(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Januar 2010 (07.01.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/000400 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
A61L 15/26 (2006.01) *C08J 9/30* (2006.01)
A61L 15/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/004476

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juni 2009 (20.06.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08159768.4 4. Juli 2008 (04.07.2008) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHÖNBERGER, Jan** [DE/DE]; Rechenweg 4, 42655 Solingen (DE). **MAGER, Michael** [DE/DE]; Franz-Marc-Strasse 54, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: LAYER COMPOSITE, SUITABLE AS A WOUND DRESSING, COMPRISING A POLYURETHANE FOAM LAYER, AN ABSORBER LAYER AND A COVER LAYER

(54) **Bezeichnung**: SCHICHTENVERBUND, GEEIGNET ALS WUNDAUFLAGE, UMFASSEND EINE POLYURETHAN-SCHAUMSCHICHT, EINE ABSORBERSCHICHT UND EINE DECKSCHICHT

(57) **Abstract**: The invention relates to a layer composite, suitable as a wound dressing, comprising a base layer (10), an absorber layer (20) lying on the base layer, and a cover layer (30), wherein the cover layer (30) is arranged in such a way that it is connected both to the base layer (10) and also to the absorber layer (20), and wherein the base layer (10) comprises a polyurethane foam that is obtained by foaming and drying a composition comprising an aqueous, anionically hydrophilized polyurethane dispersion (I). The invention further relates to a method for producing such a layer composite and to the use thereof as a wound dressing, incontinence product and/or cosmetic article.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft einen Schichtenverbund, geeignet als Wundauflage, umfassend eine Basisschicht (10), eine auf der Basisschicht aufliegende Absorberschicht (20) sowie eine Deckschicht (30), wobei die Deckschicht (30) so angebracht ist, dass sie sowohl mit der Basisschicht (10) als auch mit der Absorberschicht (20) verbunden ist und wobei die Basisschicht (10) einen Polyurethanschaum umfasst, der erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt und getrocknet wird. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Schichtenverbundes sowie dessen Verwendung als Wundauflage, Inkontinenzprodukt und/oder Kosmetikartikel.

WO 2010/000400 A1

Schichtenverbund, geeignet als Wundauflage, umfassend eine Polyurethanschaumschicht, eine Absorberschicht und eine Deckschicht

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schichtenverbund, welcher als Wundauflage geeignet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Verfahren zur Herstellung eines solchen Schichtenverbundes sowie dessen Verwendung als Wundauflage.

In der Versorgung von offenen Wunden und insbesondere von chronischen offenen Wunden wie Geschwüren sollte während der exsudativen Phase der Wundheilung die von der Wundstelle abgegebene überschüssige Feuchtigkeit absorbiert werden. Durch einen Sekretstau könnte es ansonsten zu Wundinfektionen kommen. Sehr effektive Mittel zur Absorption von Feuchtigkeit sind superabsorbierende Polymere. Diese können jedoch nicht direkt auf der Haut oder gar auf der offenen Wunde aufgetragen werden. Folglich bedarf es einer Zwischenschicht zwischen der Wunde und dem Absorber. Weiterhin wird in der Regel das Absorptionsmittel durch eine weitere Schicht bedeckt, so dass ein Wundpflaster erhalten wird.

WO 2007/115696 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schäumen für die Wundbehandlung, bei welchem eine Zusammensetzung, enthaltend eine Polyurethan-Dispersion und spezielle Koagulantien, aufgeschäumt und getrocknet wird. Die Polyurethan-Dispersionen können beispielsweise erhalten werden, indem isocyanatfunktionelle Prepolymere aus organischen Polyisocyanaten und polymeren Polyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 g/mol bis 8000 g/mol und OH-Funktionalitäten von 1,5 bis 6 sowie gegebenenfalls mit hydroxyfunktionellen Verbindungen mit Molekulargewichten von 62 g/mol bis 399 g/mol und gegebenenfalls isocyanatreaktiven, anionischen oder potentiell anionischen und gegebenenfalls nichtionischen Hydrophilierungsmitteln hergestellt werden. Die freien NCO-Gruppen des Prepolymers werden dann ganz oder teilweise gegebenenfalls mit aminofunktionellen Verbindungen mit Molekulargewichten von 32 g/mol bis 400 g/mol sowie mit aminofunktionellen, anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln unter Kettenverlängerung umgesetzt. Die Prepolymere werden vor, während oder nach dem Schritt der Kettenverlängerung in Wasser dispergiert. Gegebenenfalls enthaltene potentiell ionische Gruppen werden durch teilweise oder vollständige Umsetzung mit einem Neutralisationsmittel in die ionische Form überführt.

EP 0 760 743 offenbart schichtförmige, aus wenigstens einer Kunststoffschaum- und/oder Latexschaumschicht sowie partikelförmigen, superabsorbierenden Polymerisaten bestehende Körper zur Absorption von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten, die auf, zwischen oder unter der geschäumten Kunststoff- und/oder Latexschicht den Superabsorber in mengenmäßig und/oder örtlich vorgegebener und fixierter flächenmäßiger Anordnung in einem Mengenverhältnis von

Kunststoff- und/oder Latexschaum zu Superabsorber von 1:500 bis 50:1 enthalten. Kunststoff-/Latexschaum können Füllstoffe, Pigmente und/oder synthetische Fasern enthalten. Die Schichtkörper weisen eine erhöhte Aufnahmefähigkeit gegenüber Wasser und wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere unter Belastung auf. Sie werden hergestellt, indem der Schaum flächenförmig verteilt und der Superabsorber in dem vorgegebenen Mengenverhältnis, gegebenenfalls unter Verwendung einer Schablone aufgebracht und durch Wärmebehandlung fixiert wird. Derartige Schichtkörper werden in Hygieneartikeln, als Komponenten in natürlichen oder künstlichen Böden, als Isoliermaterial für Rohre und Leitungen, vor allem Kabel, und Baukonstruktionen, als flüssigkeitsaufnehmende und -speichernde Komponente in Verpackungsmaterialien sowie als Teil in Bekleidungsstücken verwendet.

WO 2001/60422 offenbart medizinische Artikel wie zum Beispiel Wundauflagen. In einer Ausführungsform beinhaltet der medizinische Artikel eine Rückseite, einen absorbierenden Schaum und ein faserförmiges Klebemittel zwischen der Rückseite und dem absorbierenden Schaum, wobei die Rückseite einen flüssigkeitsundurchlässigen, dampfdurchlässigen Polymerfilm beinhaltet. In einer weiteren Ausführungsform beinhaltet der medizinische Artikel eine Rückseite, ein Absorbens, im wesentlichen nicht quellbaren Schaum und einen dazwischen angeordneten Klebstoff. In noch einer weiteren Ausführungsform beinhaltet der medizinische Artikel eine Rückseite, einen Schaum und einen dazwischen angeordneten faserförmigen Klebstoff.

WO 2002/43784 offenbart eine Schicht für persönliche Pflegeprodukte aus elastischen Polymeren, die extrudiert werden und zur Bildung von Superabsorbern quervernetzt werden. Solch eine Schicht kann in persönlichen Pflegeprodukten wie Windeln, Übungshosen, Inkontinenzbekleidung und Damenhygieneprodukten eingesetzt werden.

WO 2006/089551 offenbart eine Wundauflage, umfassend eine Rückseite und eine der Haut zugewandte Seite und ein Absorbens-Polster, wobei das Absorbens-Polster sandwichartig zwischen der Rückseite und der der Haut zugewandten Seite angeordnet ist. Die beiden Seiten bilden eine Ummantelung und das Absorbens-Polster hat bei voller Expansion eine Vergrößerung der Oberfläche von mindestens 10%. Die Oberfläche der Ummantelung ist wenigstens 10% größer als die Oberfläche des nicht expandierten Absorbens-Polsters. Die Ummantelung stellt Expansionsraum für das Absorbens-Polster zur Verfügung, ohne dass das Absorbens-Polster geknickt oder gefaltet wird.

US 2006/211781 A1 offenbart schichtförmige, aus wässrigen Olefinpolymerisaten bestehende mehrschichtige Schaumlaminate zur Absorption von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten. Sie werden hergestellt, indem der Schaum flächenförmig verteilt wird. Der getrocknete Schaum dient anschließend als Substrat für die nächste Schaumschicht. Dieses Verfahren erlaubt einen

„Sandwich"-Aufbau Schaum/Substrat/Schaum/Substrat, wobei es sich bei dem Substrat um einen anderen Schaum als den ersten handeln kann. Sowohl Polyurethandispersionen als auch die Verwendung von Superabsorbern werden nicht offenbart

In der Herstellung von schichtenförmigen Wundauflagen mit einer Absorberschicht muss bislang bei der Verwendung von schaumförmigen Schichten ein Klebstoff eingesetzt werden, um eine ausreichende Haftung der Absorberschicht oder einer Deckschicht auf der Schaumschicht zu gewährleisten. Dieses ist nachteilig, da einerseits ein zusätzlicher, oft manuell auszuführender Arbeitsschritt erforderlich ist, sowie andererseits durch das Einführen des Klebstoffs in den Verband eine zusätzliche Möglichkeit eingeführt wird, dass unerwünschte Effekte auftreten.

Es besteht folglich der Bedarf an verbesserten oder zumindest alternativen Wundauflagen, welche mit einer geringeren Anzahl an Fertigungsschritten und mit einer geringeren Anzahl an verwendeten Materialien hergestellt werden können. Insbesondere wäre wünschenswert, wenn auf den Einsatz von Klebstoff bei der Verbindung von Schichten innerhalb der Wundauflage verzichtet werden könnte.

Erfindungsgemäß vorgeschlagen wird daher ein Schichtenverbund, geeignet als Wundauflage, umfassend eine Basisschicht, eine auf der Basisschicht aufliegende Absorberschicht sowie eine Deckschicht, wobei die Deckschicht so angebracht ist, dass sie sowohl mit der Basisschicht als auch mit der Absorberschicht verbunden ist und wobei die Basisschicht einen Polyurethanschaum umfasst, der erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt und getrocknet wird.

