

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6940415号
(P6940415)

(45) 発行日 令和3年9月29日 (2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月6日 (2021.9.6)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8G 67/00 (2006.01) CO8G 67/00
CO8L 33/04 (2006.01) CO8L 33/04
CO8L 33/16 (2006.01) CO8L 33/16
CO8L 71/00 (2006.01) CO8L 71/00

請求項の数 13 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-555490 (P2017-555490)	(73) 特許権者	506347528
(86) (22) 出願日	平成28年4月22日 (2016.4.22)		ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ
(65) 公表番号	特表2018-524029 (P2018-524029A)		, インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成30年8月30日 (2018.8.30)		アメリカ合衆国 オハイオ 44141-
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/028814		3247, クリーブランド, ブレック
(87) 国際公開番号	W02016/172460		スビル ロード 9911
(87) 国際公開日	平成28年10月27日 (2016.10.27)	(74) 代理人	100078282
審査請求日	平成31年4月18日 (2019.4.18)		弁理士 山本 秀策
(31) 優先権主張番号	62/152,391	(74) 代理人	100113413
(32) 優先日	平成27年4月24日 (2015.4.24)		弁理士 森下 夏樹
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(72) 発明者	デイ, ロジャー ダブリュー,
(31) 優先権主張番号	62/251,791		アメリカ合衆国 オハイオ 44141-
(32) 優先日	平成27年11月6日 (2015.11.6)		3247, クリーブランド, ブレック
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		スビル ロード 9911

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面改質されたポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 以下のモノマー:

i) ポリアルキレングリコールモノマー、

ii) フルオロカーボンモノマーであって、ここで、前記フルオロカーボンモノマーは、
 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3,
 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロブチルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 - ヘンエイコサフルオロドデシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチルアクリレート 95%、2,

10

20

2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート、1 h, 1 h, 2 h, 2 h - パーフルオロデシルアクリレート、2 - [(1', 1', 1' - トリフルオロ - 2' - (トリフルオロメチル) - 2' - ヒドロキシ) プロピル] - 3 - ノルボニルメタクリレート、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 5 - ペンチルメタクリレート、または2 - (パーフルオロヘキシル) エチルメタクリレートを含む、フルオロカーボンモノマー、および

i i i) メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、および2 - エチルヘキシルメタクリレートから選択される、アルキルで置換されたメタクリレートまたはアクリレート

から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤

10

を含む、表面改質化添加剤組成物と、

(b) ベースポリマーであって、ここで、前記ベースポリマーは、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、P e b a x、およびポリアミドからなる群から選択されるベースポリマーと

を含む、表面改質されたポリマー組成物。

【請求項2】

前記オリゴマー性またはポリマー性添加剤が、ランダム、ブロック、グラフト、または分枝状のポリマーまたはコポリマーである、請求項1に記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項3】

20

前記フルオロカーボンモノマーが、全モノマー組成物の5 wt %から40 wt %の量で前記添加剤中に存在する、請求項1または2に記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項4】

前記ポリアルキレングリコールモノマーが、前記全モノマー組成物の10 wt %から50 wt %の量で存在する、請求項1から3までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項5】

前記ポリアルキレングリコールモノマーが、モノメチルポリエチレングリコールメタクリレートである、請求項4に記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項6】

30

前記アルキルで置換されたメタクリレートまたはアクリレートが、前記全モノマー組成物の10 wt %から70 wt %の量で存在する、請求項1に記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項7】

前記添加剤組成物が、1000から50,000ダルトンの分子量(Mn)を有する、請求項1から6までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項8】

前記添加剤組成物が、少なくとも50パーセント、または少なくとも60パーセント、または少なくとも70パーセントの、タンパク質吸収の低減をもたらす、請求項1から7までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

40

【請求項9】

前記表面改質化添加剤組成物が前記ベースポリマーに添加されてブレンドを形成する、請求項1から8までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項10】

前記熱可塑性ポリウレタンが、熱可塑性ポリウレタンブレンドを形成するための1種または複数の追加の熱可塑性ポリウレタンをさらに含む、請求項1に記載の表面改質されたポリマー組成物。

【請求項11】

前記表面改質化添加剤組成物が、0.1 wt %から10 wt %の量で前記ポリマー組成物中に存在する、請求項1から10までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成

50

物。

【請求項 1 2】

a) i) ポリアルキレングリコールモノマー、ii) フルオロカーボンモノマーであって、ここで、前記フルオロカーボンモノマーは、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 - ヘンエイコサフルオロドデシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチルアクリレート 95 %、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート、1 h, 1 h, 2 h, 2 h - パーフルオロデシルアクリレート、2 - [(1', 1', 1' - トリフルオロ - 2' - (トリフルオロメチル) - 2' - ヒドロキシ)プロピル] - 3 - ノルボニルメタクリレート、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 5 - ペンチルメタクリレート、または 2 - (パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートを含む、フルオロカーボンモノマー、および ii i) メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、および 2 - エチルヘキシルメタクリレートから選択される、アルキルで置換されたメタクリレートまたはアクリレートを含む、オリゴマー性またはポリマー性添加剤を形成することと、

b) 前記添加剤を、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、Pe b a x、およびポリアミドからなる群から選択されるベースポリマーに組み込むことと、

c) ポリマー組成物をアニールすることと

を含む、アニールされた表面改質されたポリマー組成物を作製する方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 1 までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物を含む物品であって、前記オリゴマー性またはポリマー性添加剤が前記ベースポリマーに組み込まれている、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

オリゴマー性またはポリマー性添加剤とベースポリマーとを含む、表面改質されたポリマー組成物が提供される。添加剤は、ブルーム促進性、非汚損性、または接着促進性モノマーのうちの 1 つまたは複数を含むことができる。ポリマー組成物は、非タンパク質汚損性および / または非血栓形成性表面を提供する。ポリマー組成物は、非汚損および / または非血栓形成特性が特に重要である医療用デバイスに、用途を見出してもよい。

【背景技術】

【0002】

背景

ここ数十年、医療を改善し患者の寿命を延ばしてきた、非常に数多くの医療用デバイスが開発されてきた。医療用デバイスの性能は、多くの場合、生体材料の表面の性質に依存

する。

【0003】

患者の体内への医療用デバイスの埋没は、デバイスに対する様々な反応をもたらし得る。材料を導入して血液と接触させることにより、一般に凝固および血栓が生じる。さらに、材料を人体に導入することにより、身体の免疫応答の活性化をもたらす、急性および場合によっては慢性の炎症に至る。

【0004】

したがって、タンパク質の表面吸着を低減させまたはなくすために、およびそれら表面の生体適合性を改善するために、生体材料の表面の改質、特にポリマーの表面改質に非常に重点が置かれてきた。ポリマーを表面改質するための一般的な手法は、プラズマ重合表面、表面コーティング、表面からまたは表面へのポリマーのグラフト化、およびポリマー表面への表面改質化材料の物理吸着を含んでいる。しかし、これらの方法のそれぞれには、費用、複雑な表面幾何形状をデバイスに適用する難しさ、および比較的脆い表面被膜が与えられることを含めた、著しい欠点がある。

【0005】

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は、その優れた物理的および機械的性質により、生体材料として広く使用される。生物医学的適用例のためのTPUの表面改質は、TPU表面への、浸漬コーティングもしくは噴霧コーティングを介した表面のコーティングまたは適切な材料のプラズマ重合を含めた様々な手段によって、既に達成されている。さらに、TPUに対して適合性がなくかつポリマー表面に自発的に移行するフルオロカーボンなどの添加剤の添加が、ポリマー表面を改質するのに使用されてきた。しかしフルオロカーボン表面は、タンパク質による汚損を防止しない。

【0006】

したがって、デバイスの製造後に後処理なしで、非汚損および/または非血栓形成特性を有する表面改質されたポリマーを提供することが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

要旨

開示される技術は、i)両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー；ii)シリコンもしくはフルオロカーボンモノマー、もしくはこれらの組合せ；またはiii)アルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せのうちの2種またはそれ超から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤を含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0008】

開示される技術はさらに、オリゴマー性またはポリマー性添加剤がランダム、ブロック、グラフト、または分枝状のポリマーまたはコポリマーである、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0009】

