

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3541948号

(P3541948)

(45) 発行日 平成16年7月14日(2004.7.14)

(24) 登録日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 75/04

C O 8 L 75/04

A 6 1 F 13/00

A 6 1 F 13/00 3 O 1 G

A 6 1 L 15/16

C O 8 J 9/12 C F F

C O 8 G 18/09

C O 9 J 175/04

C O 8 J 9/12

A 6 1 L 15/01

請求項の数 48 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-508715
 (86) (22) 出願日 平成5年10月1日(1993.10.1)
 (65) 公表番号 特表平8-501819
 (43) 公表日 平成8年2月27日(1996.2.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1993/002686
 (87) 国際公開番号 W01994/007935
 (87) 国際公開日 平成6年4月14日(1994.4.14)
 審査請求日 平成12年9月26日(2000.9.26)
 (31) 優先権主張番号 P 42 33 289.3
 (32) 優先日 平成4年10月2日(1992.10.2)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 P 43 08 347.1
 (32) 優先日 平成5年3月17日(1993.3.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
 バイヤースドルフ・アクチエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国デー—2 0 2 4 5ハンブ
 ルク・ウンナシユトラ—セ 4 8
 (74) 代理人
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 ケンドフ, ヨヘン
 ドイツ連邦共和国デー—2 1 1 4 9ハンブ
 ルク・アウグスト—シユリツカーベーク 5
 (72) 発明者 レヌク, バダイム
 ドイツ連邦共和国デー—2 2 5 2 9ハンブ
 ルク・アンデルローベーク 4 ベー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特に深傷を治療するための親水性ポリウレタンゲルフォーム、親水性ポリウレタンゲルフォームを基とする創傷用包帯および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして15 - 62重量%含んでおり、そして
 (B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして85 - 38重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、そして適宜
 (C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでいるポリウレタンゲル、そして該ポリウレタンゲルは、
 a) 1種以上のポリイソシアネート類、
 b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、
 c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜
 d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、
 を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を反応させることによって入手可能であり、
 ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F₁)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_p)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

10

20

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

[式中、

X 120]

で与えられ、そしてこの指数 K が 15 から 70 の値を示す、

ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

から入手可能である、自己接着性を示す親水性ポリウレタンゲルフォーム。

10

【請求項 2】

該ポリウレタンゲルが、(A) 該共有架橋しているポリウレタンを (A) と (B) の総計を基準にして 20 - 57 重量% そして (B) 該液状分散剤のポリヒドロキシル化合物を (A) と (B) の総計を基準にして 80 - 43 重量% 含んでいることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 3】

該ポリウレタンゲルが、(A) 該共有架橋しているポリウレタンを 25 - 47 重量% そして (B) 該液状分散剤のポリヒドロキシル化合物を 75 - 53 重量% 含んでいることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 4】

該ポリヒドロキシル化合物がポリエーテルポリオール類であることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

20

【請求項 5】

該ジイソシアネート類が未改質の芳香族または脂肪酸ジイソシアネート類、例えば 4,4' - ジイソシアナトジフェニルメタンなどの群、並びにポリオール類またはポリエーテルポリオール類との前重合で生じさせた改質生成物、例えばトリプロピレングリコールとの前重合で液状にした 4,4' - ジイソシアナトジフェニルメタンなどの群から選択されることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 6】

該促進剤が

- 有機酸、特に p - トルエンスルホン酸、n - ブチルホスホン酸、
- 有機および無機酸との塩類を含む有機錫化合物、特にナフテン酸錫、安息香酸錫、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫 (II) およびジブチル錫アセテート、
- 高級脂肪酸の鉄塩、特にステアリン酸鉄、
- アミン類、例えばイソホロンジアミン、メチレンジアニリン、イミダゾール類、
- 第三級アミン類、特にアルキル基の各々が有利に 2 - 6 個の炭素原子を有するトリアルキルアミン類、

から成る群から選択されることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

30

40

【請求項 7】

該水を吸収する材料が超吸収材であることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 8】

該非水系の発泡剤が窒素、空気または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であることを特徴とする請求の範囲 1 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 9】

20 - 95 重量% の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 60 重量% の量のポリイソシアネート

5 - 60 重量% の量の超吸収材

50

0.0001 - 10重量%の量の促進剤、そして

0.15から1.1g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、
から入手可能である請求の範囲1記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項10】

50 - 70重量%の量のポリヒドロキシル化合物

2 - 25重量%の量のポリイソシアネート

5 - 40重量%の量の超吸収材

0.001 - 1重量%の量の促進剤、そして

0.3から1.0g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、
から入手可能である請求の範囲1記載のポリウレタンゲルフォーム。

10

【請求項11】

1. 請求項1に記載のポリウレタンゲルの成分a)、b)、c)およびd)、

2. 水を吸収する材料、および

3. 非水系の発泡剤、

を一緒にして一緒に混合しそして発泡を生じさせることを特徴とする請求の範囲1記載ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】

請求の範囲1記載のポリウレタンゲルフォームを取り付けたシート様裏地を含んでいる自己接着性シート様構造物。

【請求項13】

20

請求の範囲1記載のポリウレタンフォームまたはフォームを生じ得る混合物を裏地材料に取り付けることを特徴とする請求の範囲12記載シート様構造物の製造方法。

【請求項14】

医学における、特に接着性プラスター、創傷用プラスター、創傷用包帯、バンデージまたは支持体、保護材料またはパディング材料としての請求の範囲1記載ポリウレタンゲルフォームまたはそれを用いて入手可能なシート様構造物の使用方法。

【請求項15】

創傷の処置を行うための請求の範囲1記載のポリウレタンゲルフォームまたはそれを用いて入手可能なシート様構造物の使用方法。

【請求項16】

30

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして35 - 62重量%含んでおり、そして

(B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして65 - 38重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、そして適宜

(C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでいるポリウレタンゲル、そして該ポリウレタンゲルは、

a) 1種以上のポリイソシアネート類、

b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、

40

c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜

d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、

を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を反応させることによって入手可能であり、

ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F₁)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_p)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

[式中、

X 120]

で与えられ、そしてこの指数 K が 15 から 70 の値を示し、

ここで述べた分子量および OH 価の平均は数平均として理解されるべきである、

ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

から入手可能である、親水性ポリウレタンゲルフォーム。

10

【請求項 17】

該ポリウレタンゲルが、

(A) 該共有架橋しているポリウレタンを (A) と (B) の総計を基準にして 42 - 60 重量 %、そして

(B) 該液状分散剤のポリヒドロキシル化合物を (A) と (B) の総計を基準にして 58 - 40 重量 %

含んでいることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 18】

該ポリウレタンゲルが、

(A) 該共有架橋しているポリウレタンを (A) と (B) の総計を基準にして 49 - 57 重量 %、そして

(B) 該液状分散剤のポリヒドロキシル化合物を (A) と (B) の総計を基準にして 51 - 43 重量 %

含んでいることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

20

【請求項 19】

該ポリヒドロキシル化合物がポリエーテルポリオール類であることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 20】

該ジイソシアネート類が未改質の芳香族または脂肪酸ジイソシアネート類、並びにポリオール類またはポリエーテルポリオール類との前重合で生じさせた改質生成物から選択されることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

30

【請求項 21】

該促進剤が

- 有機酸、
- 有機および無機酸との塩類を含む有機錫化合物、
- 高級脂肪酸の鉄塩、
- アミン類、

から成る群から選択されることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

40

【請求項 22】

該水を吸収する材料が超吸収材であることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 23】

該非水系の発泡剤が窒素、空気または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であることを特徴とする請求の範囲 16 記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項 24】

40 - 95 重量 % の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 20 重量 % の量のポリイソシアネート

1 - 60 重量 % の量の超吸収材

50

0.0001 - 10重量%の量の促進剤、そして
0.15から1.1g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、
から入手可能である請求の範囲16記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項25】

55 - 85重量%の量のポリヒドロキシル化合物

2 - 10重量%の量のポリイソシアネート

20 - 40重量%の量の超吸収材

0.001 - 1重量%の量の促進剤、そして

0.45から0.6g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、

から入手可能である請求の範囲16記載のポリウレタンゲルフォーム。

10

【請求項26】

1. 請求項1に記載のポリウレタンゲルの成分a)、b)、c)およびd)、

2. 水を吸収する材料、および

3. 非水系の発泡剤、

を一緒にして一緒に混合しそして発泡を生じさせることを特徴とする請求の範囲16記載ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項27】

深傷または創傷の空洞の処置を行うための請求の範囲16記載ポリウレタンゲルフォームの使用方法。

【請求項28】

20

該水を吸収する材料の重量が該ポリヒドロキシル化合物の重量の24から67重量%であることを特徴とする請求の範囲16記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項29】

該イソシアネートの重量が該ポリヒドロキシル化合物の重量の4.7から6.9重量%であることを特徴とする請求の範囲16記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項30】

該ポリヒドロキシル化合物の重量含有量が全重量を基準にして60 - 80重量%であることを特徴とする請求の範囲16記載のポリウレタンゲルフォーム。

【請求項31】

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして25 - 62重量%含んでおり、そして

30

(B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして75 - 38重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、そして適宜

(C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでいるポリウレタンゲル、そして該ポリウレタンゲルは、

a) 1種以上のポリイソシアネート類、

b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、

40

c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜

d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、

を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を反応させることによって入手可能であり、

ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F_I)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_P)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

50

[式中、

X 120]

で与えられ、そしてこの指数 K が 15 から 70 の値を示し、
ここで述べた分子量および OH 価の平均は数平均として理解されるべきである、
ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

から入手可能である、裏地としてのポリウレタンシートとそれに取り付けた親水性ポリウレタンゲルフォームを含んでいる創傷用包帯。

【請求項 3 2】

該ポリウレタンゲルが、

(A) 該共有架橋しているポリウレタンを (A) と (B) の総計を基準にして 30 - 60 重量 %、そして

(B) 液状分散剤として該ポリヒドロキシル化合物を (A) と (B) の総計を基準にして 70 - 40 重量 %

含んでいることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 3】

該ポリウレタンゲルが、

(A) 該共有架橋しているポリウレタンを (A) と (B) の総計を基準にして 40 - 57 重量 %、そして

(B) 液状分散剤として該ポリヒドロキシル化合物を (A) と (B) の総計を基準にして 30 - 43 重量 %

含んでいることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 4】

該ポリヒドロキシル化合物がポリエーテルポリオール類であることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 5】

該ジイソシアネート類が未改質の芳香族または脂肪酸ジイソシアネート類、並びにポリオール類またはポリエーテルポリオール類との前重合で生じさせた改質生成物から選択されることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 6】

