

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4593694号  
(P4593694)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/46 (2006. 01)  
C O 8 G 64/00 (2006. 01)C O 8 G 18/46 Z  
C O 8 G 64/00

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-500003  
 (86) (22) 出願日 平成10年5月20日 (1998. 5. 20)  
 (65) 公表番号 特表2001-526727 (P2001-526727A)  
 (43) 公表日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU1998/000375  
 (87) 国際公開番号 W01998/054242  
 (87) 国際公開日 平成10年12月3日 (1998. 12. 3)  
 審査請求日 平成17年5月17日 (2005. 5. 17)  
 (31) 優先権主張番号 P07002  
 (32) 優先日 平成9年5月26日 (1997. 5. 26)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(73) 特許権者

エイオーテック バイオマテリアルズ プロ  
 プライアタリー リミティド  
 オーストラリア国, ニューサウスウェール  
 ズ 2039, ロゼル, エバンズ ストリ  
 ート 119

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人

弁理士 福本 積

(74) 代理人

弁理士 西山 雅也

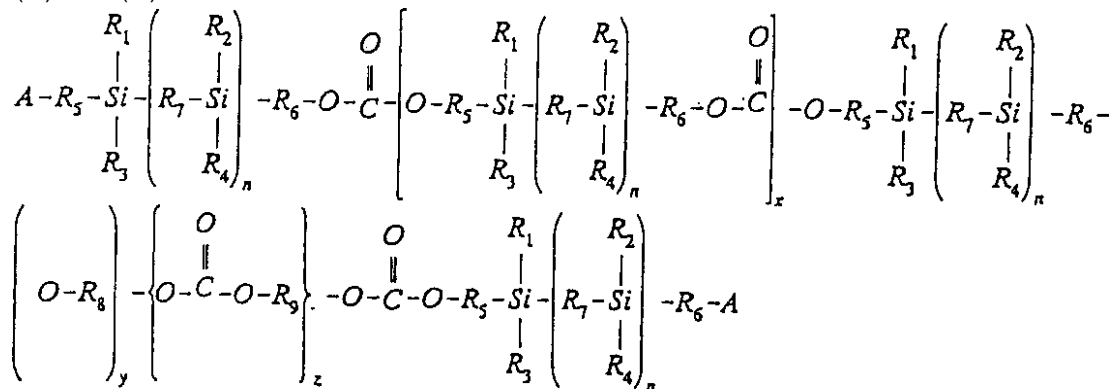
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 珪素をベースとするポリカーボネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 下式(I)の珪素をベースとするポリカーボネート、



(I)

(上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は同一であるか又は異なり、そして所望により置換された直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基から選ばれ、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は同一であるか又は異なり、そして所望により置換された直鎖、分

枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基から選ばれ、

$R_7$ はO又は $-CH_2-CH_2-$ であり、

Aは、独立にOH及び $NH_2$ より選ばれる末端キャップ基であり、

n、x、y及びzは0以上の整数である)

(ii)ジイソシアネート、及び

(iii)連鎖延長剤、

の反応生成物を含むポリウレタンエラストマー。

【請求項2】

前記ジイソシアネートが4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、メチレンビス(シクロヘキシル)ジイソシアネート(H12MDI)、p-フェレンジイソシアネート(p-PDI)、トランス-シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート(CHDI)又はシスおよびトランス異性体の混合物、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(DI CH)、2,4-トルエンジイソシアネート(2,4-TDI)又はその異性体又はその混合物、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート(p-TMXDI)およびm-テトラメチルキシレンジイソシアネート(m-TMXDI)から選ばれる、請求項1記載のポリウレタンエラストマー。

10

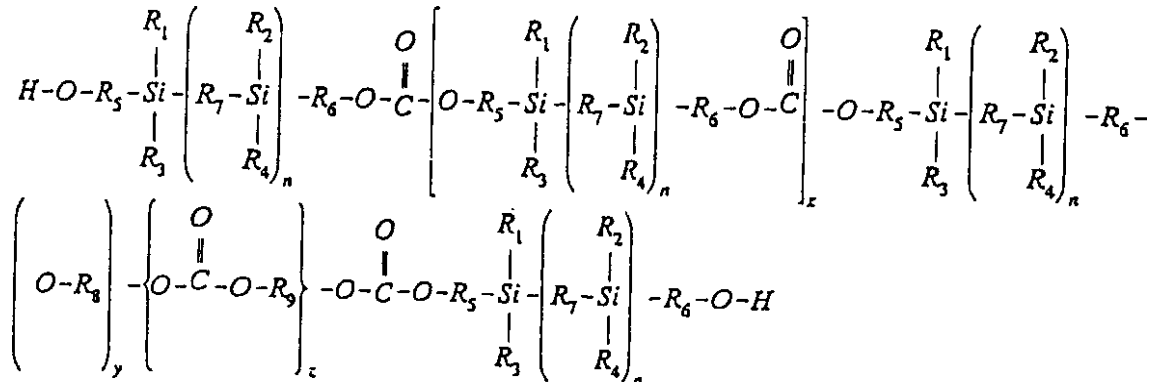
【請求項3】

前記連鎖延長剤が1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、p-キシレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび1,12-ドデカンジオールから選ばれる、請求項1または2記載のポリウレタンエラストマー。

20

【請求項4】

(i)下式(Ia)の珪素をベースとするポリカーボネート、



30

(Ia)