開示される技術はさらに、シリコンもしくはフルオロカーボンモノマーが全モノマー組成物の5wt%から40wt%の量で添加剤中に存在する、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0010】

開示される技術はさらに、シリコンモノマーが官能化ポリシロキサンを含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0011】

開示される技術はさらに、両性イオン性モノマーが全モノマー組成物の10wt%から40wt%の量で存在する、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0012】

開示される技術はさらに、両性イオン性モノマーがホスホリルコリン、カルボキシベタ

10

20

30

40

50

イン、またはスルホベタインモノマーを含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0013】

開示される技術はさらに、フルオロカーボンモノマーが官能化フルオロカーボンを含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0014】

開示される技術はさらに、ポリアルキレングリコールモノマーが全モノマー組成物の10wt%から50wt%の量で存在する、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0015】

開示される技術はさらに、ポリアルキレングリコールモノマーがモノメチルポリエチレングリコールメタクリレートである、表面改質化添加剤組成物を提供する。

10

【0016】

開示される技術はさらに、アルキルまたは他の基で置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、またはビニルモノマーが全モノマー組成物の10wt%から70wt%の量で存在する、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0017】

開示される技術はさらに、アルキルまたは他の基で置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、またはビニルモノマーが、メタクリル酸メチルを含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0018】

開示される技術はさらに、ホスホリルコリンモノマーが2-ヒドロキシエチルメタクリレートホスホリルコリンを含む、表面改質化添加剤組成物を提供する。

20

【0019】

開示される技術はさらに、1000から50,000ダルトンの分子量(Mn)を有する、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0020】

開示される技術はさらに、少なくとも50パーセント、または少なくとも60パーセント、または少なくとも70パーセントのタンパク質吸収の低減をもたらす、表面改質化添加剤組成物を提供する。

【0021】

開示される技術はさらに、溶融処理可能であるまたは溶液処理可能である、表面改質化添加剤組成物を提供する。

30

【0022】

開示される技術はさらに、表面改質化添加剤組成物とベースポリマーとを含む表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0023】

開示される技術はさらに、表面改質化添加剤組成物がベースポリマーに添加されてブレンドを形成している、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0024】

開示される技術はさらに、ベースポリマーが、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド(PLA)ポリマー、ポリラクチド-co-グリコリド(PLG)ポリマー、ポリカプロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ(1,3-トリメチレンカーボネート)ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

40

【0025】

開示される技術はさらに、ベースポリマーが熱可塑性ポリウレタンを含む、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0026】

50

開示される技術はさらに、熱可塑性ポリウレタンブレンドを形成するための1種または複数の追加の熱可塑性ポリウレタンをさらに含む、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0027】

開示される技術はさらに、非タンパク質汚損性、非血栓形成性、またはこれらの組合せである、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0028】

開示される技術はさらに、表面改質化添加剤組成物が0.1wt%から10wt%の量でポリマー組成物中に存在する、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【0029】

開示される技術はさらに、a) i) 両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー；ii) シリコンもしくはフルオロカーボンモノマー、もしくはこれらの組合せ；またはアルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せを含む、オリゴマー性またはポリマー性添加剤を形成することと；b) 添加剤をベースポリマーに組み込むこととを含む、表面改質されたポリマー組成物を作製する方法を提供する。

【0030】

開示される技術はさらに、添加剤を組み込むことが、添加剤をベースポリマーに溶解処理すること、またはポリマーの合成中に添加剤を添加することを含む方法を提供する。

【0031】

開示される技術はさらに、ポリマー組成物をアニールすることをさらに含む方法を提供する。

【0032】

開示される技術はさらに、アニールすることが、ベースポリマーのガラス転移温度程度からベースポリマーの融点程度までの温度で行われる方法を提供する。

【0033】

開示される技術はさらに、アニールすることが、約50 から約150 の温度で2時間から最長約7日間の期間にわたり行われる方法を提供する。

【0034】

開示される技術はさらに、ベースポリマーが、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド(PLA)ポリマー、ポリラクチド-co-グリコリド(PLG)ポリマー、ポリカプロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ(1,3-トリメチレンカーボネート)ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、方法を提供する。

【0035】

開示される技術はさらに、表面改質化ポリマー組成物を含む物品であって、表面改質化ポリマー組成物が、a) i) 両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー；ii) シリコンもしくはフルオロカーボンモノマー、もしくはそれらの組合せ；またはiii) アルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せのうちの2種またはそれ超から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤と；b) ベースポリマーとを含み；オリゴマー性またはポリマー性添加剤がベースポリマーに組み込まれている、物品を提供する。

【0036】

開示される技術はさらに、ポリマー組成物が、物品を形成する材料上にコーティングされる、物品を提供する。

【0037】

開示される技術はさらに、ポリマー組成物が、浸漬コーティング、ロールツーロールコ

10

20

30

40

50

ーティング、スピンコーティング、または噴霧コーティングを利用してコーティングされる、物品を提供する。

【 0 0 3 8 】

開示される技術はさらに、コーティングが 1 マイクロメートルから 2 0 0 マイクロメートルの厚さで塗布されている、物品を提供する。

【 0 0 3 9 】

開示される技術はさらに、ベースポリマーがナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド (P L A) ポリマー、ポリラクチド - c o - グリコリド (P L G) ポリマー、ポリカ
10
プロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ (1 , 3 - トリメチレンカーボネート) ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、物品を提供する。

【 0 0 4 0 】

開示される技術はさらに、医療用デバイスを含む物品を提供する。

【 0 0 4 1 】

開示される技術はさらに、医療用デバイスが、血管造影用カテーテル、血管形成用カテーテル、泌尿器科用カテーテル、透析用カテーテル、S w a n - G a n z カテーテル、中心静脈カテーテル、末梢挿入中心静脈カテーテル、カテーテルコネクタ、透析膜、医療
20
用チューブ、創傷ケア物品、および整形用品、神経埋没物 (implant)、フィルム、ドレープ、バイオセンサー、歯科用埋没物、心臓弁、心臓バイパス機、体外血液デバイス、神経導管、血管移植片、ステント、埋没物、またはコンタクトレンズのうちの 1 種または複数を含む、物品を提供する。

【 0 0 4 2 】

開示される技術はさらに、創傷ケア物品が、創傷閉鎖材、ステーブル、縫合糸、メッシュ、支持デバイス、縫合補強材、または創傷ケア被覆材のうちの 1 種または複数を含む、物品を提供する。

【 0 0 4 3 】

開示される技術はさらに、整形用品が、くぎ、ねじ、プレート、ケージ、またはプロテ
30
ーゼのうちの 1 種または複数を含む、物品を提供する。

【 0 0 4 4 】

開示される技術はさらに、神経埋没物がドレインまたはシャントのうちの 1 種または複数を含む、物品を提供する。

【 0 0 4 5 】

開示される技術はさらに、埋没物が、眼用埋没物 (ocular implant)、蝸牛用埋没物 (cochlear implant)、または乳房埋没物のうちの 1 種または複数を含む、物品を提供する。

【 0 0 4 6 】

開示される技術はさらに、パーソナルケア用品、医薬用品、ヘルスケア製品、または船舶用品である物品を提供する。
40

【 0 0 4 7 】

開示される技術はさらに、物品を作製する方法であって、a) 表面改質化ポリマー組成物を作製することと；b) 物品を形成することを含む、方法を提供する。

【 0 0 4 8 】

開示される技術はさらに、a) i) フルオロカーボンモノマー；および i i) ポリジメチルシロキサンモノマーから形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤と；b) 熱可塑性ポリウレタンとを含む、表面改質されたポリマー組成物を提供する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

詳細な説明

様々な好ましい特徴および実施形態について、非限定的な例示を用いて以下に記述する。

【0050】

開示される技術は、ブルーム促進性モノマー、非汚損性モノマー、接着促進性モノマー、およびこれらの組合せを含む、表面改質されたポリマー組成物を提供する。一実施形態では、ポリマー組成物は、a) i) ホスホリルコリン、カルボキシベタイン、スルホベタイン、またはポリアルキレングリコールモノマー；i i) シリコンまたはフルオロカーボンモノマー、またはこれらの組合せ；およびi i i) アルキル置換モノマーのうちの1種または複数から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤と；b) ベースポリマーとを含む。