Der erfindungsgemäße Schichtenverbund ist unter anderem ebenfalls geeignet als Inkontinenzartikel oder als Kosmetikartikel.

Der erfindungsgemäße Schichtenverbund kann als Inselverband angesehen werden, wobei die Absorberschicht von der Basisschicht und der Deckschicht umschlossen wird. Folglich liegt die Deckschicht an den Stellen, an denen sie nicht auf der Absorberschicht liegt, direkt auf der Basisschicht.

Es ist vorgesehen, dass die Basisschicht einen Schaum umfasst, welcher aus einer aufgeschäumten Polyurethandispersion erhältlich ist. Diese Basisschicht wird auf die zu bedeckende Wunde aufgelegt. Vorteilhafterweise weist dieser Schaum eine mikroporöse, zumindest teilweise offenporige Struktur mit miteinander kommunizierenden Zellen auf.

Die Polyurethandispersion (I) umfasst Polyurethane, wobei während deren Herstellung freie Isocyanatgruppen zumindest teilweise mit anionischen oder potentiell anionischen

Hydrophilierungsmitteln umgesetzt wurden. Solche Hydrophilierungsmittel sind Verbindungen, welche gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen wie Amino-, Hydroxy- oder Thiolgruppen aufweisen und weiterhin Säure- oder Säureaniongruppen wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen.

Die Absorberschicht umfasst ein Material, welches in der Lage ist, Wasser oder andere Flüssigkeiten zu binden. Sie ist von der Basisschicht verschieden. Beispielsweise kann die Absorberschicht superabsorbierende Polymere (SAP), auch als Superabsorber bezeichnet, umfassen. Solche Superabsorber sind Materialien, welche ein Mehrfaches ihres Eigengewichts an Wasser absorbieren und unter gewissem Druck zurückhalten können. Im Allgemeinen weisen sie eine Centrifuge Retention Capacity (CRC) von mindestens 5 g/g, vorzugsweise mindestens 10 g/g und in besonders bevorzugter Form mindestens 15 g/g auf.

Die Centrifuge Retention Capacity wird gemäß der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association, Avenue Eugene Plasky 157, 1030 Brüssel, Belgien) empfohlenen und anhand der dort erhältlichen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge Retention Capacity" bestimmt.

Unter Superabsorbern sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate sowie vorzugsweise wasserabsorbierende Polymere auf Basis teilneutralisierter Acrylsäure zu verstehen. Ein „Superabsorber" kann auch ein Gemisch stofflich verschiedener einzelner Superabsorber sein.

Die Deckschicht des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes ist von der Materialwahl her zunächst nicht festgelegt. Vorteilhafterweise ist die Deckschicht elastisch, um eine Volumenvergrößerung durch das Aufquellen der Absorberschicht zu kompensieren.

Insbesondere kommen für das Material der Deckschicht solche Schäume, Folien oder Schaumfolien in Frage, die aus elastomeren Polymeren basierend auf Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyether, Polyester, Polyamid, Polycarbonat, Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polymaleinsäuren, weiterhin Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Celluloseester und/oder Mischungen hiervon gefertigt werden. Aber auch textile Vliese und Gewebe auf Basis von Naturfasern, wie Cellulose, Baumwolle oder Leinen sowie kunststoffbeschichtete Vliese und Gewebe können verwendet werden.

Dabei hat es sich weiterhin als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn bei Folien ihre Dicken so eingestellt werden, dass diese in einem Bereich von ≥5 µm bis ≤80 µm, insbesondere von ≥5 µm bis ≤60 µm und ganz bevorzugt von ≥10 µm bis ≤30 µm liegen und die Folien eine Reißdehnung von über 450% besitzen.

In einem erfindungsgemäßen Schichtenverbund können insbesondere solche Polymerfolien eingesetzt werden, die eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen. Hierzu sind besonders Filme geeignet, die aus Polyurethan, Polyetherurethan, Polyesterurethan, Polyether-Polyamid-Copolymeren, Polyacrylat oder Polymethacrylat gefertigt werden. Insbesondere ist als Polymerfolie ein Polyurethanfilm, Polyesterpolyurethanfilm oder Polyetherpolyurethanfilm bevorzugt. Ganz besonders sind solche Folien bevorzugt, die eine Dicke von ≥5 µm bis ≤80 µm, insbesondere von ≥5 µm bis ≤60 µm und ganz bevorzugt von ≥10 µm bis ≤30 µm aufweisen.

Aus der Wunde austretende Feuchtigkeit in flüssiger Form oder in Dampfform wird durch das offenporige Netzwerk des Polyurethanschaums der Basisschicht von der Wunde weggeleitet und kann von der Absorberschicht aufgenommen werden.

Es wurde gefunden, dass ein Schichtenverbund gemäß der vorliegenden Erfindung in der Absorberschicht Feuchtigkeit aufnehmen kann und aufquellen kann, wobei die Haftverbindung zwischen der Basisschicht und der Deckschicht ihre Funktion nicht einbüßt. Mit anderen Worten ist die Verbindung zwischen der Basisschicht und der Deckschicht so stabil, dass kein zusätzlicher Klebstoff zwischen Basisschicht und Deckschicht nötig ist.

Durch den Schichtenverbund gemäß der vorliegenden Erfindung wird somit eine Wundauflage bereitgestellt, welche durch den Wegfall des gesonderten Verklebens der Basisschicht und der Deckschicht einfacher herzustellen ist. Weiterhin wird durch den Wegfall einer Klebstoffschicht eine Fehlerquelle eliminiert, welche ansonsten bei Feuchtigkeit versagen könnte. Die Verwendung des Polyurethanschaums für die Basisschicht ist besonders vorteilhaft, da der Schaum bei guter Dampfdurchlässigkeit gleichzeitig eine ausreichende Eigenklebkraft aufweist.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes umfasst die Zusammensetzung, aus der der Polyurethanschaum der Basisschicht erhalten wird, weiterhin Zusatzstoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Fettsäureamide, Sulfosuccinamide, Kohlenwasserstoffsulfonate, Kohlenwasserstoffsulfate, Fettsäuresalze, Alkylpolyglycoside und/oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere.

Solche Zusatzstoffe können als Schaumbildner und/oder Schaumstabilisatoren wirken. In den Fettsäureamiden, Sulfosuccinamiden, Kohlenwasserstoffsulfonaten, Kohlenwasserstoffsulfaten

oder Fettsäuresalzen enthält der lipophile Rest bevorzugt ≥ 12 bis ≤ 24 Kohlenstoffatome. Geeignete Alkylpolyglycoside sind beispielsweise durch Umsetzung von längerkettigen Monoalkoholen (≥ 4 bis ≤ 22 C-Atome im Alkylrest) mit Mono-, Di- oder Polysacchariden erhältlich. Weiterhin geeignet sind Alkylbenzosulfonate oder Alkylbenzolsulfate mit ≥14 bis ≤24 Kohlenstoffatomen im Kohlenwasserstoffrest.

Die Fettsäureamide sind vorzugsweise solche auf Basis von Mono- oder Di-(C_2/C_3-alkanol)aminen. Die Fettsäuresalze können beispielsweise Alkalimetallsalze, Aminsalze oder unsubstituierte Ammoniumsalze sein.

Solche Fettsäurederivate basieren typischerweise auf Fettsäuren wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Ricinolsäure, Behensäure oder Arachidinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Sojafettsäure und deren Hydrierungsprodukten.

Beispielhaft verwendbare Schaumstabilisatoren sind Mischungen aus Sulfosuccinamiden und Ammoniumstearaten, wobei diese bevorzugt ≥20 Gewichts-% bis ≤60 Gewichts-% besonders bevorzugt ≥30 Gewichts-% bis ≤50 Gewichts-% an Ammoniumstearaten und bevorzugt ≥40 Gewichts-%, bis ≤80 Gewichts-% besonders bevorzugt ≥50 Gewichts-% bis ≤70 Gewichts-% an Sulfosuccinamiden enthalten.

Weitere beispielhaft verwendbare Schaumstabilisatoren sind Mischungen aus Fettalkohol-Polyglykosiden und Ammoniumstearaten, wobei diese bevorzugt ≥ 20 Gewichts-% bis ≤ 60 Gewichts-% besonders bevorzugt ≥30 Gewichts-% bis ≤50 Gewichts-% an Ammoniumstearaten und bevorzugt ≥40 Gewichts-%, bis ≤80 Gewichts-% besonders bevorzugt ≥50 Gewichts-% bis ≤70 Gewichts-% an Fettalkohol-Polyglykosiden enthalten.

Bei den Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere handelt es sich um Additionsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an OH- oder NH-funktionelle Startermoleküle.

Als Startermoleküle grundsätzlich geeignet sind unter anderem Wasser, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylendiamin, Toluylendiamin, Sorbit, Saccharose und Gemische davon.

Bevorzugt werden als Starter di- oder trifunktionelle Verbindungen der vorstehend genannten Art eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglycol oder Polypropylenglycol.

Durch die jeweilige Alkylenoxidmenge und die Anzahl von Ethylenoxid (EO)- und Propylenoxid (PO)-Blöcken lassen sich Blockcopolymere unterschiedlicher Art erhalten.

Grundsätzlich ist es auch möglich, dass die an sich streng blockweise aus Ethylenoxid oder Propylenoxid aufgebauten Copolymere auch einzelne Mischblöcke aus EO und PO aufweisen.

Solche Mischblöcke werden erhalten, wenn in die Polyadditionsreaktion Mischungen aus EO und PO eingesetzt werden, so dass bezogen auf diesen Block eine statistische Verteilung von EO und PO in diesem Block resultiert.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten EO/PO-Blockcopolymere Gehalte an Ethylenoxideinheiten von ≥ 5 Gewichts-%, besonders bevorzugt ≥ 20 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt ≥ 40 Gewichts-% bezogen auf die Summe der im Copolymer vorliegenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten auf.

