

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-534478

(P2009-534478A)

(43) 公表日 平成21年9月24日 (2009.9.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C08J 9/14 (2006.01)		C08J 9/14	C F F		4 F 0 7 4
C08G 18/40 (2006.01)		C08G 18/40			4 J 0 3 4
C08G 18/38 (2006.01)		C08G 18/38	F		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2009-504604 (P2009-504604) (86) (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29) (85) 翻訳文提出日 平成20年12月4日 (2008.12.4) (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/002801 (87) 国際公開番号 W02007/115697 (87) 国際公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18) (31) 優先権主張番号 102006016639.6 (32) 優先日 平成18年4月8日 (2006.4.8) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer Material Science AG ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン (71) 出願人 504142961 バイエル・イノベーション・ゲゼルシャ フト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツ ング Bayer Innovation GmbH ドイツ連邦共和国デー40225デュッ セルドルフ、メロヴィンガープラッツ1番 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、特別なポリウレタン分散体の発泡および乾燥による、ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アニオンの親水性化されたポリウレタン水性分散体（I）を含有する組成物を発泡させ、および化学的架橋を伴わずに物理的に乾燥させることを含んでなる、創傷接触材料の製造方法。

【請求項 2】

ポリウレタン分散体（I）は、スルホネート基のみによってアニオンの親水性化されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

スルホネート基は、対イオンとしてアルカリ金属カチオンを有することを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

ポリウレタン分散体（I）は、固体樹脂を基準に、固体樹脂 100 g あたり 0.1 ～ 1.5 ミリ当量の、アニオン性基または潜在的アニオン性基を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

分散体（I）は、この中に存在するポリウレタンを基準として 55 重量% ～ 65 重量% の範囲の固形分を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

分散体（I）は、

20

A) イソシアネート官能性プレポリマーを、

A 1) 有機ポリイソシアネート、

A 2) 400 ～ 8000 g/mol の範囲の数平均分子量および 1.5 ～ 6 の範囲の OH 官能価を有するポリマーポリオール、および

A 3) 必要に応じて、62 ～ 399 g/mol の範囲の分子量を有するヒドロキシル官能性化合物、および

A 4) 必要に応じて、イソシアネート反応性の、アニオン性または潜在的アニオン性および必要に応じて非イオン性の親水性化剤

から製造すること、および

B) 次いで、その遊離 NCO 基を

30

B 1) 必要に応じて、32 ～ 400 g/mol の範囲の分子量を有するアミノ官能性化合物と、

B 2) アミノ官能性の、アニオン性または潜在的アニオン性の親水性化剤

と鎖延長によって、完全にまたは部分的に反応させること、および

該プレポリマーを段階 B) 前、段階 B) 中または段階 B) 後に水中に分散することによって得られることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

発泡させるべき組成物は、助剤および添加剤物質（II）として、脂肪酸アミド、スルホスクシンアミド、ヒドロカルビルスルホネートまたはスルフェート、アルキルポリグリコシドおよび／またはフォーム形成剤および安定剤としての脂肪酸塩を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 8】

スルホスクシンアミドとアンモニウムステアレートの混合物をフォーム形成剤および安定剤として用い、該混合物は 70 重量% ～ 50 重量% のスルホスクシンアミドを含有することを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法によって得られる創傷接触材料。

【請求項 10】

微孔質の連続気泡構造および乾燥状態で 0.4 g/cm³ 以下の密度を有することを特徴とする、請求項 9 に記載の創傷接触材料。

50

【請求項 1 1】

100～1500%の範囲の、D I N E N 13726-1 第3.2章による生理食塩水吸収性（乾燥フォームの質量を基準とした、取り込まれた液体の質量）および2000～8000 g / 24 h × m²の範囲の、D I N E N 13726-2 第3.2章による水蒸気透過率を有することを特徴とする、請求項9または10に記載の創傷接触材料。

【請求項 1 2】

活性成分をさらに含有することを特徴とする、請求項9～11のいずれかに記載の創傷接触材料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のポリウレタン分散体を発泡させ、および乾燥させることによって、ポリウレタンフォームを製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

創傷管理の分野において、創傷接触層としてのポリウレタンフォームの使用は周知である。この目的に用いるポリウレタンフォームは、概して、確実に創傷液を良好に吸収し得るために親水性である。親水性ポリウレタンフォームは、ジイソシアネートとポリオール
の混合物またはNCO官能性ポリウレタンプレポリマーを水と特定の触媒ならびに（フォ
ーム）添加剤の存在下に反応させることによって得られる。芳香族ジイソシアネートは最
も良好な発泡性であるので、これらは典型的に用いられる。これらの方法の多くの成形品
は既知であり、例えば、米国特許第3978266号、同第3975567号および欧州
特許出願公開第0059048号に記載されている。しかしながら、上記の方法は、ジイ
ソシアネートまたは対応するプレポリマーを含有する反応性混合物の使用を要することが
欠点であるが、その取り扱いは、例えば適切な保護手段が必要であるので、技術的に不便
であって、コストがかかる。

20

【0003】

強撈拌によって適当な（フォーム）添加剤の存在下に空気を導入することによってポリ
ウレタン分散体からフォームを製造することも既知である。いわゆる機械的ポリウレタン
フォームは乾燥および硬化後に得られる。創傷接触材料に関連して、このようなフォーム
は欧州特許出願公開第0235949号および同第0246723号に記載され、該フォ
ームは自己接着性ポリマーが付加されるか、または自己接着性ポリマーのフィルムに適用
される。該フォームそれ自体の使用、すなわち自己接着性ポリマーを伴わない使用は記載
されていない。加えて、欧州特許出願公開第0235949号および同第0246723
号に列挙されている例には、毒性に起因して今ではもはや受け入れることができないポリ
アジリジンの架橋剤としての使用が義務付けられている。さらに、架橋には高い焼付温度
の使用が要件とされ、これは100℃～170℃の範囲であることが記載されている。米
国特許第4655210号には、フォームと皮膚の接触層の、特定の構造の裏打ちを有す
る創傷包帯用の上記の機械的フォームの使用が記載されている。

30

40

【0004】

欧州特許出願公開第0235949号、同第0246723号および米国特許第465
5210号に記載されているポリウレタン分散体は、特定のカルボン酸、例えばジメチロ
ールカルボン酸などの組み入れおよび第3級アミン、例えばトリエチルアミンによるカル
ボン酸の中和によってアニオンの親水性化されている。しかしながら、このようにして
生じたアンモニウムカルボキシレートは、特により高温で、分解性であり、これにより再
びアミンを放出する。このことは、こうした生成物の加工性に関して、特に皮膚との接触
において、大きな欠点である。さらに、これらのポリウレタン分散体は、溶解形態で、例
えばジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリドン中で、ジメチロールカルボン酸を
用いて製造され、その結果、最終生成物は、W i t c o b o n d（商標）290 Hを用

50

いる場合には全部で10.8g／リットル（水を含まない）の高いVOC含有量を有する。

【0005】

欧州特許出願公開第0760743号には、ラテックス分散体に基づいて生じたこのような機械的フォームが記載されているが、これらはポリウレタンからなるものではなく、より劣った機械的特性を有する。

【特許文献1】米国特許第3978266号明細書

【特許文献2】米国特許第3975567号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0059048号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0235949号明細書

10

【特許文献5】欧州特許出願公開第0246723号明細書

【特許文献6】米国特許第4655210号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0760743号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、非常に簡単な方法で、およびこうしたビルディングブロック成分または一般に安全と認められない添加剤を用いずに得られるポリウレタンに基づく、新規な創傷接触材料を提供することである。さらに、これらの創傷接触材料が良好な機械的特性、生理食塩水に対する高い吸収能ならびに高い水蒸気透過率を有することが、必要とされる。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

