



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201038604 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099101701

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08J9/28 (2006.01)

C08J9/228 (2006.01)

A61L15/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/24 歐洲專利局 09000993.7

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：薛貝格 詹 SCHOENBERGER, JAN (DE)；朵爾 賽巴斯丁 DOERR, SEBASTIAN
(DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

經聚胺基甲酸酯界面活性劑安定之聚胺基甲酸酯發泡體

POLYURETHANE-SURFACTANT-STABILIZED POLYURETHANE FOAMS

(57)摘要

本發明係關於經親水化之聚胺基甲酸酯發泡體之製造，特別地用於創傷處理者，其中包含一種聚合物與特殊之以聚胺基甲酸酯為基礎之安定劑之一種組成物係形成泡沫及乾燥。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201038604 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099101701

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/48 (2006.01)

C08J9/28 (2006.01)

C08J9/228 (2006.01)

A61L15/12 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/24 歐洲專利局 09000993.7

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：薛貝格 詹 SCHOENBERGER, JAN (DE)；朵爾 賽巴斯丁 DOERR, SEBASTIAN
(DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

經聚胺基甲酸酯界面活性劑安定之聚胺基甲酸酯發泡體

POLYURETHANE-SURFACTANT-STABILIZED POLYURETHANE FOAMS

(57)摘要

本發明係關於經親水化之聚胺基甲酸酯發泡體之製造，特別地用於創傷處理者，其中包含一種聚合物與特殊之以聚胺基甲酸酯為基礎之安定劑之一種組成物係形成泡沫及乾燥。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於經親水化之聚胺基甲酸酯發泡體之製造，特別地用於創傷處理者，其中包含一種聚合物與特殊之以聚胺基甲酸酯為基礎之安定劑之一種組成物係形成泡沫及乾燥。

【先前技術】

由發泡體製造用於處理滲出液體之傷口之創傷接觸材料之用途係先前技藝。由於彼等之高之吸收率及彼等之良好之機械性質，因此通常使用經由二異氰酸酯與多元醇之混合物或NCO-官能之聚胺基甲酸酯預聚合物與水於某些催化劑及亦（泡沫）添加劑之存在下之反應而製造之聚胺基甲酸酯發泡體。通常使用芳族二異氰酸酯，此由於彼等係最可發泡之緣故。此等方法之多種形式係已知的，例如於美國專利3,978,266、美國專利3,975,567及歐洲專利-A 0 059 048中敘述。然而，前述之方法具有缺點，彼等需要反應性混合物之使用，該混合物包含二異氰酸酯或對應之NCO-官能之預聚合物，其等之處理係技術上困難的並且昂貴的，此由於例如適當之保護措施係必要之緣故。

對於上述方法（其中利用二異氰酸酯或NCO-官能之聚胺基甲酸酯預聚合物）之一種替代方案係一種以聚胺基甲酸酯分散體（其實質地不含異氰酸酯基）為基礎之方法，其中空氣或其他氣體係經由於適合之（泡沫）添加劑之存在下之劇烈之攪拌而組合入。所謂機械之聚胺基甲酸酯發泡體係於乾燥及固化之後獲得。關於創傷接觸材料，此等發泡體係於歐

洲專利-A 0 235 949及歐洲專利-A 0 246 723中敘述，發泡體具有加入其中之一種自身黏附之聚合物，或係塗敷至一種自身黏附之聚合物之膜。美國專利4,655,210敘述前述之機械發泡體用於具有由墊片、發泡體及皮膚接觸層製造之特殊構造之創傷敷料之用途。如於歐洲專利-A 0 235 949、歐洲專利-A 0 246 723及美國專利4,655,210中敘述，發泡體經常係自聚胺基甲酸酯分散液使用包含硬脂酸銨之添加劑混合物而製造。此係一種極大之缺點，此由於硬脂酸銨，於習慣地使用之數量，導致非常細胞毒素之發泡體之緣故。此特定言之對於創傷接觸發泡體不是可接受的。此外，硬脂酸銨係熱可分解的，及必須移出所生成之氨，其技術上係有困難的。在他方面，不能簡單地以其他硬脂酸鹽或完全不同之（泡沫）添加劑替代硬脂酸銨，此由於彼等不能產生特定言之以很細小之孔為特徵之比較地良好之發泡體結構之緣故。

聚胺基甲酸酯（PU）發泡體藉由烷基聚醣苷之一種替代之安定化作用係於世界智慧財產權組織專利2008/031520中敘述。然而，此等添加劑同樣地引起非常細胞毒素之效應，及顯著地劣化所獲得之發泡體之多孔性。此外，此等發泡體添加劑致成發泡體之不良之變黃，其可能係歸因於此等醣苷係由微生物代謝。

歐洲專利0731148敘述以具有至少2.5之平均NCO官能度之聚異氰酸酯（其等係與親水之聚醚反應）為基礎之經親水修飾之分枝之聚異氰酸酯加成物。此等成分具有缺點，由於當該加成物之疏水之分子內部分於同時係位於疏水相中時，立

體之原因致使超過2個聚醚鏈於同時完全地於水相中變成不可能，因此相對地高程度之分枝阻礙該聚醚鏈之親水之潛能之最理想之實現。結果，於歐洲專利0731148中敘述之分散輔助劑之一部分之親水之分子內部分將經常接近該疏水相。

【發明內容】

本發明因此對於其目的，必須提供適合之界面活性劑作為（泡沫）添加劑，其等可係與聚合物或聚合物混合物共同形成泡沫，特定言之與聚胺基甲酸酯，特別地與水性聚胺基甲酸酯分散體，及於乾燥之後，提供微細地形成細孔之發泡體，該等發泡體縱然當很厚時仍然係均勻的及其不是細胞毒素的及非常實質地不含（以熱之方式）可分離之成分諸如胺類。

項已發現，當使用以聚胺基甲酸酯為基礎之新穎之界面活性劑作為添加劑時，達成此種目的。

本發明於是提供一種用於製造聚合發泡體之方法，其中一種組成物（其亦形成本發明標的之一部分及係經由混合至少具有不超過1.0%重量比之游離異氰酸酯基含量及10至95%重量比含量之經由單官能之醇B）而組合入及於聚醚鏈之內排列之環氧乙烷單位（分子量=44克/莫耳）之聚胺基甲酸酯（I），其係已經經由下列之反應而製備

- A) 具有不低於1，較佳地於1.7至2.5之範圍內，更佳地於1.8至2.2之範圍內及最佳地2之（平均）NCO官能度之聚異氰酸酯預聚合物類與
- B) 以A)之異氰酸酯基計，10至100當量%之一元醇成

分，其包含至少一種具有於150至5,000克/莫耳之範圍內之數目平均分子量及以於該單羥基聚醚醇中之氧伸烷基單位之總含量計之30至100莫耳%之氧伸乙基單位含量之單羥基聚醚醇，

C) 以A)之異氰酸酯基計，0至20當量%之一種包含不同於成分B)之化合物之具有於32至5,000克/莫耳之範圍內之數目平均分子量之一元醇類之一元醇成分，

D) 以A)之異氰酸酯基計，0至80當量%之對於NCO加成反應之目的係至少雙官能之具有於32至10,000克/莫耳之範圍內之數目平均分子量之結構成分，

具有胺基甲酸乙酯生成及具有或者無尿素生成，其中任何過量之NCO基已經，經由同時或隨後之第二級反應，而反應消耗至不高於1.0%重量比之殘餘含量

與可發泡之聚合物(II)而可獲得)係形成泡沫及乾燥。

於對於本發明重要之聚胺基甲酸酯中之環氧乙烷單位(分子量=47克/莫耳)之含量較佳地係於20%至75%重量比之範圍內，更佳地於35%至60%重量比之範圍內及最佳地於45%至55%重量比之範圍內。於對於本發明重要之聚胺基甲酸酯中之游離異氰酸酯基之含量係低於1%重量比；及，通常，游離異氰酸酯基不再是可偵測出的。

對於成分A)之適合之聚異氰酸酯預聚合物係具有前述之NCO官能度之熟知之脂族、芳族或環脂族異氰酸酯-官能之預聚合物。

於A)中可使用之異氰酸酯-官能之預聚合物係經由聚異氰

酸酯與羥基-官能之多元醇於催化劑之存在或不存在之下及亦於輔助劑及添加劑(adjunct)材料之存在或不存在之下之反應而可獲得。

此等適合之異氰酸酯-官能之砌塊 (building blocks) A)之實例係以多元醇與低分子量異氰酸酯砌塊為基礎之預聚合物。低分子量異氰酸酯砌塊係化合物諸如二異氰酸1,4-伸丁酯、二異氰酸1,6-伸己酯 (HDI)、異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、二異氰酸2,2,4-及/或2,4,4-三甲基伸己基酯、異構之雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷類或彼等之任何合適之異構物含量之混合物、二異氰酸1,4-伸環己酯、4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯 (壬烷三異氰酸酯)、二異氰酸1,4-伸苯酯、二異氰酸基2,4-及/或2,6-甲伸苯酯、二異氰酸1,5-伸萘酯、2,2'-及/或2,4'-及/或4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-及/或1,4-雙(2-異氰酸基丙-2-基)苯 (TMXDI)、1,3-雙(異氰酸基甲基)苯 (XDI) 及亦具有C1-C8-烷基之2,6-二異氰酸基己酸烷酯類 (離胺酸二異氰酸酯類)。