該促進剤が

- 有機酸、
- 有機および無機酸との塩類を含む有機錫化合物、
- 高級脂肪酸の鉄塩、
- アミン類、

から成る群から選択されることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 7】

該水を吸収する材料が超吸収材であることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 8】

該非水系の発泡剤が窒素、空気または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

【請求項 3 9】

該ポリウレタンゲルフォームが、

20 - 95 重量 % の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 30 重量 % の量のポリイソシアネート

1 - 60 重量 % の量の超吸収材

0.0001 - 10 重量 % の量の促進剤、そして

0.15 から 1.1g/cm³ の密度のポリウレタンゲルフォームを与える量の非水系発泡剤、

から入手可能であることを特徴とする請求の範囲 31 記載の創傷用包帯。

10

20

30

40

50

【請求項 4 0】

該ポリウレタンゲルフォームが、
 55 - 85重量%の量のポリヒドロキシル化合物
 2 - 15重量%の量のポリイソシアネート
 5 - 40重量%の量の超吸収材
 0.001 - 1 重量%の量の促進剤、そして
 0.30から0.65g/cm³の密度のポリウレタンゲルフォームを与える量の非水系発泡剤、
 から入手可能であることを特徴とする請求の範囲31記載の創傷用包帯。

【請求項 4 1】

1. 上の1の下で記述して定義した該ポリウレタンゲルの成分 a)、 b)、 c) および d)、
 2. 水を吸収する材料、および
 3. 非水系の発泡剤、
- を一緒にして一緒に混合しそして発泡を生じさせた後、ポリウレタンシートに取り付けることを特徴とする請求の範囲31記載創傷用包帯の製造方法。

【請求項 4 2】

医学における、特に接着性プaster、創傷用プasterまたは水疱用プasterとしての請求の範囲31記載創傷用包帯の使用法。

【請求項 4 3】

該水を吸収する材料の重量が該ポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして24 - 67重量% 20
 であることを特徴とする請求の範囲31記載の創傷用包帯。

【請求項 4 4】

該フォームの密度が0.3から0.65g/cm³、0.6から0.9g/cm³または0.8から1.0g/cm³であることを特徴とする請求の範囲31記載の創傷用包帯。

【請求項 4 5】

- 該フォームゲルの層厚が0.1 - 10mmであり
 - 該フォームの密度が0.25から0.7g/cm³であり、
 - 90分内の水吸収率がフォームゲル1g当たり10 - 60gの水であり、
 - 全吸収容量がフォームゲル1g当たり少なくとも20gの水であり、そして
 - 接着力が0.8N/cm以下である（鋼上で測定して）、
- ことを特徴とする請求の範囲31の創傷用包帯。 30

【請求項 4 6】

- 該フォームゲルの層厚が0.05 - 3mmであり
 - 該フォームの密度が0.55から0.9g/cm³であり、
 - 90分内の水吸収率がフォームゲル1g当たり5 - 50gの水であり、
 - 全吸収容量がフォームゲル1g当たり少なくとも15gの水であり、そして
 - 接着力が0.3 - 2.5N/cmである（鋼上で測定して）、
- ことを特徴とする請求の範囲31の創傷用包帯。

【請求項 4 7】

- 該フォームゲルの層厚が0.01 - 1mmであり 40
 - 該フォームの密度が0.55から0.9g/cm³であり、
 - 90分内の水吸収率がフォームゲル1g当たり5 - 50gの水であり、
 - 全吸収容量がフォームゲル1g当たり少なくとも15gの水であり、そして
 - 接着力が0.3 - 2.5N/cmである（鋼上で測定して）、
- ことを特徴とする請求の範囲31の創傷用包帯。

【請求項 4 8】

該ポリウレタンシートの1つの側にポリウレタンゲルフォームの層を与えることを特徴とする請求の範囲31記載の創傷用包帯。

【発明の詳細な説明】

説明

特に深傷を治療するに適した親水性ポリウレタンゲルフォーム、親水性ポリウレタンゲルフォームを基とする創傷用包帯および製造方法。

本発明は、ポリウレタンゲルフォーム、特に医学用途用ポリウレタンゲルフォーム、並びにそれらの製造方法に関する。

本発明は更に、水系液体を吸収して保持する医学用途用ポリウレタンゲルフォーム、並びにそれらの製造方法に関する。

本発明はまた、水系液体を吸収して保持する、担体材料に取り付けられている医学用途用ポリウレタンゲルフォーム、例えば創傷用プラスター(plaster)および接着性プラスターの如き創傷用包帯、並びにそれらの製造方法に関する。

また、例えば水系液体を吸収して保持するポリウレタンゲルフォームを以後に「ヒドロゲルフォーム」または「ヒドロアクティブゲルフォーム」(hydroactive gel foams)とも呼ぶ。「ポリウレタンゲルフォーム」の代わりに言葉「ポリウレタンフォームゲル」または「ゲルフォーム」および「フォームゲル」を用いることも可能である。

ヒドロゲル類は、親水基を高含有量で有していることから、吸収で水を保持する能力を有している巨大分子、天然または合成の物質である。数多くのヒドロゲルが示す水吸収容量は、無水物質の固有重量の倍数である。

ヒドロゲル類は医学において幅広く多様な形態で用いられている。これらは創傷を処置するに特に適切である。これらは、創傷を乾燥から防止し、創傷排出液を吸収し、全ての種類の活性物質のためのマトリックスとして働き、そして自系もしくは異種皮膚細胞に関する転移増殖のための基盤として働く能力を有している。

ヒドロゲル類はとりわけフォームの形態で使用可能である。皮膚創傷または外科手術創傷を処置するためのフォームは本質的に公知である。この目的で主にポリウレタンフォームまたはコラーゲンフォームが用いられている。

しかしながら、従来技術のヒドロゲル類は下記の如き種々の欠点を有している：適切な物質の大部分が親水性を示すことから水に溶解性を示す。このような製品は寸法安定性を示さないことからこれは通常望ましくないことである。加うるに、このような製品はその使用部位の所で望まれない様式で溶解して、その意図した目的で利用されなくなってしまう。

他の製品は、ポリマーが高度に架橋していることによって特徴づけられる。これで上記種類の物質の欠点がある程度回避されるが、これによってこれらの物質の膨潤性が本質的に損なわれるか或は失われる。

自己接着性を示すゲルフォームもまた本質的に公知である。これらは一般に非常によく皮膚に固定され得るが、これらは通常、これらの水吸収容量が大きく損なわれていると言った欠点を有している。

更に、ポリウレタンゲルで構成されている親水性フォームも公知である。PCT出願WO - 88/01878には、共重合体単位としてとりわけメタアクリレートを含んでいてもよい自己接着性ポリウレタンフォームまたはポリウレタンフォームゲルが記述されている。しかしながら、これらのフォームゲルは水を添加することによって製造されている。

ポリウレタンマトリックスと高分子量のポリオール類とを基とするポリウレタンゲルがヨーロッパ特許第0 057 839号の中に記述されている。ポリウレタンゲルで構成されている自己接着性シート様構造物がヨーロッパ特許第0 147 588号の中に記述されている。これらの最後の2つの出版物の中に開示されているポリウレタンゲルは発泡していない。この自己接着性を示すゲルのイソシアネート指数は15から70である(ヨーロッパ特許第147 588号)。

このことから、著しい過剰量でOH官能基が常に存在しているのは明らかである。

活性物質を含んでいるゲル組成物または鋳型製造もしくは注ぎ込み用組成物に関係している(自己接着性を示す医学用接着性プラスターではなく)ヨーロッパ特許第57839号の中で既に、上記組成物を空気で発泡させることが述べられている。

ヨーロッパ特許出願公開第0 453 286号には超吸収フォーム組成物が記述されている。

この場合の発泡は、適宜追加的低沸点有機溶媒を用いて水の存在下で達成されている。

ヨーロッパ特許第0 196 364号には、アクリル酸のコポリマーを基とした水吸収性ポリマー類と酢酸カリウムが充填されていてもよい、医学目的を意図した親水性ポリウレタンフォームが記述されている。そのポリウレタンはMDIを基にして製造されている。その用いられたポリエーテルの最小官能性は2個のヒドロキシル基、好適には2から3個のヒドロキシル基である。そのNCO/OH比は化学量論的比である。このことは、その特性を変化させることができるとしてもその度合は非常に限定されていることを意味している。加うるに、このポリウレタンはゲル形態でない。圧縮空気を用いるか、イソシアネートと反応しない他の気体を用いるか、或は低沸点溶媒の補助を用いて、発泡を実施することができる。吸収材とポリエーテルポリオールとの混合はおおよそ3:1の比率で行われている。このフォームは接着特性を示し、これを創傷治療で使用することができるようにするには、アルミ化した織物でその特性全体を抑制する必要がある。

10

ここで、本発明の目的は、含まれている吸収材の量が従来技術よりも少なく、原則として追加的抗粘着層を必要とせず、そして接着および吸収挙動に関してより大きな特性柔軟性を示す、ヒドロゲルフォームを開発することであった。加うるに、極めて薄いフォーム層を広げることができるようにもする。更に、一方では、これらのゲルフォームを皮膚に接着させるようにするが、他方では、これが創傷表面に粘着しないようにする。

自己接着性を示す親水性ポリウレタンゲルフォームを用いることで上記目的を達成し、ここで、これらのフォームは、

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして15 - 62重量%、好適には20 - 57重量%、特に好適には25 - 47重量%含んでおり、そして

20

(B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000、好適には1500から8000、特に好適には2000から6000の平均分子量と20から112、好適には25から84、特に好適には28から56の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして85 - 38重量%、好適には80 - 43重量%、特に好適には75 - 53重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満、好適には1000未満、特に好適には1500未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、そして適宜

(C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでおり、そして

30

a) 1種以上のポリイソシアネート類、

b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、

c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜

d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を反応させることによって入手可能であり、

ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F_1)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_p)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

40

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_1 \cdot F_p) - 1} + 7$$

[式中、

X 120、好適にはX 100、特に好適にはX 90]

で与えられ、そしてこの指数Kが15から70の値を示し、

ここで述べた分子量およびOH価の平均は数平均として理解されるべきである、

ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

50

から入手可能である。

また、本発明の1つの目的は、含まれている吸収材の量が従来技術よりも少なく、原則として追加的抗粘着層を必要とせず、そして深傷の治療を行うに適切である、ヒドロゲルフォームを開発することであった。