特定のポリウレタン水性分散体を含有する組成物を発泡させ、次いで物理的に乾燥させると、このようなポリウレタン系創傷接触材料が得られることを見出した。

【0008】

従って、本発明は、アニオンの親水性化されたポリウレタン水性分散体（I）を含有する組成物を発泡させ、および化学的架橋を伴わずに物理的に乾燥させることを含んでなる創傷接触材料の製造方法を提供する。

【0009】

30

架橋は、本明細書においては、共有結合の生成を意味すると理解される。

【0010】

本発明のためのポリウレタンフォーム創傷接触材料は、本質的にポリウレタンからなり、無菌カバーのように細菌および環境の影響から創傷を保護する、少なくともいくつかの連続気泡含有量を好ましく有する多孔質材料であって、生理食塩水、具体的には創傷液の急速で高い吸収度を有し、適した創傷環境を確実にするために適当な水分透過性を有し、および十分な機械的強度を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

好ましくは、これらの分散体は、スルホネート基によってアニオンの親水性化されている。より好ましくは、スルホネート基のみがアニオン性親水性化に関与する。

40

【0012】

好ましくは、特定のポリウレタン分散体（I）は、低度の、好ましくはポリウレタン（固体樹脂）100gあたり0.1～15ミリ当量の親水性アニオン性基を有する。

【0013】

沈殿に対する良好な安定性を達成するために、レーザー相関分光法によって決定された特定のポリウレタン分散体の数平均粒度は、好ましくは750nm未満、より好ましくは500nm未満である。

【0014】

ポリウレタン分散体（I）の固形分は、その中に存在するポリウレタンを基準として、

50

好ましくは30重量%～70重量%の範囲、より好ましくは50重量%～70重量%の範囲、もっとも好ましくは55重量%～65重量%の範囲、具体的には60重量%～65重量の範囲である。

【0015】

これらのポリウレタン分散体中の未結合有機アミンの濃度は、全分散体を基準として、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.2重量%未満である。

【0016】

このような好適なポリウレタン分散体(I)は、

A) イソシアネート官能性プレポリマーを、

A1) 有機ポリイソシアネート、

A2) 400～8000 g/molの範囲、好ましくは400～6000 g/molの範囲、さらに好ましくは600～3000 g/molの範囲の数平均分子量および1.5～6の範囲、好ましくは1.8～3の範囲、より好ましくは1.9～2.1の範囲のOH官能価を有するポリマーポリオール、および

A3) 必要に応じて、62～399 g/molの範囲の分子量を有するヒドロキシル官能性化合物、および

A4) 必要に応じて、イソシアネート反応性の、アニオン性または潜在的アニオン性および/または必要に応じて非イオン性の親水性化剤から製造すること、および

B) 次いで、その遊離NCO基を

B1) 必要に応じて、32～400 g/molの範囲の分子量を有するアミノ官能性化合物と、

B2) アミノ官能性の、アニオン性または潜在的アニオン性の親水性化剤

と鎖延長によって、完全にまたは部分的に反応させること、および

該プレポリマーを段階B)前、段階B)中または段階B)後に水中に分散することによって得られる。

【0017】

必要に応じて、該プレポリマーを、分散前、中または後に、塩基を添加することによってアニオン性形態に完全にまたは部分的に変換してよい。

【0018】

アニオン性親水性化を達成するために、A4)および/またはB2)には、少なくとも1つのNCO反応性基、例えばアミノ基、ヒドロキシル基またはチオール基などを有し、およびアニオン性基として —COO^- または —SO_3^- または —PO_3^{2-} 、または潜在的アニオン性基としてこれらの全体的にまたは部分的にプロトン化した酸形態をさらに有する親水性化剤を利用すべきである。

【0019】

好ましくは、A4)および/またはB2)には、アニオン性官能基または潜在的アニオン性官能基としてスルホン酸基またはスルホネート基($\text{—SO}_3\text{H}$ または $\text{—SO}_3\text{M}$ 、式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である)のみを有するような、アニオン性または潜在的アニオン性の親水性化のための化合物を利用する。

【0020】

成分A1)の適当なポリイソシアネートは、2以上のNCO官能価を有する周知の脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである。

【0021】

このような適当なポリイソシアネートの例は、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンまたはこれらの任意の所望の異性体含量の混合物、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタレンジイソシアネート(ノナントリイソシアネート)なら

10

20

30

40

50

びにC 1～C 8－アルキル基を有するアルキル 2， 6－ジイソシアナトヘキサノエート（リジンジイソシアネート）である。

【0022】

上記のポリイソシアネートと同様に、2以上の官能価およびウレットジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット、イミノオキサジアジンジオンまたはオキサジアジントリオン構造を有する変性ジイソシアネート、ならびにこれらの混合物を比例して用いることが可能である。

【0023】

好ましくは、上記の型のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物は、もっぱら脂肪族的におよび／または脂環式的に結合したイソシアネート基またはこれらの混合物、および混合物については2～4の範囲、好ましくは2～2.6の範囲、より好ましくは2～2.4の範囲の平均NCO官能価を有する。

【0024】

A 1)に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたは異性体ビス(4, 4'－イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ならびにこれらの混合物を利用することは特に好適である。

【0025】

A 2)には、400～8000 g/mol、好ましくは400～6000 g/mol、より好ましくは600～3000 g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有するポリマーポリオールを利用する。これらは、好ましくは1.5～6の範囲、より好ましくは1.8～3の範囲、もっとも好ましくは1.9～2.1の範囲のOH官能価を有する。

【0026】

このようなポリマーポリオールは、周知のポリウレタンコーティング技術ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリエステルポリオール、ポリウレタンポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリカーボネートポリオールおよびポリエステルポリカーボネートポリオールである。これらを、個々にまたは互いの任意の所望の混合物の状態でA 2)において用いてよい。

【0027】

このようなポリエステルポリオールは、ジ－ならびに必要に応じてトリ－およびテトラオールと、ジ－ならびに必要に応じてトリ－およびテトラカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸またはラクトンから生じる周知の重縮合物である。ポリエステルを調製するために、遊離ポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または対応する低級アルコールのポリカルボン酸エステルを用いることも可能である。

【0028】

適当なジオールの例は、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールなど、また1, 2－プロパンジオール、1, 3－プロパンジオール、ブタンジオール(1, 3)、ブタンジオール(1, 4)、ヘキサジオール(1, 6)および異性体、ネオペンチルグリコールまたはヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールであり、これらのうち、ヘキサジオール(1, 6)および異性体、ブタンジオール(1, 4)、ネオペンチルグリコールおよびヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールは好適である。これらに加えて、トリメチロールプロパン、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、トリメチロールベンゼンまたはトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートのようなポリオールを用いることも可能である。

【0029】

有用なジカルボン酸として、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン

10

20

30

40

50

酸、マロン酸、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸および／または2,2-ジメチルコハク酸が挙げられる。対応する無水物を酸源として用いてもよい。

【0030】

エステル化するポリオールは平均官能価が2より大きい場合、モノカルボン酸、例えば安息香酸およびヘキサンカルボン酸などをさらに用いてもよい。

【0031】

好適な酸は、上記の種類の脂肪族酸または芳香族酸である。アジピン酸、イソフタル酸およびフタル酸は特に好適である。

【0032】

末端ヒドロキシ基を有するポリエステルポリオールの製造において反応参加物として有用なヒドロキシカルボン酸として、例えばヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。適当なラクトンとして、カプロラクトン、ブチロラクトンおよび同族体が挙げられる。カプロラクトンは好適である。

【0033】

A2)には、400～8000 g/molの範囲、好ましくは600～3000 g/molの範囲の数平均分子量 M_n を有する、ヒドロキシ含有ポリカーボネート、好ましくはポリカーボネートジオールを同様に用い得る。これらは、カルボン酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲンなどをポリオール、好ましくはジオールと反応させることによって得られる。

【0034】

このようなジオールの例は、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールAおよび上記の種類のラクトン変性ジオールである。