(上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ はメチルであり、

$R_8$ はエチルであり、

$R_9$ はヘキシルであり、

$R_5$ 及び $R_6$ はプロピル又はブチルであり、

$R_7$ はO又は $-CH_2-CH_2-$ であり、

n、x、y及びzは0以上の整数である)

40

(ii)MDI、及び

(iii)1,4-ブタンジオール、

の反応生成物を含むポリウレタンエラストマー。

【請求項5】

前記珪素をベースとするポリカーボネートの分子量が400~5000である、請求項1~4のいずれか1項に記載のポリウレタンエラストマー。

【請求項6】

前記珪素をベースとするポリカーボネートの分子量が400~2000である、請求項5記載のポリウレタンエラストマー。

50

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリウレタンエラストマーから全体としてなるかまたはそれを一部に含む医学用デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は、珪素をベースとするポリカーボネート、その製造方法、及びコポリマー、特にセグメントコポリマー、例えば生物医学用途用のポリウレタンの合成におけるその使用に関する。

セグメントコポリマーは、このセグメントの不混和性に起因するミクロ相の分離から優れた機械特性が得られる。例えば、熱可塑性ポリウレタンエラストマーにおいて、いわゆる「ハード」及び「ソフト」セグメントの相溶性は限られており、分離してミクロドメインを形成する。ポリウレタンエラストマーの特性の多くは、ソフトマトリックス内で強化もしくは充填材様の効果を与える半結晶性ハードドメインという用語で説明される。ソフトマトリックスもしくはドメインは分子量が約500~2000であるポリ(アルキレンエーテル)もしくはポリエステル鎖を含むことが多い。そのような短いポリマー鎖は通常ヒドロキシル基を末端とし、「マクロジオール」として知られている。

マクロジオールの構造はセグメントコポリマーの特性の決定において役割を果たしている。ポリエステルをベースとするマクロジオールは通常優れた機械特性を与えるが、例えば海洋及び生物医学用途において遭遇する過酷な環境における耐分解性が低い。

ポリエーテルマクロジオールは高い安定性を与えるが、特に高い安定性が必要な場合に極端にソフトな材料の合成には適さない。

ポリシロキサンをベースとするポリマー、特にポリジメチルシロキサン(PDMS)は、低いガラス転移温度、優れた熱安定性、酸化安定性及び加水分解安定性、並びに低い表面エネルギーのような特性を示す。これらの特性はセグメントコポリマーのマクロジオール誘導成分においては望ましい。さらに、これは生物組織及び体液との良好な適合性及び低毒性を示す。これらの理由のため、PDMSは医学用デバイス、特にインプラント可能なデバイスの構造において用途が見出された。しかし、PDMS由来のポリマーは、曲げ強度もしくは耐磨耗性のような優れた引張特性を通常示さない。

ポリウレタンのようなセグメントコポリマーに低分子量PDMSセグメントを導入する手段を見出すためにかなりの努力が行われた。この努力は主に機械特性の良好なバランス、加工性及び透明性を達成することに焦点が当てられた。<sup>1</sup>しかし、完全に成功した試みは得られなかった。Speckhard<sup>2</sup>は、PDMSとほとんどの従来のハードセグメントの溶解度パラメーターの大きな差の結果として、PDMSをベースとするポリウレタンが機械特性の低い、かなり相分離する材料となるであろうことを示した。ハードセグメントとソフトセグメントの間のこの大きな極性の差の結果として、合成の間に早期に相分離が起き、組成の不均質性が生じ、そして分子量が低くなると予想される。さらに、ソフトドメインとハードドメインの間の低度の機械的カップリングを与えかつ強度を低くする、ソフトドメインとハードドメインの間の界面において最適な混合度が存在すると考えられる。例えば、PDMSをベースとするポリウレタンは通常低い機械特性を示すことが理解されるであろう。通常、引張強度及び破断伸び率はそれぞれ約7MPa及び200%である。

ポリカーボネートマクロジオールもブロック及びセグメントコポリマー系、特に高性能ポリウレタンの合成における反応性成分として用いられてきた。ある範囲のビスヒドロキシアルキレン化合物をベースとするポリカーボネートマクロジオールの製造方法は、JP 62-241,920(東亜合成)、JP 64-01,726(大日本インク)、JP 62-187,725(ダイセル化学)、DE 3,717,060(Bayer A.G.)、US 4,105,641(Bayer Aktiengesellschaft)、US 4,131,731(Beatrice Foods Company)及びUS 5,171,830(Arco Chemical Technology)に開示されている。