このフォームゲルは、これを創傷または体腔によく適合させることができるように、それ自身によく接着し得ることによって自己接着性を示す必要があるが、他方では、その創傷表面に粘着してはならない。加うるに、これは非常に多量の液体を非常に迅速に保持する能力を有する必要がある、この液体が再び放出され得る度合は加圧下でも若干のみである。

親水性ポリウレタンゲルフォームを用いることで上記目的を達成し、ここで、これらのフォームは、 10

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして35 - 62重量%、好適には40 - 60重量%、特に好適には49 - 57重量%含んでおり、そして

(B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000、好適には1500から8000、特に好適には2000から6000の平均分子量と20から112、好適には25から84、特に好適には28から56の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして65 - 38重量%、好適には58 - 40重量%、特に好適には51 - 43重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満、好適には1000未満、特に好適には1500未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、 20

(C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでおり、そして

a) 1種以上のポリイソシアネート類、

b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、

c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜

d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、

を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を 30

反応させることによって入手可能であり、ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F_1)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_p)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_1 \cdot F_p) - 1} + 7$$

[式中、

X 120、好適にはX 100、特に好適にはX 90]

で与えられ、そしてこの指数Kが15から70の値を示し、

ここで述べた分子量およびOH価の平均は数平均として理解されるべきである、 40

ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

から入手可能である。

更に、本発明の1つの目的は、含まれている吸収材の量が従来技術よりも少なく、原則として追加的抗粘着層を必要とせず、そして接着および吸収挙動に関してより大きな特性柔軟性を示す、創傷を処置するためのヒドロゲルフォームが備わっている創傷用包帯、例えば創傷用プasterおよび接着性プasterなどを開発することであった。この発泡した材料は、これを取り付ける領域に応じて異なる自己接着性を示す必要がある、例えば異なる感受性を示す皮膚型の要求をより良く処理することができる必要がある。湿っている創 50

傷表面に接着してはならない。別の目的は、このようにして異なる吸収挙動を調整することにより、特定の創傷型の特別な要求をより良く処理することができるようにすることである。その吸収された液体はその創傷が穏やかな圧力下に置かれた時でもその創傷内に保持されるべきである。加うるに、この液体は、その創傷表面に垂直な方向でも吸収されるべきであり、そして例えば創傷の敏感な縁が浸軟を生じるのを避ける目的で、その創傷表面の中に分布してはならない。本発明は更に、特に薄いフォーム層を用い、問題となるゾーン内でもその接着を確保する目的で、この自己接着性フォームの高い柔軟性を利用することであった。

裏地としてのポリウレタンフィルムとそれに取り付けた親水性ポリウレタンゲルフォームで出来ている創傷用包帯を用いることで上記目的を達成し、ここで、これらのフォームは

10

1. (A) 共有架橋しているポリウレタンを高分子量マトリックスとして(A)と(B)の総計を基準にして25 - 62重量%、好適には30 - 60重量%、特に好適には40 - 57重量%含んでおり、そして

(B) 副原子価力で該マトリックス内にしっかりと保持されている1000から12000、好適には1500から8000、特に好適には2000から6000の平均分子量と20から112、好適には25から84、特に好適には28から56の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物を液状分散剤として(A)と(B)の総計を基準にして75 - 38重量%、好適には70 - 40重量%、特に好適には60 - 43重量%含んでおり、ここで、この分散剤には分子量が800未満、好適には1000未満、特に好適には1500未満のヒドロキシル化合物が本質的に含まれておらず、

20

(C) 充填材および/または添加剤を(A)と(B)の総計を基準にして0 - 100重量%含んでおり、そして

a) 1種以上のポリイソシアネート類、

b) 1000から12000の平均分子量と20から112の平均OH価を示す1種以上のポリヒドロキシル化合物、

c) 適宜、イソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させるための触媒または促進剤、および適宜

d) ポリウレタン化学で本質的に知られている充填材および添加剤、

を含んでいるが分子量が800未満のヒドロキシル化合物を本質的に含んでいない混合物を

30

反応させることによって入手可能であり、ここで、該ポリイソシアネートの平均官能性(F_1)が2から4であり、該ポリヒドロキシル化合物の平均官能性(F_p)が3から6であり、そしてイソシアネート指数(K)が式

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_1 \cdot F_p) - 1} + 7$$

[式中、

X 120、好適にはX 100、特に好適にはX 90]

で与えられ、そしてこの指数Kが15から70の値を示し、

ここで述べた分子量およびOH価の平均は数平均として理解されるべきである、

40

ポリウレタンゲル、

2. 水を吸収する材料、および

3. 本質的に非水系の発泡剤、

から入手可能である。

このポリウレタンゲルフォームは創傷用被覆材として働く。本発明に従う創傷用包帯はまた創傷用プasterおよび接着性プasterである。

本発明に従うポリウレタンゲルは、例えばドイツ特許出願公開第31 03 499号、ドイツ特許出願公開第31 03 500号およびヨーロッパ特許第147 588号などの中に記述されている如き、本質的に知られている方法により、ポリウレタン化学で知られている出発化合物から製造可能である。しかしながら、ゲルを生じる成分の選択を行う場合、上で定義し

50

た条件に従うことが必須である、と言うのは、そのようにしないと、自己接着性を示すゲルではなく、粘着性を示さない弾性ゲルが得られるからである。

本発明に従う好適なポリヒドロキシ化合物は、上記ドイツ特許出願公開明細書の中に詳述されている如きポリエーテルポリオール類である。

ポリイソシアネート成分として適切なものは、(環状)脂肪族および芳香族両方のイソシアネート類である。好適な(環状)脂肪族ポリイソシアネート類は1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそのビウレットおよびトリマー類、並びに水添ジフェニルメタンジイソシアネート(「MDI」)型のものである。好適な芳香族ポリイソシアネート類は、蒸留で得られるイソシアネート類、例えば4,4'と2,4'異性体から得られるMDI混合物または4,4'-MDIおよびトルイレンジイソシアネート(「TDI」)型のものである。(環状)脂肪族および芳香族イソシアネート類はまた、改質、例えばビウレット化、三量化または前重合などが原因で、より高い官能性を示す部分を含んでいる可能性がある。

これらのジイソシアネート類は、特に例えば未改質の芳香族もしくは脂肪酸ジイソシアネート類の群から選択されてもよいが、或はアミン類、ポリオール類またはポリエーテルポリオール類と一緒に前重合させることによって生じさせた改質生成物から選択されてもよい。4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、またはポリオール類またはポリエーテルポリオール類と一緒に重合させることによって生じさせた改質生成物が好適である。例えばトリプロピレングリコールと一緒に前重合させることによって液状にした4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタンが非常に有益であることを確かめた。

例えばヨーロッパ特許第147 588号の中に記述されている如き、通常の出発分子にプロピレンオキサイドおよび適宜エチレンオキサイドを付加させることによって入手可能な1種以上のポリエーテルポリオール類を好適に用いる。

好適なポリエーテルポリオール類を下記の表の中に挙げる。本質的に知られている様式で、その指定された出発分子にプロピレンオキサイドおよび適宜エチレンオキサイドを付加させることによって、これらの製造を行う。

10

20

ポリオール 番号	プロピレン オキシド (%)	エチレン オキシド (%)	出発 分子	OH価	OH官能性
1	80	20	PET	36	4
2	100	—	ソルビトール	46	6
3	73	27	ソルビトール	30	6
4	45	55	TMP	56	3
5	100	—	PET	72	4
6	100	—	TMP	56	3
7	90	10	ソルビトール	83	6
8	100	—	EDA	61	4
9	83	17	TMP	35	3
10	100	—	PET	45	4

PET=ペンタエリスリトール

TMP=トリメチロールプロパン

EDA=エチレンジアミン

これらのポリエーテルポリオール類のための出発分子の例はペンタエリスリトール、ソ
ルビトール、トリメチロールプロパンまたはエチレンジアミンである。

触媒または促進剤は、特に有利には、

- 有機酸、特にp-トルエンスルホン酸、n-ブチルホスホン酸、
 - 有機錫化合物(有機および無機酸とのそれらの塩類を含む)、特にナフテン酸錫、安息香酸錫、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫(II)およびジブチル錫アセテート、
 - 高級脂肪酸の鉄塩、特にステアリン酸鉄、
 - アミン類、例えばイソホロンジアミン、メチレンジアニリン、イミダゾール類、
 - 第三級アミン類、特にトリアルキルアミン類(このアルキル基は各々が有利に2-6個の炭素原子を有する)、
- から成る群から選択される。

本発明に従い、ゲルを生じる反応混合物内の平均NCO官能性が2から4であり、平均ポリオール官能性が3から6であり、そしてイソシアネート指数が15から70、好適には18から55、特に好適には20から45であるように、出発成分を選択する。

このポリウレタンゲルは、適宜、ポリウレタン化学で本質的に知られている添加剤、例えば無機または有機を基とする充填材および切断した繊維、金属顔料、界面活性物質または液状増量剤、例えば150以上の沸点を有する物質などを含んでいてもよい。

挙げられ得る有機充填材の例は、バライト、チョーク、石膏、キーゼリット、炭酸ナトリウム、二酸化チタン、酸化セリウム、シリカ砂、カオリン、カーボンブラックおよび中空マイクロビードなどである。

10

20

30

40

50

使用可能な有機充填材の例は、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、尿素 - ホルムアルデヒドおよびポリヒドロゾジカーボンアミドなどを基とする粉末である。適切な切断繊維の例は、長さが0.1 - 1mmのガラス繊維または有機を源とする繊維、例えばポリエステルまたはポリアミド繊維などである。金属粉末、例えば鉄または銅粉などもまた同様にゲルの生成で使用可能である。本発明に従うゲルにその必要な色を与える目的で、ポリウレタンの着色で本質的に知られている有機または無機を基とする染料または色付き顔料、例えば酸化鉄または酸化クロム顔料など、或はフタロシアニンまたはモノアゾを基とする顔料などを用いることができる。挙げられ得る界面活性物質の例はセルロース粉末、活性炭およびシリカ製品などである。

使用可能な液状増量剤の例は、ステアリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピルまたはドデシルスルホン酸エステルなどである。

更にまた、ヒドロキシル基がエーテル化、エステル化またはウレタン化されている高分子量のポリオール類、液状パラフィン類およびシリコンオイルなどを液状増量剤として用いることも可能である。

このゲル内の充填材および増量剤の含有量は、好適にはこのゲルの総計を基準にして50重量%以下の量であってもよい。

これらのゲルの接着性を改良する目的で、このゲル組成物の重量を基準にして10重量%以下の含有量で適宜、ポリマー状ビニル化合物、ポリアクリレート、および接着技術で通常の他のコポリマー類の添加剤、そしてまた天然物質を基とする接着剤を加えることも可能である。