異氰酸酯-官能之成分A)可包含例如縮脲二酮、異三聚氰酸酯、胺基甲酸乙酯、脲、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基喹二吡二酮或喹二吡三酮結構及亦其等之混合物。

用於製備A)之聚合多元醇係熟知之聚胺基甲酸酯塗料技術聚酯多元醇類、聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯多元醇類、聚碳酸酯多元醇類、聚醚多元醇類、聚酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚醚多元醇類、聚胺基甲酸

酯聚碳酸酯多元醇類及聚酯聚碳酸酯多元醇類。對於製備預聚合物A)，此等可係個別地或於與每種或彼此之任何合適之混合物中使用。

適合之聚酯多元醇係自二醇類及亦視情況三醇類及四醇類與二羧酸類及亦視情況三羧酸類及四羧酸類或羥基羧酸或內酯類生成之熟知之聚縮合物。替代游離之多羧酸類，使用對應之多羧酸酐類、或用於製備聚酯類之低碳醇類之對應之多羧酸酯類，亦係可能的。

適合之二醇之實例係乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚伸烷基二醇類諸如聚乙二醇、亦1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇及異構物類、新戊二醇或新戊二醇羥基三甲基乙酸酯，其中1,6-己二醇及異構物類、1,4-丁二醇、新戊二醇及新戊二醇羥基三甲基乙酸酯係較佳者。除了此等以外，使用多元醇類諸如三羥甲基丙烷、丙三醇、赤藻糖醇、新戊四醇、三羥甲基苯或異三聚氰酸參羥基乙酯，亦係可能的。

有用之二羧酸包括酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、環己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氫酞酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸、丙二酸、1,8-辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸及/或2,2-二甲基丁二酸。亦可使用對應之酸酐類，作為酸之來源。

此外，當被酯化之多元醇之平均官能度係大於2時，亦可使用單羧酸類，諸如苯甲酸及己烷甲酸。

較佳之酸係前述種類之脂族或芳族酸類。己二酸、異酞酸

及酞酸係特別較佳者。

於具有末端羥基之聚酯多元醇之製備中作為反應參與者有用之羥基羧酸類包括例如羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸及其類似物。適合之內酯類包括己內酯、丁內酯及同系物。己內酯係較佳的。

對於製備A)，亦可使用低分子量多元醇類。此等多元醇類之實例係乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-雙(羥基甲基)環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇類、二丁二醇、聚丁二醇類、雙酚A及前述種類之以內酯修飾之二醇類。

對於製備A)，聚醚多元醇類之使用係較佳的。

用於製備成分A)之聚醚多元醇類通常地具有於300至8,000克/莫耳之範圍內之數目平均分子量Mn，較佳地於400至6,000克/莫耳之範圍內及更佳地於600至3,000克/莫耳之範圍內。

對於彼等，具有不超過每克多元醇0.02毫當量(毫當量/克)之不飽和端基含量係另外特別較佳的，較佳地不超過0.015毫當量/克及更佳地不超過0.01毫當量/克(測定之方法：ASTM D2849-69)。

對於製備成分A)之化合物，使用之多元醇類較佳地具有於1.5至4之範圍內之OH官能度，更佳地於1.8至2.5之範圍內及最佳地於1.9至2.1之範圍內。

對於彼等，具有特別狹窄之分子量分布(即於1.0至1.5之

範圍內之多分散性 ($PD = M_w/M_n$)、及/或大於1.9之OH官能度，係特別較佳的。提及之聚醚多元醇類較佳地具有於1.0至1.5之範圍內之多分散性及大於1.9及更佳地不低於1.95之OH官能度。

此等聚醚多元醇係以習用之方法經由適合之起動器分子 (starter molecules)，特別地於雙金屬氰化物 (DMC) 催化作用下，之烷氧化作用而可獲得。此係例如於美國專利-A 5158 922 (例如實例30) 及歐洲專利-A 0 654 302 (第5頁26行至第6頁32行) 中敘述。

用於製備聚醚多元醇之適合之起動器分子係，例如，單純之低分子量多元醇類、水、具有至少兩個N-H鍵之有機多胺類或其等之任何合適之混合物。對於烷氧化作用，適合之環氧化物類係，特定言之，環氧乙烷及/或環氧丙烷，其等可係以任何合適之次序或者於混合物中使用於烷氧化反應中。

對於經由烷氧化作用，特別地經由依循雙金屬氰化物方法而製備聚醚多元醇類，較佳之起動器分子係，特定言之，單純之多元醇類諸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、二甘醇丁基醚 (butyl diglycol)、1,3-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇、山梨醇、三乙醇胺、氫醌二羥基乙基醚、雙酚A (2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)、經氫化之雙酚A (2,2-雙-(4-羥基環己基)丙烷) 及亦此等多元醇類與於下文中例示之種類之二羧酸類之低分子量含羥基之酯類或

者此等單純多元醇類之低分子量乙氧化作用或丙氧化作用產物或、此等經修飾或未修飾之醇類之任何合適之混合物。

有用之聚醚多元醇類包括例如經由四氫呋喃藉陽離子之開環之聚合作用而可獲得之熟知之聚胺基甲酸酯化學聚伸丁二醇聚醚類、及亦聚丙二醇及聚碳酸酯二醇類、或其等混合物，特別較佳者係聚丙二醇。

有用之聚醚多元醇類亦包括氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或表氯醇於二-或多官能之起動器分子上之熟知之加成作用產物。

亦適合者係指定之分子量範圍之酯二醇類諸如 α -羥基丁基- ϵ -羥基己酸酯、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯、己二酸 β -羥基乙酯或對酞酸雙(β -羥基乙酯)。

亦可使用單官能之異氰酸酯-反應性之含羥基之化合物。此等單官能之化合物之實例係乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚、二丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚、三丙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇。

此外，對於製備異氰酸酯預聚合物，使用 NH_2 -及/或 NH -官能之成分，係可能的。

用於鏈伸長之適合之成分係有機之二-或多胺類諸如，例如，伸乙二胺、1,2-及1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基六亞甲二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲二胺、二伸乙三胺、二胺基

二環己基甲烷及/或二甲基伸乙二胺。

此外，使用除了一個第一級胺基外亦具有第二級胺基或除了一個胺基（第一級或第二級）外亦具有OH基之化合物，係可能的。其等之實例係第一級/第二級胺類（諸如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷）、烷醇胺類（諸如N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺），其等係使用於鏈伸長或終止。鏈終止通常利用具有一個異氰酸酯-反應性之基之胺類諸如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二胺、十八胺、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎福林、哌啶、或其等之適合之經取代之衍生物、自二第一級胺類與單羧酸類生成之醯胺-胺類、二第一級胺類之monoketime、第一級/第三級胺類（諸如N,N-二甲基胺基丙胺）。

成分A)之化合物較佳地係具有完全地以脂族之方式或以環脂族之方式連結之異氰酸酯基或其等混合物及對於該混合物之於1.7至2.5之範圍內（較佳地於1.8至2.2之範圍內，更佳地2）之平均NCO官能度之前述種類之預聚合物。

對於A)，利用以二異氰酸伸己酯、異佛酮二異氰酸酯或異構之雙(4,4'-二異氰酸基環己基)甲烷類、及亦前述之二異氰酸酯之混合物為基礎之前述種類之聚異氰酸酯預聚合物，係特別較佳的。

異氰酸酯-官能之預聚合物A)係經由以於較佳地2：1至

20:1之NCO/OH比率反應低分子量聚異氰酸酯類與多元醇類而製備。反應溫度通常係於20至160°C之範圍內及較佳地於60至100°C之範圍內。一種特別較佳之具體實施例包含其後藉適合之方法而移出未轉化之聚異氰酸酯之部分。對於此種目的，習用地使用薄膜蒸餾，此由於其產生具有低於5%重量比（較佳地低於0.5%重量比及最佳地低於0.1%重量比）之低之殘餘單體含量之產物之緣故。

成分B)之適合之非離子親水化之化合物係，包含至少一個羥基之單官能之聚氧伸烷基醚類。實例係通常包含5至70個及較佳地7至55個環氧乙烷單位每分子及以習用之方法經由適合之起動器分子之烷氧化作用而可獲得之單羥基-官能之聚環氧烷聚醚醇類（例如於Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim 第31-38頁中）。此等係純粹之聚環氧乙烷醚類或混合之聚環氧烷烴醚類，以存在之所有環氧烷烴單位計，該等聚環氧烷烴醚包含至少30莫耳%之環氧乙烷單位。

特別較佳之非離子之化合物係具有以氧伸烷基單位之總數量計之30至100莫耳%之環氧乙烷單位及0至70莫耳%之環氧丙烷單位之單官能之混合之聚環氧烷烴聚醚類。

對於此等砌塊，有用之起動器分子包括飽和之單醇類（諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構之戊醇類、己醇類、辛醇類及壬醇類、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構之甲基環己醇類或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙

烷或四氫糠醇)、二甘醇單烷基醚類(例如二甘醇單丁基醚)、不飽和之醇類(諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇)、芳族醇類(諸如酚、異構之甲酚類或甲氧基酚類)、芳脂族醇類(諸如苜醇、大茴香醇或桂皮醇)、第二級單胺類(諸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基環己基胺、N-乙基環己基胺或二環己基胺)及亦雜環之第二級胺類(諸如嗎福林、吡咯啉、哌啉或1H吡啶)。較佳之起動器分子係前述種類之飽和之單醇類。特別較佳者係使用二甘醇單丁基醚或正丁醇作為起動器分子。

