

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 18/02	(45) 공고일자 1999년 12월 15일	(11) 등록번호 10-0234858
(21) 출원번호 10-1992-0019302	(24) 등록일자 1999년 09월 20일	(65) 공개번호 특 1993-0007999
(22) 출원일자 1992년 10월 21일	(43) 공개일자 1993년 05월 20일	
(30) 우선권주장 (73) 특허권자	P4134693.9 1991년 10월 21일 독일(DE) 바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38	
(72) 발명자	페터호른 독일연방공화국 6900 하이델 베르크 노이에슈퓌커 15 베르너힌쯔 독일연방공화국 6710 프랑켄탈한스-파이-슈트라세 1 게오르그크노블라우흐 독일연방공화국 8 뮌헨 60 바에르만 슈트라세 27 팔코람슈타이너 독일연방공화국 6700 루드빅샤펜 베스트링 56 고트프리트크노르 독일연방공화국 오-7817 슈바르츠하이데게 플루데르 슈트라세 9	
(74) 대리인	남상선	

심사관 : 김홍균

(54) 투명하고, 오토클레이브 처리할 수 있고, 세포 비독성이며 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질, 이들의 제조 방법 및 의료용 물품을 위한 이들의 사용 방법

요약

본 발명은 투명하고, 오토클레이브 가능하며, 비-세포독성이고, 조밀한 폴리우레탄 삽입 조성물에 관한 것으로서, 이것은 a) 변형된 디페닐메탄 디다소시아네이트를 b) b1) 평균 기능성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000 이며, 알칼리 금속이온 함량이 150 내지 1200 ppm 인 최소한 하나의 폴리에테르-폴리올을 함유하거나 또는 b1)과 캐스터유 및/또는 기능성이 2 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 200이며, 알칼리 금속이온 함량이 10 ppm 미만인 최소한 하나의 폴리에테르-폴리올(b2)로 구성되는, 최소한 2개의 반응성 수소를 포함하는 화합물과, c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시킴으로써 제조된다.

본 발명은 또한 상기 폴리우레탄 삽입 조성물의 제조방법과 의료분야에서 사용되는 물품에 대한 용도에도 관련된다.

명세서

[발명의 명칭]

투명하고, 오토클레이브 처리할 수 있고, 세포 비독성이며 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질, 이들의 제조 방법, 및 의료용 물품을 위한 이들의 사용방법

[도면의 간단한 설명]

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 (a)개질된 디페닐메탄 디다소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과 (c) 촉매의 부재하에, 또는 발랑직하게는 존재하에 반응시킴으로써 제조되는, 투명하고, 오토클레이브 처리할 수 있고, 세포 비독성이며 본질적으로 조밀한 폴리우레탄(이하 PU로 약칭함) 매봉 물질에 관한 것이며, 상기 성분(b)는 (b1) 평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올이거나, (b1)과 (b2) 피마자유 및/또는 작용성이 2 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 200이며 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm 미만인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올을 함유하는 혼합물이다.

PU 주조 시스템은 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [Kunststoff-Handbuch "Polyurethane", Volume 7, 2nd edition, 1983, pages 392 et seq., edited by Dr. G. Oertel, published by Carl Hanser, Munich, Vienna]에 개시되어 있다.

특히 투석기 중의 중공 섬유용 매봉 물질로서, 의료 장비용 성형물을 제조하기 위한 PU 매봉 물질의 사용은 또한 신규한 것이 아니며, PU 매봉 물질의 조작의 용이함 및 경화 동안의 보다 낮은 수축도 때문에 유용한 것으로 추천된다. 특히 중공 섬유를 매봉시키기 위해 기술된 PU 제형의 예는 하기에 제시되어 있

다.

US-A 3 962 094에는 피마자유/말단 NCO기를 갖는 4, 4'-MDI, 4, 4'-톨루일렌 디아소시아네이트 또는 4, 4'-페닐렌 디아소시아네이트 예비중합체, 및 피마자유 및/또는 4가 이상의 알코올과 탄소수 12개 이상의 히드록실 함유 또는 에폭시 함유 지방족 카르복실산의 에스테르를 함유하는 가교제를 포함하는, 촉매 비함유 매봉 물질이 기술되어 있다.

DE-A 2 749 491호(US-A 4, 170, 559)호의 설명에 따르면, 촉매 비함유 매봉 물질은 피마자유와 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 4, 4'-NDL로부터 제조된 예비중합체, 및 하나 이상의 히드록실 및/또는 에폭시기를 갖는, 히드록실기가 2 또는 3개인 알코올과 탄소수가 12개 이상인 지방족 카르복실산의 에스테르를 기재로 한 가교제로 구성된다. 예비중합체를 제조하기 위해 적합한 것으로 또한 언급된 폴리이소시아네이트는 2, 4-톨루일렌 디아소시아네이트 및 2, 6-톨루일렌 디아소시아네이트 또는 페닐렌 디아소시아네이트이다. 또한, 에틸렌 글리콜과 리시놀레산, 트리메틸올프로판 또는 트리메탄올에탄의 모노에스테르 및/또는 디에스테르가 가교제로서 적합하다.

DD-A-251,565호의 설명에 따르면, 특히 투석기 중에 중공 섬유를 매봉시키기 위한 생리학적으로 허용될 수 있는 PU 성형 조성물은 1 : 5 내지 5 : 1 중량배의 고품의 반응성이 높은 방향족 디아소시아네이트와 반응성 낮은 액체 디아소시아네이트 및 폴리올로 구성된 반응성이 높고 점도가 낮고 안정한 예비중합체를 피마자유 및/또는 이것의 에스테르 교차 반응 생성물인 고순도 폴리에스테르 및 폴리옥시테트라메틸렌 글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택된 폴리올과 반응시킴으로써 제조된다. 이소시아네이트 말단기를 갖는 PU 예비중합체 및 N, N, N', N'-테트라키스(2-히드록시프로필)에틸렌디아민을 함유하는 폴리올 혼합물을 포함하는 PU 매봉 물질은 미합중국 특허 제 4,224,164호에 기술되어 있다. US-A-4,742,112호의 설명에 따르면, 전기 장치용 PU 매봉 물질을 제조하기 위해 사용되는 폴리올 성분은 리시놀레산 에스테르 10 내지 60중량%와 하나 이상의 히드록실기를 갖는 C₂-C₆ 탄화수소 중합체 40 내지 90중량%의 혼합물을 포함한다. DE-A-3 048 529호(US-A-4,332,927호)에 따르면, 경화된 상태에서 세포 독성이 없으며, 장치 분리용 매봉 물질로서 적합한 2-성분 PU 제형은 하나 이상의 NCO 말단 예비중합체, 하나 이상의 폴리올 및 촉매량의 디카르복실화 디알킬주석 화합물로 구성된다. 투석기 중에 셀룰로오스 중공 섬유를 매봉시키기 위한 주석-황화합물로 촉매된 PU 매봉 물질은 DD-A-155,777호에 기술되어 있다.