10

オリゴマー性またはポリマー性添加剤

【0051】

本明細書に開示される表面改質されたポリマー組成物は、i) 両性イオン性モノマーから形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤を含む。一実施形態では、両性イオン性モノマーは、ホスホリルコリン、カルボキシベタイン、スルホベタイン、またはポリアルキレングリコールモノマーのうちの1種または複数を含む。

【0052】

本発明の添加剤は、オリゴマー性またはポリマー性であり得る。一実施形態では、添加剤は、ダイマー、トリマー、またはテトラマーを含む。一実施形態では、添加剤は、ブロック、グラフト、または分枝状のポリマーまたはコポリマーを含む。一実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤は、1,000から50,000ダルトンの分子量(Mn)を有する。一実施形態では、添加剤は、2,000から15,000ダルトンの分子量を有する。

20

両性イオン性モノマー

【0053】

一実施形態では、組成物の添加剤は、非汚損性モノマーを含むことができる。非汚損性モノマーは、両性イオン性モノマーまたはポリアルキレングリコールモノマーを含むことができる。一実施形態では、本明細書に開示される組成物の添加剤は、両性イオン性モノマーまたはポリアルキレングリコールモノマーを含む。両性イオン性モノマーは、ホスホリルコリン、カルボキシベタイン、またはスルホベタインモノマー、これらの誘導体、またはこれらの組合せのうちの1種または複数を含むことができる。両性イオンは、同じ分子内の隣接していない原子上に形式正電荷および形式負電荷を保持する分子である。両性イオン官能基を含有する天然ポリマーおよび合成ポリマーの両方は、タンパク質接着に耐えることが示されている。一実施形態では、両性イオン性モノマーは、ホスホリルコリン部分、スルホベタイン部分、カルボキシベタイン部分、これらの誘導体、またはこれらの組合せを含む。一実施形態では、両性イオン性モノマーは、2-ヒドロキシエチルメタクリレートホスホリルコリンを含む。

30

【0054】

スルホベタインモノマーは、スルホベタインアクリレート、スルホベタインアクリルアミド、スルホベタインビニル化合物、スルホベタインエポキシド、およびこれらの混合物のうちの1種または複数から選択することができる。一実施形態では、モノマーがスルホベタインメタクリレートである。

40

【0055】

カルボキシベタインモノマーは、カルボキシベタインアクリレート、カルボキシベタインアクリルアミド、カルボキシベタインビニル化合物、カルボキシベタインエポキシド、およびこれらの混合物を含むことができる。一実施形態では、モノマーがカルボキシベタインメタクリレートである。

【0056】

一部の実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤に組み込まれた両性イオン

50

性モノマーは、添加剤の全モノマー組成物の10～40molパーセントの量で存在する。

ポリアルキレングリコールモノマー

【0057】

一実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤がさらに、ポリアルキレングリコールモノマーを含むことができる。さらなる実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤は、代替としてポリアルキレングリコールモノマーを含むことができ、ポリアルキレングリコールモノマーは、両性イオン性モノマーの代わりに利用される。適切なポリアルキレングリコールモノマーには、合計で2から100個の炭素原子を有するポリエーテルポリオール、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが含まれるが、これらに限定するものではない。有用な商用のポリアルキレングリコールモノマーには、様々な分子量を持つポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート/アクリレート、様々な分子量を持つグリコールブチルエーテルメタクリレート/アクリレート、様々な分子量を持つポリ(エチレングリコール)メタクリレート/アクリレートなど、エチレングリコールまたはその他のアルコールと反応させられたエチレンオキsidを含むポリ(エチレングリコール)が含まれる。一部の実施形態では、ポリアルキレングリコールモノマーは、添加剤の全モノマー組成物の約10mol%から約50mol%の量で存在することができる。

シリコンまたはフルオロカーボンモノマー

【0058】

本明細書に開示される表面改質されたポリマー組成物のオリゴマー性またはポリマー性添加剤は、ブルーム促進性モノマーを含むことができる。ブルーム促進性モノマーは、シリコンまたはフルオロカーボンモノマーまたはこれらの組合せを含むことができる。

【0059】

一実施形態では、シリコンモノマーは、官能化ポリシロキサンを含む。官能化ポリシロキサンは、単官能化または多官能化され得る。官能化ポリシロキサンの適切な例には、単官能化または多官能化アクリレート、メタクリレート、ビニルまたはアリル官能化ポリシロキサン、例えばモノビニル末端ポリジメチルシロキサン；モノメタクリルオキシプロピル(methacryloxypropyl)末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端トリフルオロプロピルメチルシロキサン；およびモノアリル-モノトリメチルシロキシ末端ポリエチレンオキsidが含まれる。ポリシロキサンは一般に、100から約100,000の分子量(Mn)を有していてもよい。官能基は、末端、内部、または末端および内部にあってもよい。

【0060】

官能性ポリシロキサンは、下式：

A - B - C

により表されてもよく、式中、Aは、ビニル、アクリレート、もしくはメタクリレートから選択される重合性基、またはアルコール、アミン、もしくはチオールから選択される活性水素基であり；Bは、任意選択の連結基であり、Cはポリシロキサン基である。

【0061】

本発明の添加剤に有用な官能化ポリシロキサンは、様々な供給元から市販されている。例えば、末端官能化ポリシロキサンは、Evonik Industriesから、Tegomer(登録商標)C-Si₂₃₄₂(ジカルボキシアルキルポリジメチルシロキサン)、Tegomer E-Si₂₃₃₀(ジエポキシアルキルポリジメチルシロキサン)、Tegomer(登録商標)H-Si₂₃₁₅(ジヒドロキシアルキルポリジメチルシロキサン)、およびTegomer(登録商標)V-Si(ジアクリロキシポリジメチルシロキサン)を含めたTegomer(登録商標)製品系列として入手可能である。Gelco Inc.も、MCR-C12、18、22シリーズ(モノカルビノール末端ポリジメチルシロキサン)、MCR-C61、62(モノジカルビノール末端ポリジメチルシロキサン)、PDVシリーズ(ビニル末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシ

10

20

30

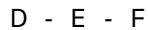
40

50

ロキサンコポリマー) F M V (ビニル末端トリフルオロプロピルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー)、C M S ((カルビノール官能性)メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー)などの、様々な官能性ポリシロキサンを有する。

【0062】

一部の実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤は、フルオロカーボンモノマーを含むことができる。フルオロカーボンモノマーは、下式：



によって表されてもよく、式中、Dは、アクリレート、メタクリレート、もしくはビニルから選択される重合性基、またはアルコール、アミン、もしくはチオールから選択される活性水素基であり、Eは、任意選択の連結基であり；Fは、過フッ素化されてもよいまたは部分的にフッ素化されてもよいフルオロカーボン基である。

【0063】

適切なフルオロカーボンモノマーには、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 - ヘンエイコサフルオロドデシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプチルアクリレート95%、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルアクリレート、2 - [(1', 1', 1' - トリフルオロ - 2' - (トリフルオロメチル) - 2' - ヒドロキシ)プロピル] - 3 - ノルボルニルメタクリレート、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 5 - ペンチルメタクリレート、2 - (パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、パーフルオロヘキシルエチルアルコール、4 - ビニルベンジルヘキサフルオロイソプロピルエーテル、4 - ビニルベンジルパーフルオロオクタノエート、4 - ビニルベンジルトリフルオロアセテート、アリルヘプタフルオロブチレート、アリルパーフルオロヘプタノエート、アリルパーフルオロノナノエート、アリルパーフルオロオクタノエート、アリルトetraフルオロエチルエーテル、アリルトリフルオロアセテート、およびアリルペンタフルオロベンゼンが含まれるが、これらに限定するものではない。

【0064】

シリコンまたはフルオロカーボンモノマーは、一実施形態では、添加剤の全モノマー組成物の約5%から約40%の量で存在することができる。

アルキル置換モノマー

【0065】

一部の実施形態では、オリゴマー性またはポリマー性添加剤が、接着促進性モノマーを含む。接着促進性モノマーは、アルキル置換モノマーを含むことができる。一実施形態では、アルキル置換モノマーは、メタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、またはこれらの組合せを含む。適切なモノマーには、置換アクリレートおよびメタクリレート、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、2 - エチルヘキシルメタクリレート、モノおよびその他の類