これら特許明細書に記載されている最も一般的なアルキレンジオールは1,6-ヘキサンジオールである。

ポリカーボネートマクロジオールは通常ポリエステルに分類されるが、対応するポリウレタンはポリエーテルウレタンに匹敵する、ある場合にはこれよりも優れた加水分解安定性

10

20

30

40

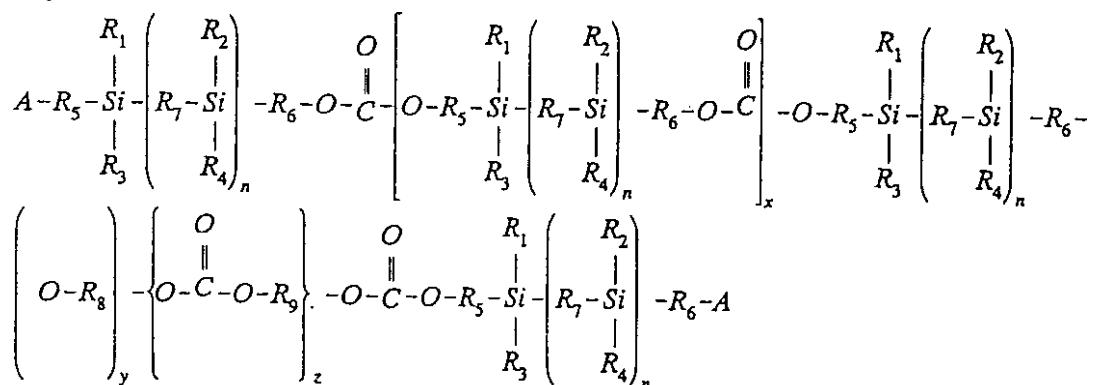
50

を示す。またこれは高い引張強度及び靱性をも有する。これらの特性は高レベルの混合に寄与し、ソフトセグメントのカーボネート官能基及びハードセグメントウレタン水素を含む分子内水素結合によって促進される。この水素結合は、ポリカーボネートマクロジオールをベースとするポリウレタンの高いジュロメーター硬度及び低い可撓性のような比較的低い弾性の原因の一部となっている。これらの特性は、シロキサンをベースとするような非極性マクロジオールをベースとするポリウレタンの特性とは対照的である。

従って、良好な相溶性及び機械特性を可能にする構造的特徴を有するポリウレタンのようなセグメントコポリマーの構成ブロックとして用いるための珪素をベースとするマクロジオールを開発する必要がある。好適なマクロジオールは、可撓性、低温特性、安定性、及びある場合には生物適合性のような珪素をベースとするポリマーの利点を有する。機械特性が低い欠点は、好ましくは珪素をベースとするマクロジオールが種々の用途、特に生物

10

医学分野において用いることができる材料の一部を形成することにより避けられる。本発明の一態様によれば、下式(1)の珪素をベースとするポリカーボネートが提供される。



20

(I)

(上式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は同一であるか又は異なり、そして水素又は所望により置換された直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基から選ばれ、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は同一であるか又は異なり、そして所望により置換された直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基から選ばれ、

30

$R_7$ はO又は $-CH_2-CH_2-$ であり、

Aは末端キャップ基であり、

n、y及びzは0以上の整数であり、そして

xは0以上の整数である)

置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ としての炭化水素基は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又は複素環基を含む。アルキル、アルケニル及びアルキニルは、それぞれ、アルキレン、アルケニレン及びアルキニレンであるべきであることを除いては、同様の基を置換基 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ として用いてよいことが理解されるであろう。重複を避けるために、以下において、アルキル、アルケニル及びアルキニルについてのみ詳細な規定を示す。

40

用語「アルキル」は直鎖、分枝鎖又は単環もしくは多環式アルキルを意味し、好ましくは $C_{1-12}$ アルキルもしくはシクロアルキルである。直鎖及び分枝鎖アルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、アミル、イソアミル、sec-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、ペンチル、ヘキシル、4-メチルペンチル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、1,2,2-トリメチルプロピル、1,1,2-トリメチルプロピル、ヘプチル、5-メチルヘキシル、1-メチルヘキシル、2,2-ジメチルペンチル、3,3-ジメチルペンチル、4,4-ジ

50

メチルペンチル、1,2-ジメチルペンチル、1,3-ジメチルペンチル、1,4-ジメチルペンチル、1,2,3-トリメチルブチル、1,1,2-トリメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、オクチル、6-メチルヘプチル、1-メチルヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、1-、2-、3-、4-、5-、6-又は7-メチルオクチル、1-、2-、3-、4-又は5-エチルヘプチル、1-、2-又は3-プロピルヘキシル、デシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-又は8-メチルノニル、1-、2-、3-、4-、5-又は6-エチルオクチル、1-、2-、3-又は4-プロピルヘプチル、ウンデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-又は9-メチルデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-又は7-エチルノニル、1-、2-、3-、4-又は5-プロピルオクチル、1-、2-又は3-ブチルヘプチル、1-ペンチルヘキシル、ドデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-又は10-メチルウンデシル、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-又は8-エチルデシル、1-、2-、3-、4-、5-又は6-プロピルノニル、1-、2-、3-又は4-ブチルオクチル、1,2-ペンチルヘプチル等を含む。環式アルキルの例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル及びシクロデシル等を含む。

用語「アルケニル」とは、直鎖、分枝鎖、又は単環式もしくは多環式アルケンから形成された基を意味し、エチレン系モノもしくはポリ不飽和の上記のようなアルキルもしくはシクロアルキル基を含み、好ましくは $C_{2-12}$ アルケニルである。アルケニルの例はビニル、アリル、1-メチルビニル、ブテニル、イソブテニル、3-メチル-2-ブテニル、1-ペンテニル、シクロペンテニル、1-メチルシクロペンテニル、1-ヘキセニル、3-ヘキセニル、シクロヘキセニル、1-ヘプテニル、3-ヘプテニル、1-オクテニル、シクロオクテニル、1-ノネニル、2-ノネニル、3-ノネニル、1-デセニル、3-デセニル、1,3-ブタジエニル、1,4-ペンタジエニル、1,3-シクロペンタジエニル、1,3-ヘキサジエニル、1,4-ヘキサジエニル、1,3-シクロヘキサジエニル、1,4-シクロヘキサジエニル、1,3-シクロヘプタジエニル、1,3,5-シクロヘプタトリエニル、1,3,5,7-シクロオクタテトラエニル等を含む。