상기 언급한 PU 매봉 물질들은 의료용 장비 또는 이를 위한 성형물을 제조하기 위해 사용될 수 있고, 사용 전에 에틸렌 산화물 및/또는 γ 선으로 멸균처리될 수 있다. 그러나, 이러한 유형의 멸균처리의 단점은 잔류하는 미량의 에틸렌 산화물이 일부 환자에게서 알레르기를 유발시킬 수 있고, γ 선이 또한 확인할 수 없는 분열 생성물을 생성시켜서, 투석에 의해 유발되는 환자의 건강에 대한 특정 위험을 완전히 제거하는 것이 가능하지 않다는 점이다. 또한, 종래의 매봉 물질은 열 및 화학물질에 대한 내성이 더욱더 불충분하여, 이들 조성물이 121°C에서 20분 동안 오토클레이브 처리될 수 없게 된다.

또 다른 심각한 단점은 공지된 PU 매봉 물질이 모든 유형의 섬유와 함께 처리될 수 없다는 점이다. 따라서, 예를 들어, 셀룰로오스 섬유는 피마자유를 기재로 하는 PU 매봉 물질에 의해 공격받아 손상된다. 그 외에, 종래의 PU 매봉 물질 시스템을 이용한 제조 공정 동안 어려움이 빈번하게 발생한다. 매봉 물질이 매봉 직후 약 30분 동안 절단될 수도 있지만, 매봉 물질들은 그 다음에 매우 빠르게 경화되어, 성형물, 바람직하게는 투석 필터가 단지 24시간 후에 절단될 수 없게 된다. 이러한 불리한 특징은, 특히 제조 과정이 잠시 중단될 경우에, 공정의 종결시에 생성물의 손실을 유발시킨다. PU 매봉 물질을 제조하기 위해 사용되는 PU 제형 중의 성분들이 1차, 2차 및/또는 3차 아미노기 및 반응성 수소 원자를 함유하는 경우, 생성되는 매봉 물질은 과아세트산에 의한 멸균에 대해 불안정하다.

이들 단점을 극복하기 위하여, EP-A-0 393 545호 및 EP-A-0 413 265호에는, 선택된 화합물에 의해 개질된 디페닐메탄 디아소시아네이트(MDI)를 사용하여 제조되는 투명하고, 오토클레이브 처리할 수 있으며 본질적으로 조밀한 PU 매봉 물질이 기술되어 있다. EP-A-0 393 545호의 설명에 따르면, 23°C에서 액체인 적합한 개질된 MDI는 60 내지 90중량%의 4,4'-MDI, 8내지 40중량%의 2,4'-MDI 및 0 내지 5중량%의 2,2'-MDI로 구성된 MDI 이성질체 혼합물을 분자량이 350 내지 800인 글리세롤- 및/또는 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올과 반응시킴으로써 제조된다. EP-A-0 413 265호에는 4,4'-MDI 또는 2,4'-MDI 또는 MDI 이성질체 혼합물을 80중량% 이하의 중합된 에틸렌 산화물 단위를 함유하는 선택된 특성의 4작용성 이상의 폴리옥시프로필렌폴리올 및/또는 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올과 반응시킴으로써 수득되는 개질된 MDI를 PU 매봉 물질의 제조를 위한 사용하는 방법이 기술되어 있다. 상기 언급한 성분들로부터 제조된 PU 매봉 물질은 증가된 내열성 및 개선된 내가수분해성을 갖는다. 또한, 다부가반응에서 방출된 열로 인해 도달하는 최대 경화 온도가 현저하게 감소될 수 있다는 점은 더 유리하다. 그러나, 반복된 멸균 후에 PU 매봉 물질과 폴리카보네이트와 같은 다른 물질 사이의 접촉으로 인해 문제가 발생할 수 있음이 또한 입증되었다. 예를 들어, PU 매봉 물질은 투석기 하우징으로부터 분리될 수 있다. 이러한 분리는 특히, 오토클레이브 처리시의 결함으로 인하여 온도가 121°C를 초과하고/거나 멸균 시간이 20 분을 초과할 때에 발생한다.

따라서, 본 발명의 목적은 공지된 PU 매봉 물질, 특히 EP-A-0 393 545호 및 EP-A-0 413 265호 및 EP-A-0 413 265호에 기재되어있는 PU 매봉 물질을 적합한 수단에 의해 개선시키는 데에 있다. 특히, 본 발명의 목적은 멸균시에 최소한 단기간의 결함이 있는 경우에도 PU 매봉 물질이 분리되지 않도록 PU 매봉 물질과 다른 물질 사이의 접촉을 개선시키는 데에 있다.

본 발명자들은 상기 목적이 알칼리 금속을 함유하는 3 작용성 이상의 폴리에테르-폴리올을 배타적으로 또는 부분적으로 사용하여 PU 매봉 물질을 제조함으로써 달성됨을 발견하였다.

이와 같이, 본 발명은 (a) 개질된 디페닐메탄 디아소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과 (c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시킴으로써 제조되는, 투명하고, 오토클레이브 처리할 수 있고, 세포 비독성이며 본질적으로 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질에 관한 것이며, 상기 성분(b)는 평균

작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며 알칼리 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올(b1)로 구성되거나 이들을 함유한다.

본 발명은 또한 특허청구의 범위 제 18항에서 청구되는 바와 같이, 투명하고 오토클레이브 처리할 수 있으며 세포 비독성이고 본질적으로 조밀한 PU 매봉 물질을 제조하는 방법, 및 특허청구의 범위 제 22항에서 청구되는 바와 같이, 투석 장비에서 바람직하게는 폴리술폰 또는 폴리카보네이트로 구성되는 중공 섬유를 매봉시키고, 의료용 물품을 제조하고, 내부 보철에 바이오세라믹 코팅을 결합시키기 위한 PU 매봉 물질의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, PU 매봉 물질은 투명하고 세포 비독성이며, 승온에서 장기간에 걸쳐 다른 물질, 예를 들어 폴리카보네이트에 대한 접착성이 개선될 뿐만 아니라, 반응 혼합물은 기포 형성 없이 매봉에 사용될 수 있다.