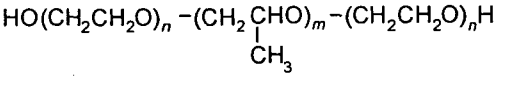
Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten EO/PO-Blockcopolymere Gehalte an Ethylenoxideinheiten von ≤ 95 Gewichts-%, besonders bevorzugt ≤ 90 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt ≤ 85 Gewichts-% bezogen auf die Summe der im Copolymer vorliegenden Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten auf.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten EO/PO-Blockcopolymere zahlenmittlere Molekulargewichte von ≥ 1000 g/mol, besonders bevorzugt ≥ 2000 g/mol, ganz besonders bevorzugt ≥ 5000 g/mol auf.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten EO/PO-Blockcopolymere zahlenmittlere Molekulargewichte von ≤ 10000 g/mol, besonders bevorzugt ≤ 9500 g/mol, ganz besonders bevorzugt ≤ 9000 g/mol auf.

Vorteilhaft an der Verwendung der EO/PO-Blockcopolymere ist, dass der erhaltene Schaum eine geringere Hydrophobie als bei Verwendung anderer Stabilisatoren aufweist. Hierdurch kann das Aufnahmeverhalten für Flüssigkeiten günstig beeinflusst werden. Zudem werden bei der Verwendung der EO/PO-Blockcopolymere im Gegensatz zu anderen Stabilisatoren nicht-zytotoxische Schäume erhalten.

Es ist möglich, dass die Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (1) aufweisen:



(1)

Der Wert für n liegt in einem Bereich von ≥2 bis ≤200, bevorzugt von ≥60 bis ≤180, besonders bevorzugt von ≥130 bis ≤160. Der Wert für m liegt in einem Bereich von ≥10 bis ≤60, bevorzugt von ≥25 bis ≤45, besonders bevorzugt von ≥25 bis ≤35.

Besonders bevorzugt sind EO/PO-Blockcopolymere der vorstehend genannten Art, wobei diese einen hydrophilic-lipophilic-balance (HLB)-Wert von ≥4, besonders bevorzugt von ≥8 und ganz besonders bevorzugt von ≥14 besitzen. Der HLB-Wert errechnet sich nach der Formel HLB = 20 · Mh/M, wobei Mh die zahlenmittlere Molmasse des hydrophilen aus Ethylenoxid gebildeten Anteils des Moleküls und M die zahlenmittlere Molmasse des gesamten Moleküls ist (Griffin, W.C.: Classification of surface active agents by HLB, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949). Der HLB-Wert liegt jedoch bei ≤19, bevorzugt bei ≤18.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes ist die wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) erhältlich, indem

A) isocyanatfunktionelle Prepolymere bereitgestellt werden, welche erhältlich sind aus einer Reaktionsmischung umfassend

A1) organische Polyisocyanate und

A2) polymere Polyole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von ≥400 g/mol bis ≤ 8000 g/mol und OH-Funktionalitäten von ≥1,5 bis ≤6

und wobei anschließend

B) die freien NCO-Gruppen der Prepolymere ganz oder teilweise mit

B1) isocyanatreaktiven anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln

unter Kettenverlängerung umgesetzt werden und die Prepolymere vor, während oder nach Schritt B) in Wasser dispergiert werden, wobei weiterhin in der Reaktionsmischung vorliegende potentiell ionische Gruppen durch teilweise oder vollständige Umsetzung mit einem Neutralisationsmittel in die ionische Form überführt werden.

Bevorzugte wässrige, anionische Polyurethan-Dispersionen (I) haben einen niedrigen Grad an hydrophilen anionischen Gruppen, bevorzugt von ≥0,1 bis ≤15 Milliequivalenten pro 100 g Festharz.

Um eine gute Sedimentationsstabilität zu erreichen, liegt die zahlenmittlere Teilchengröße der speziellen Polyurethan-Dispersionen bevorzugt bei ≤750 nm, besonders bevorzugt bei ≤500 nm, bestimmt mittels Laserkorrelations-Spektroskopie.

Das Verhältnis von NCO-Gruppen der Verbindungen aus Komponente A1) zu NCO-reaktiven Gruppen wie Amino-, Hydroxy- oder Thiolgruppen der Verbindungen der Komponenten A2) bis A4) beträgt bei der Herstellung des NCO-funktionellen Prepolymers ≥1,05 bis ≤3,5, bevorzugt ≥ 1,2 bis ≤3,0 besonders bevorzugt ≥1,3 bis ≤2,5.

Die aminofunktionellen Verbindungen in Stufe B) werden in solch einer Menge eingesetzt, dass das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven Aminogruppen dieser Verbindungen zu den freien Isocyanatgruppen des Prepolymers ≥40% bis ≤150%, bevorzugt zwischen ≥50% und ≤ 125%, besonders bevorzugt zwischen ≥60% und ≤120% beträgt.

Geeignete Polyisocyanate der Komponente A1) sind aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität von ≥2.

Beispiele solcher geeigneten Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'- und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis- (isocyanatomethyl)benzol (XDI), sowie Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit C_1- bis C_8-Alkylgruppen.

Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Diisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur sowie nicht-modifiziertes Polyisocyanat mit mehr als 2 NCO-Gruppen pro Molekül wie zum Beispiel 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) oder Triphenylmethan- 4,4',4"-triisocyanat mit eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen und einer mittleren NCO-Funktionalität der Mischung von ≥2 bis ≤4, bevorzugt ≥2 bis ≤2,6 und besonders bevorzugt ≥2 bis ≤2,4.

Besonders bevorzugt werden in A1) 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane sowie deren Mischungen eingesetzt.

In A2) werden polymere Polyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von ≥400 g/mol bis ≤ 8000 g/mol, bevorzugt von ≥400 g/mol bis ≤6000 g/mol und besonders bevorzugt von ≥600 g/mol bis ≤3000 g/mol eingesetzt. Diese weisen bevorzugt eine OH-Funktionalität von ≥1,5 bis ≤6, besonders bevorzugt von ≥1,8 bis ≤3, ganz besonders bevorzugt von ≥1,9 bis ≤2,1 auf.

Solche polymeren Polyole sind beispielsweise Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyesterpolyole, Polyurethanpolyetherpolyole, Polyurethanpolycarbonatpolyole und Polyesterpolycarbonatpolyole. Diese können in A2) einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Solche Polyesterpolyole sind Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Beispiele für geeignete Diole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(l,3), Butandiol(l,4), Hexandiol(l,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, wobei Hexandiol(l,6) und Isomere, Neopentylglykol und Hydroxypivalinsäureneopenthylglykolester bevorzugt sind. Daneben können auch Polyole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Triemthylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Als Dicarbonsäuren können Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2- Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure und/oder 2,2-Dimethylbernsteinsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden Anhydride verwendet werden.

Sofern die mittlere Funktionalität des zu veresternden Polyols ≥2 ist, können zusätzlich auch Monocarbonsäuren wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Bevorzugte Säuren sind aliphatische oder aromatische Säuren der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Isophthalsäure und gegebenenfalls Trimellithsäure.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Geeignete Lactone sind Caprolacton, Butyrolacton und Homologe. Bevorzugt ist Caprolacton.

Ebenfalls können in A2) Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, bevorzugt Polycarbonatdiole, mit zahlenmittleren Molekulargewichten Mn von ≥ 400 g/mol bis ≤ 8000 g/mol, bevorzugt ≥ 600 g/mol bis ≤ 3000 g/mol eingesetzt werden. Diese sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhältlich.

Beispiele derartiger Diole sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A und lactonmodifizierte Diole der vorstehend genannten Art.

Bevorzugt enthält das Polycarbonatdiol ≥ 40 Gewichts-% bis ≤ 100 Gewichts-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiolderivate. Solche Hexandiolderivate basieren auf Hexandiol und weisen neben endständigen OH-Gruppen auch Ester- oder Ethergruppen auf. Solche Derivate sind durch Reaktion von Hexandiol mit überschüssigem Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhältlich.

Statt oder zusätzlich zu reinen Polycarbonatdiolen können auch Polyether-Polycarbonatdiole in A2) eingesetzt werden.

Die Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind bevorzugt linear gebaut.

Ebenfalls können in A2) Polyetherpolyole eingesetzt werden.

Geeignet sind beispielsweise Polytetramethylenglykolpolyether, wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind.

Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind die Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle. Polyetherpolyole, basierend auf der zumindest anteiligen Addition von Ethylenoxid an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle, können auch als Komponente A4) eingesetzt werden (nichtionische Hydrophilierungsmittel).

Als geeignete Startermoleküle eingesetzt werden können beispielsweise Wasser, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethyolpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin oder 1,4-Butandiol. Bevorzugte Startermoleküle sind Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol und Butyldiglykol.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Polyurethan-Dispersionen (I) enthalten als Komponente A2) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen, wobei in dieser Mischung der Anteil an Polycarbonatpolyolen in der Mischung ≥20 Gewichts-% bis ≤80 Gewichts-% und der Anteil an Polytetramethylenglykolpolyolen ≥20 Gewichts-% bis ≤ 80 Gewichts-% beträgt. Bevorzugt ist ein Anteil von ≥30 Gewichts-% bis ≤75 Gewichts-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und ein Anteil von ≥25 Gewichts-% bis ≤70 Gewichts-% an Polycarbonatpolyolen. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von ≥ 35 Gewichts-% bis ≤ 70 Gewichts-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und ein Anteil von ≥30 Gewichts-% bis ≤65 Gewichts-% an Polycarbonatpolyolen, jeweils mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozente der Polycarbonatpolyole und Polytetramethylenglykolpolyole ≤100 Gewichts-% ergibt und der Anteil der Summe der Polycarbonatpolyole und Polytetramethylenglykolpolyetherpolyole an der Komponente A2) ≥50 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 60 Gewichts-% und besonders bevorzugt ≥70 Gewichts-% beträgt.

Unter isocyanatreaktiven anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln der Komponente B1) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe wie eine Amino-, Hydroxy- oder Thiolgruppe aufweisen, sowie mindestens eine Funktionalität wie zum Beispiel $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-PO(O^-M^+)_2$ mit M^+ beispielsweise gleich Metallkation, H^+, NH_4^+, NHR_3^+, wobei R jeweils ein C_1-C_{12}-Alkylrest, C_5-C_6-Cycloalkylrest und/oder ein C_2-C_4-Hydroxyalkylrest sein kann, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ oder neutral geladen sein kann.