また、通常の種類物質からこれらの充填材および添加剤を選択することも可能である。特に有利なものは、染料、顔料、光安定剤、防腐剤、香料、抗菌活性を示す物質、他の活性物質、例えば冷却効果を示す物質（例えばメントールなど）または血流を速めるか或は温熱感覚を生じさせる物質などである。

水を吸収する好適な材料は、ポリアクリレート類およびそれらのコポリマー類、特にそのナトリウムまたはカリウム塩で出来ている、超吸収材（superabsorbers）として知られている水吸収性塩類である。これらは架橋していないか或は架橋していてもよく、そしてまた、商業製品として入手可能である。特に適切な製品はドイツ特許出願公開第37 13 601号の中に開示されている製品であり、これらは、乾燥させた時に残存し得る水の含有量が低くそして圧力下で高い膨潤容量を示す、新しい世代の超吸収材である。

好適な製品は、若干架橋しているアクリル酸/アクリル酸ナトリウムを基とするポリマー類である。この種類のポリアクリル酸ナトリウムはFavor 922 - SK (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, ドイツ)として入手可能である。

さらなる吸収材、例えばカルボキシメチルセルロースおよびカラヤなども同様に適切である。

親水性ポリウレタンゲルフォーム

親水性ポリウレタンゲルフォームでは、以下に示す量および操作が好適である。

水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量の1.5倍以下であってもよい。この水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好適には100から2重量%、有利には20から70重量%、特に35から60重量%である。

この水を吸収する材料は、特に薄フォーム層が必要とされている場合、好適には細かく粉碎された形態で存在している。この水を吸収する材料の粒子サイズ、即ちこの材料に含まれている粒子の主要部分が有する直径は、好ましくは300 μm 未満、好適には200 μm 、特に100 μm 未満である。この粒子サイズは、特に好適には1から100 μm 、特に1から70 μm である。

使用可能な非水系発泡剤は、無水もしくは本質的に無水であり、好適には不活性ガスまたは低沸点の溶媒であり、これらはその後、細かく分散した形態でそのポリウレタンゲルフォーム内に存在することになる。また、これらの発泡剤の混合物を用いることも可能である。特に好適なものは、空気、窒素または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であり

、特に窒素である。水を添加することによって更に発泡させる必要はない。適切な溶媒は低沸点の溶媒、例えばエステル類、ケトン類、アルカン類および塩化炭化水素、例えば酢酸アルキル、例えば酢酸エチルなど、またはトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、塩化メチレンおよびこの発泡用ガスの代替物などである。

その組み込む発泡剤の量により、幅広い範囲でその発泡度合を変化させることができる。従って、約0.15 - 1.1g/cm³の値に発泡密度を調整することができる。このような密度範囲が創傷治療に適切である。

用いる全ての出発材料は、好適には無水または本質的に無水であるか、或は産業製品として水を含んでいてもその水含有量は低い。しかしながら、水を含んでいる物質でも、この水が反応しないように保持されている場合、このような物質もまた適切である。

10

本発明に従うフォームは、有利に、

20 - 95重量%の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 60重量%の量のポリイソシアネート

5 - 60重量%の量の超吸収材

0.0001 - 10重量%の量の促進剤、そして

0.15から1.1g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、

から入手可能である。

本発明に従うフォームは、好適には、

50 - 75重量%の量のポリヒドロキシル化合物

2 - 25重量%の量のポリイソシアネート

5 - 40重量%の量の超吸収材

0.001 - 1重量%の量の促進剤、そして

0.3から1.0g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、

から入手可能である。

20

ポリヒドロキシル化合物：ポリイソシアネートの重量比が(5 - 35):1、特に約(10 - 25):1になるように選択するのが有利である。これらの組成物が示す加工性の尺度としてのポットライフは0.5から30分である。

この用いるポリエーテルポリオール類は、例えばLevageI VP SN 100の如き市販品であってもよく、そして適切であることを確認したジイソシアネート類はDesmodur PF、Desmodur N 100、IPDIおよびDesmodur W (Bayer AGの市販品)の如き市販品である。

30

促進剤で有利な市販品、例えばジブチル錫ジラウレートの市販品はDesmorapid Z/SNであり、そしてオクチル酸錫(II)の市販品はDesmoraid S0 (Bayer AG)である。

本発明はまた、本発明に従うポリウレタンフォームを製造する方法にも関係しており、これは、

1. 上の1の下で記述して定義した該ポリウレタンゲルの成分(A)、(B)および(C)とa)、b)、c)およびd)、

2. 水を吸収する材料、および

3. 非水系の発泡剤、

を一緒にして一緒に混合し、そしてこの混合を行っている間に気体を導入することで、特に気体を攪拌しながら入れるか或は押し込むことで、並びにこの組成物内で蒸発して(この目的で適宜この組成物を加熱する)発泡をもたらす溶媒を導入することで、発泡を生じさせることを特徴としている。

40

好適には、適宜後で特に20 から140 の温度で24時間から数秒の間行う硬化過程に、上記加熱を行う。

種々の方法、特にヨーロッパ特許第147 588号に記述されている如き方法で、これらのゲルを製造することができる。

例えば、ワンショット(one-shot)方法またはプレポリマー方法を用いることができる。

このワンショット方法では、全ての成分、即ちポリオール類、ジ-および/またはポリイソシアネート類、このイソシアネート重付加反応速度を高める触媒、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を全部一度に一緒にして、これらを一緒に激しく混合する

50

。プレポリマー方法では、2つの操作を用いることができる。ゲル生成で意図したイソシアネートの全量を最初にポリオール量の適当な一部と反応させることでイソシアネートプレポリマーを製造した後、その得られるプレポリマーにその残りの量のポリオールを加え、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を加えた後、激しく混合するか、或は、ゲル生成で意図したポリオール全量をイソシアネート量の一部と反応させることでヒドロキシルプレポリマーを生じさせた後、その残りの量のイソシアネートを混合する。

本発明に従う特に有利な操作は、ワンショット方法とヒドロキシル-プレポリマー方法の変法である。この場合、該ポリオールまたはポリオール混合物、適宜充填材および添加剤、並びに他の成分、触媒および2つの異なるイソシアネート類（1つのイソシアネートは 10 実際脂肪族である）をワンショットで一緒にした後、激しく混合する。この2つのイソシアネート類が示す反応性は大きく異なっていることから、最初ヒドロキシル-プレポリマーが生じた後、数分以内にもう一方のジイソシアネートと反応してゲルを生じると考えることができる。

これらの操作では、個々の成分および他の成分または成分混合物の輸送、計量、混合および発泡を、ポリウレタン化学の技術者に本質的に知られている装置を用いて行うことができる。

非水系発泡剤を好適には攪拌しながら入れるか或は空気を押し込むことによって発泡を行うことは、本質的に公知であり、この特定の場合でも特に有利である。本発明に従う有利なポリウレタンゲルの場合、そのNCO/OH比を変化させることによって、容易に、その接着 20 性を若干から非常に強力の間で調節することができる。簡単な様式でこのような正確な調節が行うことができるのは、この方法を本質的に無水な状態で実施する時のみである。この理由はこれらの超吸収材が極めて高い水吸収容量を示すことである、と言うのは、加えられた水はその発泡過程で利用されるはずであり、この過程で除去され得るが無制御な様式で除去され、その結果として、その生成物の特性を標的様式に調整するのが益々困難になるからである。

本発明に従うフォーム材料はこの明記した要求全部に合致する。

驚くべきことに、本発明に従うゲルフォームは、創傷の湿った環境の中では完全にその接着性を失うと言った特性を示す。加うるに、容易に、異なる吸収挙動を示すように調節 30 することができる。それとは対照的に、本発明に従うフォームは、傷を受けていない皮膚に対しては、その必要とされている自己接着性を示す。

特に、ポリオールとイソシアネートの比率を用いて、本発明に従うフォームの接着性を調節することができる。

特に、発泡度合および水吸収材の添加度合により、その吸収挙動の改良を行う。このようにして更に、全保持容量を同じにしながらかその吸収率を調節することができる。例えば、発泡度合を大きくすればするほどそして/または超吸収材の含有量を高くすればするほど、創傷排出液の吸収速度が速くなる。

有利には約0.5 - 30分のポットライフ後、これらのフォームを注ぎ込むか或は広げること 40 で、シート様の構造物を生じさせることができる。この方法では問題なく0.015mmから15cmのフォーム厚を得ることができる。細かく粉碎した吸収材を用いることにより、広げた時の薄さが15g/m²以下である薄組成物塗布を生じさせることができる。しかしながら、例えば通常のキャスト方法を用いて、本発明に従うヒドロゲルフォームから、シート様ではないが著しく空間を満たす（markedly space-filling）品物を製造することも可能であり、そして有利である。

この得られるフォームは連続気泡フォームである。従って、切断方法でそれらを連続気泡フォームに変換する必要はない。

本質的に知られている方法を用い、本発明に従うヒドロゲルフォームをまた有利にシート様裏地、例えば織物、編み物、不織物またはシートなどに取り付けることも可能である。本発明は同様にその得られる製品にも関係している。

本発明に従う自己接着性シート様構造物の中に含ませる裏地材料は、幅広く多様な源のも 50

のであってもよい、即ち天然、半合成または完全に合成の原料を基とする材料であってもよく、そして有機または無機源のものを使用することができる。例えば、プラスチックおよび金属製のシート、マット、有機または無機繊維材料で出来ている不織物、編み物または織物、紙およびフォームシート、或はまたこれらの裏地材料の組み合わせなどを用いることができる。空気および水分に透過性を示すシート様構造物、例えば細孔性および巨孔性プラスチックシートおよび不織物、並びに弾性を示すテキスタイル裏地材料、特にストレッチ織物およびガーゼバンデージなどが、医学用途で好適である。ポリウレタンシートが特に好適であり、特に以下に記述するシートが好適である。

本発明は更に、ポリウレタンゲルフォームで被覆されている裏地材料を基とする自己接着性シート様構造物の製造方法にも関係しており、この方法は、上に定義したフォームまたはフォームゲルを生じ得る反応混合物を、例えば直接方法または逆方法（キャストイングまたはナイフ塗布により、そのゲルを生じる反応混合物で適宜部分的にのみその表面を覆っておく）で、その裏地材料の表面に取り付けることを特徴としている。このゲルフォームの層厚は、例えば0.015mmから150mm、好適には0.1mmから50mm、特に好適には0.1mmから6mmであってもよい。