PU 매봉 물질은 단지 2 시간 후에 절단될 수 있지만, 경화 속도는 24 시간 이상이 경과한 후에도 여전히 절단될 수 있을 정도이다. 또한, 본 발명에 따르는 PU 매봉 물질은 모든 통상적 유형의 중공 섬유, 예를 들어 쿠프로, 폴리술폰, 폴리카보네이트 또는 셀룰로오스 섬유와 함께 가공될 수 있으며, 폴리카보네이트는 가공 전에 코로나 방전에 의해 처리되어 접착성을 개선시킬 필요가 없다는 것은 더욱 유리하다. PU 매봉 물질은 과카르복실산에 대해 안정하여, 이러한 PU 매봉 물질로부터 만들어진 성형물은 과아세트산으로 멸균처리될 수 있다.

하기의 설명은 본 발명에 따르는 PU 매봉 물질을 제조하기 위해 사용될 수 있는 출발 성분((a)-(b))에 관한 것이다 :

(a) 통상적으로 MDI로 약칭되는 적절한 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트는 23°C에서 점도가 100 내지 8000mPa·s, 바람직하게는 500 내지 3000mPa·s이고, NCO 함량이 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 29중량%, 바람직하게는 15 내지 26중량%, 특히 17 내지 24중량%인 것이 유리하며, 통상적인 방법에 의해, 4, 4-MDI 또는 2,4-MDI 또는 MDI 이성질체 혼합물, 유리하게는 20 내지 90중량%, 바람직하게는 50 내지 82중량%의 4, 4-MDI, 8 내지 80중량%, 바람직하게는 8 내지 50중량%의 2, 4-MDI 및 0 내지 5중량%, 바람직하게는 0 내지 3중량%의 2, 2-MDI로 구성된 MDI 이성질체 혼합물을 0.5 내지 3시간, 바람직하게는 1 내지 2시간 동안 지속되는 반응으로 유리하게는 50 내지 100°C, 바람직하게는 60 내지 90°C에서, 2.5 : 1 내지 15 : 1, 바람직하게는 5 : 1 내지 10 : 1의 NCO 대 아기의 비로 하나 이상의 폴리옥시프로필렌-폴리올, 하나 이상의 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 또는 하나 이상의 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올의 혼합물과 반응시킴으로써 제조된다. 이소시아네이트기와 히드록실기의 부분 반응에 의한 우레탄기를 이용한 MDI의 개질은, 알칼리 금속 함량이 10ppm 미만, 바람직하게는 5ppm 미만인 것이 일반적인 시판용 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올을 사용하여 수행된다. 상기 언급한 폴리옥시알킬렌-폴리올 이외에, 단일 개질제로서 또는 폴리옥시프로필렌-폴리올 및/또는 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 및/또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올과 혼합된 개질제로서, 디프로필렌글리콜 또는 피마자유 또는 디프로필렌 글리콜과 피마자유의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

MDI를 개질시키기 위한 폴리옥시프로필렌-폴리올의 예로는, 히드록실가가 400 이하인 폴리옥시프로필렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜과 히드록실가가 400 이하인 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물; 글리세롤, 트리메틸올 프로판 또는 글리세롤과 트리메틸올프로판의 혼합물로 출발하고 히드록실가가 210 내지 480인 폴리옥시프로필렌-폴리올; 수크로오스 또는 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물로 출발하고 히드록실가가 250 내지 380인 폴리옥시프로필렌-폴리올이 있으며, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올의 예로는 수크로오스 또는 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물로 출발하고, 알킬렌 산화물 단위의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 80중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 중합된 에틸렌 산화물 단위를 함유하며, 히드록실가가 230 내지 500인 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올을 제조하기 위해, 수크로오스 및/또는 소르비톨 대신에, 상기 출발 분자와 물, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 및 트리메틸올프로판으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조 출발제의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하며, 여기에서 보조 출발제의 양은 생성된 폴리옥시알킬렌-폴리올의 작용성이 4 이상일 경우에만 유리하다.

이러한 방식으로 개질된 MDI는 EP-A-0 393 545호 및 EP-A-0 413 265호에 기술되어 있으며, 이들 특허 공보는 본 명세서의 일부로서 간주될 것이다.

그러나, 바람직하게 사용되는 개질된 MDI는 우레탄기가 결합되고 NCO 함량이 15 내지 24중량%, 바람직하게는 17 내지 22중량%인 NCO 예비중합체로서, 이것은 총 중량을 기준으로 하여 NCO 함량이 21내지 29중량%, 바람직하게는 22 내지 26중량%인 85중량% 이상, 바람직하게는 90 내지 96중량%의 NCO 함유 예비중합체와 반응시키고, 이어서, 4,4-MDI를 디프로필렌 글리콜과 히드록실가가 400 이하, 바람직하게는 50 내지 250인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물, 및 최대 15중량%, 바람직하게는 4 내지 10중량%의 피마자유, 또는 최대 15중량%의 폴리옥시알킬렌-글리콜과 반응시킴으로써 제조되며, 상기 폴리옥시알킬렌-글리콜은 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 트리메틸올프로판의 혼합물로 출발하며 히드록실가가 90 내지 200이고 알칼리금속 이온 함량이 10ppm 미만이고, 폴리옥시프로필렌폴리올, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌 폴리올 및 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌폴리올로 구성된 군으로부터 선택된다.

(b) 본 발명에 따라 사용되는 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물은 시판용 제품과 비교하여 알칼리 금속 이온 함량이 매우 높은 폴리에테르-폴리올이다. 본 발명에 따라, 평균 작용성이 3 내지 8, 바람직하게는 3 내지 6이고, 히드록실가가 200 내지 1000, 바람직하게는 230 내지 970, 특히 350 내지 750이고, 알칼리 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 150 내지 1200ppm, 바람직하게는 200 내지 1000ppm 및, 특히 400 내지 600ppm인 폴리에테르-폴리올(b1) 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

본 발명에 따르는 PU 매봉 물질을 제조하기 위해 사용되는 성분(b)는 전적으로 상기와 같은 알칼리 금속 이온 함량을 갖는 폴리에테르-폴리올(b1)일 수 있다. 그러나, 성분(b)로서, (b1) 상기 언급한 특성을 갖는 하나 이상의 폴리에테르-폴리올(b1) 및 (b2) 피마자유 또는 작용성이 2 내지 3, 바람직하게는 2.3 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 200, 바람직하게는 120 내지 180, 특히 130 내지 160 이고 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm 미만, 바람직하게는 5ppm 미만인 하나 이상의 폴리에테르-폴리올 또는 피마자유와 알칼리 금속 이온 함량이 낮은 이러한 폴리에테르-폴리올의 혼합물(b2)을 함유하는 혼합물이 현저히 적합하여, 이들이 바람직하게 사용되게 된다. (b1)과 (b2)의 특히 적합한 혼합물은 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 15중량%의 하나 이상의 폴리에테르-폴리올(b1) 및 99 내지 80중량%, 바람직하게는 85 내지 99중량%의 피마자유 및/또는 하나 이상의 폴리에테르-폴리올(b2)를 함유하거나, 바람직하게는 이들로 구성된다.