似のモノマーであって、当業者に容易に明らかであるものが含まれるが、これらに限定するものではない。モノマーは、添加剤に含まれるとき、ベースポリマーに対する添加剤の親和性が増加するように選択されてもよい。一部の実施形態では、アルキル置換モノマーは、添加剤の全モノマー組成物の約10mol%から約70mol%の量で、添加剤中に存在する。

一部の実施形態では、アルキル置換モノマーは、ヒドロキシアルキルアクリレート、第1級、第2級、または第3級アミノ基を持つアクリレート、および反応性または架橋性アクリレート、例えば、シリル基、二重結合、またはその他の反応性官能基を含有するアクリレート；アクリレートに関して既に述べたような置換アクリルアミドを含むアクリルアミド；ビニル化合物；ジイソシアネート、トリイソシアネート、およびテトライソシアネート、ジオール、トリオール、およびテトラオール、ジアミン、トリアミン、およびテトラアミン、ならびにジチオシアネート、トリチオシアネート、およびテトラチオシアネートなどの、多官能性分子；ラクトンおよびラクタムなどの環状モノマー；ならびにこれらの組合せ；アルキルメタクリレートまたはその他の疎水性メタクリレート、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸デシル、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸トリデシル、およびメタクリル酸2-ナフチル；反応性または架橋性メタクリレート、例えば、2-(トリメチルシリルオキシ)-エチルメタクリレート、3-(トリクロロシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)-プロピルメタクリレート、3-[トリメチルシロキシ]シリル]プロピルメタクリレート、メタクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、3-(アクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(ジエトキシメチルシリル)プロピルメタクリレート、3-(ジメチルクロロシリル)プロピルメタクリレート、イソシアネート、例えばメタクリル酸2-イソシアナトエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸グリコール、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ならびに2-ヒドロキシプロピル2-(メタクリロイルオキシ)エチルフタレートを含むことができる。

【0066】

本発明の添加剤を作製するのに使用される様々なモノマーの量は、典型的には、全添加剤組成物の10~60molパーセントの範囲にある。本発明に有用なそれぞれの特定のモノマーの量は、モノマーのそれぞれの種類からのどの特定のモノマーが使用されるのか、および添加剤がブレンドされるベースポリマーに、依存する。例えば、PTMEGをベースにした芳香族TPUの場合、フルオロカーボンメタクリレートを約10から約30molパーセント、ポリエチレングリコールメタクリレートを約10から約30パーセント、およびメタクリル酸メチルを約40から約80パーセント含有する添加剤は、それがブレンドされるTPUベースポリマーに、非汚損および/または非血栓形成表面を与えるのに有効であることが示されている。

オリゴマー性またはポリマー性添加剤の合成

【0067】

本明細書に開示されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤は、付加重合（ラジカル、カチオン、およびイオン）または縮合重合を介して形成されてもよい。一実施形態では、添加剤は付加重合を使用して形成され、例えば混合モノマー溶液およびラジカル開始剤を反応器に計量して、約4時間超の反応をさせ、さらなる14時間の後反応（post-react）をさせる。反応温度および時間は、使用される開始剤に依存する。例えばAIBNでは、反応温度が70℃であり、時間は上述の通りである。次いで添加剤を、溶媒を取り除くことによって回収する。

【0068】

一実施形態では、添加剤は、縮合重合を使用して形成され、例えばジイソシアネートを T e g o m e r (登録商標) (ペンダント P E G 基を持つ、E v o n i k から入手可能なジオールモノマー) と反応させて、遊離末端イソシアネート基を持つプレポリマーを形成する。単官能性フッ素化またはポリシロキサン、例えば C a p s t o n e (登録商標) 6 2 A L (D u P o n t から入手可能) をプレポリマーと反応させて、プレポリマーをエンドキャップすることにより、ウレタンおよび/または尿素結合を持つオリゴマー性/ポリマー性添加剤を形成する。

ベースポリマー

【0069】

本明細書に記述される表面改質されたポリマー組成物は、ベースポリマーを含む。一部の実施形態では、ベースポリマーは、熱可塑性ポリウレタン、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリカプロラクトン、ポリジオキサノン、ポリ (1, 3 - トリメチレンカーボネート)、ポリチロシンカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリプロピレン、ポリカーボネート、およびこれらの組合せを含む。

【0070】

一実施形態では、ベースポリマーが熱可塑性ポリウレタンである。本明細書に記述される T P U 組成物は、(a) ポリイソシアネート; (b) ポリオール; および任意選択で (連鎖延長剤) を使用して作製される。T P U は、約 8 0 から約 9 9 . 9 w t パーセントの量で表面改質されたポリマー中に存在していてもよい。

ポリイソシアネート

【0071】

本明細書に記述される T P U 組成物は、a) ポリイソシアネート成分を使用して作製される。ポリイソシアネートおよび/またはポリイソシアネート成分は、1 種または複数のポリイソシアネートを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネート成分が 1 種または複数のジイソシアネートを含む。

【0072】

一部の実施形態では、ポリイソシアネートおよび/またはポリイソシアネート成分は、5 から 2 0 個の炭素原子を有する , - アルキレンジイソシアネートを含む。

【0073】

適切なポリイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネート成分は、1 種または複数の芳香族ジイソシアネートを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネート成分は、脂肪族ジイソシアネートを本質的に含まず、またはさらに完全に含まない。他の実施形態では、ポリイソシアネート成分は 1 種または複数の脂肪族ジイソシアネートを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネート成分は、芳香族ジイソシアネートを本質的に含まず、またはさらに完全に含まない。

【0074】

有用なポリイソシアネートの例には、芳香族ジイソシアネート、例えば、4, 4' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) (M D I)、m - キシレンジイソシアネート (X D I)、フェニレン - 1, 4 - ジイソシアネート、ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート、およびトルエンジイソシアネート (T D I); ならびに脂肪族ジイソシアネート、例えば、イソホロンジイソシアネート (I P D I)、1, 4 - シクロヘキシルジイソシアネート (C H D I)、デカン - 1, 10 - ジイソシアネート、リシレンジイソシアネート (L D I)、1, 4 - ブタンジイソシアネート (B D I)、イソホロンジイソシアネート (P D I)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート (T O D I)、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート (N D I)、およびジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート (H 1 2 M D I) が含まれる。2 種またはそれ超のポリイソシアネートの混合物を使用してもよい。一部の実施形態では、ポリイソシアネートは M D I お

10

20

30

40

50

よび／またはH 1 2 M D Iである。一部の実施形態では、ポリイソシアネートはM D Iを含む。一部の実施形態では、ポリイソシアネートはH 1 2 M D Iを含む。

【 0 0 7 5 】

一部の実施形態では、熱可塑性ポリウレタンは、H 1 2 M D Iを含むポリイソシアネート成分で調製される。一部の実施形態では、熱可塑性ポリウレタンは、H 1 2 M D Iから本質的になるポリイソシアネート成分で調製される。一部の実施形態では、熱可塑性ポリウレタンは、H 1 2 M D Iからなるポリイソシアネート成分で調製される。

【 0 0 7 6 】

一部の実施形態では、熱可塑性ポリウレタンは、H 1 2 M D Iと、M D I、H D I、T D I、I P D I、L D I、B D I、P D I、C H D I、T O D I、およびN D Iの少なくとも1種とを含む（またはこれらから本質的になる、またはさらにこれらからなる）、ポリイソシアネート成分で調製される。

10

【 0 0 7 7 】

一部の実施形態では、本明細書に記述されるT P Uおよび／またはT P U組成物を調製するのに使用されるポリイソシアネートは、重量ベースで少なくとも5 0 %の脂環式ジイソシアネートである。一部の実施形態では、ポリイソシアネートは、5 から2 0 個の炭素原子を有する、 - アルキレンジイソシアネートを含む。