【0035】

該ジオール成分は、40重量%～100重量%の、ヘキサンジオール、好ましくは1,6-ヘキサンジオールおよび／またはヘキサンジオール誘導体を好ましく含有する。このようなヘキサンジオール誘導体は、ヘキサンジオールに基づき、エステル基またはエーテル基ならびに末端OH基を有する。このような誘導体は、ヘキサンジオールを過剰のカプロラクトンと反応させることによって、またはヘキサンジオールをそれ自体でエーテル化して、ジ-またはトリヘキシレングリコールを生じさせることによって得られる。

【0036】

純ポリカーボネートジオールの代わりに、またはこれに加えて、ポリエーテルポリカーボネートジオールをA2)において用いてもよい。

【0037】

ヒドロキシ含有ポリカーボネートは、直鎖構造を好ましく有する。

【0038】

A2)には、ポリエーテルポリオールを同様に用いてよい。

【0039】

有用なポリエーテルポリオールとして、例えば、カチオン性開環によるテトラヒドロフランの重合によって得られる、周知のポリウレタン化学ポリテトラメチレングリコールポリエーテルが挙げられる。

【0040】

有用なポリエーテルポリオールとして、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよび／またはエピクロロヒドリンの二官能性または多

10

20

30

40

50

官能性出発分子への周知の付加物が同様に挙げられる。エチレンオキシドの二官能性または多官能性出発分子への少なくとも部分的な付加に基づくポリエーテルポリオールを成分A 4) (非イオン性親水性化剤) として用いてもよい。

【0041】

有用な出発分子として、全ての先行技術化合物、例えば水、ブチルジグリコール、グリセロール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ソルビトール、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、1, 4-ブタンジオールが挙げられる。

【0042】

A 3) には、20個までの炭素原子を有する特定の分子量範囲のポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA (2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA (2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリールならびにこれらの互いの任意の所望の混合物などを利用し得る。

【0043】

特定の分子量範囲のエステルジオール、例えば α -ヒドロキシブチル- ε -ヒドロキシカプロン酸エステル、 ω -ヒドロキシヘキシル- γ -ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸(β -ヒドロキシエチル)エステルまたはテレフタル酸ビス(β -ヒドロキシエチル)エステルなども適当である。

【0044】

A 3) には、単官能性イソシアネート反応性ヒドロキシル含有化合物をさらに利用し得る。このような単官能性化合物の例は、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノールである。

【0045】

成分A 4) のための有用なアニオンの親水性化する化合物として、モノーおよびジヒドロキシスルホン酸の塩が挙げられる。このようなアニオン性親水性化剤の例は、独国特許出願公開第2446440号、第5~9頁、式I~IIIに記載されている重亜硫酸ナトリウムの2-ブテン-1, 4-ジオールへの付加物である。

【0046】

成分A 4) のための有用な非イオンの親水性化する化合物として、例えば、少なくとも1つのヒドロキシル基、アミノ基またはチオール基を含有するポリオキシアルキレンエーテルが挙げられる。その例は、1分子当たり平均5~70個、好ましくは7~55個のエチレンオキシド単位を含有し、(例えばUllmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、第4版、第19巻、Verlag Chemie、ワインハイム、第31~38頁における) 適当な出発分子のアルコキシ化によって従来の方法において得られる、一価官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールである。これらは、存在する全アルキレンオキシド単位を基準として、少なくとも30mol%、好ましくは少なくとも40mol%のエチレンオキシド単位を含有する、純ポリエチレンオキシドエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドエーテルのいずれかである。

10

20

30

40

50

【0047】

特に好適な非イオン性化合物は、エチレンオキシド単位40～100mol%およびプロピレンオキシド単位0～60mol%を有する単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0048】

このような非イオン性親水性化剤のための有用な出発分子として、飽和モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノールまたはヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンまたはテトラヒドロフルフリルアルコールなど、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、不飽和アルコール、例えばアリルアルコール、1, 1-ジメチルアリルアルコールまたはオレイルアルコールなど、芳香族アルコール、例えばフェノール、異性体クレゾールまたはメトキシフェノールなど、芳香脂肪族アルコール、例えばベンジルアルコール、アニスアルコールまたは桂皮アルコールなど、第2級モノアミン、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、*N*-メチルシクロヘキシルアミン、*N*-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミンなど、ならびにヘテロ環式第2級アミン、例えばモルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1*H*ピラゾールなどが挙げられる。好適な出発分子は、上記の種類の飽和モノアルコールである。出発分子としてジエチレングリコールモノブチルエーテルまたは*n*-ブタノールを用いることは特に好適である。

【0049】

アルコキシル化反応のための有用なアルキレンオキシドは特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらはアルコキシル化反応において任意の所望の順序で、あるいは混合物の状態で用いてよい。

【0050】

成分B1)には、有機ジ-またはポリアミン、例えば1, 2-エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2, 2, 4-および2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、4, 4-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび/またはジメチルエチレンジアミンなどを利用し得る。

【0051】

成分B1)には、第1級アミノ基と同様に第2級アミノ基をも有する化合物、または(第1級または第2級)アミノ基と同様にOH基をも有する化合物をさらに利用してよい。これらの例は、第1級/第2級アミン、例えばジエタノールアミン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、3-アミノ-1-メチルアミノブタンなど、アルカノールアミン、例えば*N*-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、ネオペンタノールアミンなどである。

【0052】

成分B1)には、単官能性イソシアネート反応性アミン化合物、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、*N*-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン、またはこれらの適当な置換誘導体、ジ第1級アミンとモノカルボン酸から生じるアミドアミン、ジ第1級アミンのモノケチム、第1級/第3級アミン、例えば*N,N*-ジメチルアミノプロピルアミンなどをさらに用

いてよい。

【0053】

成分B2)のための有用なアニオンの親水性化する化合物として、モノーおよびジアミノスルホン酸のアルカリ金属塩が挙げられる。このようなアニオン性親水性化剤の例は、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミンプロピルスルホン酸、エチレンジアミンブチルスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレンジアミン-β-エチルスルホン酸またはタウリンの塩である。アニオン性親水性化剤として国際公開第01/88006号に由来するシクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸(CAPS)の塩をさらに用いることも可能である。

【0054】

特に好適なアニオン性親水性化剤B2)は、イオン性基としてスルホネート基と2個のアミノ基を含有するもの、例えば2-(2-アミノエチルアミノ)エチルスルホン酸の塩および1,3-プロピレンジアミン-β-エチルスルホン酸の塩などである。

【0055】

アニオン性および非イオン性親水性化剤の混合物を用いてもよい。

【0056】

特定のポリウレタン分散体を製造するための好適な実施態様には、以下の量で成分A1)~A4)およびB1)~B2)を利用し、それぞれの量は常に100重量%まで添加する：

成分A1) 5重量%~40重量%、

成分A2) 55重量%~90重量%、

成分A3)とB1)を合計で0.5重量%~20重量%、

成分A4)とB2)を合計で0.1重量%~25重量%、ここで、成分A1)~A4)およびB1)~B2)の全量を基準として0.1重量%~5重量%の、A4)および/またはB2)に由来するアニオン性または潜在的アニオン性の親水性化剤を用いる。

【0057】

特定のポリウレタン分散体を製造するための特に好適な実施態様には、以下の量で成分A1)~A4)およびB1)~B2)を利用し、それぞれの量は常に100重量%まで添加する：

成分A1) 5重量%~35重量%、

成分A2) 60重量%~90重量%、

成分A3)とB1)を合計で0.5重量%~15重量%、

成分A4)とB2)を合計で0.1重量%~15重量%、ここで、成分A1)~A4)およびB1)~B2)の全量を基準として0.2~4重量%の、A4)および/またはB2)に由来するアニオン性または潜在的アニオン性の親水性化剤を用いる。

【0058】

特定のポリウレタン分散体を製造するための非常に特に好適な実施態様には、以下の量で成分A1)~A4)およびB1)~B2)を利用し、それぞれの量は常に100重量%まで添加する：