Vorzugsweise sind die isocyanatreaktiven anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmittel isocyanatreaktive aminofunktionelle anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel.

Geeignete anionisch oder potentiell anionisch hydrophilierende Verbindungen sind Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze. Beispiele solcher anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmittel sind N-(2-Aminoethyl)-ß-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiaminpropyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin-β-ethylsulfonsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure und das

Additionsprodukt von IPDA und Acrylsäure (EP- A 0 916 647, Beispiel 1). Weiterhin kann Cyclohexylaminopropansulfonsäure (CAPS) aus WO-A 01/88006 als anionisches oder potentiell anionisches Hydrophilierungsmittel verwendet werden.

Bevorzugte anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel der Komponente B1) sind solche der vorstehend genannten Art, die über Carboxylat- beziehungsweise Carobonsäuregruppen und/oder Sulfonatgruppen verfügen, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, der 2-(2-Aminoethylamino)ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von IPDA und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1).

Zur Hydrophilierung können auch Mischungen aus anionischen beziehungsweise potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln und nichtionischen Hydrophilierungsmitteln verwendet werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes umfasst die Reaktionsmischung in Schritt A) weiterhin:

A3) hydroxyfunktionelle Verbindungen mit Molekulargewichten von ≥62 g/mol bis ≤ 399 g/mol

Die Verbindungen der Komponente A3) besitzen Molekulargewichte von ≥62 g/mol bis ≤399 g/mol.

In A3) können Polyole des genannten Molekulargewichtsbereichs mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4- Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1 ,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A, (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit sowie deren beliebige Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Geeignet sind auch Esterdiole des genannten Molekulargewichtsbereichs wie α-Hydroxybutyl-ε-hydroxycapronsäureester, ω-Hydroxyhexyl-γ-hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-(β-hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäurebis(β-hydroxyethyl)-ester.

Ferner können in A3) auch monofunktionelle, isocyanatreaktive, Hydroxylgruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele solcher monofunktionellen Verbindungen sind Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether,

Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2- Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente A3) sind 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes umfasst die Reaktionsmischung in Schritt A) weiterhin:

A4) isocyanatreaktive anionische, potentiell anionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel

Unter anionisch beziehungsweise potentiell anionisch hydrophilierenden Verbindungen der Komponente A4) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe wie eine Amino-, Hydroxyl- oder Thiolgruppe aufweisen sowie mindestens eine Funktionalität wie zum Beispiel $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-PO(O^-M^+)_2$ mit M^+ beispielsweise gleich Metallkation, H^+, NH_4^+, NHR_3^+, wobei R jeweils ein C_1-C_{12}-Alkylrest, C_5-C_6-Cycloalkylrest und/oder ein C_2-C_4-Hydroxyalkylrest sein kann, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ oder neutral geladen sein kann. Geeignete anionisch oder potentiell anionisch hydrophilierende Verbindungen sind zum Beispiel Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren und ihre Salze. Beispiele solcher anionischen beziehungsweise potentiell anionischen Hydrophilierungsmittel sind Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure und das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und $NaHSO_3$, wie es in DE-A 2 446 440, Seite 5 - 9, Formel I-III beschrieben ist. Bevorzugte anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel der Komponente A4) sind solche der vorstehend genannten Art, die über Carboxylat- beziehungsweise Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonatgruppen verfügen.

Besonders bevorzugte anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel sind solche, die Carboxylat- beziehungsweise Carbonsäuregruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäue und Hydroxypivalinsäure und/oder deren Salze.

Geeignete nichtionisch hydrophilierende Verbindungen der Komponente A4) sind zum Beispiel Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt mindestens eine

Hydroxygruppe enthalten. Beispiele hierfür sind die monohydroxyfunktionellen, im statistischen Mittel ≥5 bis ≤70, bevorzugt ≥7 bis ≤55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisenden Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Diese sind entweder reine Polyethylenoxidether oder gemischte Polyalkylenoxidether, wobei sie ≥30 mol-%, bevorzugt ≥40 mol-% bezogen auf alle enthaltenen Alkylenoxideinheiten an Ethylenoxideinheiten enthalten.

Bevorzugte Polyethylenoxidether der vorstehend genannten Art sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die ≥40 mol-% bis ≤100 mol-% Ethylenoxid- und ≥0 mol-% bis ≤60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

Bevorzugte nichtionisch hydrophilierende Verbindungen der Komponente A4) sind solche der vorstehend genannten Art, wobei es sich um Block(co)polymere handelt, die durch blockweise Addition von Alkylenoxiden an geeignete Starter hergestellt werden.

Geeignete Startermoleküle für solche nichtionischen Hydrophilierungsmittel sind gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykolmonoalkylether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt werden Diethylenglykolmonobutylether oder n-Butanol als Startermoleküle verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes werden in Schritt B) die freien NCO-Gruppen der Prepolymere weiterhin ganz oder teilweise umgesetzt mit

B2) aminofunktionelle Verbindungen mit Molekulargewichten von ≥32 g/mol bis ≤400 g/mol

Als Komponente B2) können Di- oder Polyamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemische von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, Triamininonan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, α,α,α',α'-Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan und/oder Dimethylethylendiamin eingesetzt werden. Ebenfalls möglich, aber weniger bevorzugt, ist die Verwendung von Hydrazin sowie Hydraziden wie Adipinsäuredihydrazid.

Darüber hinaus können als Komponente B2) auch Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie Diethanolamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan, Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin.

Ferner können als Komponente B2) auch monofunktionelle isocyanatreaktive Aminverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin oder geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketime von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin. Bevorzugte Verbindungen der Komponente B2) sind 1,2-Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan und Isophorondiamin.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes ist bei der Herstellung der wässrigen, anionisch hydrophilierten Polyurethan-Dispersionen (I) die Komponente A1) ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane. Weiterhin umfasst die Komponente A2) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen umfasst, wobei der Anteil der Summe der Polycarbonatpolyole und der Polytetramethylenglykolpolyetherpolyole an der Komponente A2) ≥70 Gewichts-% bis ≤ 100 Gewichts-% beträgt.

Neben den Polyurethan-Dispersionen (I) und den Zusatzstoffen können auch weitere Hilfsstoffe verwendet werden.

Beispiele für solche Hilfsstoffe sind Verdicker beziehungsweise Thixotropiermittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Emulgatoren, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe und/oder Verlaufshilfsmittel.

Als Verdicker können handelsübliche Verdicker eingesetzt werden, wie Dextrin-, Stärke- oder Cellulosederivate wie Celluloseether oder Hydroxyethylcellulose, organische vollsynthetische Verdicker auf Basis von Polyacrylsäuren, Polyvinylpyrrolidonen, Poly(meth)acrylverbindungen oder Polyurethanen (assoziative Verdicker) sowie anorganische Verdicker wie Bentonite oder Kieselsäuren.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch Vernetzer wie unblockierte Polyisocyanate, Amid- und Amin-Formaldehydharze, Phenolharze, Aldehyd- und Ketonharze, wie zum Beispiel Phenol-Formaldehydharze, Resole, Furanharze, Harnstoffharze, Carbamidsäureesterharze, Triazinharze, Melaminharze, Benzoguanaminharze, Cyanamidharze oder Anilinharze enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes umfasst das Material der Absorberschicht ein Copolymer aus Acrylsäure und Natriumacrylat oder ein vernetztes Copolymer von Acrylsäuren mit bi- und/oder polyfunktionellen Monomeren. Beispiele für bi- und/oder polyfunktionelle Monomere sind Polyallylglucosen. Hierbei ist es möglich, dass die Absorberschicht in Form eines Vlieses, eines Pulvers und/oder eines Granulats vorliegt. Bevorzugt wird für die Absorberschicht ein Vlies verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes umfasst das Material der Deckschicht den gleichen Polyurethanschaum, wie er in der Basisschicht vorliegt. Auf diese Weise sinken die Fertigungskosten, da kein zusätzliches Material für die Deckschicht bereitgestellt werden muss. Die Deckschicht kann dabei als wässriger Schaum aufgetragen werden und anschließend getrocknet werden. Weiterhin kann für eine starke Haftung zwischen der Basisschicht und der Deckschicht gesorgt werden, wenn sie aus dem gleichen Material gefertigt sind.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes weist die direkte Verbindung zwischen der Basisschicht und der Deckschicht eine Schälfestigkeit von $\geq 0{,}8$ N/mm auf. Die maximale Schälfestigkeit kann beispielsweise ≤ 5 N/mm, ≤ 4 N/mm oder ≤ 3 N/mm betragen. Die Schälfestigkeit, auch Peel-Festigkeit genannt, kann an einer Zwick Universalprüfmaschine ermittelt werden. Hierbei wurden die Basisschicht und die Deckschicht in einem Winkel von 180° bei einer Traversengeschwindigkeit von 100 mm/min voneinander abgezogen. In den Fällen, in denen die Festigkeit der Verbindung größer als die Festigkeit des

Schaums als solchem ist, wurde für den Rissfortschritt im Schaumstoff und damit die Untergrenze der Festigkeit der Verbindung eine Schälfestigkeit (Peelfestigkeit) von ≥0,8 N/mm ermittelt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtenverbundes liegt die Wasserdampfdurchlässigkeit der Deckschicht in einem Bereich von ≥750 g/m²/24 Stunden bis ≤ 5000 g/m²/24 Stunden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit kann auch in einem Bereich von ≥1000 g/m²/24 Stunden bis ≤4000 g/m²/24 Stunden oder von ≥1500 g/m²/24 Stunden bis ≤3000 g/m²/24 Stunden liegen. Sie kann anhand der Norm DIN EN 13726-2, Teil 3.2 bestimmt werden.