本発明に従うシート様構造物は連続的またはバッチ式に製造可能である。この操作は、接着剤層を与えるべきその与えられたシート様構造物に依存している。既に裁断されている裏地材料を利用する場合しばしばバッチ式操作が有利である。連続形態で入手可能な、例えばロール巻きされた材料として入手可能な裏地材料の被覆を行う場合、連続操作を行うことを推奨することができる。この場合、直接か或は逆方法を用いて、このフォーム接着剤層をその裏地材料に取り付けることができる。上記方法ではまた、この反応混合物が反応して固化する前にこの混合物をナイフで塗布することも可能である。

本発明に従うフォームが示す粘着性は良好であるが、後でガンマ線を用いた照射を行うことで本発明に従うフォームとシート-構造物を処理してこのゲル層の粘着性を改良することも有利であり得る。

上述したように、本発明に従うフォームの接着性を調節して、その結果として得られるフォーム、またはそれで被覆されている裏地が満足される自己接着性を示すようにすることができるが、有利には、これらの2つの1つか或は両方の広い面積を通常の自己接着性組成物で覆うことができる。

本発明はまた、本発明に従うポリウレタンゲルフォーム、またはそれを用いて製造した自己接着性シート様構造物を、例えば欠損創傷を治療するための医学またはそれらを予防するための医学において、特に接着性プラスターまたは創傷用包帯または創傷用プラスター、バンデージまたは支持体として、並びに特に予防するための保護およびパディング（padding）材料として用いることにも関係している。

この仕上げフォーム、好適には上に記述したシート様構造物ばかりでなく、有利にはヒドロゲルフォームで被覆されている裏地を用いて、表面の創傷および外科手術による創傷を処置することができる。

特に有利な用途は深傷の処置である。これは特に、本発明に従うフォームが互いに接着する能力を有していることが理由である。例えば、非常に便利に個別に適切な形状に裁断可能な薄フォーム層を1つ以上用いることで、さらなる固定補助を用いる必要なく、それらの形状をその創傷に合わせるか或は適合させることができる。これにより、厚いフォーム層を用いた時と同じ効果が達成される。

本発明に従うフォームが示す良好な粘着性により、これらはまた粘着性バンデージで用いるに非常に適切である。この目的でこれらを例えば弾性を示す裏地または硬質裏地材料に取り付ける。

本出願の範囲内において、特に明記しない限り、全ての量およびパーセントデータはその調合物の重量および完成した組成を基準にしている。

深傷の治療

特に深傷を治療するに適切なポリウレタンゲルフォームでは、以下に示す量および操作が好適である。

10

20

30

40

50

水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量の1.5倍以下であってもよい。この水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好適には5から67重量%、有利には10から52重量%、特に15から40重量%である。

この水を吸収する材料は、好適には細かく粉碎された形態で存在している。この水を吸収する材料の粒子サイズ、即ちこの材料に含まれている粒子の主要部分が有する直径は、好ましくは300 μ m未満、好適には200 μ m、特に100 μ m未満である。この粒子サイズは、特に好適には1から10から70 μ mである。

使用可能な非水系発泡剤は、無水もしくは本質的に無水であり、好適には不活性ガスまたは低沸点の溶媒であり、これらはその後、細かく分散した形態でそのポリウレタンゲルフォーム内に存在することになる。また、これらの発泡剤の混合物を用いることも可能である。特に好適なものは、空気、窒素または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であり、特に窒素である。水を添加することによって更に発泡させる必要はない。適切な溶媒は低沸点の溶媒、例えばエステル類、ケトン類、アルカン類および塩化炭化水素、例えば酢酸アルキル、例えば酢酸エチルなど、またはトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、塩化メチレンおよびこの発泡用ガスの代替物などである。

その組み込む発泡剤の量により、幅広い範囲でその発泡度合を変化させることができる。最初に、約0.15 - 1.1g/cm³の値に発泡密度を調整することができる。このような密度範囲が創傷治療に適切である。0.30から0.65g/m³の密度が好適であり、特に0.45から0.6g/cm³の密度が好適である。

幅広い範囲でもこの発泡剤の量に関する数値的な値を示すことは時間をかける値打のあるものでない、と言うのは、これらは常に直接、産出率、例えば1分あたりに発泡させる材料の産出率などに依存しており、そしてまた、その発泡させるべき材料の密度が変化することも考慮する必要がある、そして生産を行っている間の溶解度および気体発生現象はその原料の品質に依存する可能性があるからである。

従って、適切な工業用装置を用い数分以内に実施可能でありそして本技術者に困難さをもたらさない試験を用いることによって、この密度を常に調整すべきである。

この用いる原料の品質に応じ、この使用するポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好ましくは4.7 - 6.9重量%、好適には5.0 - 6.4重量%、特に5.4 - 5.9重量%の量でイソシアネートを架橋剤として加える。

この用いる原料の総重量を基準にしたポリヒドロキシル化合物の重量含有量は60から80重量%、好適には63から77重量%、特に65から75重量%であってもよい。

この用いる原料の総重量を基準にした超吸収材の重量含有量は20から40重量%、好適には23から37重量%、特に25から35重量%であってもよい。

用いる全ての出発材料は、好適には無水または本質的に無水であるか、或は産業製品として水を含んでいてもその水含有量は低い。しかしながら、水を含んでいる物質でも、この水が反応しないように保持されている場合、このような物質もまた適切である。

本発明に従うフォームは、有利に、

40 - 95重量%の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 20重量%の量のポリイソシアネート

1 - 60重量%の量の超吸収材

0.0001 - 10重量%の量の促進剤、そして

0.15から1.1g/cm³、好適には0.3から0.65g/cm³、特に好適には0.45から0.60g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、

から入手可能である。

本発明に従うフォームは、好適には、

55 - 80重量%の量のポリヒドロキシル化合物

2 - 10重量%の量のポリイソシアネート

20 - 40重量%の量の超吸収材

0.001 - 1重量%の量の促進剤、そして

0.45から0.6g/cm³の密度を与える量の非水系発泡剤、

10

20

30

40

50

から入手可能である。

ポリヒドロキシル化合物：ポリイソシアネートの重量比が(10 - 35) : 1、特に約(15 - 25) : 1になるように選択するのが有利である。これらの組成物が示す加工性の尺度としてのポットライフは0.5から30分である。

この用いるポリエーテルポリオール類は、例えばLevagel VP SN 100の如き市販品であってもよく、そして適切であることを確認したジイソシアネート類はDesmodur PF、Desmodur N 100、IPDIおよびDesmodur W (Bayer AGの市販品)の如き市販品である。

促進剤で有利な市販品、例えばジブチル錫ジラウレートの市販品はDesmorapid Z/SNであり、そしてオクチル酸錫(II)の市販品はDesmoraid SO (Bayer AG)である。

本発明はまた、本発明に従うポリウレタンフォームを製造する方法にも関係しており、これは、

1. 上の1の下で記述して定義した該ポリウレタンゲルの成分(A)、(B)および(C)とa)、b)、c)およびd)、
2. 水を吸収する材料、および
3. 非水系の発泡剤、

を一緒にして一緒に混合し、そしてこの混合を行っている間に気体を導入することで、特に気体を攪拌しながら入れるか或は押し込むことで、並びにこの組成物内で蒸発して(この目的で適宜この組成物を加熱する)発泡をもたらす溶媒を導入することで、発泡を生じさせることを特徴としている。

好適には、適宜後で特に20 から140 の温度で24時間から数秒の間行う硬化過程に、上記加熱を行う。

種々の方法、特にヨーロッパ特許第147 588号に記述されている如き方法で、これらのゲルを製造することができる。

例えば、ワンショット方法またはプレポリマー方法を用いることができる。このワンショット方法では、全ての成分、即ちポリオール類、ジ - およびノまたはポリイソシアネート類、このイソシアネート重付加反応速度を高める触媒、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を全部一度に一緒にして、これらを一緒に激しく混合する。

プレポリマー方法では、2つの操作を用いることができる。ゲル生成で意図したイソシアネートの全量を最初にポリオール量の適当な一部と反応させることでイソシアネートプレポリマーを製造した後、その得られるプレポリマーにその残りの量のポリオールを加え、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を加えた後、激しく混合するか、或は、ゲル生成で意図したポリオール全量をイソシアネート量の一部と反応させることでヒドロキシルプレポリマーを生じさせた後、その残りの量のイソシアネートを混合する。

本発明に従う特に有利な操作は、ワンショット方法とヒドロキシル - プレポリマー方法の変法である。この場合、該ポリオールまたはポリオール混合物、適宜充填材および添加剤、並びに他の成分、触媒および2つの異なるイソシアネート類(1つのジイソシアネートは実際脂肪族である)をワンショットで一緒にした後、激しく混合する。この2つのジイソシアネート類が示す反応性は大きく異なっていることから、最初ヒドロキシル - プレポリマーが生じた後、数分以内にもう一方のジイソシアネートと反応してゲルを生じると考えることができる。

これらの操作では、個々の成分および他の成分または成分混合物の輸送、計量、混合および発泡を、ポリウレタン化学の技術者に本質的に知られている装置を用いて行うことができる。

非水系発泡剤を好適には攪拌しながら入れるか或は空気を押し込むことによって発泡を行うことは、本質的に公知であり、この特定の場合でも特に有利である。

本発明に従う有利なポリウレタンゲルの場合、このように、ポリヒドロキシル化合物とイソシアネートの比率を変化させることによって容易に接着性を調整して、皮膚に対する接着性を弱くしそしてそれ自身に対する接着性を強くすることができる。このポリヒドロキシル化合物を基準にして、その加えるイソシアネート量を低くすると、その接着力が上昇し、そしてその加えるイソシアネートの量を多くすると、その接着力が低下する。簡単な

様式でこのような正確な調節を行うことができるのは、この方法を本質的に無水な状態で実施する時のみである。この理由はこれらの超吸収材が極めて高い水吸収容量を示すことである、と言うのは、加えられた水はその発泡過程で利用されるはずであり、この過程で除去され得るが無制御な様式で除去され、その結果として、その生成物の特性を標的様式に調整するのが益々困難になるからである。