對於烷氧化反應，有用之環氧烷烴特定言之係環氧乙烷及環氧丙烷，其等可係以任何合適之次序或者於混合物中使用於烷氧化反應中。

成分C)之適合砌塊係由至少一種不同於成分B)之醇類之數目平均分子量範圍32至5,000克/莫耳之一元醇組成之一元醇成分。實例係甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構之戊醇類、己醇類、辛醇類及壬醇類、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、脂肪醇類、異構之甲基環己醇類或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷或四氫糠醇、二甘醇單烷基醚類(例如二甘醇單丁基醚)、不飽和之醇類(諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇)、芳脂族醇類(諸如苜醇、大茴香醇或桂皮醇)。

單官能之聚合物亦係可使用的，實例係包含一個羥基、及

低於30莫耳%之環氧乙烷之聚氧伸烷基醚類。較佳者係無論如何不具有環氧乙烷砌塊之單官能之聚環氧丙烷聚醚類。

成分D)之適合砌塊係數目平均分子量範圍32至10,000克/莫耳之異氰酸酯-反應性之成分，其等對於NCO加成反應之目的係多官能的。低分子量多元醇之實例特定言之，較佳地具有至多20個碳原子者，係乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚A(2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)、經氫化之雙酚A(2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇及亦其等與每種或彼此之任何合適之混合物。使用具有至多10,000克/莫耳之數目平均分子量之聚酯多元醇類、聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯多元醇類、聚碳酸酯多元醇類、聚醚多元醇類、聚酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚醚多元醇類、聚胺基甲酸酯聚碳酸酯多元醇類及聚酯聚碳酸酯多元醇類，亦係可能的。使用特別地二-或多胺類諸如1,2-伸乙二胺、1,2-及1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基六亞甲二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲二胺、二伸乙三胺、三胺基壬烷、1,3-及-1,4-苯二甲基二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-及-1,4-苯二甲基二胺及4,4-二胺基二環己基甲烷及/或二甲基伸乙二胺，亦係可能的。使用胍及亦醯胍類諸如己二醯胍，同樣係可能的。較佳者係異佛酮二胺、1,2-伸乙二胺、

1,4-二胺基丁烷及二伸乙三胺。此外，成分D)可利用除了一個第一級胺基外亦具有第二級胺基或除了一個胺基（第一級或第二級）外亦具有OH基之化合物。其等之實例係第一級/第二級胺類（諸如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷）、烷醇胺類（諸如N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺）。提及之化合物之混合物亦係可使用作為砌塊D)。

一種較佳之方法（version）不利用成分D)，另一種較佳之方法利用至少一種聚氧伸烷基醚作為成分D)。一種很特別較佳之方法利用至少一種聚氧伸烷基醚作為成分D)，其包含至少兩個異氰酸酯-反應性之基諸如羥基及另外以存在之所有環氧烷烴單位計之至少30莫耳%之環氧乙烷單位。對於使用作為D)，特別較佳者係包含30至100莫耳%之環氧乙烷單位與0至70莫耳%之環氧丙烷單位之二官能之聚環氧烷烴聚醚類，及存在70至100莫耳%之環氧乙烷單位與0至30莫耳%之環氧丙烷單位者係甚至更佳的。於D)中僅存在環氧乙烷作為環氧烷烴單位，係最佳的。此等聚氧伸烷基醚類係以習用之方法經由適合之至少二官能之起動器分子之烷氧化作用而可獲得。

一種製備本發明之聚胺基甲酸酯之較佳之方法包含首先經由反應一種前述種類之二異氰酸酯與一種不足的疏水性之二醇（諸如，例如具有例如2,000克/莫耳之數目平均分子量之聚丙二醇）而製備異氰酸酯-官能之預聚合物A)。於此

反應中，於異氰酸酯基與異氰酸酯-反應性之基之間之莫耳比較佳地係於2：1至20：1之範圍內，及更佳地係於5：1至15：1之範圍內。於異氰酸酯-反應性之基之反應之後，一種較佳之方法包含經由蒸餾（例如經由薄膜蒸發器）及於真空中之加熱而移出至少大部分之剩餘之二異氰酸酯。於該方法中獲得之混合物係隨後與成分B)及視情況成分C)及/或視情況與成分D)反應。因此對於作為成分B)使用之較佳者係數目平均分子量範圍350至3,000克/莫耳（更佳地700至2,300克/莫耳）之單羥基之聚醚醇，其較佳地具有以氧伸烷基單位之總含量計之70%至100%重量比之環氧乙烷單位含量。

於A)與B)及視情況C)及/或D)之反應中，於異氰酸酯基與異氰酸酯-反應性之基之間之莫耳比較佳地係於0.5：1至2：1之範圍內，更佳地於0.7：1至1.2：1之範圍內及最佳地等於1：1。對於該反應，較佳之溫度範圍係20至180°C及更佳地40至130°C。較佳地進行該反應直到紅外光線光譜學不能偵測出異氰酸酯基為止。一種特別較佳之方法既不利用C)亦不利用D)，另一種特別較佳之方法僅利用D)。

於預聚合物A)之製備中及於本發明之聚胺基甲酸酯之製備中，熟諳此項技藝者已知之催化劑之使用係可能的。例如，可將第三級胺類、錫、鋅或鈹化合物（諸如三乙胺、1,4-二吡雙環-[2,2,2]-辛烷、二辛酸錫、二月桂酸二丁錫及二辛酸鋅）加入。倘若需要，則可於該製備之期間及/或之後將安定劑諸如苯甲醯氯、異酞醯氯、磷酸二丁酯、3-氯丙酸、抗氧化劑或甲苯磺酸甲酯加入。

本發明之聚胺基甲酸酯較佳地係以下列之數量範圍使用成分A)至D)而製備：

用於之成分A)之10%至80%重量比及更佳地20%至50%重量比，

用於之成分B)之20%至90%重量比及更佳地30%至50%重量比，

用於成分C)之0%至15%重量比及更佳地0%至5%重量比，及

用於成分D)之0%至60%重量比及更佳地10%至30%重量比。

除了提及之成分A)、B)、C)及D)以外，可將於A)、B)、C)或D)之範圍外之再另外之異氰酸酯砌塊及異氰酸酯-反應性之砌塊組合入本發明之聚胺基甲酸酯中，但較佳地於低於20%重量比，及最佳地無A)、B)、C)及D)以外之砌塊存在。

使用之聚合物(II)係例如以聚苯乙烯類、聚氯乙烯類、聚丙烯酸酯類、聚碳二亞胺類、聚甲基丙烯醯亞胺類、聚醯胺類、酚及脲樹脂類、聚矽氧烷類、聚胺基胺類、聚(羥基羧酸)類、聚碳酸酯類、聚酯類、聚酯聚醯胺類、聚酯聚丙烯酸酯類、聚酯聚碳酸酯類、聚氧伸烷基醚類、聚醚聚丙烯酸酯類、聚醚聚碳酸酯類、聚醚聚醯胺類、聚乙烯聚亞胺類、聚脲類、聚胺基甲酸酯類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯類、聚胺基甲酸酯聚酯類、聚胺基甲酸酯聚醚類、聚胺基甲酸酯聚脲類及聚胺基甲酸聚碳酸酯類及亦任何合適之聚合物混合物為基礎。較佳者係使用聚脲類、聚胺基甲酸酯類、聚胺基

甲酸酯聚丙烯酸酯類、聚胺基甲酸酯聚酯類、聚胺基甲酸酯聚醚類、聚胺基甲酸酯聚脲類及聚胺基甲酸聚碳酸酯類及亦其等之任何合適之聚合物混合物，更佳地於彼等之水性分散體之形式。

此等較佳之水性分散體係陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散體(II)，其等可經由下列經由鏈伸長而獲得

E) 自至少下列製造異氰酸酯-官能之預聚合物

E1) 有機聚異氰酸酯

E2) 具有於400至8,000克/莫耳之範圍內之數目平均分子量及於1.5至6之範圍內之OH官能度之聚合多元醇

E3) 視情況具有62至399克/莫耳之範圍內之分子量之羥基-官能之化合物及

E4) 視情況異氰酸酯-反應性，陰離子或潛在地陰離子及/或視情況非離子之親水化劑，

F) 然後完全地或部分地反應彼等之游離之NCO基

F1) 視情況與具有於32至400克/莫耳之範圍內之分子量之胺基-官能之化合物及/或

F2) 與異氰酸酯-反應性之(較佳地胺基-官能之)陰離子或潛在地陰離子之親水化劑，

及該預聚合物係於階段F)之前、之期間或之後分散於水中，存在之任何潛在地離子基係經由與一種中和劑之部分或完全之反應而轉變成為離子形式。

值得注意地，成分E1)至E4)之化合物不具有第一級或第二

級胺基。

為了達成陰離子之親水化作用，E4)及/或F2)應利用親水化劑，該等親水化劑具有至少一個NCO-反應性之基諸如胺基、羥基或硫醇基及另外具有 $-\text{COO}^-$ 或 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{PO}_3^{2-}$ 作為陰離子基或者彼等之完全地或部分地經質子化之酸形式作為潛在地陰離子基。

較佳之水性，陰離子之聚胺基甲酸酯分散體(II)具有低程度之親水之陰離子基，較佳地0.1至15毫當量每100克之固體樹脂。

為了達成良好之沈積安定性，以雷射關係光譜學測定之特定之聚胺基甲酸酯分散體之數目平均粒度較佳地係小於750奈米及更佳地小於550奈米。

為了製備NCO-官能之預聚合物，成分E1)之化合物之NCO基對於成分E2)至E4)之化合物NCO-反應性之基(諸如胺基、羥基或硫醇基)之比率係於1.05至3.5之範圍內，較佳地於1.2至3.0之範圍內及更佳地於1.3至2.5之範圍內。