사용될 수 있는, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 폴리에테르-폴리올(b1)은 평균 작용성이 3 내지 8이고 히드록실가가 200 내지 1000인 통상적인 폴리에테르-폴리올이며, 단, 본 발명에 따라 필요한 알칼리 금속 이온 함량을 갖는 폴리에테르-폴리올이 직접 제조되거나, 바람직하게는, 시판용 폴리에테르-폴리올의 10ppm 미만의 알칼리 금속 이온 함량이 적합한 방법에 의해 증가된다. 이를 위해, 폴리에테르-폴리올을 실온 또는 승온, 예를 들어 20 내지 120°C에서 필요한 양으로, 수성 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화칼륨 수용액, 또는 알코올계 알칼리 금속 알코올레이트 용액, 바람직하게는 알코올계 칼륨 알코올레이트 용액으로 처리하는 것이 가능하다. 이러한 처리 후에, 첨가되고 형성된 물 또는 알코올은 70 내지 110°C에서, 필요하다면, 감압하에, 예를 들어 0.01 내지 1mbar에서 증류에 의해 제거된다.

바람직하게 사용되는 폴리에테르-폴리올(b1)의 예로는, 히드록실가가 632 내지 970이고, 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시에틸렌-폴리올, 및 글리세롤 또는 트리메틸올프로판 또는 글리세롤/트리메틸올프로판 혼합물로 출발되고, 히드록실가가 210 내지 480이고 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 폴리옥시프로필렌-폴리올이 있다. 또한 적합한 높은 알칼리 금속 함량을 갖는 폴리에테르-폴리올의 예로는, 평균작용성이 4 내지 8, 바람직하게는 4 내지 6이고, 히드록실가가 230 내지 500, 바람직하게는 250 내지 380이며, 수크로오스 또는, 바람직하게는 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물을 출발제로서 사용하고, 또한 가능하다면 보조 출발제로서 물, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 또는 이들 보조출발제 중 2종 이상의 혼합물을 사용하여 수득되는 폴리옥시프로필렌-폴리올이 있으며, 단, 폴리에테르-폴리올은 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 200 내지 1000ppm, 바람직하게는 400 내지 700ppm이어야 한다. 또한, 펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨과 글리세롤 및/또는 트리메틸올프로판의 혼합물을 프로필렌 산화물 또는 에틸렌 산화물과, 유리하게는 1:1의 펜타에리트리톨 대 글리세롤 및/또는 트리메틸올프로판의 몰비로 반응시킴으로써 수득될 수 있는, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 800ppm이고 히드록실가가 450 내지 750인 폴리옥시프로필렌-폴리올 및/또는 폴리옥시에틸렌-폴리올이 적합하다. 또한 사용될 수 있는 알칼리 금속 함량이 높은 폴리에테르-폴리올은, 예를 들어 1 : 1 내지 1 : 8, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 3의 몰비의 프로필렌 산화물 및 에틸렌 산화물을 출발제로서 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 트리메틸올프로판의 혼합물 상에 다부가함으로써 수득되고 히드록실가가 350 내지 950, 바람직하게는 380 내지 600이고 알칼리 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-글리콜, 또는 1 : 1 내지 1 : 8, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 3의 몰비의 프로필렌 산화물 및 에틸렌 산화물을 출발제로서 수크로오스 또는, 바람직하게는 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물 상에 다부가함으로써 수득되고 히드록실가가 200 내지 500, 바람직하게는 230 내지 300이고, 알칼리 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 200 내지 800ppm, 바람직하게는 400 내지 600ppm인 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올이다. 상기 예에 언급되는 폴리에테르-폴리올들(b1)은 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

상기 언급한 바와 같이, (b1)과 (b2)의 혼합물인 성분(b2)로서 피마자유를 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 알칼리 금속 함량이 10ppm 미만인 폴리에테르-폴리올, 예를 들어 말단 프로필렌 산화물 단위의 하량이 알킬렌 산화물 단위의 총 중량의 1내지 15%인 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올, 또는 바람직하게는, 에틸렌 산화물 단위의 하량이 알킬렌 산화물 단위의 총 중량의 60 내지 90%인 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올이 또한 적합하다. 3작용성 폴리에테르-폴리올, 예를 들어 히드록실가가 120 내지 180이고 알칼리 금속 이온 함량이 5ppm 미만인 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올이 바람직하게 사용된다.

본 발명에 따르는 PU 매봉 물질은 작용성이 3 이상인 가교제를 사용하지 않고도 제조될 수 있다. 그러나, 기계적 특성을 개질시키기 위하여 가교제가 사용되는 경우, 작용성이 3 내지 8, 바람직하게는 3 내지 4인 히드록실 함유 가교제를 사용하는 것이 유리하다. 적합한 가교제의 예로는 히드록실가가 3개 이상인 알코올, 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 2, 2, 6, 6-테트라히드록시메틸-4-옥사-1,7-헵탄디올(디펜타에리트리톨), 트리펜타에리트리톨, 3, 3, 7, 7-테트라히드록시메틸-5-옥사노난(디-트리메틸올프로판) 및 소르비톨, 및 이들 알코올로 출발하는 저분자량 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시에틸렌-폴리올, 또는 폴리옥시프로필렌/폴리에틸렌-폴리올이 있다.