用語「アルキニル」とは、直鎖、分枝鎖、又は単環式もしくは多環式アルキンから形成された基を意味する。アルキニルの例は、エチニル、1-プロピニル、1-及び2-ブチニル、2-メチル-2-プロピニル、2-ペンチニル、3-ペンチニル、4-ペンチニル、2-ヘキシニル、3-ヘキシニル、4-ヘキシニル、5-ヘキシニル、10-ウンデシニル、4-エチル-1-オクチン-3-イル、7-ドデシニル、9-ドデシニル、10-ドデシニル、3-メチル-1-ドデシン-3-イル、2-トリデシニル、11-トリデシニル、3-テトラデシニル、7-ヘキサデシニル、3-オクタデシニル等を含む。

用語「アリール」とは、単核もしくは多核の共役されておりそして縮合された芳香族炭化水素の残基を意味する。アリールの例は、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル、フェノキシフェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、アントラセニル、ジヒドロアントラセニル、ベンズアントラセニル、ジベンズアントラセニル、フェナントレニル等を含む。

用語「複素環式（ヘテロサイクリル）」とは、窒素、硫黄および酸素から選ばれた少なくとも1個のヘテロ原子を含む、単環式もしくは多環式の複素環式基を意味する。適切な複素環式基は、N-含有複素環式基、例えば、1～4個の窒素原子を含む不飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、ピロリル、ピロリニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジリル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアゾリル又はテトラゾリル；1～4個の窒素原子を含む、飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、ピロリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジノ又はピペラジニル；1～5個の窒素原子を含む、不飽和の縮合複素環式基、例えば、インドリル、イソインドリル、インドリジニル、ベンズイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、インダゾリル、ベンゾトリアゾリル又はテトラアゾロピリダジニル；酸素原子を含む、不飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、ピラニル又はフリル；1～2個の硫黄原子を含む、不飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、チエニル；1～2個の酸素原子および1～3個の窒素原子を含む、不飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、オキサゾリル、イソオキサゾリル又はオキサジアゾリル；1～2個の酸素原子及び1～3個の窒素原子を含む、飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、モルホリニル；1～2個の酸素原子及び1～3個の窒素原子を含む、不飽和の縮合複素環基、例えば、ベンズ

10

20

30

40

50

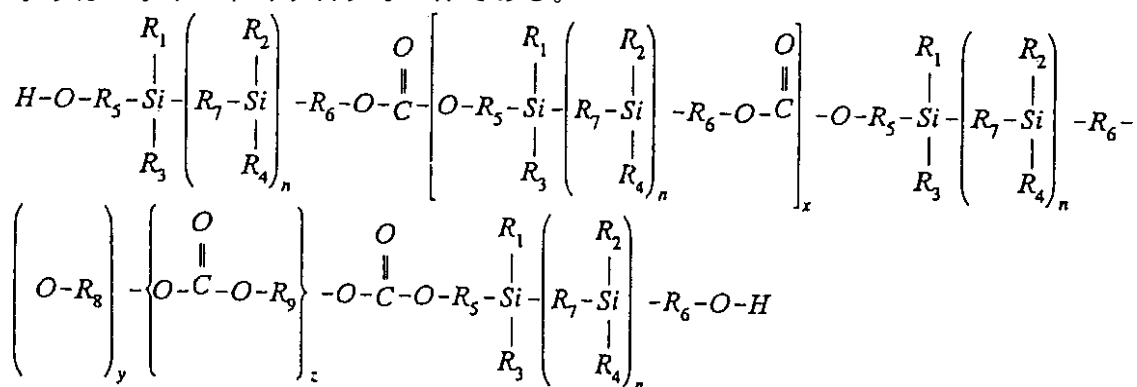
オキサゾリル又はベンズオキサジアゾリル；1～2個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む、不飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、チアゾリル又はチアジアゾリル；1～2個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む、飽和の3～6員環の複素単環基、例えば、チアジアゾリル；並びに、1～2個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む、不飽和の縮合複素環基、例えば、ベンゾチアゾリル又はベンゾチアジアゾリルを含む。

本明細書中において、「所望により置換された」とは、基が、酸素、窒素、硫黄、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ハロ、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ハロアリール、ヒドロキシ、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、カルボキシ、ベンジルオキシ、ハロアルコキシ、ハロアルケニルオキシ、ハロアルキニルオキシ、ハロアリールオキシ、ニトロ、ニトロアルキル、ニトロアルケニル、ニトロアルキニル、ニトロアリール、ニトロヘテロサイクリル、アジド、アミノ、アルキルアミノ、アルケニルアミノ、アルキニルアミノ、アリールアミノ、ベンジルアミノ、アシル、アルケニルアシル、アルキニルアシル、アリールアシル、アシルアミノ、アシルオキシ、アルデヒド、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルスルホニルアミノ、アリールスルホニルアミノ、アルキルスルホニルオキシ、アリールスルホニルオキシ、ヘテロサイクリル、ヘテロシクロオキシ、ヘテロサイクリルアミノ、ハロヘテロサイクリル、アルキルスルフェニル、アリールスルフェニル、カルボアルコキシ、カルボアリールオキシ、メルカプト、アルキルチオ、アリールチオ、アシルチオ等から選ばれた1個以上の基によりさらに置換されていてもよいし又は置換されていなくてもよいことを意味する。