本発明に従うフォーム材料はこの明記した要求全部に合致し、創傷の流体を急速かつ信頼できる様式で吸収する。

驚くべきことに、本発明に従うゲルフォームは、創傷の表面において、その創傷の湿った環境の中で完全にその接着性を失うと言った特性を示す。加うるに、これらは高い吸収容量で迅速な吸収を示す。更に、このフォームは弱い接着性を示すが、それ自身に対しては満足される接着性を示し、その結果として、このフォームの形状を適切にその創傷または体開口部の形状に合わせることができる。更に、このモデリング (modelling) は反転可能であり、数回に渡って再成形可能であり、その結果として、この材料を十分に深傷、体腔または体開口部に問題なく適合させることができる。更にまた、いくつかの部分と一緒に積み上げるか、積み重ねるか或は別の形態にすることで、その個々のフォーム製品より大きくてもその性質に関係なく創傷または開口部に適合させることができる。これらは使用中一緒に接着したままであることから、これらを1つの片としてその創傷の空洞部から取り出すことができる。

有利には約0.5 - 30分のポットライフ後、これらのフォームを注ぎ込むか或は広げること
で、シート様の構造物を生じさせることができる。この方法では問題なく0.015mmから15c
mのフォーム厚を得ることができる。2から6mmのフォーム厚が有利であることを確認した
。しかしながら、例えば通常のキャスト方法を用いて、本発明に従うヒドロゲルフ
ォームから、シート様ではないが著しく空間を満たす品物を製造することも可能であり、
そして有利である。

この得られるフォームは連続気泡フォームである。従って、切断方法でそれらを連続気泡
フォームに変換する必要はない。

本発明に従うフォームが示す粘着性は良好であるが、後でガンマ線を用いた照射を行うこ
とで本発明に従うフォームとシート様構造物を処理してこのゲル層の粘着性を改良するこ
とも有利であり得る。更に、完全に被覆されているシート様構造物、例えば弾性を示すか
或は弾性を示さない形態の不織物、織物および編み物などの中にフォームを導入すること
によって、このフォームが示す良好な安定性を更に向上させることも可能である。

本発明はまた、弱い接着性を示すがそれら自身には十分な接着性を示す、本発明に従うポ
リウレタンゲルフォーム、またはそれを用いて製造したシート様構造物を、例えば深傷、
欠損創傷および創傷空洞を治療する医学で用いることに関係している。歯科用医学で用い
ることも可能であり、例えば唾液を保持するか、歯の空洞を乾燥させるか、或はそれらを
乾燥させたままにしておく目的で使用可能である。

本発明に従うフォームは互いに接着する能力を有していることから、深傷を処置するに特
に好適である。例えば、非常に便利に個別に適切な形状に裁断可能なフォームの薄層を1
つ以上用いることで、さらなる固定補助を用いる必要なくそれらの形状をその創傷に合わ
せるか或は適合させることができる。これにより、厚いフォーム層を用いた時と同じ効果
が達成される。

本出願の範囲内において、特に明記しない限り、全ての量およびパーセントデータはその
調合物の重量および完成した組成を基準にしている。

創傷用包帯

創傷用包帯に特に適切なポリウレタンゲルフォームでは、以下に示す量および操作が好適
である。

水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量の1.5倍以下であってもよ
い。この水を吸収する材料の重量は、該ポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好適
には2から50重量%、有利には5から40重量%、特に10から35重量%である。

この水を吸収する材料は、特に薄フォーム層が必要とされている場合、好適には細かく粉

10

20

30

40

50

砕された形態で存在している。この水を吸収する材料の粒子サイズ、即ちこの材料に含まれている粒子の主要部分が有する直径は、好ましくは300 μm 未満、好適には200 μm 、特に好適には100 μm 未満、特に70 μm 未満である。この粒子サイズは、好適には1から70 μm である。

使用可能な非水系発泡剤は、無水もしくは本質的に無水であり、好適には不活性ガスまたは低沸点の溶媒であり、これらはその後、細かく分散した形態でそのポリウレタンゲルフォーム内に存在することになる。また、これらの発泡剤の混合物を用いることも可能である。特に好適なものは、空気、窒素または二酸化炭素、或はこれらの気体の混合物であり、特に窒素である。水を添加することによって更に発泡させる必要はない。適切な溶媒は低沸点の溶媒、例えばエステル類、ケトン類、アルカン類および塩化炭化水素、例えば酢酸アルキル、例えば酢酸エチルなど、またはトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、塩化メチレンおよびこの発泡用ガスの代替物などである。

その組み込む発泡剤の量により、幅広い範囲でその発泡度合を変化させることができる。従って、約0.15 - 1.1g/cm³の値に発泡密度を調整することができる。このような密度範囲が創傷治療に適切である。必要に応じて異なる密度に調整することができる。従って、例えば、非常に迅速に水系液体を吸収するフォームを製造することも可能である。この目的で特に適切なものは、0.30から0.65g/cm³、特に0.45から0.6g/cm³のフォーム密度である (a)。

高い吸収容量を示すが吸収挙動は中間的な速さのみであるフォーム製品では、0.6から0.9g/cm³、特に0.65~0.8g/cm³のフォーム密度が有利である (b)。

高い容量を示すがゆっくりとした吸収挙動を示す製品に非常に適切な密度は、0.8から1.0g/cm³、特に0.85~0.95g/cm³である (c)。

用いる全ての出發材料は、好適には無水または本質的に無水であるか、或は産業製品として水を含んでいてもその水含有量は低い。しかしながら、水を含んでいる物質でも、この水が反応しないように保持されている場合、このような物質もまた適切である。

本発明に従うフォームは、有利に、

20 - 95重量%の量のポリヒドロキシル化合物

1 - 30重量%の量のポリイソシアネート

1 - 60重量%の量の超吸収材

0.0001 - 10重量%の量の促進剤、そして

0.15から1.1g/cm³の密度、特に所望の吸収挙動に応じて上に示した密度を与える量の非水系発泡剤、

から入手可能である。

本発明に従うフォームは、従って好適には、

55 - 85重量%の量のポリヒドロキシル化合物

2 - 15重量%の量のポリイソシアネート

5 - 40重量%の量の超吸収材

0.001 - 1重量%の量の促進剤、そして

(a) 0.30から0.65g/cm³、特に0.45から0.6g/cm³の密度か、

(b) 0.6から0.9g/cm³、特に0.65から0.8g/cm³の密度か、或は

(c) 0.8から1.0g/cm³、特に0.85から0.95g/cm³の密度、

が得られるような量の非水系発泡剤、

から入手可能である。

これらの密度範囲は上の (a) - (c) の下で示した特性に相当している。

幅広い範囲でもこの発泡剤の量に関する数値的な値を示すことは時間をかける値打のあるものでない、と言うのは、これらは常に直接、産出率、例えば1分当りに発泡させる材料の産出率などに依存しており、そしてまた、その発泡させるべき材料の密度が変化することも考慮する必要があり、そして生産を行っている間の溶解度および気体発生現象はその原料の品質に依存する可能性があるからである。

従って、適切な工業用装置を用い数分以内に実施可能でありそして本技術者に困難さをも

10

20

30

40

50

たらさない試験を用いることによって、この密度を常に調整すべきである。

ポリヒドロキシル化合物：ポリイソシアネートの重量比が(5 - 35):1、特に約(10 - 25):1になるように選択するのが有利である。これらの組成物が示す加工性の尺度としてのポットライフは0.5から30分である。

この用いるポリエーテルポリオール類は、例えばLevagel VP SN 100の如き市販品であってもよく、そして適切であることを確認したジイソシアネート類はDesmodur PF、Desmodur N 100、IPDIおよびDesmodur W (Bayer AGの市販品)の如き市販品である。

促進剤で有利な市販品、例えばジブチル錫ジラウレートの市販品はDesmorapid Z/SNであり、そしてオクチル酸錫(II)の市販品はDesmoraid SO (Bayer AG)である。

本発明はまた、本発明に従うポリウレタンフォームを製造する方法にも関係しており、これは、

1. 上の1の下で記述して定義した該ポリウレタンゲルの成分(A)、(B)および(C)とa)、b)、c)およびd)、
2. 水を吸収する材料、および
3. 非水系の発泡剤、

を一緒にして一緒に混合し、そしてこの混合を行っている間に気体を導入することで、特に気体を攪拌しながら入れるか或は押し込むことで、並びにこの組成物内で蒸発して(この目的で適宜この組成物を加熱する)発泡をもたらす溶媒を導入することで、発泡を生じさせることを特徴としている。

好適には、適宜後で特に20 から140 の温度で24時間から数秒の間行う硬化過程に、上記加熱を行う。

種々の方法、特にヨーロッパ特許第147 588号に記述されている如き方法で、これらのゲルを製造することができる。

例えば、ワンショット方法またはプレポリマー方法を用いることができる。このワンショット方法では、全ての成分、即ちポリオール類、ジ- およびノまたはポリイソシアネート類、このイソシアネート重付加反応速度を高める触媒、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を全部一度に一緒にして、これらを一緒に激しく混合する。

プレポリマー方法では、2つの操作を用いることができる。ゲル生成で意図したイソシアネートの全量を最初にポリオール量の適当な一部と反応させることでイソシアネートプレポリマーを製造した後、その得られるプレポリマーにその残りの量のポリオールを加え、そして適宜充填材および添加剤、並びに他の成分を加えた後、激しく混合するか、或は、ゲル生成で意図したポリオール全量をイソシアネート量の一部と反応させることでヒドロキシルプレポリマーを生じさせた後、その残りの量のイソシアネートを混合する。

本発明に従う特に有利な操作は、ワンショット方法とヒドロキシル-プレポリマー方法の変法である。この場合、該ポリオールまたはポリオール混合物、適宜充填材および添加剤、並びに他の成分、触媒および2つの異なるジイソシアネート類(1つのジイソシアネートは実際脂肪族である)をワンショットで一緒にした後、激しく混合する。この2つのジイソシアネート類が示す反応性は大きく異なっていることから、最初ヒドロキシル-プレポリマーが生じた後、数分以内にもう一方のジイソシアネートと反応してゲルを生じると考えることができる。

これらの操作では、個々の成分および他の成分または成分混合物の輸送、計量、混合および発泡を、ポリウレタン化学の技術者に本質的に知られている装置を用いて行うことができる。

非水系発泡剤を好適には攪拌しながら入れるか或は空気を押し込むことによって発泡を行うことは、本質的に公知であり、この特定の場合でも特に有利である。

本発明に従う有利なポリウレタンゲルの場合、このように、ポリヒドロキシル化合物とイソシアネートの比率を変化させることによって容易に接着性を調整して、皮膚に対する接着性を弱くしそしてそれ自身に対する接着性を強くすることができる。このポリヒドロキシル化合物を基準にして、その加えるイソシアネート量を低くすると、その接着力が上昇し、そしてその加えるイソシアネートの量を多くすると、その接着力が低下する。簡単な