成分A1) 10重量%~30重量%、

成分A2) 65重量%~85重量%、

成分A3)とB1)を合計で0.5重量%~14重量%、

成分A4)とB2)を合計で0.1重量%~13.5重量%、ここで、成分A1)~A4)およびB1)~B2)の全量を基準として0.5~3.0重量%の、A4)および/またはB2)に由来するアニオン性または潜在的アニオン性の親水性化剤を用いる。

【0059】

特定のポリウレタン分散体の製造は、均質相中で1以上の段階で、または多段階反応の場合には、部分的に分散相中で行ってよい。A1)~A4)に由来する重付加を完全にまたは部分的に行った後、分散、乳化または溶解工程を行う。これに続いて、適切な場合には分散相中でさらなる重付加または変性を行う。

10

20

30

40

50

【0060】

任意の先行技術を用いてよく、その例はプレポリマー混合法、アセトン法または溶融分散法である。アセトン法は好適である。

【0061】

アセトン法による製造を、成分A2)～A4)およびポリイソシアネート成分A1)を、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを製造するために、初期投入として完全にまたは部分的に導入し、必要に応じて、水混和性であるがイソシアネート不活性である溶媒で希釈し、50～120℃の範囲の温度に加熱することを典型的に含む。イソシアネート付加反応を、ポリウレタン化学において既知の触媒を用いて促進させてよい。

【0062】

有用な溶媒として、従来の脂肪族、ケト官能性溶媒、例えばアセトン、2-ブタノンなどが挙げられるが、これらは製造の開始時だけでなく、その後も、必要に応じて部分的に、添加してよい。アセトンおよび2-ブタノンは好適であり、アセトンは特に好適である。

【0063】

次いで、反応開始時に添加していないA1)～A4)の任意の成分を添加する。

【0064】

A1)～A4)に由来するポリウレタンプレポリマーの製造において、イソシアネート基とイソシアネート反応性基の物質質量比は、1.05～3.5の範囲、好ましくは1.1～3.0の範囲、より好ましくは1.1～2.5の範囲である。

【0065】

プレポリマーを生成する成分A1)～A4)の反応を、部分的にまたは完全に、好ましくは完全に、達成させる。遊離イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーは、このように、溶媒なしで、または溶液の状態で得られる。

【0066】

次いで、さらなる工程段階において、これが未だ行われていないか、またはある程度だけ行われている場合には、得られたプレポリマーを脂肪族ケトン、例えばアセトンまたは2-ブタノンを用いて溶解させる。

【0067】

段階B)の鎖延長において、NH₂-および/またはNH-官能性成分を該プレポリマーの未だ残っているイソシアネート基と反応させる。好適には、該鎖延長/連鎖停止を水中での分散前に行う。

【0068】

有用な鎖延長成分として、例えばエチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、イソホレンジアミン、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび/またはジメチルエチレンジアミンのような有機ジ-またはポリアミンB1)が挙げられる。

【0069】

さらに、第1級アミノ基と同様に第2級アミノ基をも有する化合物、または(第1級または第2級)アミノ基と同様にOH基を有する化合物B1)を用いることも可能である。鎖延長または連鎖停止のためのこれらの例は、第1級/第2級アミン、例えばジエタノールアミン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパン、3-アミノ-1-メチルアミノブタンなど、アルカノールアミン、例えばN-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、ネオペンタノールアミンなどである。

【0070】

連鎖停止は、イソシアネート反応性基を有するアミンB1)、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステア

10

20

30

40

50

リルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブ
ロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル（メチル）
アミノプロピルアミン、モルホリン、ペペリジンまたはこれらの適当な置換誘導体、ジ第
1級アミンとモノカルボン酸から生じるアミドアミン、ジ第1級アミンのモノケチム、第
1級／第3級アミン、例えばN，N-ジメチルアミノプロピルアミンなどを用いて典型的
に行われる。

【0071】

鎖延長がNH₂基またはNH基を有する、定義B2）に適合するアニオン性親水性化剤
を用いて行われる際、該プレポリマーの鎖延長は分散前に好ましく行われる。

【0072】

10

鎖延長の程度、すなわち鎖延長および連鎖停止のために用いる化合物のNCO反応性基
と該プレポリマーの遊離NCO基との当量比は、40%と150%の間、好ましくは50
%と120%の間、より好ましくは60%と120%の間である。

【0073】

アミン成分B1）およびB2）を、必要に応じて、本発明の方法において水—または溶
媒—希釈形態で、個々にまたは混合物の状態で、原理上可能な任意の添加順序で、使用し
てよい。

【0074】

水または有機溶媒を希釈剤として用いる際、B）において用いる鎖延長性成分の希釈剤
含有量は、好ましくは70重量%～95重量%の範囲である。

20

【0075】

鎖延長に続いて分散を好適に行う。分散のために、溶解および鎖延長したポリウレタン
ポリマーを、適切な場合には十分な剪断力、例えば強撹拌などによって分散水中に導入す
るか、または反対に、分散水を、鎖延長したポリウレタンポリマー溶液中に撹拌導入する
。溶解した鎖延長ポリウレタンプレポリマーに水を添加することは好適である。

【0076】

次いで分散段階後に分散体中に未だ存在する溶媒を蒸留によって典型的に除去する。分
散段階中の除去も同様に可能である。

【0077】

本発明に必要な分散体中の有機溶媒の残留濃度は、全分散体を基準として、典型的には
1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満である。

30

【0078】

本発明に必要な分散体のpHは、典型的には8.0未満、好ましくは7.5未満、より
好ましくは5.5と7.5の間である。

【0079】

分散体（I）と同様に、発泡する組成物は、助剤および添加剤物質（II）を含有して
もよい。

【0080】

このような助剤および添加剤物質（II）の例は、フォーム形成剤および安定剤のよう
なフォーム助剤、増粘剤またはチキソトロップ剤、抗酸化剤、光安定剤、乳化剤、可塑剤
、顔料、充填剤および流れ調整剤である。

40

【0081】

好ましくは、フォーム形成剤および安定剤のようなフォーム助剤は、助剤および添加剤
物質（II）として含まれる。有用なフォーム助剤として、市販されている化合物、例え
ば脂肪酸アミド、ヒドロカルビルスルフェートまたはスルホネート、または脂肪酸塩（こ
れらの場合、親油性基は12～24個の炭素原子を好ましく含有する）、ならびに比較的
長鎖の（アルキル基中に4～22個の炭素原子を有する）モノアルコールをモノー、ジ
ーまたはポリサッカリドと反応させることによって従来の方法で得られるアルキルポリグリ
コシド（例えばKirk-Othmer、Encyclopedia of Chemi
cal Technology、John Wiley & Sons、第24巻、第29頁

50

を参照されたい) などが挙げられる。

【0082】

好適なフォーム助剤は、ヒドロカルビル基中に12～22個の炭素原子を有するスルホスクシンアミド、アルカンスルホネートまたはアルキルスルフェート、ヒドロカルビル基中に14～24個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネートまたはアルキルベンゼンスルフェートまたは12～24個の炭素原子を有する脂肪酸アミドまたは脂肪酸塩である。

【0083】

このような脂肪酸アミドは、モノーまたはジー(C2-3-アルカノール)アミンに好ましく基づいている。脂肪酸塩は、例えばアルカリ金属塩、アミン塩または非置換アンモニウム塩であってよい。

10

【0084】

このような脂肪酸誘導体は、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リシノール酸、ベヘン酸またはアラキジン酸、ヤシ油脂肪酸、獣脂脂肪酸、大豆油脂肪酸およびこれらの水素化生成物のような脂肪酸に典型的に基づいている。

【0085】

特に好適なフォーム助剤はスルホスクシンアミドとアンモニウムステアレートの混合物であり、これらは好ましくは20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%のアンモニウムステアレートと、好ましくは80重量%～40重量%、より好ましくは70重量%～50重量%のスルホスクシンアミドを含有する。