於階段F)中之胺基-官能之化合物係以致使，此等化合物之異氰酸酯-反應性之胺基對於該預聚合物之游離異氰酸酯基之當量比係於40至150%之範圍內(較佳地於50至125%之間及更佳地於60至120%之間)之數量使用。

用於成分E1)之適合聚異氰酸酯包括 ≥ 2 之NCO官能度之熟知之芳族、芳脂族、脂族或環脂族之聚異氰酸酯及對應於成分A)者。

如同前述之聚異氰酸酯，成比例地使用縮脲二酮、異三聚

氰酸酯、胺基甲酸乙酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基喹二吡二酮及/或喹二吡三酮結構之經修飾之二異氰酸酯或三異氰酸酯，亦係可能的。

較佳地，前述種類之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物具有完全地以脂族之方式及/或以環脂族之方式連結之異氰酸酯基及對於該混合物之於2至4之範圍內之平均NCO官能度，較佳地於2至2.6之範圍內及更佳地2至2.4之範圍內。

對於E)，利用二異氰酸1,6-伸己酯、異佛酮二異氰酸酯、異構之雙(4,4'-二異氰酸基環己基)甲烷類、及亦其等之混合物，係特別較佳的。

E2)利用具有較佳地於400至6,000克/莫耳（及更佳地600至3,000克/莫耳）之範圍內之數目平均分子量 M_n 之聚合多元醇。此等較佳地具有於1.8至3之範圍內之OH官能度，更佳地於1.9至2.1之範圍內。

此等聚合多元醇係熟知之聚胺基甲酸酯塗料技術聚酯多元醇類、聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯多元醇類、聚碳酸酯多元醇類、聚醚多元醇類、聚酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚酯多元醇類、聚胺基甲酸酯聚醚多元醇類、聚胺基甲酸酯聚碳酸酯多元醇類及聚酯聚碳酸酯多元醇類。此等可係個別地或於與彼此之任何合適之混合物中使用於E2)中。

此等聚酯多元醇係自二-及亦視情況三-及四醇類與二-及亦視情況三-及四羧酸類或羥基羧酸類或內酯類生成之熟知之聚縮物。替代游離之多羧酸類，使用對應之多羧酸酐類或

用於製備該等聚酯之低碳醇類之對應之多羧酸酯類，亦係可能的。

適合之二醇類之實例係乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚伸烷基二醇類諸如聚乙二醇、亦1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)及異構物類、新戊二醇或新戊二醇羥基三甲基乙酸酯，其中己二醇(1,6)及異構物類、新戊二醇及新戊二醇羥基三甲基乙酸酯係較佳的。除了此等以外，使用多元醇類諸如三羥甲基丙烷、丙三醇、赤藻糖醇、新戊四醇、三羥甲基苯或異三聚氰酸參(羥基乙酯)，亦係可能的。

有用之二羧酸包括酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、環己烷二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氫酞酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸、丙二酸、1,8-辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸及/或2,2-二甲基丁二酸。亦可使用對應之酸酐類，作為酸之來源。

此外，當被酯化之多元醇之平均官能度係大於2時，亦可使用單羧酸類，諸如苯甲酸及己烷甲酸。

較佳之酸類係前述種類之脂族或芳族酸類。己二酸、異酞酸及視情況1,2,4-苯三甲酸係特別較佳者。

於具有末端羥基之聚酯多元醇之製備中，作為反應參與者有用之羥基羧酸類包括例如羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸及其類似物。適合之內酯類包括己內酯、丁內酯及同系物。己內酯係較佳的。

E2)亦可利用含羥基之聚碳酸酯類，較佳地具有於400至

8,000克/莫耳之範圍內（及較佳地於600至3,000克/莫耳之範圍內之）數目平均分子量 M_n 之聚碳酸酯二醇類。此等係經由碳酸衍生物類，諸如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣，與多元醇類（較佳地二醇類）之反應而可獲得。

此等二醇類之實例係乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-雙(羥基甲基)環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇類、二丁二醇、聚丁二醇類、雙酚A及前述種類之以內酯修飾之二醇類。

該聚碳酸酯二醇較佳地包含以基本之二醇類計之40%至100%重量比之己二醇（較佳者係1,6-己二醇）及/或己二醇衍生物。此等己二醇衍生物係以己二醇為基礎及具有酯或醚基以及末端之OH基。此等衍生物係經由己二醇與過量之己內酯之反應或經由己二醇與本身之醚化作用以生成二己二醇或三己二醇而可獲得。

替代純粹之聚碳酸酯二醇或除了純粹之聚碳酸酯二醇以外，於E2)中亦可使用聚醚-聚碳酸酯二醇。

含羥基之聚碳酸酯類較佳地具有線性結構。

E2)亦可利用聚醚二醇。有用之聚醚二醇包括例如熟知之聚胺基甲酸酯化學聚伸丁二醇聚醚類，如係經由四氫呋喃藉陽離子開環之聚合作用而可獲得。

有用之聚醚二醇亦包括氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷類及/或表氯醇於二-或多官能之起動器分子上之熟知之加成作用產物。

有用之起動器分子包括所有先前技藝化合物，例如水、二甘醇丁基醚、丙三醇、二甘醇、三羥甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、伸乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。較佳之起動器分子係水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇及二甘醇丁基醚。

聚胺基甲酸酯分散體(II)之特別較佳之具體實施例包含聚碳酸酯多元醇類與聚伸丁二醇多元醇類之混合物作為成分E2)，聚碳酸酯多元醇類於此種混合物中之比例係於20%至80%重量比之範圍內、及聚伸丁二醇多元醇類於此種混合物中之比例係於80%至20%重量比之範圍內。較佳者係對於聚伸丁二醇多元醇類之30%至75%重量比之比例、及對於聚碳酸酯多元醇類之25%至70%重量比之比例。特別較佳者係對於聚伸丁二醇多元醇類之35%至70%重量比之比例、及對於聚碳酸酯多元醇類之30%至65%重量比之比例，每種之限制條件為對於聚碳酸酯及聚四亞甲基二醇多元醇類之重量百分率之和總量係100%、及成分E2)之比例（其係經由聚碳酸酯及聚伸丁二醇多元醇類之和總量而促成）係至少50%重量比，較佳地60%重量比及更佳地至少70%重量比。

E3)可利用具有至多20個碳原子之指定之分子量範圍之多元醇類，諸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚A（2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷）、經氫化之雙酚A（2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷）、三羥甲基丙烷、丙三醇、新戊四醇及亦其等

與每種或彼此之任何合適之混合物。

亦適合者係指定之分子量範圍之酯二醇類諸如 α -羥基丁基- ε -羥基己酸酯、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯、己二酸 β -羥基乙酯或對酞酸雙(β -羥基乙酯)。

E3)可另外利用單官能之含羥基之化合物。此等單官能之化合物之實例係乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二甘醇單甲基醚、乙二醇單丁基醚、二甘醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚、二丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚、三丙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇。

用於成分E3)之較佳之化合物係1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇及三羥甲基丙烷。

對於成分E4)，一種陰離子或潛在陰離子親水化之化合物係，具有至少一個異氰酸酯-反應性之基諸如羥基及亦至少一個官能度（諸如例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 係例如一種金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中R於每種情況中可係 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基及/或 C_2 - C_4 -羥基烷基）之任何化合物，其官能度於與水性介質之交互作用中進入一種視pH而定之解離平衡中及藉此可具有負或中性電荷。有用之陰離子或潛在陰離子親水化之化合物包括單-及二羥基羧酸類、單-及二羥基磺酸類及亦單-及二羥基磷酸類及彼等之鹽類。此等陰離子或潛在陰離子之親水化劑之實例係二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、蘋果酸、檸檬酸、羥乙酸、乳酸及自2-丁烯二醇與 NaHSO_3 生成

之經丙氧基化之加成物(如於德國專利-A 2 446 440, 5-9頁, 式 I-III 中敘述)。用於E4)之較佳之陰離子或潛在地陰離子之親水化劑係具有羧酸酯基或羧基及/或磺酸酯基之前述種類者。

成分E4)之特別較佳之陰離子或潛在地陰離子之親水化劑係包含羧酸酯基或羧基作為離子或潛在地離子基者, 諸如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸及羥基三甲基乙酸及其等之鹽類。

對於成分E4), 有用之非離子親水化之化合物包括例如包含至少一個羥基或胺基, 較佳地至少一個羥基, 之聚氧伸烷基醚類。

實例係包含每分子平均5至70個及較佳地7至55個環氧乙烷單位及以習用之方法經由適合之起動器分子之烷氧化作用而可獲得之單羥基-官能之聚環氧烷聚醚醇類(例如於Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim, 31-38頁中)。

此等係純粹之聚環氧乙烷醚類、或包含以存在之所有聚環氧烷羥單位計之至少30莫耳%及較佳地至少40莫耳%之環氧乙烷單位之混合之聚環氧烷羥醚類。

特別較佳之非離子之化合物係具有40至100莫耳%之環氧乙烷單位與0至60莫耳%之環氧丙烷單位之單官能之混合之聚環氧烷羥聚醚類。

對於此等非離子之親水化劑, 有用之起動器分子包括飽和之單醇類(諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異