In einer beispielhaften Rezeptur zur Herstellung der Polyurethan-Dispersionen werden die Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) in den folgenden Mengen eingesetzt, wobei sich die Einzelmengen stets zu ≤100 Gewichts-% addieren:

≥5 Gewichts-% bis ≤40 Gewichts-% der Komponente A1);

≥55 Gewichts-% bis ≤90 Gewichts-% der Komponente A2);

≥0,5 Gewichts-% bis ≤20 Gewichts-% Summe der Komponenten A3) und B2);

≥0,1 Gewichts-% bis ≤25 Gewichts-% Summe der Komponenten A4) und B1), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) ≥0,1 Gewichts-% bis ≤5 Gewichts-% an anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln aus A4) und/oder B1) verwendet werden.

In einer weiteren beispielhaften Rezeptur zur Herstellung der Polyurethan-Dispersionen werden die Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) in den folgenden Mengen eingesetzt, wobei sich die Einzelmengen stets zu ≤100 Gewichts-% aufaddieren:

≥5 Gewichts-% bis ≤35 Gewichts-% der Komponente A1);

≥60 Gewichts-% bis ≤90 Gewichts-% der Komponente A2);

≥0,5 Gewichts-% bis ≤15 Gewichts-% Summe der Komponenten A3) und B2);

≥0,1 Gewichts-% bis ≤15 Gewichts-% Summe der Komponenten A4) und B1), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) ≥0,2 Gewichts-% bis ≤4 Gewichts-% an anionischen bzw. potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln aus A4) und/oder B1) verwendet werden.

In einer ganz besonders bevorzugten Rezeptur zur Herstellung der Polyurethan-Dispersionen werden die Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) in den folgenden Mengen eingesetzt, wobei sich die Einzelmengen stets zu ≤100 Gewichts-% aufaddieren:

≥10 Gewichts-% bis ≤30 Gewichts-% der Komponente A1);

≥65 Gewichts-% bis ≤85 Gewichts-% der Komponente A2);

≥0,5 Gewichts-% bis ≤14 Gewichts-% Summe der Komponenten A3) und B2);

≥0,1 Gewichts-% bis ≤13,5 Gewichts-% Summe der Komponenten A4) und B1), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten A1) bis A4) und B1) bis B2) ≥0,5 Gewichts-% bis ≤3,0 Gewichts-% an anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln aus A4) und/oder B1) verwendet werden.

Die Herstellung der anionisch hydrophilierten Polyurethan-Dispersionen (I) kann in einer oder mehreren Stufe/-n in homogener oder bei mehrstufiger Umsetzung, teilweise in disperser Phase durchgeführt werden. Nach vollständig oder teilweise durchgeführter Polyaddition aus Al) bis A4) erfolgt ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungsschritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperser Phase.

Dabei können Verfahren wie beispielsweise Prepolymer- Mischverfahren, Acetonverfahren oder Schmelzdispergierverfahren verwendet werden. Bevorzugt wird das Aceton-Verfahren verwendet.

Für die Herstellung nach dem Aceton-Verfahren werden üblicherweise die Bestandteile A2) bis A4) und die Polyisocyanatkomponente A1) zur Herstellung eines isocyanatfunktionellen Polyurethan-Prepolymers ganz oder teilweise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren aber gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt und auf Temperaturen im Bereich von ≥ 50 °C bis ≤ 120 °C aufgeheizt. Zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion können die in der Polyurethan-Chemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind die üblichen aliphatischen, ketofunktionellen Lösemittel wie Aceton oder 2-Butanon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und 2-Butanon.

Andere Lösemittel wie Xylol, Toluol, Cyclohexan, Butylacetat, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Lösemittel mit Ether- oder Estereinheiten können zusätzlich eingesetzt und ganz oder teilweise abdestilliert werden oder vollständig im Falle von N-

Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon in der Dispersion verbleiben. Bevorzugt werden aber außer den üblichen aliphatischen, ketofunktionellen Lösemitteln keine anderen Lösungsmittel verwendet.

Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile von A1) bis A4) zudosiert.

Bei der Herstellung des Polyurethan-Prepolymeren aus A1) bis A4) beträgt das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit isocyanatreaktiven Gruppen beispielsweise ≥ 1,05 bis ≤3,5, bevorzugt ≥1,2 bis ≤3,0 und besonders bevorzugt ≥1,3 bis ≤2,5.

Die Umsetzung der Komponenten A1) bis A4) zum Prepolymer erfolgt teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Es werden so Polyurethan-Prepolymere, die freie Isocyanatgruppen enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

Im Neutralisationsschritt zur teilweisen oder vollständigen Überführung potentiell anionischer Gruppen in anionische Gruppen werden Basen wie tertiäre Amine, zum Beispiel Trialkylamine mit ≥1 bis ≤12, bevorzugt ≥1 bis ≤6 C-Atomen, besonders bevorzugt ≥2 bis ≤3 C-Atomen in jedem Alkylrest oder Alkalimetallbasen wie die entsprechenden Hydroxide eingesetzt.

Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Tripropylamin, N-Methylmorpholin, Methyldiisopropylamin, Ethyldiisopropylamin und Diisopropylethylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Als Neutralisationsmittel sind gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie wässrige Ammoniaklösung oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar.

Bevorzugt sind Ammoniak, Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin sowie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Stoffmenge der Basen beträgt zwischen ≥50 mol-% und ≤125 mol%, bevorzugt zwischen ≥ 70 mol-% und ≤ 100 mol% der Stoffmenge der zu neutralisierenden Säuregruppen. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, indem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

Im Anschluss wird in einem weiteren Verfahrensschritt, falls noch nicht oder nur teilweise geschehen das erhaltene Prepolymer mit Hilfe von aliphatischen Ketonen wie Aceton oder 2-Butanon gelöst.

Bei der Kettenverlängerung in Stufe B) werden NH_2- und/oder NH-funktionelle Komponenten mit den noch verbliebenen Isocyanatgruppen des Prepolymers teilweise oder vollständig umgesetzt. Bevorzugt wird die Kettenverlängerung vor der Dispergierung in Wasser durchgeführt.

Zur Kettenterminierung werden üblicherweise Amine B2) mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketime von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin verwendet.

Werden zur teilweisen oder vollständigen Kettenverlängerung anionische oder potentiell anionische Hydrophilierungsmittel entsprechend der Definition B1) mit NH_2- oder NH-Gruppen eingesetzt, erfolgt die Kettenverlängerung der Prepolymere bevorzugt vor der Dispergierung.

Die aminischen Komponenten B1) und B2) können gegebenenfalls in wasser- oder lösemittelverdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden, wobei grundsätzlich jede Reihenfolge der Zugabe möglich ist.

Wenn Wasser oder organische Lösemittel als Verdünnungsmittel mit verwendet werden, so beträgt der Verdünnungsmittelgehalt in der in B) eingesetzten Komponente zur Kettenverlängerung bevorzugt ≥70 Gewichts-% bis ≤95 Gewichts-%.

Die Dispergierung erfolgt bevorzugt im Anschluss an die Kettenverlängerung. Dazu wird das gelöste und kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegebenenfalls unter starker Scherung, wie zum Beispiel starkem Rühren, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder es wird umgekehrt das Dispergierwasser zu den kettenverlängerte Polyurethanpolymerlösungen gerührt. Bevorzugt wird das Wasser in das gelöste kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegeben.

Das in den Dispersionen nach dem Dispergierschritt noch enthaltene Lösemittel wird üblicherweise anschließend destillativ entfernt. Eine Entfernung bereits während der Dispergierung ist ebenfalls möglich.

Der Restgehalt an organischen Lösemitteln in den Polyurethan-Dispersionen (I) beträgt typischerweise ≤1,0 Gew.-%, bevorzugt ≤0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen (I) beträgt typischerweise ≤9,0, bevorzugt ≤8,5, besonders bevorzugt weniger als ≤8,0 und liegt ganz besonders bevorzugt bei ≥ 6,0 bis ≤7,5.

Der Feststoffgehalt der Polyurethan-Dispersionen (I) beträgt bevorzugt ≥40 Gewichts-% bis ≤70 Gewichts-%, besonders bevorzugt ≥ 50 Gewichts-% bis ≤ 65 Gewichts-%, ganz besonders bevorzugt ≥55 Gewichts-% bis ≤65 Gewichts-% und insbesondere ≥60 Gewichts-% bis ≤65 Gewichts-%.

Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen werden nachfolgend aufgeführt, wobei die Summe der Angaben in Gewichts-% einen Wert von ≤ 100 Gewichts-% einnimmt. Diese Zusammensetzungen umfassen, bezogen auf die Trockensubstanz, typischerweise ≥ 80 Gewichtsteile bis ≤99,5 Gewichtsteile der Dispersion (I), ≥0 Gewichtsteile bis ≤10 Gewichtsteile Schaumhilfsmittel, ≥0 Gewichtsteile bis ≤10 Gewichtsteile Vernetzer und ≥0 Gewichtsteile bis ≤ 10 Gewichtsteile Verdicker.

Bevorzugt umfassen diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bezogen auf die Trockensubstanz, ≥85 Gewichtsteile bis ≤97 Gewichtsteile der Dispersion (I), ≥0,5 Gewichtsteile bis ≤7 Gewichtsteile Schaumhilfsmittel, ≥0 Gewichtsteile bis ≤5 Gewichtsteile Vernetzer und ≥ 0 Gewichtsteile bis ≤5 Gewichtsteile Verdicker.

Besonders bevorzugt umfassen diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bezogen auf die Trockensubstanz, ≥89 Gewichtsteile bis ≤97 Gewichtsteile der Dispersion (I), ≥0,5 Gewichtsteile bis ≤6 Gewichtsteile Schaumhilfsmittel, ≥0 Gewichtsteile bis ≤4 Gewichtsteile Vernetzer und ≥ 0 Gewichtsteile bis ≤4 Gewichtsteile Verdicker.

Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen, welche Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere als Schaumstabilisatoren umfassen, werden nachfolgend aufgeführt. Diese Zusammensetzungen umfassen, bezogen auf Trockensubstanz, ≥ 80 Gewichtsteile bis ≤ 99,9 Gewichtsteile der Dispersion (I) und ≥ 0,1 Gewichtsteile bis ≤ 20 Gewichtsteile der Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt umfassen die Zusammensetzungen, bezogen auf Trockensubstanz, ≥85 Gewichtsteile bis ≤99,5 Gewichtsteile der Dispersion (I) und 0,5 bis 15 Gewichtsteile der Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere. Besonders bevorzugt sind hierbei ≥90 Gewichtsteile bis ≤99 Gewichtsteile der Dispersion (I) und ≥1 Gewichtsteile bis ≤10 Gewichtsteile der Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere und ganz besonders bevorzugt ≥94 Gewichtsteile bis ≤99 Gewichtsteile der Dispersion (I) und ≥1 bis ≤6 Gewichtsteile der Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet die Angabe "Gewichtsteile" einen relativen Anteil, jedoch nicht im Sinne der Angabe von Gewichts-%. Folglich kann die zahlenmäßige Summe der Gewichtsanteile auch Werte über 100 annehmen.

Neben den genannten Komponenten können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch weitere wässrige Bindemittel eingesetzt werden. Solche wässrigen Bindemittel können zum Beispiel aus Polyester-, Polyacrylat-, Polyepoxid- oder anderen Polyurethanpolymeren aufgebaut sein. Auch die Kombination mit strahlenhärtbaren Bindemitteln, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 753 531 beschrieben sind, ist möglich. Ferner können auch andere anionische oder nichtionische Dispersionen, wie Polyvinylacetat-, Polyethylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylat- und Copolymerisat-Dispersionen eingesetzt werden.

Das Aufschäumen im erfindungsgemäßen Verfahren geschieht durch mechanisches Rühren der Zusammensetzung bei hohen Drehzahlen, durch Schütteln oder durch Entspannung eines Treibgases.

Das mechanische Aufschäumen kann mit beliebigen mechanischen Rühr-, Misch- und Dispergiertechniken erfolgen. In der Regel wird hierbei Luft eingetragen, aber auch Stickstoff und andere Gase können hierfür benutzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtenverbundes gemäß der vorliegenden Erfindung, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Basisschicht, welche einen Polyurethanschaum umfasst, der erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt und getrocknet wird;
- Auftragen einer Absorberschicht auf die Basisschicht;
- Auftragen einer weiteren Schicht, so dass diese weitere Schicht sowohl mit der Basisschicht als auch mit der Absorberschicht verbunden ist.

Hierbei kann das Auftragen einer Absorberschicht auf die Basisschicht im Falle eines Superabsorberpulvers oder -granulats durch einfaches Bestreuen und gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer Schablone erfolgen. Im Falle eines Superabsorbervlieses kann dieses in Form geeignet zugeschnittener Pads maschinell oder per Hand auf die Basisschicht aufgelegt werden. Die Verwendung eines Superabsorbervlieses ist bevorzugt.

Als Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind unter anderem die nachfolgend beschriebenen Varianten denkbar. In einer Variante wird die Basisschicht getrocknet, mit Absorberschicht versehen, die Deckschicht aufgebracht und erneut getrocknet.

In einer anderen Variante wird der Absorber/Superabsorber auf die noch nicht getrocknete Basisschicht aufgebracht, das erhaltene Kompositmaterial getrocknet, anschließend mit einer Deckschicht überzogen und erneut getrocknet.

In einer anderen Variante wird die Absorberschicht auf ein Substrat wie Papier oder Folie aufgebracht, die Basisschicht oder Deckschicht auf die Absorberschicht aufgetragen, das erhaltene Kompositmaterial getrocknet, anschließend die jeweils noch fehlende Schicht (Deckschicht oder Basisschicht) absorberseitig auf das Kompositmaterial aufgetragen und es wird erneut getrocknet.

In einer anderen Variante wird die Absorberschicht auf ein Substrat wie Papier oder Folie aufgebracht, die Basisschicht oder Deckschicht aufgetragen, das Kompositmaterial getrocknet und absorberseitig auf die jeweils noch fehlende Schicht (Deckschicht oder Basisschicht) aufgelegt und es wird erneut getrocknet.

In einer anderen Variante wird der Absorber/Superabsorber auf die noch nicht getrocknete Basisschicht aufgebracht, mit einer Deckschicht überzogen und das Kompositmaterial in einem einzigen Verfahrensschritt getrocknet.

Bevorzugt wird die Basisschicht getrocknet, mit Absorberschicht versehen, die Deckschicht aufgebracht und erneut getrocknet.

Der erhaltene Schaum wird beim Aufschäumen oder unmittelbar danach auf ein Substrat aufgetragen oder in eine Form gegeben und getrocknet. Als Substrate geeignet sind insbesondere Papiere oder Folien, die ein einfaches Ablösen der Wundauflage vor ihrem Einsatz zur Abdeckung einer verletzten Stelle ermöglichen.

Der Auftrag kann beispielsweise durch Gießen oder Rakeln erfolgen, aber auch andere an sich bekannte Techniken sind möglich. Ein mehrschichtiger Auftrag mit zwischengeschalteten Trocknungsschritten ist grundsätzlich auch möglich.

Eine befriedigende Trocknungsgeschwindigkeit der Schäume wird bereits bei 20 °C beobachtet, so dass eine Trocknung auf verletztem menschlichen oder tierischen Gewebe problemlos möglich ist. Für eine schnellere Trocknung und Fixierung der Schäume werden jedoch bevorzugt Temperaturen oberhalb von 30 °C benutzt. Bei der Trocknung sollten jedoch Temperaturen von 200 °C, bevorzugt 180 °C, besonders bevorzugt 150 °C nicht überschritten werden, da es

anderenfalls zu unerwünschter Vergilbung und/oder Verflüssigung der Schäume kommen kann. Möglich ist auch eine zwei- oder mehrstufige Trocknung.

Die Trocknung erfolgt in der Regel unter Verwendung von an sich bekannten Heiz- und Trockenapparaten, wie (Umluft-) Trockenschränken, Heißluft oder IR-Strahlern. Auch die Trocknung durch Führen des beschichteten Substrates über geheizte Oberflächen, zum Beispiel Walzen, ist möglich.

Der Auftrag sowie die Trocknung können jeweils diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, bevorzugt ist jedoch ein gänzlich kontinuierliches Verfahren.

Die Polyurethan-Schäume können vor ihrer Trocknung typischerweise Schaumdichten von ≥50 g/Liter bis ≤800 g/Liter, bevorzugt ≥100 g/Liter bis ≤500 g/Liter, besonders bevorzugt ≥100 g/Liter bis ≤350 g/Liter (Masse aller Einsatzstoffe [in g] bezogen auf das Schaumvolumen von einem Liter).

Die Polyurethan-Schäume können nach ihrer Trocknung eine mikroporöse, zumindest teilweise offenporige Struktur mit miteinander kommunizierenden Zellen aufweisen. Die Dichte der getrockneten Schäume liegt dabei typischerweise unterhalb von 0,4 g/cm^3, bevorzugt ist sie geringer als 0,35 g/cm^3, besonders bevorzugt ≥0,01 g/cm^3 bis ≤0,3 g/cm^3 und liegt ganz besonders bevorzugt bei ≥0,1 g/cm^3 bis ≤0,3 g/cm^3.

Die Polyurethan-Schaumschichten haben nach dem Trocknen typischerweise eine Dicke von ≥0,1 mm bis ≤50 mm, bevorzugt ≥0,5 mm bis ≤20 mm, besonders bevorzugt ≥1 mm bis ≤10 mm, ganz besonders bevorzugt ≥1,5 mm bis ≤5 mm.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die weitere Schicht erhalten, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt wird und wobei nach dem Auftragen der weiteren Schicht der Schichtenverbund getrocknet wird. Das Trocknen kann beispielsweise bei einer Temperatur von ≥110 °C bis ≤150 °C stattfinden. Auf diese Weise wird ein Schichtenverbund erhalten, bei dem die Basisschicht und die Deckschicht vorzugsweise das gleiche Material umfassen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung eines Schichtenverbundes gemäß der vorliegenden Erfindung als Wundauflage, Inkontinenzprodukt und/oder Kosmetikartikel. Inkontinenzprodukte können beispielsweise Windeln für Säuglinge, Kinder und Erwachsene sein. Kosmetikartikel können zum Beispiel Reinigungsartikel sein. Bevorzugt ist die Verwendung als Wundauflage.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnung weiter erläutert. Es zeigen:

FIG. 1 eine Querschnittsansicht eines erfindungsgemäßen Schichtenverbundes

FIG. 1 zeigt eine Querschnittsansicht eines erfindungsgemäßen Schichtenverbundes. Die Basisschicht 10 ist als Polyurethanschaumschicht ausgeführt, wobei der Polyurethanschaum wie beschrieben erhalten werden kann. Auf der Basisschicht 10 ist die Absorberschicht 20 aufgebracht. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Absorberschicht 20 durch einen textilen Superabsorber, beispielsweise in Form eines Vlieses, dargestellt. Die Deckschicht 30 ist im vorliegenden Fall ebenfalls als Polyurethanschaumschicht ausgeführt, wobei der Polyurethanschaum wie beschrieben erhalten werden kann. Die Deckschicht 30 bedeckt sowohl die Absorberschicht 20 als auch die Basisschicht 10, so dass ein Inselverband erhalten wird.

Die vorliegende Erfindung wird weiter anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

Sofern nicht abweichend gekennzeichnet, beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichts-%.

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251. NCO-Gehalte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN-EN ISO 11909 bestimmt. Die Bestimmung der "freien Saugleistung" erfolgte durch Absorption physiologischer Salzlösung nach DIN EN 13726-1, Teil 3.2.

Verwendete Substanzen und Abkürzungen:

Diaminosulfonat:	NH_2-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-SO_3Na (45 %ig in Wasser)
Desmophen® C2200:	Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)
PolyTHF® 2000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
PolyTHF® 1000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 112 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
Polyether LB 25:	monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis, zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Plantacare® 1200 UP: C_{12}-C_{16}-Fettalkohol-Polyglykosid, ca. 51%-Lösung in Wasser (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf, DE)

Stokal® STA: Ammoniumstearat, ca. 30%-Lösung in Wasser (Bozzetto GmbH, Krefeld, DE)

Pluronic® PE 6800: EO/PO-Blockcopolymer, gewichtsmittleres Molekulargewicht 8000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

OASIS SAF® 2342: vliesförmiger Superabsorber auf der Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomers, in dem die Acrylsäure partiell zu Natriumacrylat neutralisiert wurde. Die Quervernetzungen zwischen den Polymerketten werden durch Estergruppen aus der Reaktion zwischen Säuregruppen der Acrylsäure und Hydroxylgruppen in dem Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomer erhalten (Technical Absorbents Ltd., UK).