【 0 0 7 8 】

一部の実施形態では、本明細書に記述されるT P Uおよび／またはT P U組成物を調製するのに使用されるポリイソシアネートは、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジイソシアネート、1 , 1 2 - ドデカンジイソシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジイソシアネート、2 , 4 , 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジイソシアネート、2 - メチル - 1 , 5 - ペンタメチレンジイソシアネート、またはこれらの組合せを含む。

20

ポリオール成分

【 0 0 7 9 】

本明細書に記述されるT P U組成物は、(b) ポリオール成分を使用して作製される。

【 0 0 8 0 】

ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール、およびこれらの組合せを含む。

【 0 0 8 1 】

ヒドロキシル末端中間体としても記述され得る適切なポリオールは、存在する場合、1 種または複数のヒドロキシル末端ポリエステル、1 種または複数のヒドロキシル末端ポリエーテル、1 種または複数のヒドロキシル末端ポリカーボネート、1 種または複数のヒドロキシル末端ポリシロキサン、またはこれらの混合物を含んでもよい。

30

【 0 0 8 2 】

適切なヒドロキシル末端ポリエステル中間体は、数平均分子量(M n) が約5 0 0 から約1 0 , 0 0 0、約7 0 0 から約5 , 0 0 0、または約7 0 0 から約4 , 0 0 0であり、一般に酸価が1 . 3 未満または0 . 5 未満である、線状ポリエステルを含む。分子量は、末端官能基のアッセイによって決定され、数平均分子量に関係する。ポリエステル中間体は、(1) 1 種または複数のグリコールと1 種または複数のジカルボン酸もしくは無水物とのエステル化反応によって、または(2) エステル交換反応、即ち1 種または複数のグリコールとジカルボン酸エステルとの反応によって、生成されてもよい。末端ヒドロキシル基が圧倒的多数である直鎖が得られるように、一般に酸に対してグリコールが1 m o l 超過剰なモル比が好まれる。適切なポリエステル中間体は、 - カプロラクトンから典型的には作製されるポリカプロラクトンなどの様々なラクトン、およびジエチレングリコールなどの二官能性開始剤も含む。所望のポリエステルのジカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、またはこれらの組合せとすることができる。単独でまたは混合物中で使用され得る適切なジカルボン酸は、一般に合計で4 から1 5 個の炭素原子を有し：コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、およびシクロヘキサジカルボン酸などを含む。フ

40

50

タル酸無水物またはテトラヒドロフタル酸無水物などの上記ジカルボン酸の無水物を使用することもできる。アジピン酸が好ましい酸である。反応して所望のポリエステル中間体を形成するグリコールは、脂肪族、芳香族、またはこれらの組合せとすることができ、連鎖延長剤のセクションで既に記述されたグリコールのいずれかを含み、合計で2から20個または2から12個の炭素原子を有する。適切な例には、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、およびこれらの混合物が含まれる。

【0083】

ポリオール成分は、1種または複数のポリカプロラクトンポリエステルポリオールを含んでいてもよい。本明細書に記述される技術に有用なポリカプロラクトンポリエステルポリオールは、カプロラクトンモノマーから誘導されたポリエステルジオールを含む。ポリカプロラクトンポリエステルポリオールは、第1級ヒドロキシル基により終結する。適切なポリカプロラクトンポリエステルポリオールは、 ϵ -カプロラクトンと、二官能性開始剤、例えばジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、または本明細書に列挙されるその他のグリコールおよび/もしくはジオールのいずれかから作製されてもよい。一部の実施形態では、ポリカプロラクトンポリエステルポリオールが、カプロラクトンモノマーから誘導された線状ポリエステルジオールである。

【0084】

有用な例には、CAPA(商標)2202A、2,000数平均分子量(Mn)線状ポリエステルジオール、およびCAPA(商標)2302A、3,000Mn線状ポリエステルジオールが含まれ、それらは共にPerscorp Polyoils Inc.から市販されているものである。これらの材料は、2-オキセパノンおよび1,4-ブタンジオールのポリマーと記述されてもよい。

【0085】

ポリカプロラクトンポリエステルポリオールは、2-オキセパノンおよびジオールから調製されてもよく、このジオールは、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、モノエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、またはこれらの任意の組合せであってもよい。一部の実施形態では、ポリカプロラクトンポリエステルポリオールを調製するのに使用されるジオールが線状である。一部の実施形態では、ポリカプロラクトンポリエステルポリオールが1,4-ブタンジオールから調製される。一部の実施形態では、ポリカプロラクトンポリエステルポリオールは、500から10,000、または500から5,000、または1,000もしくはさらに2,000から4,000もしくはさらに3,000の数平均分子量を有する。

【0086】

適切なヒドロキシル末端ポリエーテル中間体は、合計で2から15個の炭素原子を有するジオールまたはポリオールから誘導されたポリエーテルポリオールを含み、一部の実施形態では、2から6個の炭素原子を有するアルケンオキシド、典型的にはエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドまたはこれらの混合物を含む、エーテルと反応させられたアルキルジオールまたはグリコールである。例えば、ヒドロキシル官能性ポリエーテルは、最初にプロピレングリコールとプロピレンオキシドとを反応させ、その後、引き続きエチレンオキシドと反応させることによって、生成することができる。エチレンオキシドから得られる第1級ヒドロキシル基は、第2級ヒドロキシル基よりも反応性があり、したがって好ましい。有用な商用のポリエーテルポリオールは、エチレングリコールと反応させられたエチレンオキシドを含むポリ(エチレングリコール)、プロピレングリコールと反応させられたプロピレンオキシドを含むポリ(プロピレン)グリコール、重合テトラヒドロフランと記述することもできかつPTMEGと一般に呼ばれるテトラヒドロフランと反応させられた水を含むポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)を含む。一部の実施形態では、ポリエーテル中間体がPTMEGを含む。適切なポリエーテルポリオールは、ア

ルキレンオキシドのポリアミド付加物も含み、例えば、エチレンジアミンおよびプロピレンオキシドの反応生成物を含むエチレンジアミン付加物と、ジエチレントリアミンおよびプロピレンオキシドの反応生成物を含むジエチレントリアミン付加物と、類似のポリアミド型ポリエーテルポリオールとを含むことができる。コポリエーテルを、所望の組成物中に利用することもできる。典型的なコポリエーテルには、T H F とエチレンオキシドとの、またはT H F とプロピレンオキシドとの反応生成物が含まれる。これらは、B A S F から、P o l y T H F (登録商標) B、ブロックコポリマー、およびP o l y T H F (登録商標) R、ランダムコポリマーとして、入手可能である。様々なポリエーテル中間体は、一般に、約700よりも大きい、例えば約700から約10,000、約1,000から約5,000、または約1,000から約2,500の平均分子量である、末端官能基の

10

アッセイによって決定された数平均分子量(M_n)を有する。一部の実施形態では、ポリエーテル中間体は、2種またはそれ超の異なる分子量ポリエーテルのブレンド、例えば2,000 M_nおよび1,000 M_nのP T M E Gのブレンドを含む。

【0087】

適切なヒドロキシル末端ポリカーボネートは、グリコールとカーボネートとを反応させることによって調製されたものを含む。米国特許第4,131,731号は、ヒドロキシル末端ポリカーボネートおよびその調製の開示に関して参照により本明細書に組み込まれる。そのようなポリカーボネートは線状であり、末端ヒドロキシル基を有するが、その他の末端基は本質的に排除されている。本質的な反応物は、グリコールおよびカーボネートである。適切なグリコールは、4から40個および またはさらに4から12個の炭素原子

20

を含有する脂環式および脂肪族ジオールから、および1分子当たり2から20個のアルコキシ基を含有するポリオキシアルキレングリコールであって各アルコキシ基が2から4個の炭素原子を含有しているものから、選択される。適切なジオールには、4から12個の炭素原子を含有する脂肪族ジオール、例えば1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、水素化ジリノレイルグリコール、水素化ジオレイルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール；および脂環式ジオール、例えば1,3-シクロヘキサジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-ジメチロールシクロヘキサン、

30

1,4-エンドメチレン-2-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、およびポリアルキレングリコールが含まれる。反応に使用されるジオールは、最終生成物に望まれる性質に応じて、単一のジオールであってもジオールの混合物であってもよい。ヒドロキシル末端であるポリカーボネート中間体は、一般に当技術分野および文献で公知のものである。適切なカーボネートは、5から7員環で構成されるアルキレンカーボネートから選択される。本明細書で使用される適切なカーボネートには、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-エチレンカーボネート、1,3-ペンチレンカーボネート、1,4-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、および2,4-ペンチレンカーボネートが含まれる。