丁醇、第二丁醇、異構物戊醇類、己醇類、辛醇類及壬醇類、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構之甲基環己醇類或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷或四氫糠醇)、二甘醇單烷基醚類(例如二甘醇單丁基醚)、不飽和之醇類(諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇)、芳族醇類(諸如酚、異構之甲酚類或甲氧基酚類)、芳脂族醇類(諸如苻醇、大茴香醇或桂皮醇)、第二級單胺類(諸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基環己基胺、N-乙基環己基胺或二環己基胺)及亦雜環之第二級胺類(諸如嗎福林、吡咯啉、哌啉或1H吡唑)。較佳之起動器分子係前述種類之飽和之單醇類。特別較佳者係使用二甘醇單丁基醚或正丁醇作為起動器分子。

對於該烷氧化反應，有用環氧烷烴特定言之係環氧乙烷及環氧丙烷，其等可係以任何合適之次序或者於混合物中用於烷氧化反應中。

成分F1)可利用二-或多胺類諸如1,2-伸乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基六亞甲二胺之異構物之混合物、2-甲基五亞甲二胺、二伸乙三胺、三胺基壬烷、1,3-苯二甲基二胺、1,4-苯二甲基二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-及-1,4-苯二甲基二胺及4,4-二胺基二環己基甲烷及/或二甲基伸乙二胺。使用胍及亦醯胍類諸如己二醯胍，亦係可能的但較不佳的。

此外，成分F1)可利用除了一第一級胺基外亦具有第二級胺基或除了一胺基（第一級或第二級）外亦具有OH基之化合物。其等之實例係第一級/第二級胺類（諸如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷）、烷醇胺類（諸如N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇胺、新戊醇胺）。

此外，成分F1)可利用單官能之異氰酸酯-反應性之胺化合物，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二胺、十八胺、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎福林、哌啶、或其等之適合之經取代之衍生物、自二第一級胺類與單羧酸類生成之醯胺-胺類、二第一級胺類之monoketimes、第一級/第三級胺類（諸如N,N-二甲基胺基丙胺）。

用於成分F1)之較佳之化合物係1,2-伸乙二胺、1,4-二胺基丁烷及異佛酮二胺。

用於成分F2)之一種陰離子或潛在陰離子親水化之化合物係，具有至少一個異氰酸酯-反應性之基（較佳地一個胺基）及亦至少一個官能度（諸如例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 係例如一種金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中於每種情況中之R可係 C_1 - C_{12} -烷基、 C_5 - C_6 -環烷基及/或 C_2 - C_4 -羥基烷基）之任何化合物，其官能度於與水性介質之交互作用上進入一種視pH而定之解離平衡中及藉此可具有負或中性電荷。

有用之陰離子或潛在陰離子親水化之化合物包括單-及二

胺基羧酸類、單-及二胺基磺酸類及亦單-及二胺基膦酸類及彼等之鹽類。此等陰離子或潛在地陰離子之親水化劑之實例係N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸、伸乙二胺丙基磺酸、伸乙二胺丁基磺酸、1,2-或1,3-伸丙二胺- β -乙基磺酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸及異佛酮二胺 (IPDA) 與丙烯酸之加成作用產物 (歐洲專利-A 0 916 647, 實例1)。此外, 使用來自世界智慧財產權組織專利-A 01/88006之環己基胺基丙烷磺酸 (CAPS) 作為之陰離子或潛在地陰離子之親水化劑, 係可能的。

用於成分F2)之較佳之陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑係具有羧酸酯基或羧基及/或磺酸酯基之前述種類者, 諸如N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸之鹽類、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸之鹽類或異佛酮二胺與丙烯酸之加成作用產物之鹽類 (歐洲專利-A 0 916 647, 實例1)。

亦可使用陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑與非離子之親水化劑之混合物。

用於製造特定之聚胺基甲酸酯分散體之一種較佳之具體實施例以下列之數量利用成分E1)至E4)及F1)至F2), 個別之數量總是總計達100%重量比:

5%至40%重量比之成分E1),

55%至90%重量比之E2),

0.5%至20%重量比之成分E3)與F1)之和總量

0.1%至25%重量比之成分E4)與F2)之和總量, 以成分E1)至

E4)及F1)至F2)之總數量計，使用0.1%至5%重量比之來自E4)及/或F2)之陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑。

用於製造特定之聚胺基甲酸酯分散體之一種特別較佳之具體實施例以下列之數量利用成分E1)至E4)及F1)至F2)，個別之數量總是總計達100%重量比：

5%至35%重量比之成分E1)，

60%至90%重量比之E2)，

0.5%至15%重量比之成分E3)與F1)之和總量

0.1%至15%重量比之成分E4)與F2)之和總量，以成分E1)至E4)及F1)至F2)之總數量計，使用0.2%至4%重量比之來自E4)及/或F2)之陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑。

用於製造特定之聚胺基甲酸酯分散體之一種很特別較佳之具體實施例以下列之數量利用成分E1)至E4)及F1)至F2)，個別之數量總是總計達100%重量比：

10%至30%重量比之成分E1)，

65%至85%重量比之E2)，

0.5%至14%重量比之成分E3)與F1)之和總量

0.1%至13.5%重量比之成分E4)與F2)之和總量，以成分E1)至E4)及F1)至F2)之總數量計，使用0.5%至3.0%重量比之來自E4)及/或F2)之陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑。

陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散體(II)之製造可係以一個或一個以上階段於均勻相中進行或者，於多階段反應之情況中，部分地於分散相中進行。於完全地或部分地進行來自E1)至E4)之複加成作用之後，進行一種分散、乳化或溶解階

段。倘若適合，則此接著於分散相中或於溶解（均勻）相中之另外之複加成作用或修飾作用。

可使用任何之先前技藝方法，實例係預聚合物混合方法、丙酮方法或熔體分散方法。丙酮方法係較佳的。

經由丙酮方法之製造通常包含，將成分E2)至E4)及聚異氰酸酯成分E1)完全地或部分地引進作為最初之進料以製造一種異氰酸酯-官能之聚胺基甲酸酯預聚合物及視情況以一種與水互溶但是對於異氰酸酯惰性之溶劑稀釋及加熱至於50至120°C之範圍內之溫度。該異氰酸酯加成反應可係使用於聚胺基甲酸酯化學中已知之催化劑加速。

有用之溶劑包括習用之脂族，酮基-官能之溶劑諸如丙酮、2-丁酮，不僅可於製造方法之開始時將其等加入，而且亦可於其後，視情況分次地將其等加入。丙酮及2-丁酮係較佳的。

其他之溶劑諸如二甲苯、甲苯、環己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、具有醚或酯單位之溶劑類可係另外地使用及完全地或部分地蒸餾出，或者於N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮之情況中完全地留在分散體中。但除了習用之脂族，酮基-官能之溶劑之外，不使用任何其他溶劑係較佳的。

其後，將於反應之開始時未加入之E1)至E4)之任何成分加入。

於來自之E1)至E4)之聚胺基甲酸酯預聚合物之製造中，異氰酸酯基對於異氰酸酯-反應性之基之物質之數量之比率係

於1.05至3.5之範圍內，較佳地於1.2至3.0之範圍內及更佳地於1.3至2.5之範圍內。

生成預聚合物之成分E1)至E4)之反應係部分地或完整地實現，但較佳地係完整地。包含游離異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯預聚合物係以此方法獲得，無溶劑或於溶液中。

實現潛在地陰離子基之部分或完全轉變成為陰離子基之中和作用階段利用鹼類諸如第三級胺類（例如於每一個烷基中具有1至12個碳原子及較佳地1至6個碳原子及更佳地2至3個碳原子之三烷基胺類）或鹼金屬鹼類諸如對應之氫氧化物類。

其等之實例係三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺、N-甲基嗎福林、甲基二異丙基胺、乙基二異丙基胺及二異丙基乙基胺。該等烷基亦可帶有例如羥基，如於二烷基單烷醇胺類、烷基二烷醇胺類及三烷醇胺類之情況中。倘若適合，則有用之中和劑另外包括無機鹼類，諸如水性氨溶液、氫氧化鈉或氫氧化鉀。

較佳者係氨、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二異丙基乙基胺及亦氫氧化鈉及氫氧化鉀，特別較佳者係氫氧化鈉及氫氧化鉀。

該等鹼類係以被中和之酸基之物質之數量之50至125莫耳%及較佳地於70與100莫耳%之間之物質之數量使用。中和作用亦可於分散階段之同時，經由於分散作用之水中包含該中和劑而實現。

其後，於一種另外之方法階段中，倘若此尚未實現或僅實

現至某種程度，則獲得之預聚合物係於脂族酮類諸如丙酮或2-丁酮之協助下溶解。

於階段F)之鏈伸長中， NH_2 -及/或 NH -官能之成分係，部分地或完全地，與該預聚合物之仍然留下之異氰酸酯基反應。較佳地，該鏈伸長/終止作用係於水中之分散作用之前進行。

鏈終止作用通常係使用具有異氰酸酯-反應性之基之胺類F1) (諸如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、十二胺、十八胺、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎福林、哌啶或其等之適合之經取代之衍生物、自二第一級胺類與單羧酸類生成之醯胺-胺類、二第一級胺類之monoketines、第一級/第三級胺類(諸如N,N-二甲基胺基丙胺))而進行。