好ましくは、 $z$ は0～約50の整数であり、 $x$ は1～約50の整数である。 $n$ についての好適な値は0～約20であり、より好ましくは0～約10である。 $y$ についての好ましい値は0～約10であり、より好ましくは0～約2である。

用語「末端キャップ基」とは最も広い意味で用い、反応性官能基又は反応性官能基を含む基を包含する。反応性官能基の好適な例は、アルコール、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、エステル、酸ハロゲン化物、酸無水物、アミン、イミン、チオ、チオエステル、スルホン酸及びエポキシドである。好ましくはこの反応性官能基はアルコール又はアミンであり、より好ましくはアルコールである。

好ましいポリカーボネートは、 $A$ がOHである式(1)の化合物、すなわち下式(1a)のポリカーボネートマクロジオールである。



(1a)

(上式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $n$ 、 $y$ 、 $x$ 及び $z$ は上記式(1)における規定と同じであり、 $R_7$ は二価結合基又は所望により置換した直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である)

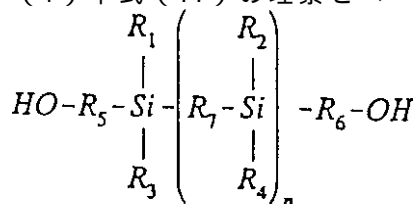
$R_7$ についての好適な二価結合基は、O、S及びNRを含み、ここでRは水素又は所望により置換した直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)

特に好ましいポリカーボネートマクロジオールは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ がメチルであり、 $R_8$ がエチルであり、 $R_9$ がヘキシルであり、 $R_5$ 及び $R_6$ がプロピルもしくはブチルであり、そして $R_7$ がOもしくは $-CH_2-CH_2-$ であり、より好ましくは $R_7$ がOである場合に

$R_5$ 及び $R_6$ がプロピルであり、 $R_7$ が $-CH_2-CH_2-$ である場合に $R_5$ 及び $R_6$ がブチルである式(1a)の化合物である。このポリカーボネートマクロジオールの好ましい分子量範囲は約400～約5000であり、より好ましくは約400～約2000である。

本発明は、上記式(1a)の珪素をベースとするポリカーボネートマクロジオールの製造方法をも提供し、この方法はカーボネート源を

(i) 下式(II)の珪素をベースとするジオール

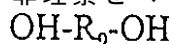


(II)

(上式中、 $R_1 \sim R_7$ 及び $n$ は上記式(1)における規定と同じである)

又は

(ii) 上記(i)において規定下式(II)の珪素をベースとするジオールと下式(III)の非珪素をベースとするジオール



(III)

(上式中、 $R_9$ は式(1)における規定と同じである)

のいずれかと反応させることを含む。

この方法は、式(1a)のマクロジオール中のヒドロキシル基を他の反応性官能基に転化する追加工程を含ませることによって、式(1)の珪素をベースとするポリカーボネートの製造に拡張することができる。この転化工程は、当該分野において周知の方法、例えばジカルボン酸を与えるための酸化、ガブリエル法を用いるアミンへの転化、又はジイソシアネート、ジカルボン酸、環式無水物等のような末端キャップ剤との反応を用いて行われる。

カーボネート源は、カーボネート化合物又は2種以上の試薬であってよい。好適なカーボネート化合物は、環式カーボネート、例えばアルキレンカーボネート(例えばエチレンもしくはプロピレンカーボネート)及び直鎖カーボネート、例えばジアルキルもしくはジアリールカーボネート(例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートもしくはジフェニルカーボネート)を含む。好ましくは、カーボネート源は低分子量である。それは、反応混合物からの縮合副生成物の除去が容易であるからである。

式(II)の珪素をベースとするジオールは、市販入手可能な製品として得てもよい。例えば、1,3-ビスヒドロキシプロピル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び1,3-ビスヒドロキシブチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンは信越化学又はSilar Laboratoriesより市販入手可能である。他のものは、ヒドロシリル化反応<sup>4</sup>を用いて適当なジシラン化合物及びヒドロキシ末端オレフィン化合物を用いることにより製造することができる。

本発明によるポリカーボネートの製造において、式(II)のジオールは単独で又は2種以上の構造が異なるジオールの混合物として用いてよいことが理解されるであろう。ジオール中に珪素又はシロキシ基が存在すると、疎水性及び可撓性を与え、このポリカーボネートより製造されるコポリマーの弾性及び耐分解性を向上させることになる。

他の態様において、式(III)の非珪素をベースとするジオールはポリカーボネートを製造するために式(II)の珪素をベースとするジオールと共に用いられる。好ましくは、この非珪素をベースとするジオールは脂肪族ジヒドロキシ化合物、例えばアルキレンジオール(例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサレンジオール又は1,4-シクロヘキサジメタノール)である。珪素含有ジオールとアルキレンジオールが反応した場合、得られるポリカーボネ