(c) 본 발명에 따르는 PU 매봉 물질은 촉매의 존재 또는 부재하에 제조될 수 있다. 그러나, 매봉 물질은 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트(a)와 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 히드록실 함유 화합물(b)의 반응 속도를 크게 증가시키는 촉매의 존재하에 제조하는 것이 바람직하다. 적합한 촉매로는, 유기 금속 화합물, 바람직하게는 유기 카르복실산의 주석(II) 염, 예를 들어 주석(II) 디아세테이트, 주석(II) 디옥타노에이트, 주석(II) 디에틸헥사노에이트 및 주석(II) 디라우레이트, 및 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV)염, 예를 들어 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레에이트 및 디옥틸주석 디아세테이트와 같은 유기 주석 화합물이 있다. 이런 유형의 촉매는 예를 들어 DE-A-3 048529호에 기술되어 있다. 일반식 $R_2Sn(SR' - O - CO - R'')_2$ 또는 $R_2Sn(SR' - CO - OR'')_2$ (여기에서, R은 탄소

수 8개 이상의 알킬이고, R'은 탄소수 2개 이상의 알킬렌이며, R"은 탄소수 4개 이상의 알킬임)와 같은 디알킬주석(IV) 메르캅토 화합물, 예를 들어 디라우릴주석(IV) 디메르캅티드가 또한 적합한 화합물인 것으로 입증되었다. 예를 들어 DD-A-218 668호에 기술되어 있는 이러한 유형의 촉매의 예로는 디옥틸주석 비스(티오에틸렌 글리콜 2-에틸헥사노에이트), 디옥틸주석 비스(티오에틸렌 글리콜 라우레이트), 디옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티올라토아세테이트), 디옥틸주석 비스(헥실 티올라토아세테이트) 및 디옥틸주석 비스(라우릴티올라토아세테이트)가 있다. 매우 유용한 것으로 입증된 다른 촉매로는 일반식 $(R_3Sn)_2O$, R_2SnS , $(R_3Sn)_2S$, $R_3Sn(SR')_2$ 또는 $RSn(SR')_3$ (여기에서, R은 탄소수 4 내지 8개의 알킬이고, R'은 탄소수 4내지 12개의 알킬이고, R"은 또한 일반식 $-R''COOR''$ 및 $-R''COOR''$ 일 수 있으며, 여기에서 R"은 탄소수 1내지 6개의 알킬이고, R'''은 탄소수 4 내지 12개의 알킬렌임)을 갖는, 예를 들어 DD-A-255 535호에 기재된 바와 같은 주석-산소 또는 주석-황 결합을 갖는 유기 주석 화합물이 있다. 이들 유기 주석 화합물의 예로는 비스(트리부틸주석) 옥사이드, 디부틸주석 설파이드, 디옥틸주석 설파이드, 비스(트리부틸주석) 설파이드, 디부틸주석 비스(2-에틸헥실티오글리콜레이트), 디옥틸주석 비스(2-에틸헥실티오글리콜레이트), 옥틸주석 트리스(2-에틸헥실티오글리콜레이트), 디옥틸주석 비스(티오에틸렌 글리콜 2-에틸헥사노에이트) 및 디부틸주석(티오에틸렌 글리콜 라우레이트)가 있다. 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트), 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실티오글리콜레이트) 및 디부틸주석 디라우레이트가 촉매로서 바람직하게 사용된다.

유기 금속 화합물은 촉매로서 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 특히 유리한 조합물은 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 99중량%의 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 및 1 내지 99중량%의 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트), 또는 94중량%의 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 및 6중량%의 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트)로 구성된다.

촉매는 성분(b)의 100중량부에 대해, 0.001 내지 0.2 중량부, 바람직하게는 0.005 내지 0.015 중량부의 양으로 사용되는 것이 통상적이다.

본 발명에 따르는 PU 매봉 물질은 개질된 MDI(a) 중의 NCO기 대성분(b) 중의 반응성 수소의 총수의 비가 0.9 내지 1.3:1, 바람직하게는 0.95 내지 1.2:1 내지 1.1:1인 양으로 개질된 MDI(a)를 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물(b)와 바람직하게는 촉매(c)의 존재하에 반응시킴으로써 제조된다. 이를 위해, 본질적으로 완전히 탈기된 출발 성분들은 유리하게는 18 내지 70°C, 바람직하게는 22 내지 60°C에서 활발하게 혼합된다. 전체 알칼리 금속 이온 함량, 바람직하게는 칼륨 이온 함량이 바람직하게는 8 내지 110ppm, 특히 15 내지 50ppm인 반응 혼합물이 적합한 모듈드 내로 도입되고, 0.3 내지 4시간, 바람직하게는 1 내지 3시간 동안 경화된다.

이미 설명한 바와 같이, 투명하고 오토올레이브 처리할 수 있고 세포 비독성이고 본질적으로 조밀한 PU 매봉물질은 특히 투석기 중에 쿠프로 섬유 및 바람직하게는 폴리숄폰, 폴리카보네이트 섬유 또는 셀룰로오스 중공 섬유와 같은 중공 섬유를 매봉시키기 위해 사용되며, 여기에서 투석 장비, 특히 투석 필터용 슬러리브는 비스페놀 A를 재료로 하는 폴리카보네이트를 포함하는 것이 유리하다.

본 발명에 따르는 PU 매봉 물질은 또한 약제에 사용되는 물품을 제조하고, 내부 보철에 바이오세라믹 코팅을 결합시키는 데에 적합하다.

PU 매봉 물질은 세포 비독성이며, 투명하고, 중공 섬유와 상호 작용하지 않으며, 폴리카보네이트에 강하게 접착하고, 매봉된 중공 섬유를 손상시키지 않으면서 쉽게 절단될 수 있다.

[실시예 1]

개질된 MDI의 제조

4, 4-MDI를 디프로필렌 글리콜과 히드록실가가 250이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 폴리옥시프로필렌의 0.6 : 1 중량비의 혼합물과 반응시킴으로써 제조한, NCO 함량이 23중량%인 우레탄 함유 MDI 예비중합체 93.99 중량부를 교반하면서 60°C로 가열하고, 30분 동안 물 함량이 0.03중량%인 피마자유 6.01 중량부와 한방울씩 혼합시켰다. 반응이 완결되었을 때, 반응 혼합물을 80°C에서 1시간 동안 가열하였다.

우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물은 NCO 함량이 20.5중량%이었고, 점도가 25°C에서 2100 mPa·s이었다.

[실시예 2]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분: 촉매로서 수산화칼륨의 존재하에 출발제로서의 트리메틸올프로판에 에틸렌 산화물을 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 931이고 칼륨 이온 함량이 508ppm인 폴리에테르-폴리올 5 중량부, 피마자유 94.95 중량부 및 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트)6중량%로 구성된 촉매 0.05 중량부의 혼합물.

B 성분: 실시예 1로부터의 개질된 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부와 B 성분 77.7 중량부를 23°C에서 활발하게 혼합시키고; 반응 혼합물을 모듈드 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물은 칼륨 이온 함량이 25.4ppm이고, 경화 시간이 350초이었다.