20

【0086】

市販されている増粘剤、例えばデクストリンの誘導体、デンプンの誘導体またはセルロースの誘導体(その例はセルロースエーテルまたはヒドロキシエチルセルロースである)、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸化合物またはポリウレタンに基づく有機完全合成増粘剤(会合性増粘剤)ならびにベントナイトまたはシリカのような無機増粘剤などを用いてよい。

【0087】

本発明の方法における発泡は、高速回転での組成物の機械的攪拌によって、振盪によってまたは発泡性ガスの減圧によって達成される。

【0088】

機械的発泡は、所望の機械的攪拌、混合および分散技術を用いて達成されてよい。空気を一般に導入するが、窒素および他のガスをこの目的に用いてもよい。

30

【0089】

このように得られたフォームを、発泡中またはその直後に、基材に塗布するかまたは金型に導入して乾燥させる。

【0090】

基材への塗布は、例えば流し込みまたはナイフ塗布であってよいが、他の従来の技術も可能である。乾燥段階が介在する多層塗布も原理上可能である。

【0091】

該フォームについての十分な乾燥速度は20℃のような低い温度でも観測されるため、負傷したヒトまたは動物の細胞上での乾燥は問題がない。しかしながら、30℃より高い温度は、より急速な乾燥とフォームの固定のために好ましく用いられる。しかしながら、乾燥温度は200℃、好ましくは150℃、より好ましくは130℃を越えるべきではないが、とりわけ、望ましくないフォームの黄変がそうしないと生じ得るからである。2以上の段階での乾燥も可能である。

40

【0092】

乾燥は、従来の加熱および乾燥装置、例えば(循環空気)乾燥棚、温風またはIR放射体などを用いて一般に達成される。

【0093】

塗布および乾燥をバッチ式でまたは連続してそれぞれ行ってよいが、全体的に連続した

50

方法が好適である。

【0094】

有用な基材として、負傷箇所を覆うために用いる前に創傷接触材料の簡単な分離を容易にする紙またはフィルムが挙げられる。ヒトまたは動物の細胞、例えば皮膚などは、基材として同様に働き得るため、負傷箇所の直接封止は、インサイチュで製造される創傷接触材料によって可能である。

【0095】

本発明は、本発明の方法によって得られる創傷接触材料をさらに提供する。

【0096】

乾燥前、該創傷接触材料のフォーム密度は、典型的には $50 \sim 800 \text{ g/リットル}$ の範囲、好ましくは $100 \sim 500 \text{ g/リットル}$ の範囲、より好ましくは $100 \sim 250 \text{ g/リットル}$ の範囲である [1リットルのフォーム体積に基づく全投入材料の (gでの) 質量]。

10

【0097】

乾燥後、該創傷接触材料は、連続した気泡を含む、微孔質の連続気泡構造を有する。乾燥フォームの密度は、典型的には 0.4 g/cm^3 未満、好ましくは 0.35 g/cm^3 未満、より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲、もっとも好ましくは $0.15 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。

【0098】

D I N E N 1 3 7 2 6 - 1 第3.2章による生理食塩水に関する吸収性は、ポリウレタンフォームに対して典型的には $100 \sim 1500\%$ の範囲、好ましくは $300 \sim 1500\%$ の範囲、より好ましくは $300 \sim 800\%$ の範囲である (乾燥フォームの質量に基づく吸収液体の質量)。D I N E N 1 3 7 1 6 - 2 第3.2章による水蒸気透過率は、典型的には $2000 \sim 8000 \text{ g/24時間} \times \text{m}^2$ の範囲、好ましくは $3000 \sim 8000 \text{ g/24時間} \times \text{m}^2$ の範囲、より好ましくは $3000 \sim 5000 \text{ g/24時間} \times \text{m}^2$ の範囲である。

20

【0099】

該ポリウレタンフォームは良好な機械的強度および高弾性を示す。典型的には、最大応力は 0.2 N/mm^2 を越え、最大伸びは 250% を越える。好適には、最大応力は 0.4 N/mm^2 を越え、伸びは 350% を越える (D I N 5 3 5 0 4 に従って決定)。

30

【0100】

乾燥後、該創傷接触材料の厚さは、典型的には $0.1 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ の範囲、好ましくは $0.5 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$ の範囲、より好ましくは $1 \sim 10 \text{ mm}$ の範囲、もっとも好ましくは $1 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲である。

【0101】

該創傷接触材料を、さらなる材料、例えばヒドロゲル、(半)透過性フィルム、コーティング、親水コロイドまたは他のフォームに基づく材料にさらに接着、貼り合わせまたはコートしてよい。

【0102】

適切な場合には、殺菌段階を本発明の方法に含ませてよい。本発明の方法によって得られる創傷接触材料を、これを製造した後に殺菌することも原理上同様に可能である。殺菌が、例えば熱処理、エチレンオキシドのような化学物質またはガンマ線を用いた放射によって達成される場合には、従来の殺菌方法が用いられる。

40

【0103】

例えば、創傷治癒および細菌荷重の防止に対して積極的効果を有する抗菌的または生物学的活性成分を添加、組込みまたはコートすることも同様に可能である。

【0104】

本発明の方法およびこれによって得られる創傷接触材料の広範な有用性によって、創傷接触材料の工業生産において前記方法を用いることは原理上可能である。しかし、例えば吹付石膏を製造するためにこれを用いることも同様に可能であり、この場合、創傷接触材

50

料は、創傷へ組成物を直接塗布し、同時に発泡させ、次いで乾燥させることによって生じる。

【0105】

創傷接触材料の工業生産については、ポリウレタン分散体（I）を上記の種類のフォーム助剤と混合し、その後、空気のようなガスの導入によって機械的に発泡させる。該フォームを基材に塗布し、物理的に乾燥させる。より高い生産性に起因して、乾燥を30～200℃の範囲、好ましくは50～150℃、より好ましくは60～130℃の範囲の高温で典型的に行う。40～80℃の温度での開始、続く80～140℃の高温でのさらなる乾燥を伴う少なくとも二段階の乾燥は好ましい。乾燥は一般に、従来の加熱および乾燥装置、例えば（循環空気）乾燥棚を用いて行う。塗布および乾燥はバッチ式にまたは連続してそれぞれ行ってよいが、全体的に連続した方法が好適である。殺菌については、殺菌段階を照射または適当な物質の添加によって、該方法の途中または後に行ってよい。

10

【0106】

本発明に必要な組成物を用いて噴霧石膏を製造する際、該ポリウレタン分散体（I）をフォーム助剤および発泡剤と調剤するため、発泡は噴霧と同時に起こる。形成したフォームを固めるために、次いで該フォームを乾燥させ、これについては20～40℃の温度が十分である。しかしながら、さらなる熱源、例えばヘアドライヤーまたはIR赤色光ランプなどを用いる際には、最大温度80℃までの強制熱的乾燥が可能である。

【0107】

用いる発泡剤はポリウレタン化学から周知である。例えばn-ブタン、i-ブタンおよびプロパンならびにこれらの混合物は適当であり、また、例えばジメチルエーテルも適当である。n-ブタン、i-ブタンおよびプロパンの混合物を用いることは好適であり、それによって所望の、微細気泡フォームが得られる。該発泡剤または発泡剤混合物は、1重量%～50重量%、好ましくは5重量%～40重量%、より好ましくは5重量%～20重量%の量で典型的に用いられ、用いるポリウレタン分散体（I）、発泡剤（混合物）ならびに必要なに応じて助剤および添加剤物質（II）の合計は100重量%となる。噴霧石膏は噴霧缶の状態好ましく提供される。組成物の流し込みは噴霧と同様に可能である。