當部分或完全之鏈伸長係使用符合於具有 NH_2 或 NH 基之定義F2)之陰離子之或潛在地陰離子之親水化劑而進行時，預聚合物之鏈伸長較佳地係於分散作用之前進行。

於本發明之方法中，可視情況以水-或溶劑-稀釋之形式，個別地或於混合物中使用胺之成分F1)及F2)，理論上添加之任何次序係可能的。

當使用水或有機溶劑作為稀釋劑時，於F)中使用之鏈伸長之成分之稀釋劑含量較佳地係於70%至95%重量比之範圍內。

分散作用較佳地係於鏈伸長之後進行。對於分散作用，將已經溶解並且已經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物引進入分散之水中，倘若適合則經由實質之剪切，諸如例如有力之攪

拌，或者相反地將分散之水攪拌入該已經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物溶液中。最好將水加入該已經溶解之已經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物中。

於分散階段之後仍然存在於分散體中之有機溶劑然後通常係經由蒸餾而移出。於分散階段之期間之移出亦係可能的。

於聚胺基甲酸酯分散體(II)中之有機溶劑之殘餘含量通常係低於以整個分散體計之1.0%重量比及較佳地低於0.5%重量比。

聚胺基甲酸酯分散體(II)之pH，其對於本發明係重要的，通常係低於9.0，較佳地低於8.5，更佳地低於8.0及最佳地係於6.0至7.5之範圍內。

聚胺基甲酸酯分散體(II)之固體含量通常係於40%至70%之範圍內，較佳地於50%至65%之範圍內及更佳地於55%至65%重量比之範圍內。

除了添加劑(I)之外，成分(I)可包含另外之添加劑以改良泡沫形成、泡沫安定性或生成之聚合物發泡體之性質。此等另外之添加劑理論上可包括本身已為吾人所知之任何陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑(例如環氧乙烷-環氧丙烷(EO-PO)嵌段共聚物)、及陽離子界面活性劑。然而，較佳地單獨使用成分(I)。

此外，除了對於本發明重要之聚合物(II)及聚胺基甲酸酯(I)之外，亦可使用輔助劑及添加劑材料(III)。

此等輔助劑及添加劑材料(III)之實例係交聯劑、增稠劑或

觸變劑、其他水性之黏合劑、抗氧化劑、光安定劑、乳化劑、塑化劑、顏料、填充劑及/或流動控制劑。

有用之交聯劑包括例如未堵塞之聚異氰酸酯類、醯胺-及胺-甲醛樹脂類、酚樹脂類、醛及酮樹脂類（實例係酚-甲醛樹脂類）、可溶酚醛樹脂類、呋喃樹脂類、脲樹脂類、胺甲酸酯樹脂類、三吡樹脂類、三聚氰胺樹脂類、苯并胍胺樹脂類、氰胺樹脂類、及苯胺樹脂類。

雖然界面活性劑(I)可顯著地稠化聚合物(II)，但是使用另外，市售之增稠劑，諸如，例如，糊精之衍生物、澱份之衍生物或纖維素之衍生物（實例係纖維素醚類或羥基乙基纖維素）、以聚丙烯酸為基礎之有機之完全合成之增稠劑、聚乙基吡咯啉酮類、聚(甲基)丙烯酸化合物或聚胺基甲酸酯類（締合之增稠劑）及亦無機之增稠劑（諸如膨土類或氧化矽類），係可能的。

可組合入其他之水性黏合劑，例如聚酯、聚丙烯酸酯、聚環氧基樹脂或其他之聚胺基甲酸酯聚合物。相似地，與輻射-可固化之黏合劑之組合，如例如於歐洲專利-A-0 753 531中敘述，亦係可能的。此外，使用其他陰離子或非離子之分散體，諸如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯及共聚物分散體，係可能的。

對於本發明重要之組成物通常包含，以乾物質計，80至99.9重量份之一種聚合物(II)及0.1至20重量份之界面活性劑(I)。較佳地，該等組成物包含，以乾物質計，85至99.5重量份之一種聚合物(II)及0.5至15重量份之界面活性劑(I)，

更佳地90至99重量份之一種聚合物(II)及1至10重量份之界面活性劑(I)，及最佳地94至99重量份之一種聚合物(II)及1至6重量份之界面活性劑(I)。

其中加入本發明之組成物中作為輔助劑及添加劑材料(III)使用之另外之添加劑之數量通常係於0至10重量份之範圍內，較佳地0至5重量份及更佳地0至1.5重量份。

界面活性劑(I)及選用之另外添加劑之加入聚合物(II)之添加可以任何合適之次序進行。倘若適合，則可如於一種溶劑(諸如水)中之溶液或分散液使用上述之添加劑。

理論上，經由將凝聚劑作為輔助劑及添加劑材料之一部分加入而引發該發泡體之凝聚作用，亦係可能的。理論上，有用之凝聚劑包括所有之多種以陽離子之方式官能之化合物。

於本發明之方法中，形成泡沫可係經由該組成物之搖動或機械之攪拌或者經由一種發泡氣體之減壓而達成。

機械之形成泡沫可係使用任何合適之機械攪拌、混合及分散之技藝經由引進對於形成泡沫必要之能量而達成。通常引進空氣，但是對於此種目的亦可使用氮及其他氣體。

如此獲得之發泡體系，於形成泡沫之過程中或其後，塗敷至底材或引進入模中及乾燥。

塗敷至底材可係例如經由傾倒或刮刀塗布，但是其他習用之技術亦係可能的。理論上，具有介入其間之乾燥階段之多層塗敷亦係可能的。

用於發泡體之令人滿意之乾燥速率係於低至20°C之溫度觀察到。然而，為了發泡體之較快速之乾燥及固定，較佳地

使用高於 30°C 之溫度。然而，乾燥溫度不應超過 200°C ，此由於否則可發生，除了其他之外，發泡體之不良之變黃之緣故。較佳者係使用 60°C 至 180°C 之溫度，更佳地 100°C 至 160°C 。於兩個或兩個以上階段中之乾燥亦係可能的。乾燥通常係使用習用之加熱及乾燥裝置而實現，例如（循環空氣）乾燥室。塗敷及乾燥每種可係批式地或連續地進行，但完全連續之方法係較佳的。

乾燥通常係使用習用之加熱及乾燥裝置而實現，諸如（循環空氣）乾燥室、熱空氣或紅外線輻射器。經由引導該經塗布之底材通過加熱之表面（例如輓）之上空，亦係可能的。

塗敷及乾燥每種可係批式地或連續地進行，但完全連續之方法係較佳的。

有用之底材包括特定言之紙或膜，其等於其等作為創傷接觸材料之使用（例如，覆蓋受傷之位置）之前協助該等發泡體之簡單之分離。

於乾燥之前，發泡體之泡沫密度通常係於50至800克/升之範圍內，較佳地於100至500克/升之範圍內及更佳地於100至250克/升之範圍內（以1升之發泡體體積計之所有輸入材料之質量[以克表示]）。

於乾燥之後，發泡體具有一種包含互通之胞腔之微孔之，至少部分開胞腔之結構。已乾燥之發泡體之密度通常係低於 $0.4\text{克}/\text{厘米}^3$ ，較佳地低於 $0.35\text{克}/\text{厘米}^3$ ，更佳地 0.01 至 $0.3\text{克}/\text{厘米}^3$ ，及最佳地於 0.1 至 $0.3\text{克}/\text{厘米}^3$ 之範圍內。

對於發泡體，DIN EN 13726-1部分3.2生理食鹽水吸收率通

常係於100至1,500%之範圍內，較佳地於300至1,500%之範圍內及更佳地於300至1,000%之範圍內（吸收之液體之質量，以乾燥之發泡體之質量計）。DIN EN 13726-2部分3.2水蒸氣傳送速率通常係於1,000至8,000克/24小時*米²之範圍內，較佳地1,000至6,000克/24小時*米²及更佳地於2,000至5,000克/24小時*米²之範圍內。

該等發泡體具有良好之機械性質及高之彈性。通常之值係大於0.2牛頓/毫米²之抗張強度及大於250%之斷裂延伸率。較佳之值係大於0.4牛頓/毫米²之抗張強度及大於350%之斷裂延伸率（根據DIN 53504測定）。

於乾燥之後，發泡體之厚度通常係於0.1毫米至50毫米之範圍內，較佳地於0.5毫米至20毫米之範圍內，更佳地於1至10毫米之範圍內及最佳地於1至6毫米之範圍內。

此外，該等發泡體可係黏附、層合或塗布於另外之材料或者以另外之材料黏附、層合或塗布，例如以水凝膠、（半）滲透膜、塗料、水解膠體或其他發泡體為基礎之材料。

由於彼等之有利之性質，因此本發明之聚胺基甲酸酯發泡體較佳地係使用作為創傷接觸材料或用於化妝之目的。包含於本發明之意義之範圍內之聚胺基甲酸酯發泡體之創傷接觸材料係多孔之材料，較佳地具有至少一部分開胞腔含量，其實質地係由聚胺基甲酸酯組成及於提供一種滅菌之覆蓋之意義中保護傷口免於細菌及環境之影響，顯示生理食鹽水或創傷液體之高吸收率，經由適合之水分穿透性而確保適合之創傷環境（wound climate），及具有足夠之機械強度。

倘若適合，則於本發明之方法中可包含滅菌階段。對於經由依循本發明之方法而可獲得之創傷接觸材料，於已製造彼等之後將其等滅菌，相似地理論上係可能地。使用習用之滅菌方法，其中滅菌作用係經由熱處理、藉由化學之物質諸如環氧乙烷、或以例如加馬射線之輻射而實現。