10

20

30

40

50

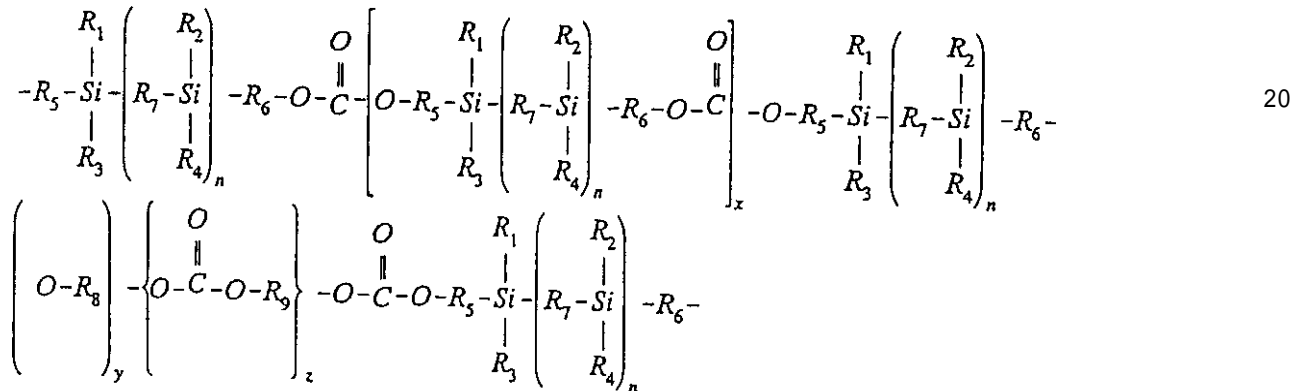
ートは通常ランダムコポリカーボネートであることが見出された。従って、この2種のジオールの異なる比を選択することにより、広範囲の特性を有するポリカーボネートが製造される。

ポリカーボネートの製造方法は好ましくは、エステル交換触媒の存在下で行われるUS 4,131,731に記載されている方法と同じエステル交換法である。好適な触媒の例は、オクタン酸第一錫及びジブチル錫ジラウレートのようなUS 4,105,641に開示されているものを含む。

本発明のポリカーボネートを製造するために、Eckertらによって記載された方法<sup>5</sup>のような他の方法も用いてよいことが理解されるであろう。これらの方法のあるものは、カーボネート源及び式(II)のジオールをホスゲン(ClCOCl)又はクロロホルメート、例えばCl-COO-R'-OCOC(式中、R'は二価結合基又は所望により置換した直鎖、分枝鎖もしくは環式の飽和もしくは不飽和炭化水素基である)と反応させることを含む。

本発明のポリカーボネートは、コポリエステル、コポリエーテルカーボネート、コポリアミド、コポリイミド又はセグメントコポリマー(例えばポリウレタンもしくはポリウレタンウレアエラストマー)のようなコポリマーの製造に用いてもよい。

このように、本発明は下式(Ib)の珪素をベースとするポリカーボネートセグメントを含むコポリマーをさらに提供する。



(上式中、R<sub>1</sub>~R<sub>9</sub>、n、y、x及びzは上記式(I)における規定と同じである)

本発明のポリカーボネートはポリウレタンエラストマー組成物の製造に特に有効である。本発明のさらに他の態様によれば、上記式(Ib)の珪素をベースとするポリカーボネートセグメントを含むポリウレタンエラストマー組成物を提供する。

本発明のポリウレタンエラストマー組成物はいずれかの適切な公知の方法により製造される。好ましい方法は、ポリカーボネートと連鎖延長剤を混合し、この混合物をジイソシアネートと反応させることを含む。初期成分は、好ましくは約45~約100の範囲の温度で混合され、より好ましくは約60~約80の範囲の温度で混合される。所望ならば、合計成分を基準として約0.001~約0.5重量%のレベルのジブチル錫ジラウレートのような触媒を初期成分に添加してよい。混合は従来の装置において行ってもよく、又は、反応性押出機もしくは連続反応性射出成形機の内部(confines)で行ってもよい。

または、ポリウレタンは、ジイソシアネートとポリカーボネートとを反応させて、末端に反応性のジイソシアネート基を有するプレポリマーを形成させることを含むプレポリマー法により製造される。このプレポリマーは、その後、連鎖延長剤と反応される。

このように、本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、

- (i) 上記規定の式(I)の珪素をベースとするポリカーボネート、
- (ii) ジイソシアネート、及び
- (iii) 連鎖延長剤、

の反応生成物を含むものとしてさらに規定される。

好ましくは、ジイソシアネートは4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、メチレンビス(シクロヘキシル)ジイソシアネート(H12MDI)、p-フェニレンジ

10

20

30

40

50



イソシアネート ( p - P D I )、トランス - シクロヘキサン - 1、4 - ジイソシアネート ( C H D I ) 又はシスおよびトランス異性体の混合物、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート ( D I C H )、2,4 - トルエンジイソシアネート ( 2,4 - T D I ) 又はその異性体又はその混合物、p - テトラメチルキシレンジイソシアネート ( p - T M X D I ) および m - テトラメチルキシレンジイソシアネート ( m - T M X D I ) から選ばれる。M D I が特に好ましい。連鎖延長剤は好ましくは 1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,8 - オクタンジオール、1,9 - ノナジオール、1,10 - デカンジオール、1,4 - シクロヘキサジメタノール、p - キシレングリコール、1,4 - ビス ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) ベンゼンおよび 1,12 - ドデカンジオールから選ばれる。1,4 - ブタンジオールが特に好ましい。