20

【実施例】

【0108】

特記のない限り、全ての百分率は重量による。

30

【0109】

特記のない限り、全ての分析的測定は温度23℃に関する。

【0110】

固形分をDIN-EN ISO 3251に従って決定した。

【0111】

NCO含有量は、特記のない限り、DIN-EN ISO 11909に従って容量分析的に決定した。

【0112】

遊離NCO基は、IR分光法（2260 cm⁻¹でのバンド）によって監視した。

【0113】

記載した粘度は、23℃でAnton Paar Germany GmbH、オストフィルデルン、独国製の回転粘度計を用いて、DIN 53019に従う回転粘度測定法によって決定した。

40

【0114】

用いる物質と略称

〔ジアミノスルホネート〕

NH₂-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-SO₃Na（45%水溶液）

〔Desmophen（登録商標） 2020/C2200〕

ポリカーボネートポリオール、OH価56mg KOH/g、数平均分子量2000g/mol（Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独

50

国)

[PolyTHF (登録商標) 2000]

ポリテトラメチレングリコールポリオール、OH価56mg KOH/g、数平均分子量2000g/mol (BASF AG、ルートヴィヒスハーフェン、独国)

[PolyTHF (登録商標) 1000]

ポリテトラメチレングリコールポリオール、OH価112mg KOH/g、数平均分子量1000g/mol (BASF AG、ルートヴィヒスハーフェン、独国)

[LB 25 polyether]

エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく単官能性ポリエーテル、数平均分子量2250g/mol、OH価25mg KOH/g (Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独国)

[Stokal (登録商標) STA]

ステアリン酸アンモニウムに基づくフォーム助剤、活性含有量：30% (Bozzetto GmbH、クレフェルト、独国)

[Stokal (登録商標) SR]

スクシナメートに基づくフォーム助剤、活性含有量：約34% (Bozzetto GmbH、クレフェルト、独国)

[Simulsol (登録商標) SL 26]

ドデシルアルコールに基づくアルキルポリグリコシド、約52%濃度水溶液、Seppic GmbH、ケルン、独国)

【0115】

ポリウレタン分散体の平均粒度(数平均を記載する)の決定を、レーザー相関分光法を用いて行った(測定機器:Malvern Zetasizer 1000、Malvern Inst. Limited)。

【0116】

実施例1：ポリウレタン分散体1

987.0gのPolyTHF (登録商標) 2000、375.4gのPolyTHF (登録商標) 1000、761.3gのDesmophen (登録商標) C2200および44.3gのLB 25 polyetherを標準的な攪拌装置中で70℃に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート237.0gとイソホロンジイソシアネート313.2gの混合物を70℃で5分間にわたって添加し、該混合物を理論NCO値に達するまで120℃で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン4830gで溶解し、その過程において、50℃に冷却し、次いで、10分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン25.1g、イソホロンジアミン116.5g、ジアミノスルホネート61.7gおよび水1030gの溶液と混合した。次いで該混合物を10分間攪拌した。次いで分散を水1250gの添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

【0117】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：61%
 粒度(LKS)：312nm
 粘度(粘度計、23℃)：241mPa s
 pH(23℃)：6.02

【0118】

実施例2：ポリウレタン分散体2

223.7gのPolyTHF (登録商標) 2000、85.1gのPolyTHF (登録商標) 1000、172.6gのDesmophen (登録商標) C2200および10.0gのLB 25 polyetherを標準的な攪拌装置中で70℃に加

熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート 53.7 g とイソホロンジイソシアネート 71.0 g の混合物を 70℃ で 5 分間にわたって添加し、該混合物を理論 NCO 値に達するまで 120℃ で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン 1005 g で溶解し、その過程において、50℃ に冷却し、次いで、10 分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン 5.70 g、イソホロンジアミン 26.4 g、ジアミノスルホネート 9.18 g および水 249.2 g の溶液と混合した。次いで該混合物を 10 分間攪拌した。次いで分散を水 216 g の添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

【0119】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：	63%
粒度（LKS）：	495 nm
粘度（粘度計、23℃）：	133 mPa s
pH（23℃）：	6.92

10

【0120】

実施例 3：ポリウレタン分散体 3

987.0 g の Poly THF（登録商標） 2000、375.4 g の Poly THF（登録商標） 1000、761.3 g の Desmophen（登録商標） C2200 および 44.3 g の LB 25 poly ether を標準的な攪拌装置中で 70℃ に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート 237.0 g とイソホロンジイソシアネート 313.2 g の混合物を 70℃ で 5 分間にわたって添加し、該混合物を理論 NCO 値に達するまで 120℃ で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン 4830 g で溶解し、その過程において、50℃ に冷却し、次いで、10 分間にわたり計量投入した、1,4-ジアミノブタン 36.9 g、イソホロンジアミン 116.5 g、ジアミノスルホネート 61.7 g および水 1076 g の溶液と混合した。次いで該混合物を 10 分間攪拌した。次いで分散を水 1210 g の添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

20

【0121】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：	59%
粒度（LKS）：	350 nm
粘度（粘度計、23℃）：	126 mPa s
pH（23℃）：	7.07

30

【0122】

実施例 4：ポリウレタン分散体 4

201.3 g の Poly THF（登録商標） 2000、76.6 g の Poly THF（登録商標） 1000、155.3 g の Desmophen（登録商標） C2200、2.50 g の 1,4-ブタンジオールおよび 10.0 g の LB 25 poly ether を標準的な攪拌装置中で 70℃ に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート 53.7 g とイソホロンジイソシアネート 71.0 g の混合物を 70℃ で 5 分間にわたって添加し、該混合物を理論 NCO 値に達するまで 120℃ で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン 1010 g で溶解し、その過程において、50℃ に冷却し、次いで、10 分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン 5.70 g、イソホロンジアミン 26.4 g、ジアミノスルホネート 14.0 g および水 250 g の溶液と混合した。次いで該混合物を 10 分間攪拌した。次いで分散を水 243 g の添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

40

50

【0123】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：62%
粒度（LKS）：566nm
粘度（粘度計、23℃）：57mPa s
pH（23℃）：6.64

【0124】

実施例5：ポリウレタン分散体5

201.3gのPolyTHF（登録商標）2000と、76.6gのPolyTHF（登録商標）1000、155.3gのDesmophen（登録商標）C2200、2.50gのトリメチロールプロパンおよび10.0gのLB 25 polyetherを標準的な攪拌装置中で70℃に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート53.7gとイソホロンジイソシアネート71.0gの混合物を70℃で5分間にわたって添加し、該混合物を理論NCO値に達するまで120℃で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン1010gで溶解し、その過程において、50℃に冷却し、次いで、10分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン5.70g、イソホロンジアミン26.4g、ジアミノスルホネート14.0gおよび水250gの溶液と混合した。次いで該混合物を10分間攪拌した。次いで分散を水293gの添加によって形成した。これに

【0125】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：56%
粒度（LKS）：440nm
粘度（粘度計、23℃）：84mPa s
pH（23℃）：6.91

【0126】

実施例6：ポリウレタン分散体6

1072gのPolyTHF（登録商標）2000、407.64gのPolyTHF（登録商標）1000、827gのDesmophen（登録商標）C2200および48.1gのLB 25 polyetherを標準的な攪拌装置中で70℃に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート257.4gとイソホロンジイソシアネート340gの混合物を70℃で5分間にわたって添加し、該混合物を理論NCO値に達するまで120℃で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン4820gで溶解し、その過程において、50℃に冷却し、次いで、10分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン27.3g、イソホロンジアミン126.5g、ジアミノスルホネート67.0gおよび水1090gの溶液と混合した。次いで該混合物を10分間攪拌した。次いで分散を水1180gの添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

【0127】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：60%
粒度（LKS）：312nm
粘度（粘度計、23℃）：286mPa s
pH（23℃）：7.15