성형물은 23°C에서 24 시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 96.50이었다.

[실시예 3]

A 성분 : 실시예 2와 유사하지만, 출발 물질을 하기의 양으로 사용하였다: 히드록실가가 931이고 칼륨

이온 함량이 508ppm인 폴리에테르-폴리올 5.2 중량부, 피마자유 94.7 중량부 및 촉매 0.1 중량부.

B 성분 : 실시예 1로부터의 개질된 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, 40℃의 A 성분 100 중량부와 40℃의 B 성분 77.7 중량부를 저압 기계에서 혼합시키고, 칼륨 이온 함량이 26.4ppm인 반응 혼합물을 40℃에서 5분 동안 원심분리시켰다.

원심분리 방법에 의해 제조한 성형물은 탈형시킨 직후에 기포가 없었고 건조하였으며, 2시간 후에 절단할 수 있었다.

폴리카보네이트 슬라이브, 폴리술폰 중공 섬유 및 PU 매봉 물질로부터 제조한 투석기를 성형물을 손상시키지 않으면서 121℃에서 6회 이상 오토클레이브 처리하는 것이 가능하였다. 문헌 [International Standards Organization Guideline ISO/TR 7405-1984 (E) "Biological Evaluation of Dental Materials" and the provisional standard DIN V13930, Sept. 1990 "Biologische Prüfungen von Dentalwerkstoffen]에 명시된 세포 독성 시험을 통과하였다.

또한, 성형물을 23℃에서 7중량%의 수성 과아세트산 중에 10일 동안 저장한 결과, 과아세트산 함량은 감소하재 않았다.

[실시예 4]

개질된 MDI의 제조

4,4'-MDI를 히드록실가가 250이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 1:0.6 중량비의 디프로필렌 글리콜과 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물과 반응시킴으로써 제조한 NCO 함량이 23중량%인 우레탄 함유 MDI 예비중합체 2781.85 중량부를 교반하면서 60℃로 가열하고, 30분 동안, 히드록실가가 148.5이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올 219.83 중량부와 한방울씩 혼합시켰다. 반응이 완결되었을 때, 반응 혼합물을 80℃에서 1시간 동안 가열하였다.

우레탄기로 개질시킨 생성된 MDI 혼합물의 NCO 함량은 20.3중량% 이고 점도는 25℃에서 3324mPa·s이었다.

[실시예 5]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 촉매로서 수산화칼륨의 존재하에 에틸렌 산화물을 출발제로서의 트리메틸올프로판에 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 923이고 칼륨 이온 함량이 534ppm인 폴리에테르-폴리올 7.3중량부, 히드록실가가 148.5이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올 92.65중량부, 및 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트)6중량%로 구성되는 촉매 0.05 중량부의 혼합물.

B 성분 : 실시예 4로부터의 우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 79.18중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시키고; 반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 이온 함량은 39ppm이고, 겔화 시간은 203초이었다.

제조된 성형물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 98이었다. 폴리스티렌과 PU 매봉 물질 사이의 접착은 매우 강하여 더 이상 분리되지 않았다. 폴리스티렌과 통상적인 PU 폴리에테르-폴리올 매봉 물질 사이에서는 이와 같이 강한 접착력이 관찰되지 않았다.

[실시예 6]

우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물의 제조

방법은 실시예 4에 기재된 방법과 유사하지만, 폴리옥시프로필렌-폴리올 219.83 중량부 대신에, 히드록실가가 152이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌(80중량%)폴리옥시 에틸렌(20중량%) -폴리올 218.1

5 중량부를 사용하였다.

우레탄기로 개질시킨 생성된 MDI 혼합물의 NCO 함량은 20.2중량%이고, 점도는 25℃에서 3266mPa·s이었다.

[실시예 7]

PU 매봉 물질의 제조

촉매로서 수산화칼륨의 존재하에 출발제로서의 트리메틸올프로판에 에틸렌 산화물을 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 923이고 칼륨 이온 함량이 534ppm인 폴리에테르-폴리올 7 중량부, 히드록실가가 152이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌(80중량%)/폴리옥시에틸렌(20중량%)-폴리올 92.95 중량부, 및 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오 글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트)6 중량부로 구성된 촉매 0.05 중량부의 혼합물.

B 성분 : 실시예 6으로부터의 우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 80.01중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시키고;

반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 함량은 37.4ppm이고 겔화 시간은 124초이었다. 성형물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 96이었다. 폴리스티렌에 대한 PU 매봉 물질의 접착력은 성분들이 더 이상 분리되지 않을 정도로 강하였다. 성형물을 23℃에서 7중량% 수성 과아세트산 중에 10일 동안 저장한 결과, 과아세트산 함량은 감소하지 않았다.

[실시예 8]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 47 : 53의 중량부의 프로필렌 산화물과 에틸렌 산화물을 1 : 1 몰비의 펜타에리트리톨과 트리메틸올프로판의 출발제 혼합물에 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 657이고 칼륨 이온 함량이 482ppm인 폴리에테르-폴리올 11.1중량부, 히드록실가가 148.50이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리케틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올 88.85중량부, 및 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오 글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 6중량%로 구성된 촉매 0.05 중량부의 혼합물.

B 성분 : 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조한, NCO 함량이 20.23중량%인 우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 79.14중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시키고; 반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 함량은 53.5ppm이고 겔화 시간은 177초이었다.

성형물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 96이었다. 폴리스티렌과 PU 매봉 물질사이의 접착은 우수하였다.

[실시예 9]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 촉매로서 수산화칼륨의 존재하에 트리메틸올프로판에 에틸렌 산화물을 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 923이고 칼륨 이온 함량이 534ppm인 폴리에테르-폴리올 7 중량부, 히드록실가가 152이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌(80중량%)/폴리옥시에틸렌(20중량%) - 폴리올 92.99

2중량부, 및 디부틸주석 디라우레이트 0.008 중량부의 혼합물.

B 성분 : 실시예 6으로부터의 우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 80.03중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시켰다. 반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 함량은 37.4ppm이고 겔화 시간은 234초이었다.

성형물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 96이었다. PU 매봉 물질과 폴리스티렌 사이의 접착은 우수하였다.

[실시예 10]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 촉매로서 수산화칼륨의 존재하에 트리메틸올프로판에 에틸렌 산화물을 첨가함으로써 제조한, 히드록실가가 923이고 칼륨 이온 함량이 534ppm인 폴리에테르-폴리올 7 중량부, 및 히드록실가가 152이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌(80중량%)/폴리옥시에틸렌(20중량%) - 폴리올 93중량부의 혼합물.