40

また、ジアルキルカーボネート、脂環式カーボネート、およびジアリールカーボネートも本明細書では適切である。ジアルキルカーボネートは、2から5個の炭素原子を各アルキル基中に含有することができ、その特定の例は、ジエチルカーボネートおよびジプロピルカーボネートである。脂環式カーボネート、特に二脂環式カーボネートは、4から7個の炭素原子を各環状構造内に含有することができ、そのような構造の1つまたは2つを存在させることができる。一方の基が脂環式であるとき、他方はアルキルまたはアリールのどちらかであり得る。それに対して、一方の基がアリールである場合、他方はアルキルまたは脂環式であり得る。6から20個の炭素原子を各アリール基中に含有することができる、適切なジアリールカーボネートの例は、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、およびジナフチルカーボネートである。

【0088】

10

20

30

40

50

適切なポリシロキサンポリオールは、 $\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{--}$ - ヒドロキシルまたはアミンまたはカルボン酸またはチオールまたはエポキシ末端ポリシロキサンを含む。その例には、ヒドロキシルまたはアミンまたはカルボン酸またはチオールまたはエポキシ基で終結するポリ（ジメチルシロキサン）（poly(dimethylsiloxane)）が含まれる。一部の実施形態では、ポリシロキサンポリオールがヒドロキシル末端ポリシロキサンである。一部の実施形態では、ポリシロキサンポリオールは、300から5,000または400から3,000の範囲の数平均分子量を有する。

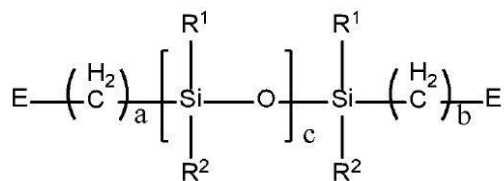
【0089】

ポリシロキサンポリオールは、ポリシロキサン主鎖上にアルコール性ヒドロキシ基を導入するための、ポリシロキサン水素化物と脂肪族多価アルコールまたはポリオキシアルキレンアルコールとの間の脱水素反応によって、得られてもよい。

【0090】

一部の実施形態では、ポリシロキサンポリオールは、下式：

【化1】



を有する1種または複数の化合物により表されてもよく、
式中：各R¹およびR²は、独立して、1から4個の炭素原子のアルキル基、ベンジル、またはフェニル基であり；各Eは、OHまたはNHR³（式中、R³は、水素、1から6個の炭素原子のアルキル基、または5から8個の炭素原子のシクロ-アルキル基である）であり；aおよびbは、それぞれ独立して、2から8の整数であり；cは、3から50の整数である。アミノ含有ポリシロキサンでは、E基の少なくとも1つがNHR³である。ヒドロキシル含有ポリシロキサンでは、E基の少なくとも1つがOHである。一部の実施形態では、R¹およびR²が共にメチル基である。

【0091】

適切な例には、 $\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{--}$ - ヒドロキシプロピル末端ポリ（ジメチルシロキサン）および、 $\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{--}$ - アミノプロピル末端ポリ（ジメチルシロキサン）が含まれ、それらは共に市販されている材料である。さらなる例には、ポリ（ジメチルシロキサン）材料とポリ（アルキレンオキシド）とのコポリマーが含まれる。

【0092】

ポリオール成分は、存在する場合には、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（テトラメチレンエーテルグリコール）、ポリ（トリメチレンオキシド）、エチレンオキシドでキャップされたポリ（プロピレングリコール）、ポリ（ブチレンアジペート）、ポリ（エチレンアジペート）、ポリ（ヘキサメチレンアジペート）、ポリ（テトラメチレン-c-o-ヘキサメチレンアジペート）、ポリ（3-メチル-1,5-ペンタメチレンアジペート）、ポリカプロラクトンジオール、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）グリコール、ポリ（ペンタメチレンカーボネート）グリコール、ポリ（トリメチレンカーボネート）グリコール、ダイマー脂肪酸をベースにしたポリエステルポリオール、植物油をベースにしたポリオール、またはこれらの任意の組合せを含んでいてもよい。

【0093】

適切なポリエステルポリオールを調製するのに使用されてもよいダイマー脂肪酸の例には、Crodaから市販されているPriplast（商標）ポリエステルグリコール/ポリオール、およびOleonから市販されているRadia（登録商標）ポリエステルグリコールが含まれる。

【0094】

一部の実施形態では、ポリオール成分は、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネート

ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの任意の組合せを含む。

【 0 0 9 5 】

一部の実施形態では、ポリオール成分がポリエーテルポリオールを含む。一部の実施形態では、ポリオール成分は、ポリエステルポリオールを本質的に含まずまたはさらに完全に含まない。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用されるポリオール成分は、ポリシロキサンを実質的に含まずまたはさらに完全に含まない。

【 0 0 9 6 】

一部の実施形態では、ポリオール成分は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、ポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)とポリ(プロピレングリコール)とのコポリマー、およびエピクロロヒドリンなど、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態では、ポリオール成分は、ポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)を含む。

連鎖延長剤

【 0 0 9 7 】

本明細書に記述されるTPU組成物は、c)連鎖延長剤成分を使用して作製される。連鎖延長剤は、ジオール、ジアミン、およびこれらの組合せを含む。

【 0 0 9 8 】

適切な連鎖延長剤は、比較的小さいポリヒドロキシ化合物、例えば、2から20個、または2から12個、または2から10個の炭素原子を有する低級脂肪族または短鎖グリコールを含む。適切な例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール(BDO)、1,6-ヘキサジオール(HDO)、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン(HEPP)、ヘキサメチレンジオール、ヘプタンジオール、ノナンジオール、ドデカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびヒドロキシエチルレゾルシノール(HER)など、ならびにこれらの混合物が含まれる。一部の実施形態では、連鎖延長剤は、BDO、HDO、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態では、連鎖延長剤がBDOを含む。その他のグリコール、例えば芳香族グリコールを使用することができるが、一部の実施形態では、本明細書に記述されるTPUは、そのような材料を本質的に含まずまたはさらに完全に含まない。

【 0 0 9 9 】

一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、1,6-ヘキサジオールを実質的に含まずまたはさらに完全に含まない。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、環状連鎖延長剤を含む。適切な例には、CHDM、HEPP、HER、およびこれらの組合せが含まれる。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、芳香族環状連鎖延長剤、例えばHEPP、HER、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、脂肪族環状連鎖延長剤、例えばCHDMを含む。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、芳香族連鎖延長剤、例えば芳香族環状連鎖延長剤を実質的に含まずまたはさらに完全に含まない。一部の実施形態では、TPUを調製するのに使用される連鎖延長剤は、ポリシロキサンを実質的に含まずまたはさらに完全に含まない。

【 0 1 0 0 】

一部の実施形態では、連鎖延長剤成分は、1,4-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメチロール、1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態

では、連鎖延長剤成分は、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、またはこれらの組合せを含む。一部の実施形態では、連鎖延長剤は、1, 4 - ブタンジオールを含む。

【0101】

記述される組成物は、上述のTPU材料と、そのようなTPU材料および1種または複数の追加の成分を含むTPU組成物も含む。これらの追加の成分は、本明細書に記述されるTPUとブレンドされ得るその他のポリマー性材料を含む。これらの追加の成分は、組成物の性質に影響を及ぼすための、TPUに添加され得る1種もしくは複数の添加剤またはTPUを含有するブレンドも含む。

【0102】

本明細書に記述されるTPUは、1種または複数のその他のポリマーとブレンドされてもよい。本明細書に記述されるTPUがブレンドされ得るポリマーは、過度に限定されない。一部の実施形態では、記述される組成物は、記述されるTPU材料のうちの2種またはそれ超を含む。一部の実施形態では、組成物は、記述されるTPU材料の少なくとも1種と、記述されるTPU材料の1種ではない少なくとも1種のその他のポリマーとを含む。一部の実施形態では、記述されるブレンドは、TPU組成物に関して既に述べた性質と同じ組合せを有する。他の実施形態では、TPU組成物は、当然ながら記述される性質の組合せを有することになり、一方、上述のその他のポリマー性材料のうちの1種または複数とのTPU組成物のブレンドは、そうであってもそうでなくてもよい。