抗微生物地或生物地活性之成分（其等，例如，關於創傷癒合及微生物之負荷（microbial loads）之避免具有正面之效應）加入、組合或塗布，亦係可能的。

前述種類之較佳之活性成分係來自防腐劑、生長因子、蛋白酶抑制劑及非-膽固醇之消炎劑/鴉片劑之族群者或者活性之成分諸如，例如，用於局部之血液凝聚作用之凝血酶阿伐。

於本發明之一種較佳具體實施例中，該活性成分包含一種防腐之雙縮胍（biguanide）及/或其鹽，較佳地氫氯酸鹽。

雙縮胍類（biguanides）係自雙縮胍（ $C_2H_7N_5$ ）衍生之化合物，特別地其聚合物。防腐之雙縮胍類係具有抗微生物效應之雙縮胍類，即充當抑菌劑或較佳地作為殺菌劑。該等化合物較佳地具有對抗許多細菌之寬廣之效應及可係以關於大腸桿菌（*E. coli*）之至少0.5微克/毫升（較佳地至少12或至少25微克/毫升）之最低微生物濃度（MMC，於懸浮試驗中測量）為特徵。

根據本發明之一種較佳之防腐之雙縮胍係聚(亞胺基[亞胺基羰基]亞胺基聚亞甲基)，聚(六亞甲基)雙縮胍（PHMB）（亦如（polyhexanide）而為吾人所知）作為防腐之雙縮胍之使用係特別較佳的。

術語“防腐之雙縮脲類”根據本發明亦包括防腐之雙縮脲類之代謝物及/或藥物前體。防腐之雙縮脲類可係如外消旋物或純粹之同形體 (isoforms) 存在。

自聚胺基甲酸酯發泡體與根據本發明之組成物形成之發泡之物件較佳地以0.01%至20%重量比 (很有利地0.1%至5%重量比) 之濃度包含防腐之雙縮脲及/或其鹽, 較佳地氫氯酸鹽。該雙縮脲可具有任何合適之分子量分布。

本發明另外提供經由依循本發明之方法而可獲得之聚合發泡體, 特別地聚胺基甲酸酯發泡體, 及亦彼等作為創傷接觸材料及亦於化妝部門中之用途。作為創傷接觸材料之用途係較佳的。

【實施方式】

實例

除非不同地表示, 否則所有之百分率係以重量計。對於發泡體添加劑報導之含量係以水溶液為基礎。

固體含量係根據DIN-EN ISO 3251測定。

NCO含量, 除非不同地明白地提及, 否則係根據DIN-EN ISO 10909以體積之方式測定。

聚胺基甲酸酯分散體1之平均粒度 (報導數目平均) 之測定係使用雷射相關光譜學 (儀器: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Inst. Limited) 而進行。

除非不同地提及, 否則使用之聚丙二醇聚醚係經由DMC催化作用 (不使用鹼) 而製備。

除非不同地提及, 否則報導之莫耳質量係重量平均質量。

彼等係於四氫呋喃中於0.6毫升/分鐘之流動速率之膠透層析術 (GPC) 分析而測定。對於校正，使用聚苯乙烯標準。

使用之物質及縮語：

二氨基磺酸鹽： $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (於水中之45%)

Desmophen[®] C2200：聚碳酸酯多元醇，OH數56毫克KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)

PolyTHF[®] 2000：聚伸丁二醇多元醇，OH數56毫克KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳 (BASF AG, Ludwigshafen, Germany)

PolyTHF[®] 1000：聚伸丁二醇多元醇，OH數112毫克KOH/克，數目平均分子量1,000克/莫耳 (BASF AG, Ludwigshafen, Germany)

Polyether LB 25：以環氧乙烷/環氧丙烷為基礎之單官能之聚醚，數目平均分子量2,250克/莫耳，OH數25毫克KOH/克 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany)

HDI：1,6-二異氰酸伸己酯

實例1：聚胺基甲酸酯分散體1之製備

1,077.2克之PolyTHF[®] 2000、409.7克之PolyTHF[®] 1000、

830.9克之Desmophen[®] C2200及48.3克之LB 25聚醚係於標準之攪拌之裝置中加熱至70°C。然後，於70°C於5分鐘之過程中將258.7克之二異氰酸伸己酯與341.9克之異佛酮二異氰酸酯之混合物加入及於120°C攪拌該生成混合物，直到達成理論之NCO值或實際之NCO值已降低至略為低於該理論之NCO值為止。最後之預聚合物係以4,840克之丙酮溶解及，於該程序中，冷卻至50°C及其後與27.4克之伸乙二胺、127.1克之異佛酮二胺、67.3克之二胺基磺酸鹽與1,200克之水之溶液摻和及於10分鐘之過程中計量入。其後攪拌該混合物歷時10分鐘。然後，一種分散體係經由654克之水之添加而形成。此接著溶劑經由於降低之壓力下之蒸餾之移出。

獲得之聚胺基甲酸酯分散體具有下列之性質：

固體含量： 59.0%

粒度 (LCS)： 487奈米

pH (23°C)： 7.1

發明之實例2：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出，於該最初進料之燒瓶中具有1克之氯丙酸。獲得之NCO

預聚合物具有3.23%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以225克之Polyether LB 25聚醚及100克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於2.5小時之期間內將260克之上述之NCO預聚合物加入，接著於80°C攪拌歷時4小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種具有21,346克/莫耳之重量平均莫耳質量之固體。

發明之實例3：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將2,000克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,000克之一種具有1,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有6.24%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以600克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之單官能之聚乙二醇聚醚(MeOPEG)進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於0.5小時之期間內將202克之上述之NCO預聚合物加入，接著於80°C攪拌歷時4小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種具有7,232克/莫耳之重量平均莫耳質量之固體。

發明之實例4：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將2,000克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,000克之一種具有1,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有6.24%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以750克之一種具有5,000克/莫耳之數目平均分子量之單官能之聚乙二醇聚醚(MeOPEG)進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於0.5小時之期間內將101克之上述之NCO預聚合物加入，接著於80°C攪拌歷時4小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種具有13,849克/莫耳之重量平均莫耳質量之固體。

發明之實例5：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將2,000克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,000克之一種具有1,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而

移出。獲得之NCO預聚合物具有6.24%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以675克之Polyether LB 25聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於0.5小時之期間內將202克之上述之NCO預聚合物加入，接著於90°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑具有5,750mPas之黏度(25°C)及9,511克/莫耳之重量平均莫耳質量。

發明之實例6：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將2,000克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,000克之一種具有1,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有6.24%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以281克之Polyether LB 25聚醚及125克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於2.5小時之期間內將167.5克之上述之NCO預聚合物加入，接著於80至100°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例7：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初以337克之Polyether LB 25聚醚及150克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於2.5小時之期間內將98.5克之Desmodur E 305 (Desmodur E 305係一種以二異氰酸伸己酯為基礎，NCO含量約12.8%之實質地線性之NCO預聚合物)加入，接著於90至110°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例8：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有3.23%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以100克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於2.5小時之期間內將258克之上述之NCO預聚合

物加入，接著於100°C攪拌歷時3小時。然後，將225克之Polyether LB 25聚醚加入，接著於115°C攪拌歷時2.5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種很黏性之液體。

發明之實例9：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有3.23%之NCO含量及1,650mPas之黏度(25°C)。

最初以112.5克之Polyether LB 25聚醚及150克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於0.5小時之期間內將257克之上述之NCO預聚合物加入，接著於100-115°C攪拌歷時4小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例10：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯

磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有3.23%之NCO含量及1,650mPas之黏度（25°C）。

最初以287克之Polyether LB 25聚醚及42.5克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於0.5小時之期間內將220克之上述之NCO預聚合物加入，接著於100-120°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種很高黏度液體。

發明之實例11：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI、1.3克之苯甲醯氯及1.3克之對-甲苯磺酸甲酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有3.23%之NCO含量及1,650mPas之黏度（25°C）。

最初以200克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之單官能之聚乙二醇聚醚（MeOPEG）及100克之一種具有

2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於0.5小時之期間內將257克之上述之NCO預聚合物加入，接著於100-120°C攪拌歷時4小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例12：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI及0.3克之磷酸二丁酯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出，於該最初進料之燒瓶中具有2克之Ronotec 201(生育酚)。獲得之NCO預聚合物具有3.27%之NCO含量及1,680mPas之黏度(25°C)。

最初以225克之Polyether LB 25聚醚及100克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於2.5小時之期間內將260克之上述之NCO預聚合物加入，接著於70°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例13：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,300克之HDI進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C將1,456克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量及24%重量比之環氧乙烷單位含量之二官能之聚丙二醇聚乙二醇聚醚加入，同時攪拌，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有1.99%之NCO含量及1,040mPas之黏度（25°C）。

最初以169克之Polyether LB 25聚醚及75.0克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於2.5小時之期間內將284克之上述之NCO預聚合物加入，接著於至高110°C攪拌歷時5小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例14：

以二官能之異氰酸酯預聚合物為基礎之界面活性劑(I)之製備

最初將1,400克之HDI及0.2克之異酞醯氯進料至一種4升四頸燒瓶，同時攪拌。於80°C於3小時之期間內將1,400克之一種具有2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚丙二醇聚醚（經由KOH-催化之聚合作用而製備）加入，接著於80°C攪拌歷時1小時。過量之HDI其後係經由於130°C及0.1托之薄膜蒸餾而移出。獲得之NCO預聚合物具有3.6%之NCO含量及1,480mPas之黏度（25°C）。