本発明の特に好ましいポリウレタンエラストマー組成物は、

( i )  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  がメチルであり、 $R_8$  がエチルであり、 $R_9$  がヘキシルであり、 $R_5$  及び  $R_6$  がプロピルもしくはブチルであり、そして  $R_7$  が O 又は  $-CH_2-CH_2-$  である式 ( Ia ) の化合物、

( ii ) M D I、及び

( iii ) 1,4 - ブタンジオール

の反応生成物を含む。

ポリカーボネートセグメントを混入させることの利点は、加工用ワックスを添加する必要なく、従来の方法、例えば、押出成形、射出成形および圧縮成形によりポリウレタンを加工することが比較的容易であることである。しかしながら、所望ならば、従来のポリウレタン加工用添加剤、例えば、触媒、酸化防止剤、潤滑剤、染料、顔料、無機および / または有機充填材、及び強化剤を製造の間にポリウレタン中に混入してよい。このような添加剤は好ましくはポリカーボネートに添加される。

ポリカーボネート、ジイソシアネート及び連鎖延長剤は所定の比率で存在してよい。組成物中のハードセグメント ( すなわちジイソシアネート及び連鎖延長剤 ) の好ましいレベルは、約 30 ~ 約 60 重量 % であり、より好ましくは 40 ~ 50 重量 % である。

本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、良好な機械特性を有する材料、特に生体材料の製造において特に有効である。

本発明の他の態様によれば、上記式 ( Ib ) のポリカーボネートセグメントを含むポリウレタンエラストマー組成物を含む、改良された機械特性、透明性、加工性及び / 又は耐分解性を有する材料が提供される。

本発明は、改良された機械特性、透明性、加工性及び / 又は耐分解性を有する材料としての、上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物の使用をも提供する。

本発明は、改良された機械特性、透明性、加工性及び / 又は耐分解性を有する材料として用いるときの上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物をさらに提供する。

改良された機械特性は、引張強さ、引裂強さ、耐摩耗性、ジュロメータ硬度、曲げ弾性率及び可撓性に関連する測定値を含む。

改良された分解に対する耐性は、フリーラジカル、酸化、酵素及び / 又は加水分解プロセスに対する耐性および生体材料として移植されたときの分解に対する耐性を含む。

改良された加工性は、溶剤キャストのようなキャスト、および、押出成形および射出成形のような熱手段による加工の容易性を含み、例えば、押出後の低い粘着性および比較的ゲルを含まないこと、を含む。

上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物を含む、耐分解性材料も提供される。

本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、良好なエラストマー性を示す。これは生物環境において、特に長期間インビボに移植した場合に、良好な適合性及び安定性を有するべきである。

本発明の他の態様によれば、上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物を含むインビボで耐分解性の材料が提供される。

このポリウレタンエラストマー組成物は、また、生体材料としても用いられてよい。用語「生体材料」とは、本明細書中で用いるときに、その最も広い意味で用いられ、そして生きている動物または人間の細胞及び / 又は体液と接触する状況で用いられる材料を指す。

10

20

30

40

50

ポリウレタンエラストマー組成物は、それ故、医学用デバイス、製品又はインプラントの製造に有用である。

このように、本発明は上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物から全体としてなるかまたはそれを一部に含む医学用デバイス、製品又はインプラントをさらに提供する。医学用デバイス、製品又はインプラントは、心臓ペースメーカー及び除細動器、カテーテル、カニューレ、移植可能な人工器官、心臓援助装置、心臓弁、血管移植片、体外装置、人工組織、ペースメーカーリード、除細動器リード、血液ポンプ、バルーンポンプ、A-Vシャント、バイオセンサー、細胞封入用膜、医薬輸送装置、傷用包帯、人工関節、整形外科的インプラント、及び軟質組織代替物を含む。

種々の医学用デバイス、製品又はインプラントの製造における使用のために最適化された特性を有するポリウレタンエラストマー組成物は他の非医療用途をも有するものと理解されるであろう。このような用途は人工皮革、靴底、ケーブルシース、ワニス及びコーティング；ポンプ、乗物等のための構造部品；採鉱スクリーン及びコンベアベルト；例えば、グレージングのための積層用コンパウンド；テキスタイル；分離膜；シーラント又は接着剤成分を含むことができる。

ポリウレタンエラストマー組成物のシロキサン成分は、その誘電特性のため、電子及び電気部品並びに絶縁体に用いることができるであろう。

このように、本発明はデバイス又は製品の製造における、上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物の使用にまで広がる。

本発明は、また、上記に規定したポリウレタンエラストマー組成物から完全になるかまたはそれを一部に含むデバイス又は製品をも提供する。

ここで本発明を以下の実施例を参照して説明する。これらの実施例は本発明を制限するものではない。

この実施例において、添付する図面を参照する。図1はポリカーボネートマクロジオール、すなわち(a)1,6-ヘキサンジオールをベースとする市販のポリカーボネート、(b)実施例2のマクロジオール及び(c)実施例1のマクロジオール、の示差走査熱量計(DSC)サーモグラムを示し、図2は(i)市販のポリカーボネートマクロジオールをベースとするPU-1、(ii)実施例2のマクロジオールからのPU-2及び(iii)実施例1のマクロジオールからのPU-3であるマクロジオールを含む珪素をベースとするポリウレタンの相分離した形態を示すDSCサーモグラムを示している。