様式でこのような正確な調節を行うことができるのは、この方法を本質的に無水な状態で実施する時のみである。この理由はこれらの超吸収材が極めて高い水吸収容量を示すことである、と言うのは、加えられた水はその発泡過程で利用されるはずであり、この過程で除去され得るが無制御な様式で除去され、その結果として、その生成物の特性を標的様式に調整するのが益々困難になるからである。

本発明に従うフォーム材料が備わっている本発明に従う創傷用包帯はこの明記した要求全部に合致する。

驚くべきことに、本発明に従うゲルフォームは、創傷の湿った環境の中で完全にその接着性を失うと言った特性を示す。加うるに、高い吸収容量をもたせながら迅速、中間的またはゆっくりとした吸収を容易に得ることができる。更に、このフォームの自己接着性を弱くか或は強くして、このフォームを異なる皮膚型に満足させる様式で適合させることができる。その吸収された材料を本質的にその創傷被覆の領域に分布させないことが非常に重要である。

有利には約0.5 - 30分のポットライフ後、これらのフォームを注ぎ込むか或は広げること
で、シート様の構造物を生じさせることができる。この方法では問題なく0.015mmから15cm
mのフォーム厚を得ることができる。この材料の厚さは逆にその使用目的に依存している
、即ち単位面積当たりに吸収させるべき液体の量が多い場合、相当して厚いフォーム材料
を広げることになるであろう。また、単位面積当たりの、処置すべき液体の量が少量のみ
の場合でも、非常に薄い層で充分である。この「厚さ」の自由度は必要である、と言うの
は、その吸収される液体が本質的にその創傷表面に垂直な方向で吸収されてその表面に分
布しないからである。微粉碎された吸収材を用いて広げると容易に10g/m²のようなずっと
薄い組成物の塗布を生じさせることができる。しかしながら、例えば通常のキャストイン
グ方法を用いて、本発明に従うヒドロゲルフォームから、シート様ではないが著しく空間
を満たす品物を製造することも可能であり、そして有利である。

この得られるフォームは連続気泡フォームである。従って、切断方法でそれらを連続気泡
フォームに変換する必要はない

本質的に知られている方法を用い、本発明に従うヒドロゲルフォームを有利にシート様裏
地に取り付けることができる。好適には、この裏地の片側に本発明に従うポリウレタンゲ
ルフォーム層を取り付ける。

本発明に従い、ポリウレタンシートを裏地として用いることも可能である、と言うのは、
この方法ではポリウレタンヒドロゲルフォームの高い柔軟性がその柔軟性を示す裏地材料
で妨げられず、従って関節領域でも十分に接着するからである。この種類のポリウレタン
シートは公知であり、商業的に入手可能である。

この用いる裏地材料は連続気泡フォーム構造を有していることから水蒸気に透過性を示す
と共に空気に透過性を示すことで、これらはまた、このポリウレタンヒドロゲルが示す水
蒸気および水に対する透過性（これらは本質的に与えられている）を保持しており、その
結果としてまたその純粋な裏地が示す透過性も達成されるといった非常に有利な効果を示
す。従って、この場合、例えばそのシートの厚さおよび性質を変化させることによって、
これらの特性を標的様式で調節することも可能である。

本発明に従うポリウレタンゲルフォームは自己接着性を示し、特に皮膚に対して接着性を
示す。非常に強力な接着性を示すフォームゲルは心地よく皮膚に接着し、そして痛みなし
に通常の皮膚から引きはがすことができる。

それとは対照的に、極めて敏感な皮膚に対しては弱い接着性を示すが皮膚に対しては皮膚
に接着させて容易に固定することを可能にする十分な接着性を示すフォームを製造するこ
とができる。更に、極めて敏感な皮膚でも、皮膚の損傷は観察されなかった。

本発明に従うシートは高い柔軟性を示し得る、と言うのは、このフォームゲルもまたその
ような特性を有しているからである。加うるに、これらの接着性ゲルに皮膚が十分な耐性
を示すといったことを用いる。細孔性ポリウレタンシートは特別な特性を示すことから、
これらのシートを特に有利に用いる。これらのシートは、好適には、微生物を透過しない
。それらが空気および水蒸気に対して示す透過性に関しては、それを変化させることがで

10

20

30

40

50

きる。従って、例えば厚さが約35 μ mのポリウレタンシートは水蒸気および空気に対して約3500g/m²/24時間の透過率を示す。厚さが25 μ mのシートの水蒸気透過率は6500g/m²/24時間である。50 μ m厚のシートの水蒸気透過率は2100g/m²/24時間である。更に、これらの種類のシートは全部高い柔軟性を示し、その結果として、このゲルフォーム組成物が高い柔軟性を示すことは良好な利点である。

本発明に従う好適な創傷用包帯は、本発明に従うポリウレタンゲルフォーム層が取り付けられているポリウレタンシートで出来ている。このフォームゲル層の厚さは0.1 - 10mm、好適には0.5 - 6mm、特に好適には2 - 4mmであってもよく、このようにその所望容量に適合させることができる。このフォームの密度は0.25から0.7g/cm³、好適には0.3から0.65g/cm³、特に0.45から0.6g/cm³である。液体の吸収は非常に迅速に生じる。90分以内の吸収率は、好適にはフォームゲル1g当たり10から60gの水、特に好適にはフォームゲル1g当たり15から50gの水、特にフォームゲル1g当たり20から40gの水である。全吸収容量は、好適にはフォームゲル1g当たり少なくとも20gの水、特にフォームゲル1g当たり少なくとも30gの水、特に好適にはフォームゲル1g当たり少なくとも40gの水である。このポリウレタンゲルフォーム層が示す自己接着特性は弱いか或は非常に僅かのみである。従って、その接着力は0.8N/cm以下(鋼上で測定)、好適には0.06から0.6N/cm(鋼)、特に好適には0.1から0.5N/cm(鋼)であってもよい。

用いる原料の品質に応じ、その使用するポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好ましくは4.7 - 6.9重量%、好適には5.0 - 6.4重量%、特に5.4 - 5.9重量%の量でイソシアネートを架橋剤として加える。

この使用する原料の全量を基準にしたポリヒドロキシル化合物の重量含有量は、60から80重量%、好適には63から77重量%、特に65から75重量%であってもよい。

この使用する原料の全量を基準にした超吸収材の重合含有量は、20から40重量%、好適には23から37重量%、特に25から35重量%であってもよい。

この創傷用包帯は、非常に敏感な皮膚で用いるに適切であり、このような敏感な皮膚表面のある領域は恐らく損傷を受けていて排出液を非常に多量に生じているであろう。この創傷の縁または湿った領域を越えてその排出液が明らかに分布することはない。例えば、接着性を示さない固定補助物を追加的に用いて固定を行うことができる。

使用では、この材料を1つの片で取り出すことができることが特に重要である。更に、これは低い接着力を示すことから、ひどく損傷を受けた皮膚でも理想的に使用できる。

この材料はまた体の非常に毛深い部分でも極めて良好に使用可能である、と言うのは、その毛を本質的にむしり取ることなくしてそれを剥がすことができるからであり、そして実際、この材料を剥がす時に毛が引っ張られる度合は弱く一時的であることから、本質的に痛みなしにそれを取り外すことができる。

本発明に従う別の好適な創傷用包帯は、厚さが0.05から3mm、好適には0.1から2mm、特に0.2から1.5mmであってもよい本発明に従うポリウレタンゲルフォーム層が備わっているポリウレタンシートで出来ている。このフォームの密度は0.55から0.9g/cm³、好適には0.6から0.85g/cm³、特に0.65から0.8g/cm³であってもよい。これの液体吸収も同様に迅速に生じる。90分以内の吸収率は、好適にはフォームゲル1g当たり5から50gの水、特に好適にはフォームゲル1g当たり7から40gの水、特にフォームゲル1g当たり10から30gの水である。全吸収容量は、好適にはフォームゲル1g当たり少なくとも15gの水、特にフォームゲル1g当たり少なくとも25gの水、特に好適にはフォームゲル1g当たり少なくとも40gの水である。このポリウレタンゲルフォーム層が示す自己接着特性は良好である。従って、その接着力は0.3から2.5N/cm(鋼上で測定)、好適には0.5から2N/cm(鋼)、特に好適には0.6から1.7N/cm(鋼)であってもよい。鋼の上で測定したこの材料の接着力は低いにも拘らず、無傷の皮膚には極めて良好に接着する。弱い接着性を示すフォームに関して詳述したその優れた追加的特性がまた、このようにより強力に接着するフォーム変形にも適用される。

用いる原料の品質に応じ、その使用するポリヒドロキシル化合物の重量を基準にして好ましくは4.4 - 6.4重量%、好適には4.6 - 6.1重量%、特に5.0 - 5.6重量%の量でイソシアネ

10

20

30

40

50

ートを加える。

この使用する原料の全量を基準にしたポリヒドロキシル化合物の重量含有量は、60から80重量%、好適には63から77重量%、特に65から75重量%であってもよい。

この使用する原料の全量を基準にした超吸収材の重量含有量は、20から40重量%、好適には23から37重量%、特に25から35重量%であってもよい。

この創傷用包帯は非常に高い柔軟性を示すことから、これは特に手の関節領域でも良好に接着する。

3番目の好適な創傷用包帯は、上に記述したそのより強力な自己接着性を示す包帯に相当しているが、これには好適には、厚さが0.01から1mm、特に0.05から0.7mm、特に好適には0.1から0.5mmのフォームゲル層が備わっている。その他の特徴および特性は、そのより強力な自己接着性を示す包帯に関して上で述べた特徴および特性に相当している。その出て来る創傷排出液残量で汚れるのを防止する目的で、この特に薄くて柔軟性を示す創傷用包帯を用い、従ってこれは例えば、保護被覆の機能を果す。この被覆は水に透過性を示さないことから、水に少しの間接触しても何ら問題を引き起こさない。

上に記述した3種の創傷用包帯では、10 - 100 μm の厚さを有するポリウレタンシートが好適である。

本発明に従い、ポリウレタンフォームゲルで用いるに特に好適な裏地は、水を透過しないが水蒸気を透過する軟質ポリウレタンシートである。これを特に、上に記述した好適な創傷用包帯に適用する。

この種類のシートは、例えば最小官能性が2であるポリエステルポリオール類および/またはポリエーテルポリオール類および/または他のポリオール化合物から製造可能であり、これらを、最小官能性が2である純粋もしくは前重合した形態の脂肪族または芳香族ポリイソシアネートで架橋させる。