最初以225克之Polyether LB 25聚醚及100克之一種具有

2,000克/莫耳之數目平均分子量之二官能之聚乙二醇聚醚進料一種2升四頸燒瓶，同時攪拌。於70°C於2.5小時之期間內將233克之上述之NCO預聚合物加入，接著於不高於115°C攪拌歷時3小時，直到NCO基不再能經由紅外線光譜學而偵測出為止。獲得之界面活性劑係一種固體。

發明之實例S1-S5：

來自聚胺基甲酸酯分散體1及界面活性劑(I)之發泡體之製造

如於表1中表示，對於每種實例，將120克之根據實例1製備之聚胺基甲酸酯分散體1與不同之(泡沫)添加劑混合，及藉一種市售之手攪拌器(由彎曲之金屬線製造之攪拌器)而形成泡沫至0.5升發泡體體積。其後，發泡體係藉一種刮刀塗布器以6毫米之間隙高度塗敷(drawn down)於非黏性之紙上及於120°C乾燥歷時20分鐘。

無例外地，獲得具有良好之機械性質之新製造之白色發泡體。如係自表1可辨別的，使用特定之(泡沫)添加劑2、5、6、10及12導致獲得發泡體，該等發泡體以一種微細，均勻之細孔之結構結合關於生理鹽水之高之浸吸率及良好之自由潤脹吸附容量。

以實例說明，根據ISO 10993.5試驗發泡體S5及發現其不是細胞毒素的。

表1

發泡體	實例	數量[克]	浸吸率 ¹⁾	自由潤脹 ²⁾	多孔性/
	序號	(含量[%])	[秒]	[克/100厘米 ²]	發泡體結構

S1	2	25.3 (15)	48	未測定	很細
S2	5	12.6 (30)	4	30	很細
S3	6	12.4 (30)	15	56	中等
S4	10	13.2 (28)	28	46	細
S5	12	11.8 (25)	44	47	很細

¹⁾ 用於1毫升之如於DIN EN 13726-1部分3.2中製備之試驗溶液A之完全穿透之時間；對於面向紙之側試驗；²⁾ 自由潤脹吸附容量係根據DIN EN 13726-1部分3.2測定。

比較實例V1-V2：

來自聚胺基甲酸酯分散體1及界面活性劑之發泡體之製造如於表2中表示，對於每種實例，將120克之根據實例1製備之聚胺基甲酸酯分散體1與不同之（泡沫）添加劑混合，及藉一種市售之手攪拌器（由彎曲之金屬線製造之攪拌器）而形成泡沫至0.5升發泡體體積。其後，發泡體係藉一種刮刀塗布器以6毫米之間隙高度塗敷於非黏性之紙上及於120°C乾燥歷時20分鐘。

如係自表2可辨別的，當根據ISO 10993.5試驗時，發泡體V1及V2具有由添加劑造成，強烈之細胞毒素之效應：用此等發泡體，細胞存活率（cell viabilities）係低於3%。

表2

發泡體	(泡沫)添加劑				多孔性 / 發泡體結構	細胞毒性 ²⁾
	類型 ¹⁾	數量	類型 ¹⁾	數量		

		[克]		[克]		
V1	A	4.34	B	5.76	很細	強細胞 毒素的
V2	A	0.24	C	1.47	細，但 成粒狀 及體積 收縮	強細胞 毒素的

¹⁾ A: 硬脂酸銨(約30%, Stokal[®] STA, Bozzetto GmbH, Krefeld, DE); B: 磺酸基丁醯胺酸酯(約34%, Stokal[®] SR, Bozzetto GmbH, Krefeld, DE); C: C12-C16脂肪酸聚醣苷(約51%, PlantaCare[®] 1200 UP, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf, DE); ²⁾ 根據ISO 10993.5試驗。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99101701

C08G 18/12 (2010.01)

※申請日：99.1.22

※IPC 分類：

C08G 18/48 (2010.01)

C08J 9/28 (2010.01)

C08J 9/58 (2010.01)

A61L 15/12 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經聚胺基甲酸酯界面活性劑安定之聚胺基甲酸酯發泡體

POLYURETHANE-SURFACTANT-STABILIZED

POLYURETHANE FOAMS

二、中文發明摘要：

本發明係關於經親水化之聚胺基甲酸酯發泡體之製造，特別地用於創傷處理者，其中包含一種聚合物與特殊之以聚胺基甲酸酯為基礎之安定劑之一種組成物係形成泡沫及乾燥。

三、英文發明摘要：

The invention relates to the production of hydrophilicized polyurethane foams, particularly for wound management, wherein a composition containing a polymer and specific polyurethane-based stabilizers is frothed and dried.

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其可經由混合下列而獲得，於彼等之水性分散體之形式：

至少具有不超過 1.0% 重量比之游離異氰酸酯基含量及 10 至 95% 重量比含量之經由單官能之醇 B) 而組合入及於聚醚鏈之內排列之環氧乙烷單位 (分子量 = 44 克/莫耳) 之聚胺基甲酸酯 (I)，其係已經經由下列之反應而製備

- A) 具有不低於 1 之 (平均) NCO 官能度之聚異氰酸酯預聚合物類與
- B) 以 A) 之異氰酸酯基計，10 至 100 當量 % 之一元醇成分，其包含至少一種具有於 150 至 5,000 克/莫耳之範圍內之數目平均分子量及以於該單羥基聚醚醇中之氧伸烷基單位之總含量計之 30 至 100 莫耳 % 之氧伸乙基單位含量之單羥基聚醚醇，
- C) 以 A) 之異氰酸酯基計，0 至 20 當量 % 之一種包含不同於成分 B) 之化合物之具有於 32 至 5,000 克/莫耳之範圍內之數目平均分子量之一元醇類之一元醇成分，
- D) 以 A) 之異氰酸酯基計，0 至 80 當量 % 之對於 NCO 加成反應之目的係至少雙官能之具有於 32 至 10,000 克/莫耳之範圍內之數目平均分子量之結構成分，

具有胺基甲酸乙酯生成及具有或者無尿素生成，其中任何過量之 NCO 基已經，經由同時或隨後之第二級反應，而反應消耗至不高於 1.0% 重量比之殘餘含量

與以聚脲類、聚胺基甲酸酯類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯

類、聚胺基甲酸酯聚酯類、聚胺基甲酸酯聚醚類、聚胺基甲酸酯聚脲類及聚胺基甲酸聚碳酸酯類及亦其等之任何所欲聚合物混合物為基礎之可發泡之聚合物(II)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯(I)具有，以該聚胺基甲酸酯計，45%至 55%重量比含量之環氧乙烷單位(分子量=44 克/莫耳)。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其特徵為成分 A)之聚異氰酸酯預聚合物之平均 NCO 官能度係於 1.8 至 2.2 之範圍內。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之組成物，其特徵為成分 A)之化合物係使用具有於 1.8 至 2.5 之範圍內之 OH 官能度之多元醇類製備。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其特徵為使用於構成成分 A)化合物之多元醇係具有於 300 至 8,000 克/莫耳之範圍內之數目平均分子量 M_n 之聚醚多元醇。
6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其特徵為該等聚醚多元醇具有於 1.0 至 1.5 之範圍內之多分散性 ($PD = M_w/M_n$) 及大於 1.9 之 OH 官能度及亦不超過每克多元醇 0.02 毫當量(毫當量/克)之不飽和之端基含量(測定之方法: ASTM D2849-69)。
7. 如申請專利範圍第 5 項組成物，其特徵為成分 B)之聚胺基甲酸酯(1)係使用單羥基-官能之聚環氧乙烷聚醚醇類而製備，該等醇類通常包含每分子 5 至 70 個環氧乙烷單位及以氧伸烷基單位之總數量計之 30 至 100 莫耳%之環氧乙烷單

位與 0 至 70 莫耳%之環氧丙烷單位。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之組成物，其特徵為使用於水性分散體形式之陰離子親水化之聚胺基甲酸酯作為可發泡之聚合物(II)。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其特徵為該於水性分散體形式之陰離子親水化之聚胺基甲酸酯可經由下列經由鏈伸長而獲得

E) 自至少下列製造異氰酸酯-官能之預聚合物

E1) 有機之聚異氰酸酯

E2) 具有於 400 至 8,000 克/莫耳之範圍內之數目平均分子量及於 1.5 至 6 之範圍內之 OH 官能度之聚合多元醇及

E3) 視情況具有於 62 至 399 克/莫耳之範圍內之分子量之羥基-官能之化合物及

E4) 視情況異氰酸酯-反應性，陰離子或潛在地陰離子及/或視情況非離子之親水化劑，

F) 然後完全地或部分地反應彼等之游離 NCO 基

F1) 視情況與具有於 32 至 400 克/莫耳之範圍內之分子量之胺基-官能之化合物及/或

F2) 與異氰酸酯-反應性之(較佳地胺基-官能之)陰離子或潛在地陰離子之親水化劑，

及該預聚合物係於階段 F) 之前、之期間或之後分散於水中，存在之任何潛在地離子基係經由與一種中和劑之部分或完全之反應而轉變成為離子形式。

10. 一種用於製造聚合物發泡體之方法，其中如申請專利範圍

第 1 至 9 項中任一項之組成物係形成泡沫及乾燥。

11. 一種發泡體，其經由依循根據如申請專利範圍第 10 項之方法而可獲得。
12. 一種如申請專利範圍第 11 項之發泡體作為創傷接觸材料之用途。
13. 一種創傷接觸材料，其係使用如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之組成物而可獲得。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無