B 성분 : 실시예 6으로부터의 우레탄기로 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 80.04중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시켰다. 반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 함량은 37.4ppm이고 겔화 시간은 520초이었다.

성형물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 91이었다. PU 매봉 물질과 폴리스티렌 사이의 접착은 만족스러웠다.

[실시예 11]

4, 4-MDI를 디프로필렌과 히드록실가가 2500이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 폴리옥시프로필렌 글리콜의 1:1중량부로 혼합물과 반응시킴으로써 제조한, NCO 함량이 23중량%인 우레탄 함유 MDI 예비중합체 91.8 중량부를 교반하면서 60℃로 가열하고, 30분동안 히드록실가가 1000이고 칼륨 이온 함량이 3ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시에틸렌(95중량%)/폴리옥시프로필렌(5중량%) - 폴리올 8.2중량부와 함방울씩 혼합시켰다. 반응이 완결되면, 반응 혼합물을 80℃에서 1시간 동안 가열시켰다.

우레탄기로 개질시킨 생성된 MDI 혼합물은 NCO 함량이 20.15중량%이고 점도가 25℃에서 2414mPa · s이었다.

[실시예 12]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 실시예 10으로부터의 성분.

B 성분 : 실시예 11으로부터의 개질시킨 MDI 혼합물.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 80.75중량부를 23℃에서 활발하게 혼합시켰다. 반응 혼합물을 폴리스티렌 비이커 내에 붓고 경화시켰다.

반응 혼합물의 칼륨 함량은 69.4ppm이고 겔화 시간이 173초이었다.

반응물은 23℃에서 24시간 동안 저장한 후에 쇼어 A 경도가 75이었다. PU 매봉 물질과 폴리스티렌 사이의 접촉은 만족스러웠다.

[실시예 13]

PU 매봉 물질의 제조

A 성분 : 실시예 5와 동일하지만, 촉매 함량은 단지 0.02 중량부이다.

B 성분 : 실시예 4로부터의 성분.

105의 NCO 지수에 상응하는, A 성분 100중량부 및 B 성분 79.18중량부를 각각 탈기시키고, 40℃로 가열하고, 저압 기계에서 혼합시키고, 반응 혼합물을 40℃에서 5분 동안 원심분리시켰다.

원심분리 방법에 의해 제조한 성형물은 탈형 직후에 기포가 없고 건조하였으며, 2 시간후에 절단할 수 있었다.

폴리카보네이트 슬라이브, 폴리술폰 중공 섬유 및 PU 매봉 물질로부터 제조한 투석기를 121℃에서 성형물을 손상시키지 않으면서 6회이상 오토클레이브 처리할 수 있었다. 또한, 성형물을 23℃에서 7중량% 수성 과아세트산 중에 10일 동안 저장한 결과, 과아세트산 함량은 감소되지 않았다.

문헌[Guideline ISO/TR 7405-1984(E)]에 명시된 세포 독성 시험을 통과하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) NCO 함량이 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 29중량%인 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과, (c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시킴으로써 제조되며, 상기 성분(b)는 평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올(b1)인, 투명하고 오토클레이브 처리할 수 있으며, 세포 비독성이고 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질.

청구항 2

(a) NCO 함량이 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 29중량%인 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과, (c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시킴으로써 제조되며, 상기 성분(b)는 (b1)평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 120

Oppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올, 및 (b2) 피마자유, 작용성이 2 내지 3이고,

히드록실가가 90 내지 2000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm미만인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 및 이들의 혼합물을 함유하는 혼합물인, 투명하고 오토클레이브 처리 할 수 있으며, 세포 비독성이고 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질.

청구항 3

제2항에 있어서, 성분 (b)가 (b1)과 (b2)의 총 중량을 기준으로 하여, (b1)평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 1 내지 20중량%, 및 (b2) 피마자유, 작용성이 2 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 2000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 99 내지 80중량%를 함유함을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 4

제2항에 있어서, 혼합물 중의 성분 (b2)가 피마자유임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 5

제2항에 있어서, 혼합물 중의 성분 (b2)가 히드록실가가 120 내지 1800이고 알칼리 금속 이온 함량이 5ppm 미만인 3작용성 폴리에테르-폴리올임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, (b1)중의 알칼리 금속 이온이 칼륨 이온임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 632 내지 970이고 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시에틸렌-폴리올임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 210 내지 480이고 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 글리세롤 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이, 평균 작용성이 4 내지 8이고 히드록실가가 230 내지 500이며, 출발제로서 수크로오스, 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물을 사용하고, 가능하다면 보조 출발제로서 물, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 또는 이들 보조 출발제 중 2종 이상의 보조 출발제의 혼합물을 사용하여 수득되는 1종 이상의 폴리옥시프로필렌-폴리올을 포함하며, 폴리에테르-폴리올은 알칼리 금속 이온 함량이 400 내지 700ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 450 내지 750이며, 출발제로서 펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨과 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 이들의 혼합물의 혼합물을 사용하여 수득되는 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시에틸렌-폴리올 또는 이들 폴리옥시알킬렌-폴리올의 혼합물이며, 폴리에테르-폴리올은 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 800ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 11

제1항에 있어서, 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트(a)는 우레탄기가 결합되고, NCO함량이 15 내지 24 중량%이며, 총 중량을 기준으로 하여 NCO 함량이 21 내지 29중량%인 NCO 함유 예비중합체 85중량% 이상과 반응시킨 후, 4, 4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 디프로필렌 글리콜 또는 히드록실가가 400 이하인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜과 히드록실가가 400 이하인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물, 및 피마자유 15중량% 이하와 반응시킴으로써 수득되는 NCO 예비중합체임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 12

제1항에 있어서, 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트(a)는 우레탄기가 결합되고, NCO 함량이 15 내지 24중량%이며, 총 중량을 기준으로 하여 NCO 함량이 21 내지 29중량%인 NCO 함유 예비중합체 85중량% 이상과 반응시킴으로써 제조된 후, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 디프로필렌 글리콜 또는 히드록실가가 400 이하인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜과 히드록실가가 50 내지 250인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물, 및 피마자유 15중량%의 폴리옥시알킬렌-폴리올과 반응시킴으로써 제조되는 NCO 예비중합체이며, 상기 폴리옥시알킬렌-폴리올이 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 트리메틸올프로판의 혼합물로 출발하며 히드록실가가 90 내지 200이고 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 및 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm 미만임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 13