【0103】

本明細書に記述されるTPU材料と組み合わせて使用され得るポリマーは、非カプロラクトンポリエステルベースのTPU、ポリエーテルをベースにしたTPU、または非カプロラクトンポリエステルおよびポリエーテル基の両方を含有するTPUなどの、より慣習的なTPU材料も含む。本明細書に記述されるTPU材料とブレンドされ得るその他の適切な材料には、ポリカーボネート、ポリオレフィン、スチレン系ポリマー、アクリル系ポリマー、ポリオキシメチレンポリマー、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ乳酸、またはこれらの組合せが含まれる。

【0104】

本明細書に記述されるブレンド使用されるポリマーには、ホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。適切な例には、(i) ポリオレフィン(PO)、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン、エチレンプロピレンゴム(EPR)、ポリオキシエチレン(POE)、環状オレフィンコポリマー(COC)、またはこれらの組合せ；(ii) スチレン系、例えばポリスチレン(PS)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、スチレンアクリロニトリル(SAN)、スチレンブタジエンゴム(SBRまたはHIPS)、ポリアルファメチルスチレン、スチレンマレイン酸無水物(SMA)、スチレン - ブタジエンコポリマー(SBC)(例えば、スチレン - ブタジエン - スチレンコポリマー(SBS)およびスチレン - エチレン / ブタジエン - スチレンコポリマー(SEBS))、スチレン - エチレン / プロピレン - スチレンコポリマー(SEPS)、スチレンブタジエンラテックス(SBL)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)および / またはアクリル系エラストマーで修飾されたSAN(例えば、PS - SBRコポリマー)、またはこれらの組合せ；(iii) 上述のもの以外の熱可塑性ポリウレタン(TPU)；(iv) ポリアミド、例えばNylon(商標)であって、ポリアミド6, 6(PA66)、ポリアミド1, 1(PA11)、ポリアミド1, 2(PA12)、コポリアミド(COPA)、またはこれらの組合せを含めたもの；(v) アクリル系ポリマー、例えばポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートスチレン(MS)コポリマー、またはこれらの組合せ；(vi) ポリ塩化ビニル(PVC)、塩素化ポリ塩化ビニル(CPVC)、またはこれらの組合せ；(vii) ポリオキシメチレン(polyoxymethylene)、例えばポリアセタール；(viii) ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT

）、ポリエーテル - エステルブロックコポリマーを含むコポリエステルおよび／またはポリエステルエラストマー（COPE）、例えばグリコール修飾ポリエチレンテレフタレート（PETG）、ポリ乳酸（PLA）、ポリグリコール酸（PGA）、PLAとPGAとのコポリマー、またはこれらの組合せ；（ix）ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、またはこれらの組合せ；またはこれらの組合せが含まれる。

【0105】

一部の実施形態では、これらのブレンドは、群（i）、（iii）、（vii）、（viii）、またはこれらのいくつかの組合せから選択される、1種または複数の追加のポリマー性材料を含む。一部の実施形態では、これらのブレンドは、群（i）から選択される1種または複数の追加のポリマー性材料を含む。一部の実施形態では、これらのブレンドは、群（iii）から選択される1種または複数の追加のポリマー性材料を含む。一部の実施形態では、これらのブレンドは、群（vii）から選択される1種または複数の追加のポリマー性材料を含む。一部の実施形態では、これらのブレンドは、群（viii）から選択される1種または複数の追加のポリマー性材料を含む。

10

【0106】

本明細書に記述されるTPU組成物で使用するのに適切な追加の添加剤は、過度に限定されない。適切な添加剤には、顔料、UV安定化剤、UV吸収剤、抗酸化剤、潤滑剤、熱安定化剤、加水分解安定化剤、架橋活性化剤、難燃剤、層状化シリケート、充填材、着色剤、強化剤、接着媒介剤、衝撃強度改良剤、抗菌剤、放射線不透過添加剤、例えば、とりわけ、硫酸バリウム、次炭酸ビスマス、三酸化ビスマス、酸塩化ビスマス、タンタル、およびタングステン、ならびにこれらの任意の組合せが含まれる。

20

【0107】

一部の実施形態では、追加の成分が難燃剤である。適切な難燃剤は、過度に限定されず、リン酸ホウ素難燃剤、酸化マグネシウム、ジペンタエリスリトール、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ポリマー、またはこれらの任意の組合せを含んでもよい。一部の実施形態では、この難燃剤は、リン酸ホウ素難燃剤、酸化マグネシウム、ジペンタエリスリトール、またはこれらの任意の組合せを含んでもよい。リン酸ホウ素難燃剤の適切な例は、Budenheim USA, Inc. から市販されているBUDIT（登録商標）- 326である。存在する場合、難燃剤成分は、全TPU組成物の0から10重量パーセントの量で存在していてもよく、他の実施形態では、全TPU組成物の0.5から10、または1から10、または0.5もしくは1から5、または0.5から3、またはさらに1から3重量パーセントの量で存在していてもよい。

30

【0108】

本明細書に記述されるTPU組成物は、安定化剤と呼んでもよい追加の添加剤も含み得る。安定化剤は、フェノール類、ホスファイト、チオエステル、およびアミンなどの抗酸化剤、ヒンダードアミン光安定化剤およびベンゾチアゾールUV吸収剤などの光安定化剤、その他のプロセス安定化剤、およびこれらの組合せを含んでもよい。一実施形態では、好ましい安定化剤は、BASFのIrganox（登録商標）- 1010およびChemturaのNaugard（登録商標）- 445である。安定化剤は、TPU組成物の約0.1重量パーセントから約5重量パーセント、別の実施形態では約0.1重量パーセントから約3重量パーセント、別の実施形態では約0.5重量パーセントから約1.5重量パーセントの量で使用される。

40

【0109】

さらに、様々な従来の無機難燃剤成分を、TPU組成物に用いてもよい。適切な無機難燃剤には、金属酸化物、金属酸化物水和物、金属炭酸塩、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、炭酸カルシウム、酸化アンチモン、クレイ、鉱物クレイであってタルク、カオリン、珪灰石、ナノクレイ、しばしばナノクレイとも呼ばれるモンモリロナイトクレイ、およびこれらの混合物を含めたものなど、当業者に公知のもののいずれかが含まれる。一実施形態では、難燃剤パッケージはタルクを含む。難燃剤パッケージ中のタルクは

50

、高い限界酸素指数（LOI）の性質を促進させる。無機難燃剤は、TPU組成物の全重量の、0から約30重量パーセント、約0.1重量パーセントから約20重量パーセント、別の実施形態では約0.5重量パーセントから約15重量パーセントの量で使用されてもよい。

【0110】

またさらなる任意選択の添加剤を、本明細書に記述されるTPU組成物に使用してもよい。添加剤は、着色剤、抗酸化剤（フェノール類、ホスファイト、チオエステル、および／またはアミンを含む）、オゾン劣化防止剤、安定化剤、不活性充填材、潤滑剤、阻害剤、加水分解安定化剤、光安定化剤、ヒンダードアミン光安定化剤、ベンゾトリアゾールUV吸収剤、熱安定化剤、変色を防止する安定化剤、染料、顔料、無機および有機充填材、強化剤、ならびにこれらの組合せを含む。

10

【0111】

上述の添加剤の全ては、これらの物質には通例の有効量で使用され得る。非難燃添加剤は、TPU組成物の全重量の、約0から約30重量パーセント、一実施形態では約0.1から約25重量パーセント、別の実施形態では約0.1から約20重量パーセントの量で使用されてもよい。

【0112】

これらの追加の添加剤は、TPU樹脂の成分に、またはTPU樹脂を調製するための反応混合物に、またはTPU樹脂を作製した後に、組み込むことができる。別のプロセスでは、全ての材料をTPU樹脂と混合し、次いで溶融することができ、または全ての材料をTPU樹脂の溶融体に直接組み込むことができる。