OASIS SAF® 2317: vliesförmiger Superabsorber auf der Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomers, in dem die Acrylsäure partiell zu Natriumacrylat neutralisiert wurde. Die Quervernetzungen zwischen den Polymerketten werden durch Estergruppen aus der Reaktion zwischen Säuregruppen der Acrylsäure und Hydroxylgruppen in dem Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomer erhalten (Technical Absorbents Ltd., UK).

OASIS SAF® 2354: vliesförmiger Superabsorber auf der Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomers, in dem die Acrylsäure partiell zu Natriumacrylat neutralisiert wurde. Die Quervernetzungen zwischen den Polymerketten werden durch Estergruppen aus der Reaktion zwischen Säuregruppen der Acrylsäure und Hydroxylgruppen in dem Acrylsäure/Methacrylsäure-Monomer erhalten (Technical Absorbents Ltd., UK).

Favor® PAC 230: Pulverförmiger Superabsorber auf der Basis von vernetztem Polyacrylat (Evonik Stockhausen GmbH, Krefeld, DE)

Luquafleece® 200: vliesförmiger Superabsorber auf der Basis von vernetztem Polyacrylat (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

Luquafleece® 400: vliesförmiger Superabsorber auf der Basis von vernetztem Polyacrylat (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen (angegeben ist das Zahlenmittel) der Polyurethan-Dispersion 1 erfolgte mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (LKS; Gerät: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

Die für die Schaumadditive angegebenen Gehalte beziehen sich auf wässrige Lösungen.

Beispiel 1: Herstellung der Polyurethan-Dispersion 1

1077,2 g PolyTHF® 2000, 409,7 g PolyTHF® 1000, 830,9 g Desmophen® C2200 und 48,3 g Polyether LB 25 wurden in einer Standard-Rührapparatur auf 70 °C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 70 °C innerhalb von 5 min ein Gemisch aus 258,7 g Hexamethylendiisocyanat und 341,9 g Isophorondiisocyanat zugegeben und bei 120 °C gerührt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht oder leicht unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 4840 g Aceton gelöst und dabei auf 50 °C abgekühlt und anschließend wurde eine Lösung aus 27,4 g Ethylendiamin, 127,1 g Isophorondiamin, 67,3 g Diaminosulfonat und 1200 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 10 min. Dann wurde durch Zugabe von 654 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum.

Die erhaltene Polyurethan-Dispersion hatte nachfolgende Eigenschaften:

Feststoffgehalt:	61,6 %
Partikelgröße (LKS):	528 nm
pH (23°C):	7,5

Beispiel 2: Herstellung eines Schaum-Superabsorber-Kompositmaterials aus der Polyurethan-Dispersion 1

120 g der Polyurethan-Dispersion 1, hergestellt nach Beispiel 1, wurden mit 1,47 g Plantacare® 1200 UP und 0,24 g Stokal® STA vermischt und unter Verwendung eines handelsüblichen Handrührgerätes (Rührer aus gebogenem Draht) auf 0,4 Liter Schaumvolumen aufgeschlagen. Danach wurde der Schaum mittels eines Filmziehgerätes (Rakel) mit Spalthöhe 2 mm auf nichthaftendes Papier aufgezogen, anschließend ein etwa 5*5 cm^2 großes Vlies eines Superabsorbers (siehe Tabelle 1) auf den noch feuchten Schaum druckfrei aufgelegt und für 15 Minuten bei 120 °C im Umluftrockenschrank getrocknet. Nun wurde eine weitere Schaumschicht mittels Filmziehgerät mit einer Spalthöhe von 6 mm derart über das zuvor getrocknete Schaum-Superabsorber-Kompositmaterial aufgezogen, dass das Superabsorbervlies vollständig von den beiden Schaumschichten eingeschlossen wurde: auf der Unterseite durch die bereits getrocknete Schaumschicht und auf der Oberseite sowie an den Seitenflächen durch die noch feuchte Schaumschicht. Das Kompositmaterial wurde erneut bei 120 °C für 20 Minuten im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Es wurden reinweiße Schaum-Superabsorber-Kompositmaterialien mit guten mechanischen Eigenschaften und einer feinen Porenstruktur erhalten.

Tabelle 1:

Superabsorber	Saugleistung des Kompositmaterials
OASIS Typ 2342	nicht bestimmt
OASIS Typ 2317	95 g/100 cm^2
OASIS Typ 2354	63 g/100 cm^2

Zur Bestimmung der Saugleistung gemäß DIN EN 13726-1, Teil 3.2 wurden jeweils Prüfkörper von 5 cm x 5 cm Kantenlänge aus dem Kompositmaterial herausgeschnitten. Diese enthielten 5 cm x 5 cm der Absorberschicht.

Beispiel 3: Herstellung eines Schaum-Superabsorber-Kompositmaterials aus der Polyurethan-Dispersion 1

Analog Beispiel 2 wurde aus 120 g der Polyurethan-Dispersion 1, aus 1,47 g Plantacare® 1200 UP und 0,24 g Stokal® STA ein Schlagschaum hergestellt, welcher mittels eines Filmziehgerätes (Rakel) mit Spalthöhe 2 mm auf nicht-haftendes Papier aufgezogen wurde. Der pulvrige Superabsorber Favor® PAC 230 wurde in Form eines 5 cm x 5 cm großen Quadrats auf den noch feuchten Schaum aufgestreut. Anschließend wurde für 15 Minuten bei 120 °C im Umluftrockenschrank getrocknet. Nun wurde eine weitere Schicht des Polyurethanschaums mittels Filmziehgerät mit einer Spalthöhe von 4 mm derart über das zuvor getrocknete Schaum-Superabsorber-Kompositmaterial aufgezogen, dass der Superabsorber vollständig eingeschlossen wurde. Das Kompositmaterial wurde erneut bei 120 °C für 20 Minuten im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Es wurde ein reinweißes Schaum-Superabsorber-Kompositmaterial mit guten mechanischen Eigenschaften, hoher Saugleistung und einer feinen Porenstruktur erhalten.

Beispiel 4: Herstellung eines Schaum-Superabsorber-Kompositmaterials aus der Polyurethan-Dispersion 1 und Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymeren

120 g der Polyurethan-Dispersion 1, hergestellt nach Beispiel 1, wurden mit 12,6 g einer 30%igen Lösung von Pluronic® PE 6800 in Wasser vermischt und unter Verwendung eines handelsüblichen Handrührgerätes (Rührer aus gebogenem Draht) auf 0,4 Liter Schaumvolumen aufgeschlagen. Danach wurde der Schaum mittels eines Filmziehgerätes (Rakel) mit Spalthöhe 2 mm auf nicht-haftendes Papier aufgezogen, anschließend ein etwa 5 cm x 5 cm großes Vlies eines

Superabsorbers (siehe Tabelle 2) auf den noch feuchten Schaum druckfrei aufgelegt und für 10 Minuten bei 120 °C im Umluftrockenschrank getrocknet. Nun wurde eine weitere Schaumschicht mittels Filmziehgerät wiederum mit einer Spalthöhe von 2 mm auf nicht-haftendes Papier aufgezogen und das zuvor getrocknete Schaum-Superabsorbervlies derart auf den noch feuchten Schaum aufgelegt, dass das Superabsorbervlies beidseitig von Polyurethanschaum eingeschlossen war. Das Kompositmaterial wurde erneut bei 120 °C für 10 Minuten im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Es wurden reinweiße Schaum-Superabsorber-Kompositmaterialien mit guten mechanischen Eigenschaften (Schälfestigkeit $\geq 0{,}8$ N/mm im Peelingversuch) und einer feinen Porenstruktur erhalten.

Tabelle 2:

Superabsorber	Saugleistung des Kompositmaterials
Luquafleece 200	103 g/100 cm^2
Luquafleece 400	146 g/100 cm^2

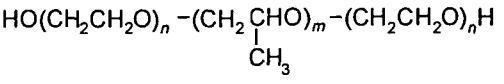
Abweichend von DIN EN 13726-1, Teil 3.2 wurden zur Bestimmung der Saugleistung jeweils Schichtenverbunde mit einer Kantenlänge von 8,5 cm x 8,5 cm hergestellt, welche 5 cm x 5 cm Absorberschicht beinhalteten.

Patentansprüche

1. Schichtenverbund, geeignet als Wundauflage, umfassend eine Basisschicht (10), eine auf der Basisschicht aufliegende Absorberschicht (20) sowie eine Deckschicht (30), wobei die Deckschicht (30) so angebracht ist, dass sie sowohl mit der Basisschicht (10) als auch mit der Absorberschicht (20) verbunden ist und wobei die Basisschicht (10) einen Polyurethanschaum umfasst, der erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt und getrocknet wird.

2. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung, aus der der Polyurethanschaum der Basisschicht (10) erhalten wird, weiterhin Zusatzstoffe umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Fettsäureamide, Sulfosuccinamide, Kohlenwasserstoffsulfonate, Kohlenwasserstoffsulfate, Fettsäuresalze, Alkylpolyglycoside und/oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere.

3. Schichtenverbund gemäß Anspruch 2, wobei die Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (1) aufweisen:



(1)

wobei der Wert für n in einem Bereich von ≥2 bis ≤200 liegt und der Wert für m in einem Bereich von ≥10 bis ≤60 liegt.

4. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei die wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) erhältlich ist, indem

A) isocyanatfunktionelle Prepolymere bereitgestellt werden, welche erhältlich sind aus einer Reaktionsmischung umfassend

A1) organische Polyisocyanate und

A2) polymere Polyole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von ≥400 g/mol bis ≤ 8000 g/mol und OH-Funktionalitäten von ≥1,5 bis ≤6

und wobei anschließend

B) die freien NCO-Gruppen der Prepolymere ganz oder teilweise mit

B1) isocyanatreaktiven anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln

unter Kettenverlängerung umgesetzt werden und die Prepolymere vor, während oder nach Schritt B) in Wasser dispergiert werden, wobei weiterhin in der Reaktionsmischung vorliegende potentiell ionische Gruppen durch teilweise oder vollständige Umsetzung mit einem Neutralisationsmittel in die ionische Form überführt werden.

5. Schichtenverbund gemäß Anspruch 4, wobei die Reaktionsmischung in Schritt A) weiterhin umfasst:

A3) hydroxyfunktionelle Verbindungen mit Molekulargewichten von ≥62 g/mol bis ≤ 399 g/mol

6. Schichtenverbund gemäß Anspruch 4, wobei die Reaktionsmischung in Schritt A) weiterhin umfasst:

A4) isocyanatreaktive anionische, potentiell anionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel

7. Schichtenverbund gemäß Anspruch 4, wobei in Schritt B) die freien NCO-Gruppen der Prepolymere weiterhin ganz oder teilweise umgesetzt werden mit

B2) aminofunktionelle Verbindungen mit Molekulargewichten von ≥32 g/mol bis ≤400 g/mol

8. Schichtenverbund gemäß Anspruch 4, wobei bei der Herstellung der wässrigen, anionisch hydrophilierten Polyurethan-Dispersionen (I) die Komponente A1) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane und wobei weiterhin die Komponente A2) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen umfasst, wobei der Anteil der Summe der Polycarbonatpolyole und der Polytetramethylenglykolpolyetherpolyole an der Komponente A2) ≥70 Gewichts-% bis ≤100 Gewichts-% beträgt.

9. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei das Material der Absorberschicht (20) ein Copolymer aus Acrylsäure und Natriumacrylat oder ein vernetztes Copolymer von Acrylsäuren mit bi- und/oder polyfunktionellen Monomeren umfasst.

10. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei das Material der Deckschicht (30) den gleichen Polyurethanschaum, wie er in der Basisschicht (10) vorliegt, umfasst.

11. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei die direkte Verbindung zwischen der Basisschicht (10) und der Deckschicht (30) eine Schälfestigkeit von ≥0,8 N/mm aufweist.

12. Schichtenverbund gemäß Anspruch 1, wobei die Wasserdampfdurchlässigkeit der Deckschicht in einem Bereich von ≥750 g/m²/24 Stunden bis ≤5000 g/m²/24 Stunden

13. Verfahren zur Herstellung eines Schichtenverbundes gemäß Anspruch 1, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen einer Basisschicht (10), welche einen Polyurethanschaum umfasst, der erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt und getrocknet wird;
- Auftragen einer Absorberschicht (20) auf die Basisschicht (10);
- Auftragen einer weiteren Schicht, so dass diese weitere Schicht sowohl mit der Basisschicht (10) als auch mit der Absorberschicht (20) verbunden ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die weitere Schicht erhalten wird, indem eine Zusammensetzung umfassend eine wässrige, anionisch hydrophilierte Polyurethandispersion (I) aufgeschäumt wird und wobei nach dem Auftragen der weiteren Schicht der Schichtenverbund getrocknet wird.

15. Verwendung eines Schichtenverbundes gemäß Anspruch 1 als Wundauflage, Inkontinenzprodukt und/oder Kosmetikartikel.

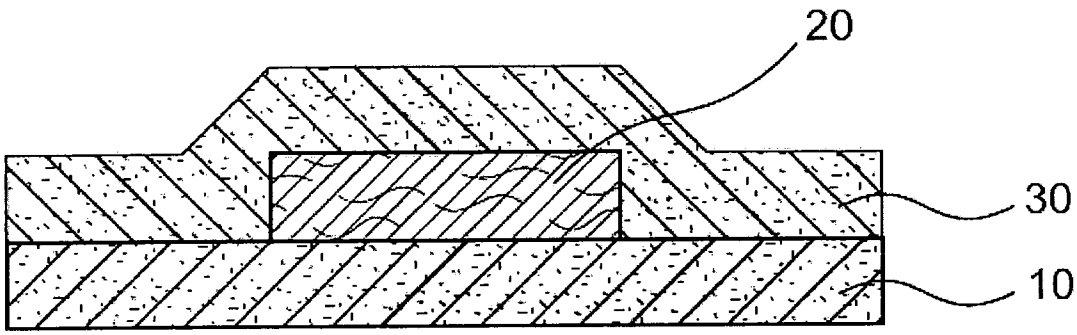


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/004476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61L15/26 A61L15/42 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 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, WPI Data

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) cited in the application page 2, lines 1-9 figure 1 pages 6-7; examples 1-5 page 1, lines 50-55	1,2, 9-11, 13-15
X	US 2006/211781 A1 (STRANDBURG GARY M [US] ET AL) 21 September 2006 (2006-09-21) page 1, paragraphs 1,2 page 7, paragraph 52	1-15
A	WO 01/60422 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 August 2001 (2001-08-23) cited in the application page 2, lines 1-9	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
14 September 2009	18/09/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebum, Bastiaan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/004476

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2006 016636 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]) 18 October 2007 (2007-10-18) cited in the application claims 1-3,8,10 page 3, paragraph 9	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/004476

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 E	28-09-2001
US 2006211781 A1	21-09-2006	AU 2004269007 A1	10-03-2005
		BR PI0413228 A	03-10-2006
		BR PI0413396 A	17-10-2006
		CA 2536203 A1	10-03-2005
		CA 2536315 A1	10-03-2005
		EP 1660569 A2	31-05-2006
		EP 1675902 A2	05-07-2006
		JP 2007503515 T	22-02-2007
		JP 2007504301 T	01-03-2007
		KR 20060119880 A	24-11-2006
		KR 20060041311 A	11-05-2006
		MX PA06002219 A	22-05-2006
		MX PA06002265 A	20-06-2006
		SG 149898 A1	27-02-2009
		WO 2005021622 A2	10-03-2005
		WO 2005021638 A2	10-03-2005
WO 0160422 A	23-08-2001	AT 386555 T	15-03-2008
		AU 7058200 A	27-08-2001
		AU 2000270582 B2	30-06-2005
		BR 0017124 A	05-03-2003
		CA 2398722 A1	23-08-2001
		DE 60038131 T2	12-02-2009
		EP 1255575 A1	13-11-2002
		ES 2300273 T3	16-06-2008
		JP 2003522606 T	29-07-2003
		MX PA02007872 A	10-02-2003
		US 2003125685 A1	03-07-2003
		US 6548727 B1	15-04-2003
		ZA 200206547 A	28-07-2003
DE 102006016636 A1	18-10-2007	AU 2007236166 A1	18-10-2007
		AU 2007236252 A1	18-10-2007
		CA 2643657 A1	18-10-2007
		CA 2648368 A1	18-10-2007
		CN 101420987 A	29-04-2009
		CN 101466412 A	24-06-2009
		EP 2007444 A2	31-12-2008
		EP 2015786 A2	21-01-2009
		WO 2007115696 A2	18-10-2007
		WO 2007115781 A2	18-10-2007
		KR 20090017507 A	18-02-2009
		KR 20090018608 A	20-02-2009
		US 2009169486 A1	02-07-2009
		US 2007270730 A1	22-11-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/004476

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A61L15/26 A61L15/42 C08J9/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A61L C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

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) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 1-9 Abbildung 1 Seiten 6-7; Beispiele 1-5 Seite 1, Zeilen 50-55	1,2, 9-11, 13-15
X	US 2006/211781 A1 (STRANDBURG GARY M [US] ET AL) 21. September 2006 (2006-09-21) Seite 1, Absätze 1,2 Seite 7, Absatz 52	1-15
A	WO 01/60422 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23. August 2001 (2001-08-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 1-9	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. September 2009	18/09/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebum, Bastiaan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/004476

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2006 016636 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3,8,10 Seite 3, Absatz 9	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/004476

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 E	28-09-2001
US 2006211781 A1	21-09-2006	AU 2004269007 A1	10-03-2005
		BR PI0413228 A	03-10-2006
		BR PI0413396 A	17-10-2006
		CA 2536203 A1	10-03-2005
		CA 2536315 A1	10-03-2005
		EP 1660569 A2	31-05-2006
		EP 1675902 A2	05-07-2006
		JP 2007503515 T	22-02-2007
		JP 2007504301 T	01-03-2007
		KR 20060119880 A	24-11-2006
		KR 20060041311 A	11-05-2006
		MX PA06002219 A	22-05-2006
		MX PA06002265 A	20-06-2006
		SG 149898 A1	27-02-2009
		WO 2005021622 A2	10-03-2005
		WO 2005021638 A2	10-03-2005
WO 0160422 A	23-08-2001	AT 386555 T	15-03-2008
		AU 7058200 A	27-08-2001
		AU 2000270582 B2	30-06-2005
		BR 0017124 A	05-03-2003
		CA 2398722 A1	23-08-2001
		DE 60038131 T2	12-02-2009
		EP 1255575 A1	13-11-2002
		ES 2300273 T3	16-06-2008
		JP 2003522606 T	29-07-2003
		MX PA02007872 A	10-02-2003
		US 2003125685 A1	03-07-2003
		US 6548727 B1	15-04-2003
		ZA 200206547 A	28-07-2003
DE 102006016636 A1	18-10-2007	AU 2007236166 A1	18-10-2007
		AU 2007236252 A1	18-10-2007
		CA 2643657 A1	18-10-2007
		CA 2648368 A1	18-10-2007
		CN 101420987 A	29-04-2009
		CN 101466412 A	24-06-2009
		EP 2007444 A2	31-12-2008
		EP 2015786 A2	21-01-2009
		WO 2007115696 A2	18-10-2007
		WO 2007115781 A2	18-10-2007
		KR 20090017507 A	18-02-2009
		KR 20090018608 A	20-02-2009
		US 2009169486 A1	02-07-2009
		US 2007270730 A1	22-11-2007