제1항에 있어서, 성분 (a)와 (b)가 전체 알칼리 금속 이온 함량이 8 내지 110ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 14

제1항에 있어서, 성분 (a)와 (b)가 전체 칼륨 이온 함량이 8 내지 110ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 15

제1항에 있어서, 촉매(c)가 모노-n-옥틸주석(2-에틸헥실 티오글리콜레이트), 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 또는 디부틸주석 디라우레이트임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 16

제1항에 있어서, 촉매(c)가 총 중량을 기준으로 하여 모노-n-옥틸주석(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 1 내지 99중량% 및 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 1 내지 99중량%를 포함하는 배합물임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 17

제1항에 있어서, 촉매(c)가 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 6중량%를 포함하는 배합물임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 18

(a) NCO 함량이 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 29중량%인 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과, (c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시키는 것을 포함하며, 상기 성분(b)는 평균 작용성이 3 내지 8

이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올(b1)인, 투명하고 오토클레이브 처리할 수 있으며, 세포 비독성이고 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질을 제조하는 방법.

청구항 19

(a) NCO 함량이 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 29중량%인 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트를 (b) 2개 이상의 반응성 수소를 갖는 화합물과 (c) 촉매의 존재 또는 부재하에 반응시키는 것을 포함하며, 상기 성분(b)는 (b1) 평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올과 (b2) 피마자유, 작용성이 2 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 200이며, 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm미만인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 또는 이들의 혼합물을 함유하는 혼합물인, 투명하고 오토클레이브 처리할 수 있으며, 세포 비독성이고 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질을 제조하는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 성분 (b)가 (b1)과 (b2)의 총 중량을 기준으로 하여 (b1) 평균 작용성이 3 내지 8이고, 히드록실가가 200 내지 1000이며, 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 1200ppm인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 1 내지 20중량%와, (b2) 피마자유, 작용성이 2 내지 3이고, 히드록실가가 90 내지 200이며, 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm 미만인 1종 이상의 폴리에테르-폴리올 또는 이들의 혼합물 99 내지 80중량%를 함유하는 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 성분 (a)와 (b)의 양이 이소시아네이트 지수가 100 내지 130이 되도록 하는 양임을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

투석 장비 중에 중공 폴리술폰 또는 폴리카보네이트 섬유를 매봉시키고, 의료용 물품을 제조하고, 내부 보철에 바이오세라믹 코팅을 결합시키기 위해, 제1항 또는 제2항에 따르는 투명하고 오토클레이브 처리할 수 있으며, 세포 비독성이고 조밀한 폴리우레탄 매봉 물질을 사용하는 방법.

청구항 23

제2항에 있어서, (b1)중의 알칼리 금속 이온이 칼륨 이온임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 24

제2항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 632 내지 970이고 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시에틸렌-폴리올임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 25

제2항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 210 내지 480이고 칼륨 이온 함량이 400 내지 600ppm인 글리세롤 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올, 트리메틸올프로판 출발 폴리옥시프로필렌-폴리올 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 26

제2항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이, 평균 작용성이 4 내지 8이고 히드록실가가 230 내지 500이며, 출발제로서 수크로오스 또는 소르비톨 또는 수크로오스와 소르비톨의 혼합물을 사용하고, 가능하다면 보조 출발제로서 물, 프로필렌 글리콜, 글리세롤 또는 이들 보조 출발제 중 2종 이상의 보조출발제의 혼합물을 사용하여 수득되는 1종 이상의 폴리옥시 프로필렌-폴리올을 포함하며, 폴리에테르-폴리올은 알칼리 금속 이온 함량이 400 내지 700ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 27

제2항에 있어서, 폴리에테르-폴리올(b1)이 히드록실가가 450 내지 750이며, 출발제로서 펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨과 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 이들의 혼합물의 혼합물을 사용하여 수득되는 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시에틸렌-폴리올 또는 이들 폴리옥시알킬렌-폴리올의 혼합물이며, 폴리에테르-폴리올은 알칼리 금속 이온 함량이 150 내지 800ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 28

제2항에 있어서, 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트(a)가 우레탄기가 결합되고, NCO 함량이 24 내지 15중량%이며, 총 중량을 기준으로 하여 4, 4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 디프로필렌 글리콜 또는 히드록실가가 400 이하인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜의 혼합물과 반응시킴으로써 수득되는 NCO 함량이 21 내지 29중량%인 NCO 함유 예비중합체 85중량% 이상, 및 피마자유 15중량% 이하와 반응시킴으로써 제조되는 NCO 예비중합체임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 29

제2항에 있어서, 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트(a)가 우레탄기가 결합되고, NCO 함량이 15 내지 24중량%이며, 총 중량을 기준으로 하여 4, 4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 디프로필렌 글리콜 또는 히드록실가가 50 내지 250인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜과 히드록실가

가 50 내지 250인 1종 이상의 폴리옥시프로필렌 글리콜과의 혼합물과 반응시킴으로써 제조되는 NCO함량이 21 내지 29 중량%인 NCO 함유 예비중합체 85중량% 이상, 및 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 트리메틸올프로판의 혼합물로 출발하며 히드록실가가 90 내지 200이고 알칼리 금속 이온 함량이 10ppm 미만인 폴리옥시프로필렌-폴리올, 폴리옥시프로필렌/폴리옥시에틸렌-폴리올 및 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌-폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택된 폴리옥시알킬렌-폴리올 15중량% 이하와 반응시킴으로써 제조되는 NCO 예비중합체임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 30

제2항에 있어서, 성분(a)와 (b)가 전체 알칼리 금속 이온 함량이 8 내지 110ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 31

제2항에 있어서, 성분(a)와 (b)가 전체 칼륨이온 함량이 8 내지 110ppm임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 32

제2항에 있어서, 촉매(c)가 모노-n-옥틸주석(2-에틸헥실 티오글리콜레이트), 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 또는 디부틸주석 디라우레이트임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 33

제2항에 있어서, 촉매(c)가 총 중량을 기준으로 하여 모노-n-옥틸주석((2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 1 내지 99중량% 및 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트)을 포함하는 배합물임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 34

제2항에 있어서, 촉매(c)가 총 중량을 기준으로 하여 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 94중량% 및 모노-n-옥틸주석 트리스(2-에틸헥실 티오글리콜레이트) 6중량%를 포함하는 배합물임을 특징으로 하는 매봉 물질.

청구항 35

제19항에 있어서, 성분(a)와 (b)의 양이 이소시아네이트 지수가 100 내지 130이 되도록 하는 양임을 특징으로 하는 방법.