10

20

30

40

50

【0128】

実施例 7

実施例 2 に従って製造したポリウレタン分散体 54 g を 1.37 g の Simulsol (登録商標) SL 26 と混合し、適当なエアロゾル缶内でイブタン／プロパン／n-ブタンの発泡剤混合物 6 g と混合した。噴霧（湿潤フィルム厚さ約 1 cm）および（10 分間 120 °C での）乾燥によって清潔な白色の、微細気泡フォームを得た。

【0129】

実施例 8

実施例 2 に従って製造したポリウレタン分散体 54 g を 1.37 g の Simulsol (登録商標) SL 26 と混合し、適当なエアロゾル缶内でジメチルエーテル 6 g と混合した。噴霧（湿潤フィルム厚さ約 1 cm）および（10 分間 120 °C での）乾燥によって清潔な白色の、微細気泡フォームを得た。

【0130】

比較例 1

ポリウレタン分散体、本発明ではない（スルホネート基を有さない、単なる非イオン性基およびカルボキシレート基による親水性化）

ジアミノスルホネートを当量のカルボキシラト含有成分で置き換えたことを除き、実施例 1 を繰り返す。

206.8 g の PolyTHF (登録商標) 2000、78.7 g の PolyTHF (登録商標) 1000、159.5 g の Desmophen (登録商標) C2200 および 9.3 g の LB 25 polyether を標準的な攪拌装置中で 70 °C に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート 49.7 g とイソホロンジイソシアネート 65.6 g の混合物を 70 °C で 5 分間にわたって添加し、該混合物を理論 NCO 値に達するまで 120 °C で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン 1010 g で溶解し、その過程において、50 °C に冷却し、次いで、10 分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン 5.3 g、イソホロンジアミン 24.4 g、11.9 g の KV 1386（N-（2-アミノエチル）-β-アラニンのナトリウム塩の 40 % 水溶液、BASF AG、ルートヴィヒスハーフェン、独国）および水 204 g の溶液と混合した。次いで該混合物を 10 分間攪拌した。次いで分散を水 235 g の添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。高粘度のため合計で 250 g の水を添加した。

【0131】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：	47 %
粒度（LKS）：	918 nm
粘度（粘度計、23 °C）：	162 mPa s
pH（23 °C）：	7.22

【0132】

900 nm を越える比較的高い平均粒度に起因し、純粋にスルホネート親水性化された分散体に反して、沈殿が数日内に起こることを観測し、創傷接触材料にさらに加工することが困難であった。

【0133】

比較例 2

ポリウレタン分散体、本発明ではない（スルホネート基を有さない、単なる非イオン性基およびカルボキシレート基による親水性化）

ジアミノスルホネートを当量のカルボキシラト含有親水性化成分の量を（鎖延長度を同一に保持する間）50 % 増加させたことを除き、比較例 1 を繰り返す。

206.8 g の PolyTHF (登録商標) 2000、78.7 g の PolyTHF (登録商標) 1000、159.5 g の Desmophen (登録商標) C2200

および 9.3 g の L B 25 polyether を標準的な攪拌装置中で 70 °C に加熱した。次いでヘキサメチレンジイソシアネート 49.7 g とイソホロンジイソシアネート 65.6 g の混合物を 70 °C で 5 分間にわたって添加し、該混合物を理論 NCO 値に達するまで 120 °C で攪拌した。予備調製したプレポリマーをアセトン 1010 g で溶解し、その過程において、50 °C に冷却し、次いで、10 分間にわたり計量投入した、エチレンジアミン 5.3 g、イソホロンジアミン 21.8 g、17.9 g の K V 1386 (N-(2-アミノエチル)-β-アラニンのナトリウム塩の 40 % 水溶液、B A S F A G、ルートヴィヒスハーフェン、独国) および水 204 g の溶液と混合した。次いで該混合物を 10 分間攪拌した。次いで分散を水 235 g の添加によって形成した。これに続いて減圧下での蒸留による溶媒の除去を行った。

10

【0134】

得られた白色分散体は以下の特性を有した：

固形分：	52.2 %
粒度 (L K S)：	255 nm
粘度 (粘度計、23 °C)：	176 m P a s
p H (23 °C)：	8.31

【0135】

該ポリウレタン分散体は、実施例 7 よりも低い平均粒度を有するがやや高い p H を有した。創傷接触材料にさらに加工することは、純粋にスルホネート親水性化された分散体と比べて明らかに困難であった。

20

【0136】

実施例 9 ~ 14：実施例 1 ~ 6 のポリウレタン分散体から製造されたフォーム

実施例 1 ~ 6 に記載したように製造されたポリウレタン分散体の表 1 の量を、表 1 に示したフォーム助剤と混合し、市販されている手攪拌器 (湾曲した針金でできた攪拌器) を用いてフォーム体積 1 リットルに発泡した。その後、該ポリウレタンフォームを、4 mm のギャップ高さにセットしたブレードコーターを用いてシリコンコート紙上に塗布した。上記のように製造したポリウレタンフォームのための乾燥条件を表 1 に同様に列挙する。良好な機械的特性と微細孔構造を有する清潔な白色ポリウレタンフォームを例外なく得た。

30

【0137】

【表 1】

表 1

フォーム番号	量 [g]	Stokal (登録商標) STA	Stokal (登録商標) SR	硬化
9 a	235.0 (1)	4.2	5.6	2時間/37℃
9 b	235.0 (1)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/110℃
10	235.0 (2)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/120℃
11 a	235.0 (3)	4.2	5.6	2時間/37℃
11 b	235.0 (3)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/120℃
12 a	235.0 (4)	4.2	5.6	2時間/37℃
12 b	235.0 (4)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/120℃
13 a	235.0 (5)	4.2	5.6	2時間/37℃
13 b	235.0 (5)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/120℃
14	235.0 (6)	4.2	5.6	2時間/37℃、 30分/120℃

10

20

【0138】

表 2 から認識できるように、全ポリウレタンフォームは、非常に素早い水の吸収、生理食塩水の高吸収性（「膨潤のない吸収性」）、非常に高い水蒸気透過率（MVTR）ならびに特に水分貯蔵後の、良好な機械的強度を示す。

【0139】

【表 2】

表 2

フォーム番号	吸収率 ¹⁾ [秒]	自由吸収性 ²⁾ [g/100cm ²]	MVTR ³⁾ [g/m ² ×24h]
9 a	決定していない	23.1	4300
9 b	決定していない	19.2	5000
10	3	28.4	4700
11 a	4	20.6	4300
11 b	14	18.3	4300
12 a	4	24.7	4800
12 b	7	26.7	4500
13 a	5	25.5	4800
13 b	7	23.1	4100
14	4	21.3	決定していない

30

40

¹⁾ フォームへの（蒸留水の）滴下の完全な浸透に対する時間；²⁾ DIN EN

13726-1 第3.2章に従って決定された生理食塩水の吸収性（9個に代えて5個の試験試料）；³⁾ DIN EN 13726-2 第3.2章に従って決定された水蒸気透過率

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/002801				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A61L15/26 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/28 C08G18/40 C08G18/44 C08G18/48 C08G18/72 C08J9/30				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61L C08G C08J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	DE 44 18 319 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 30 November 1995 (1995-11-30) page 2, line 7; example 11			1-12
X	& EP 0 760 743 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 12 March 1997 (1997-03-12) cited in the application			1-12
X	DE 198 04 665 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 12 August 1999 (1999-08-12) page 2, line 3; example 1			1-12
X	WO 00/74739 A (BEIERSDORF AG [DE]; BRUSS WITTA [DE]; GOETZ GABRIELA [DE]; MAYAN ROBER) 14 December 2000 (2000-12-14) page 6, lines 25-35			1-12
-/-				
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 13 June 2007			Date of mailing of the international search report 20/07/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Lanz, Sandra	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002801