この種類のシートの厚さは好ましくは5 - 200 μm 、好適には10から100 μm 、特に好適には15から70 μm である。水蒸気に対する透過値は、好ましくは500から10,000 $\text{g}/\text{cm}^2/24$ 時間、好適には700から7000 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 時間、特に1000から5000 $\text{g}/\text{m}^2/24$ 時間である。

本発明は更に、ポリウレタンゲルフォームで被覆されている裏地材料を基とする自己接着性シート様構造物の製造方法にも関係している。この方法は、上に定義したフォームまたはフォームゲルを生じ得る反応混合物を、例えば直接方法または逆方向（キャストイングまたはナイフ塗布により、そのゲルを生じる反応混合物で適宜部分的にのみその表面を覆っておく）で、その裏地材料の表面に取り付けることを特徴としている。このゲルフォームの層厚は、上に記述したように、単位面積当たりの所望吸収容量に応じて、例えば0.01 mmから150mmであってもよい。

本発明に従うシート様構造物は連続的またはバッチ式に製造可能である。この操作は、接着剤層を与えるべきその与えられたシート様構造物に依存している。既に裁断されている裏地材料を利用する場合しばしばバッチ式操作が有利である。連続形態で入手可能な、例えばロール巻きされた材料として入手可能な裏地材料の被覆を行う場合、連続操作を行うことを推奨することができる。この場合、直接か或は逆方法を用いて、このフォーム接着剤層をその裏地材料に取り付けることができる。上記方法ではまた、この反応混合物が反応して固化する前にこの混合物をナイフで塗布することも可能である。

本発明に従うフォームが示す粘着性は良好であるが、後でガンマ線を用いた照射を行うことで本発明に従うフォームとシート様構造物を処理してこのゲル層の粘着性を改良することも有利であり得る。

上述したように、本発明に従うフォームの接着性を調節して、その結果として得られるフォームまたはそれで被覆されている裏地が満足される自己接着性を示すようにすることができるが、有利には、これらの2つの1つか或は両方の広い面積を通常の自己接着性組成物で覆うことができる。

本発明はまた、本発明に従うポリウレタンゲルフォーム、またはそれを用いて製造した、ポリウレタンシートで出来ている裏地が備わっている自己接着性シート様構造物を、創傷用包帯として用いることにも関係している。

10

20

30

40

50

これらは、例えば表面の創傷および外科手術による創傷を処置する目的で使用可能である。これらはまた水疱用プasterとしても適切である。これらはパディング効果を示すことから、これらは、例えば火傷の場合のように損傷を受けていない水疱を保護し、そしてこの水疱が開放水疱の場合、その創傷領域を覆う。

本出願の範囲内において、全ての量およびパーセントデータは、特に明記しない限りその調合物の重量および完成した組成を基準にしている。

以下に示す実施例は本発明の説明を行うことを意図したものであり、本発明をこれらの実施例に制限することを意図していない。

実施例

市販の計量装置を用い、市販のフォーム混合ヘッドの中で下記の反応成分を一緒にして、
その中で密に混合する。次に、この組成物をシリコン化 (siliconized) 紙の上に広げた
後、別のシリコン化紙で覆う。次に、この組成物を室温または80 で放置して完全に反応
させる。その2枚の分離紙を取り除いてその特性を調査する。

実施例 1

ポリエーテルポリオール 100kg
(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK) 39kg

ジブチル錫ジラウレート 0.01kg

ジイソシアネート (Desmodur PF) 6.6kg

窒素 約300L

その結果として得られたものは、密度が0.45g/cm²である弱接着性連続気泡フォームである。この材料は90分後それ自身の重量1g当たり約25gの水を吸収し得る。

実施例 2

ポリエーテルポリオール 100kg
(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK) 39kg

ジブチル錫ジラウレート 0.01kg

ジイソシアネート (Desmodur PF) 6.6kg

窒素 約270L

その結果として得られたものは、密度が0.55g/cm²である弱接着性連続気泡フォームである。この材料は90分後それ自身の重量1g当たり約10gの水を吸収し得る。

実施例 3

ポリエーテルポリオール 100kg
(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK) 54kg

ジブチル錫ジラウレート 0.08kg

ジイソシアネート (Desmodur PF) 6.6kg

窒素 約300L

その結果として得られたものは、密度が0.53g/cm²である接着性連続気泡フォームである。この材料は90分後それ自身の重量1g当たり約115gの水を吸収し得る。

また、これらの実施例全部の製品に関して、その片側を軟質ポリエステルシートに積層することができ、それを剥がそうとしても困難であり、この材料の膨潤性が失われたのは(90分後に)約40%であった。

この層の厚さは約2mmである。

本発明に従い、上の実施例で窒素の代わりに他の気体、例えば空気またガス混合物または二酸化炭素を用いても、同じ結果が得られる。

上に記述したフォームまたはフォームで被覆した裏地を用いることで、医学、例えば特に創傷用プasterおよび創傷用包帯で使用可能な優れた吸収性を示す材料が得られる。

実施例 4

ポリエーテルポリオール 100kg

10

20

30

40

50

(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK)	39kg
ジブチル錫ジラウレート	0.01kg
ジイソシアネート (Desmodur PF)	6.6kg
窒素	0.45g/cm ³ の密度が得られるような量

この目的で約235 - 285Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

その結果として得られたものは、弱い接着性を示す自己接着性連続気泡フォームである。この材料は3mmの厚さにおいて90分でそれ自身の重量1g当たり約70gの水を吸収し得る。

実施例 5

ポリエーテルポリオール	100kg
(LevageI VP SN 100)	

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK)	39kg
ジブチル錫ジラウレート	0.01kg
ジイソシアネート (Desmodur PF)	6.6kg
窒素	0.5g/cm ³ の密度が得られるような量

この目的で約200 - 250Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

その結果として得られたものは、弱い接着性を示す自己接着性連続気泡フォームである。この材料は90分後にそれ自身の重量1g当たり約40gの水を吸収し得る。

実施例 6

ポリエーテルポリオール	100kg
(LevageI VP SN 100)	

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK)	39kg
ジブチル錫ジラウレート	0.03kg
ジイソシアネート (Desmodur PF)	5.7kg
窒素	0.54g/cm ³ の密度が得られるような量

この目的で約165 - 215Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

その結果として得られたものは、それ自身に対して十分な接着性を示す弱接着性連続気泡フォームである。鋼上の接着力は約0.4N/cmであると測定された。90分後の水吸収率はサンプル1g当たり約85gの水である。このフォームの厚さは約5mmである。

本発明に従い、上の実施例で窒素の代わりに他の気体、例えば空気またはガス混合物または二酸化炭素を用いても、同じ結果が得られる。

上に記述したフォームまたはフォームで被覆した裏地を用いることで、優れた吸収性を示すと共に如何なる体液を吸収するにも適切なフォーム材料が得られる。この製品は深傷の治療を行うに際だって適切である。

市販の計量装置を用い、市販のフォーム混合ヘッドの中で下記の反応成分を一緒にして、その中で密に混合する。次に、この組成物をシリコン化紙の上に広げた後、ポリウレタンシートで覆う。次に、この組成物を80℃で放置して完全に反応させる。その分離紙を取り除いてその特性を調査する。

実施例 7

ポリエーテルポリオール	100kg
(LevageI VP SN 100)	

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK)	38kg
ジブチル錫ジラウレート	0.02kg
ジイソシアネート (Desmodur PF)	5.7kg
窒素	0.52g/cm ³ の密度が得られるような量

この目的で約180 - 230Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

10

20

30

40

50

その結果として得られたものは、弱接着性連続気泡フォームである。この材料は90分後それ自身の重量1g当たり約35gの水を吸収し得る。鋼上の接着力は約0.3N/cmである。この層厚は約3mmである。その液体は本質的に垂直に吸収されて、本質的にその横側にそれることはない。

追加的にこのフォームを固定することができる。水蒸気に対する透過率は、ポリウレタンシートが水蒸気に対して示す元の透過率である約6500g/m²/24時間の約1/3である。このシート厚は約25μmである。このシートは商業的に入手可能である (Rexham PU 77)。

実施例 8

ポリエーテルポリオール 100kg

(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK) 38kg

ジブチル錫ジラウレート 0.02kg

ジイソシアネート (Desmodur PF) 5.3kg

窒素 0.71g/cm³の密度が得られるような量

この目的で約80 - 130Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

その結果として得られたものは、皮膚によく接着する連続気泡フォームである。この材料は90分後それ自身の重量1g当たり約17gの水を吸収し得る。鋼上の接着力は約1.1N/cmである。この層厚は約0.75mmである。

ポリウレタンシート (Rexham PU 77) の層厚は約25μmであり、水蒸気に対する透過率は約6500g/m²/24時間である。これは、上記組成物を塗布することによって約60%低下する。

実施例 9

ポリエーテルポリオール 100kg

(LevageI VP SN 100)

超吸収材 (Favor SAB 922 - SK) 38kg

ジブチル錫ジラウレート 0.02kg

ジイソシアネート (Desmodur PF) 5.3kg

窒素 0.66g/cm³の密度が得られるような量

この目的で約100 - 150Lの窒素が適切である。この窒素量の一部が製造中に放出され得ることから変動が生じる。

皮膚によく接着するフォームが得られる。鋼上の接着力は約0.6N/cmであると測定された。水吸収率はサンプル1g当たり約13gの水である。水蒸気に対する透過率が2100g/m²/24時間である50μm厚のポリウレタンシートを用いた (Rexham 911)。この層厚は0.2mmである。

本発明に従い、上の実施例で窒素の代わりに他の気体、例えば空気またガス混合物または二酸化炭素を用いても、相当する結果が得られる。

上に記述したフォームおよびフォームで被覆した裏地を用いることで、優れた吸収性を示す創傷用プラスターおよび創傷用包帯が得られる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 J 175/04 C 0 8 G 18/08
//(C 0 8 G 18/09 C 0 8 G 18/08
C 0 8 G 101:00) C 0 8 G 101:00

(31)優先権主張番号 P 43 08 445.1

(32)優先日 平成5年3月17日(1993.3.17)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(72)発明者 ザハウ, ギユンター

ドイツ連邦共和国デー 2 5 4 5 1 クイツクボルン・レッツシグ シユトラーセ 2 1

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 国際公開第 9 2 / 1 7 5 1 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C08L 75/04- 75/16

C08G 18/00- 18/87

C09J175/04-175/16

C61F 13/00- 13/04

A61L 15/00- 15/07