#### 実施例1

エチレンカーボネート(50g)、1,6-ヘキサンジオール(25g)、2-エチルヘキサン酸第一錫(0.13g)及び1,3-ビス(4-ヒドロキシブチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(25g)を250mlの三口丸底フラスコに入れた。次いでこのフラスコに分画カラム(ガラスビーズを充填)、蒸留ヘッド、磁気攪拌棒、冷却器、窒素流入口及び温度計を取り付けた。重合を3段階で行った。第一段階において、反応混合物を、140mmHgの真空中に維持しながら窒素流下で180℃に約4時間加熱した。第二段階において、反応温度を190℃に高め、その間50mmHgにし、反応をさらに2時間続けた。この段階において、真空を段階的に10mmHgにした。この第二段階の間に総蒸留物の約75%を集めた。第三段階において、温度を200℃に高め、窒素流を止めて真空を5mmHgにし、反応をさらに30分間続けた。加熱槽からフラスコを取り外すことによって、この第三段階の最後において反応を止め、周囲圧力において室温まで冷却した。<sup>1</sup>H-スペクトル及びサイズ排除クロマトグラフィーによって粗生成物のサンプルを分析することにより、重合反応の進行をモニターした。生成物のポリマーは淡黄色の粘稠な液体であった。粗ポリマーの収量は44.5gであった。

この粗マクロジオールをジクロロメタンに溶解し15%溶液を調製し、木炭で処理して着色した不純物及び触媒残留物を除去した。濾過した溶液からジクロロメタンを蒸発させた後に得られたマクロジオールを、沸騰水で洗浄して少量のエチレングリコール及び未反応エチレンカーボネートを除去することによってさらに精製した。このポリマーに沸騰水(200ml)を加え、10分間攪拌し、沈降させ、そして水を捨てた。この工程を3回繰り返した。次いで最終ポリマーを真空(0.1mmHg)において80℃で15時間乾燥した。最終収量は40g

であった。ヒドロキシル価に基づくこのマクロジオールの分子量は1220であった。またこのマクロジオールをDSCにより分析し、この結果を図1に示す。

#### 実施例 2

エチレンカーボネート及び1,3-ビス(4-ヒドロキシブチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(25g)を用いて重合を行うことを除き、実施例1と同様の工程を行った。実施例1で用いた方法によって生成物であるコポリカーボネートマクロジオールを単離し、精製した。マクロジオールの収量は18gであり、ヒドロキシル価に基づくその分子量は874であった。このマクロジオールもDSCにより分析し、この結果を図1に示す。

#### 実施例 3

1,6-ヘキサングリコールをベースとする市販のポリカーボネートマクロジオール並びに実施例1及び2で得られたマクロジオールより3種のポリウレタンを製造した。このポリウレタンをそれぞれPU-1、PU-2及びPU-3とした。ポリウレタンの製造に用いられる一般的な一工程重合法の詳細を以下に示す。

実施例1で製造した事前に乾燥したマクロジオール(25.00g、MW 1220)、1,4-ブタンジオール(3.055g)及び2-エチルヘキサン酸第一錫(0.004g、全固体の0.01重量%)を250mlのポリプロピレンビーカーに入れ、80のオーブン中で2mmHgの真空において1.5時間脱気した。溶融したMDI(13.61g)を50mlのポリプロピレンビーカーに入れ、すぐにステンレススチールスパチュラで攪拌しながら窒素雰囲気下においてマクロジオール混合物に注いだ。30秒間攪拌し、粘稠なポリマーをテフロンコートした皿に注ぎ、乾燥窒素下のオーブン内で100において4時間硬化させた。3種のポリウレタンすべてについてDSCで分析し、この結果を図2に示す。引張テストの結果を以下の表1に示す。

表 1

ポリウレタン	硬度 (ショア-A)	破壊応力 (MPa)	破壊歪 (%)	100% 伸び応力 (MPa)	ヤング率 (MPa)
PU-1	85	40	180	20.1	144
PU-2	68	20	450	9.5	31
PU-3	74	33	300	13	31

#### 引用文献

1. Yuら、J. Polym. Sci. Phys. Ed., 23, p.2319 (1985)
2. Speckhardら、Rubber Chem. Technol., 59, p.405 (1986)
3. Awaterら、Polyurethane Handbook, 2版, G. Oertel Ed., pp22及び67 (1993)
4. Braunら、Journal of Organic Chemistry, Vol.332, pp63-68, (1987)
5. Eckertら、Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Kastritzkyら編, Vol.6, pp460-471 (1995)

本発明の範囲もしくは精神から離れることなく、上記態様にさらなる改良及び変形を行ってよいことが理解されるであろう。

---

フロントページの続き

## (74)代理人

弁理士 樋口 外治

## (72)発明者 グナティレイク, パティラジャ アラチチレージ

オーストラリア国, ビクトリア 3170, マルグレイブ, カトゥーンバ ドライブ 8

## (72)発明者 メイジュ, ゴードン フランシス

オーストラリア国, ビクトリア 3163, マランビーナ, ヘンティーストリート 3

審査官 鈴木 亨

## (56)参考文献 特表2001-500912(JP, A)

特開昭58-217515(JP, A)

特開平04-180914(JP, A)

特開昭48-064199(JP, A)

特開昭60-238315(JP, A)

特開平03-292361(JP, A)

特開平08-311206(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C08G 63/00 - 64/42

C08G 71/00 - 71/04

C08G 77/00 - 77/62

CAplus/REGISTRY(STN)