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/037058 A1 (CANADA T ANDREW [US] ET AL CANADA T ANDREW [US] ET AL) 17 February 2005 (2005-02-17) example 6 -----	1,4-12
A	US 2004/138319 A1 (TAYLOR ANTHONY J [US] TAYLOR ANTHONY [US]) 15 July 2004 (2004-07-15) Table on page 3: Witcobond 293 -----	1-12
A	WO 02/090413 A (BAYER AG [DE]; SCHUETZE DETLEV-INGO [DE]; KUREK GERALD [DE]; RISCHE TH) 14 November 2002 (2002-11-14) examples 1,9 -----	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4418319	A1	30-11-1995	AT 200647 T 15-05-2001
			CA 2189069 A1 07-12-1995
			DK 760743 T3 23-07-2001
			WO 9532860 A1 07-12-1995
			EP 0760743 A1 12-03-1997
			ES 2098206 T1 01-05-1997
			GR 97300008 T1 30-04-1997
			GR 3036061 T3 28-09-2001
			JP 3149187 B2 26-03-2001
			JP 9509909 T 07-10-1997
			PT 760743 T 28-09-2001
EP 0760743	A1	12-03-1997	AT 200647 T 15-05-2001
			CA 2189069 A1 07-12-1995
			DE 4418319 A1 30-11-1995
			DK 760743 T3 23-07-2001
			WO 9532860 A1 07-12-1995
			ES 2098206 T1 01-05-1997
			GR 97300008 T1 30-04-1997
			GR 3036061 T3 28-09-2001
			JP 3149187 B2 26-03-2001
			JP 9509909 T 07-10-1997
			PT 760743 T 28-09-2001
DE 19804665	A1	12-08-1999	AT 343358 T 15-11-2006
			AU 751300 B2 15-08-2002
			AU 9825998 A 26-08-1999
			EP 0940131 A2 08-09-1999
			US 2001051165 A1 13-12-2001
WO 0074739	A	14-12-2000	AT 258071 T 15-02-2004
			AU 776814 B2 23-09-2004
			AU 4405900 A 28-12-2000
			DE 19925972 A1 14-12-2000
			EP 1183056 A1 06-03-2002
			ES 2215047 T3 01-10-2004
US 2005037058	A1	17-02-2005	NONE
US 2004138319	A1	15-07-2004	WO 2004063272 A2 29-07-2004
WO 02090413	A	14-11-2002	BR 0209529 A 09-03-2004
			CA 2446280 A1 14-11-2002
			CN 1524098 A 25-08-2004
			DE 10122444 A1 14-11-2002
			EP 1387859 A1 11-02-2004
			JP 2004534119 T 11-11-2004
			MX PA03010118 A 19-03-2004
			US 2003105219 A1 05-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/002801

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. A61L15/26 C08G18/44	C08G18/08 C08G18/48	C08G18/12 C08G18/72
C08G18/28 C08J9/30	C08G18/40	
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61L C08G C08J		
Researchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 18 319 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 30. November 1995 (1995-11-30) Seite 2, Zeile 7; Beispiel 11	1-12
X	& EP 0 760 743 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 12. März 1997 (1997-03-12) In der Anmeldung erwähnt	1-12
X	DE 198 04 665 A1 (BEIERSDORF AG [DE]) 12. August 1999 (1999-08-12) Seite 2, Zeile 3; Beispiel 1	1-12
X	WO 00/74739 A (BEIERSDORF AG [DE]; BRUSS WITTA [DE]; GOETZ GABRIELA [DE]; MAYAN ROBER) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Seite 6, Zeilen 25-35	1-12
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Juni 2007		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/07/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lanz, Sandra

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/002801

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2005/037058 A1 (CANADA T ANDREW [US] ET AL CANADA T ANDREW [US] ET AL) 17. Februar 2005 (2005-02-17) Beispiel 6	1,4-12
A	US 2004/138319 A1 (TAYLOR ANTHONY J [US] TAYLOR ANTHONY [US]) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Table on page 3: Witcobond 293	1-12
A	WO 02/090413 A (BAYER AG [DE]; SCHUETZE DETLEV-INGO [DE]; KUREK GERALD [DE]; RISCHE TH) 14. November 2002 (2002-11-14) Beispiele 1,9	1-12

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4418319	A1	30-11-1995	AT 200647 T 15-05-2001
		CA 2189069 A1 07-12-1995	
		DK 760743 T3 23-07-2001	
		WO 9532860 A1 07-12-1995	
		EP 0760743 A1 12-03-1997	
		ES 2098206 T1 01-05-1997	
		GR 97300008 T1 30-04-1997	
		GR 3036061 T3 28-09-2001	
		JP 3149187 B2 26-03-2001	
		JP 9509909 T 07-10-1997	
		PT 760743 T 28-09-2001	
EP 0760743	A1	12-03-1997	AT 200647 T 15-05-2001
		CA 2189069 A1 07-12-1995	
		DE 4418319 A1 30-11-1995	
		DK 760743 T3 23-07-2001	
		WO 9532860 A1 07-12-1995	
		ES 2098206 T1 01-05-1997	
		GR 97300008 T1 30-04-1997	
		GR 3036061 T3 28-09-2001	
		JP 3149187 B2 26-03-2001	
		JP 9509909 T 07-10-1997	
		PT 760743 T 28-09-2001	
DE 19804665	A1	12-08-1999	AT 343358 T 15-11-2006
		AU 751300 B2 15-08-2002	
		AU 9825998 A 26-08-1999	
		EP 0940131 A2 08-09-1999	
		US 2001051165 A1 13-12-2001	
WO 0074739	A	14-12-2000	AT 258071 T 15-02-2004
		AU 776814 B2 23-09-2004	
		AU 4405900 A 28-12-2000	
		DE 19925972 A1 14-12-2000	
		EP 1183056 A1 06-03-2002	
		ES 2215047 T3 01-10-2004	
US 2005037058	A1	17-02-2005	KEINE
US 2004138319	A1	15-07-2004	WO 2004063272 A2 29-07-2004
WO 02090413	A	14-11-2002	BR 0209529 A 09-03-2004
		CA 2446280 A1 14-11-2002	
		CN 1524098 A 25-08-2004	
		DE 10122444 A1 14-11-2002	
		EP 1387859 A1 11-02-2004	
		JP 2004534119 T 11-11-2004	
		MX PA03010118 A 19-03-2004	
		US 2003105219 A1 05-06-2003	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100101454

弁理士 山田 卓二

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 ミヒャエル・マーガー

ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、フランツ・マルクーシュトラッセ 5 4 番

(72)発明者 トルステン・リシェ

ドイツ連邦共和国デー 5 9 4 2 3 ウンナ、アム・ジュートフリートホーフ 3 番

(72)発明者 ゼバスティアン・デア

ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ヴェストシュトラッセ 6 番

(72)発明者 トーマス・フェラー

ドイツ連邦共和国デー 4 2 6 5 9 ゴーリンゲン、ターレスヴェーク 3 0 番

(72)発明者 ミヒャエル・ヘッケス

ドイツ連邦共和国デー 4 7 8 0 0 クレーフェルト、ボーデルシュヴィングフシュトラッセ 1 6 番

(72)発明者 メリタ・ディーツェ

ドイツ連邦共和国デー 4 0 6 9 9 エアクラート、アム・メルゲルスベルク 2 2 番

(72)発明者 ブルクハルト・フークマン

ドイツ連邦共和国デー 4 0 8 7 8 ラーティンゲン、ドクトルーケッセルシュトラッセ 3 番

F ターム(参考) 4F074 AA78 AD10 AD13 AD14 AD15 AG03 AG20 AH04 BA36 BA38

BA95 CA21 CC04Y CC04Z CC28Y CC28Z CC42Y CC42Z DA02 DA10

DA13 DA24 DA53 DA59

4J034 BA08 CA15 CA31 CB03 CD08 DA01 DB03 DB04 DF01 DF02

DF03 DG03 DG04 DG06 DH00 DP18 HA01 HA07 HC03 HC17

HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 JA01 JA30 JA42 NA01

NA05 QA05 QB04 QC01 QC04 QC05 RA02