20

【0113】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、バッチプロセスまたはワンショット技法などであるがこれらに限定することのない、ポリウレタンエラストマーを合成するための当技術分野における従来のプロセスによって調製することができる。バッチプロセスでは、望む場合には、成分、即ちジイソシアネート（複数可）、ポリオール（複数可）、および連鎖延長剤（複数可）、ならびに触媒（複数可）、および任意のその他の添加剤（複数可）を、容器に導入し、混合し、トレイに吐出して（dispense）、硬化させる。次いで硬化したTPUを顆粒化し、ペレット化することができる。ワンショット手順は、押出し機で、例えば一軸、二軸の押出し機で行い、形成可能成分が個々にまたは混合物として押出し機に導入され、一実施形態では一般に約100 から約300 の温度で、別の実施形態では約150 から約250 、さらに約150 から約240 の温度で反応させられる。

30

【0114】

1種または複数の重合触媒を、重合反応中に存在させてもよい。一般に、任意の従来の触媒を利用して、ジイソシアネートとポリオール中間体または連鎖延長剤とを反応させることができる。ジイソシアネートのNCO基とポリオールおよび連鎖延長剤のヒドロキシ基との反応を特に加速させる、適切な触媒の例は、従来技術により公知の従来の第3級アミンであり、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、2-（ジメチルアミノエトキシ）エタノール、およびジアザビスシクロ[2.2.2]オクタンなどであり、また特に、有機金属化合物、例えばチタンエステル（titanic ester）、鉄化合物、例えばアセチルアセトン第二鉄、スズ化合物、例えば二酢酸第一スズ、二オクタン酸第一スズ、ニラウリン酸第一スズ、または脂肪族カルボン酸のジアルキルスズ塩、例えば二酢酸ジブチルスズ、またはニラウリン酸ジブチルスズなどである。触媒に通常使用される量は、ポリヒドロキシ化合物（b）の100重量部当たり、0.0001から0.1重量部である。

40

【0115】

プロセスは、（II）ステップ（I）のTPU組成物と、上述のもののいずれかを含めた1種または複数の追加のTPU材料および／またはポリマーを含む1種または複数のブレンド成分とを混合するステップを、さらに含んでもよい。

【0116】

50

プロセスはさらに、(I I) ステップ (I) の T P U 組成物と、顔料、U V 安定化剤、U V 吸収剤、抗酸化剤、潤滑化剤、熱安定化剤、加水分解安定化剤、架橋活性化剤、難燃剤、層状化シリケート、充填材、着色剤、強化剤、接着媒介剤、衝撃強度改良剤、および抗菌剤からなる群から選択される 1 種または複数の追加の添加剤とを混合するステップを、含んでいてもよい。

【 0 1 1 7 】

プロセスは、(I I) ステップ (I) の T P U 組成物と、上述のもののいずれかを含んだ 1 種または複数の追加の T P U 材料および / またはポリマーを含む 1 種または複数のブレンド成分とを混合するステップ、および / または (I I I) ステップ (I) の T P U 組成物と、顔料、U V 安定化剤、U V 吸収剤、抗酸化剤、潤滑化剤、熱安定化剤、加水分解安定化剤、架橋活性化剤、難燃剤、層状化シリケート、充填材、着色剤、強化剤、接着媒介剤、衝撃強度改良剤、および抗菌剤からなる群から選択される 1 種または複数の追加の添加剤と混合するステップをさらに含んでいてもよい。

10

表面改質されたポリマー組成物

【 0 1 1 8 】

表面改質されたポリマー組成物は、ポリマーへの添加剤の溶融処理、ポリマー合成中の添加剤の組込み、キャストリング、スピニング、添加剤およびポリマーを含有する溶媒混合物の沈殿もしくは凝固、または材料へのポリマー組成物のコーティングによって、調製されてもよい。

【 0 1 1 9 】

20

一部の実施形態では、ベースポリマーが T P U である場合、ジイソシアネート、ポリオール、および連鎖延長剤は、使用される T P U のタイプに応じて、触媒と共にまたは触媒なしで、一緒に混合される。反応中、ポリマー性またはオリゴマー性表面改質化添加剤を 1 0 0 で予熱し、反応混合物中に注ぐ。次いで得られた表面改質された T P U ポリマーをクッキーにカットし、押出しまたは圧縮成型プロセス用に造粒することができる。

【 0 1 2 0 】

表面改質されたポリマー組成物は、混合ボウルアタッチメントを備えた B r a b e n d e r P l a s t i c o r d e r を使用したオリゴマー性またはポリマー性添加剤の溶融混合によって、調製されてもよい。一部の実施形態では、ブレンドを添加剤と共に流し (run)、T P U を、固形分 (塩およびコショウ) の混合物として混合し、その後、溶融混合する。一部の実施形態では、添加剤をベースポリマーに添加してもよく、その後、ベース T P U の初期投入材を溶融し、トルクを安定化させた。あるいは、二軸押出し機を使用して、当業者に公知の典型的な方法を介して添加剤を T P U に溶融混合することができる。

30

【 0 1 2 1 】

一実施形態では、表面改質されたポリマー組成物を材料にコーティングしてもよい。材料は、ポリマー、ガラス、セラミック、金属、または複合材を含んでいてもよい。コーティングを塗布させる方法は、過度に限定されず、浸漬コーティング、噴霧コーティング、ロールツーロールコーティング、またはスピンコーティングを含むことができる。コーティングは、約 1 マイクロメートルから約 2 0 0 マイクロメートル、または約 5 マイクロメートルから約 1 0 0 マイクロメートルの厚さで塗布されてもよい。次いでコーティングされたポリマーを、炉内で約 2 4 時間、8 0 で乾燥させてもよい。一部の実施形態では、ベースポリマーのコーティングの後に、以下に記述されるようにさらなるアニールステップを行ってもよい。

40

【 0 1 2 2 】

一部の実施形態では、ポリマー組成物を、物品を形成する材料上に印刷してもよい。印刷方法は過度に限定されず、付加製造デジタル印刷および同様のものなどの方法、ならびに当業者に公知のその他の印刷方法を、含んでいてもよい。

【 0 1 2 3 】

さらなる実施形態では、ポリマー組成物は、組成物がアニールされるさらなる処理ステ

50

ップを含んでいてもよい。一実施形態では、アニールは、約 30℃ から約 150℃ まで、または約 50℃ から約 80℃ までの温度の炉内で達成されてもよい。さらなる実施形態では、アニールは、ベースポリマーのガラス転移温度程度からベースポリマーの融点程度までの温度で行ってもよい。一部の実施形態では、アニールは、約 2 時間から約 72 時間まで、または 24 時間から 48 時間までの期間にわたりに行うことができる。一実施形態では、アニール期間は、少なくとも 2 時間、または少なくとも 12 時間、または少なくとも 24 時間、または最長 7 日の期間であってもよい。

【0124】

本明細書に記述されるポリマー材料および/または組成物を、1 種または複数の物品の調製に使用してもよい。本明細書に記述されるポリマー材料および/または組成物から作製され得る特定のタイプの物品は、過度に限定されない。一般に、本明細書に記述されるポリマー材料および/または組成物は、非汚損または非血栓形成表面が望まれる任意の適用例で使用されてもよい。

10

【0125】

本発明はさらに、本明細書に記述される表面改質されたポリマー材料および/または組成物で作製された物品を提供する。一部の実施形態では、物品は、医療用デバイスを含んでいてもよい。その例には、限定するものではないが医療の適用例が含まれ、例えば、本明細書に記述されるポリマーは、血管造影用カテーテル、血管形成用カテーテル、透析用カテーテル、Swan-Ganz カテーテル、中心静脈カテーテル、末梢挿入中心静脈カテーテル、および泌尿器科用カテーテル； - カテーテルコネクタ； - 透析膜； - 医療用チューブ；創傷ケア物品であって、創傷閉鎖材、ステープル、縫合糸、メッシュ、支持デバイス、縫合補強材、および創傷ケア被覆材などを含めたもの；神経埋没物であって、ドレインおよびシャントなどを含めたもの；埋没物であって、歯科用埋没物、眼用埋没物、蝸牛用埋没物、および乳房埋没物などを含めたもの；心臓弁、心臓バイパス機、体外デバイス、神経導管、血管移植片、ステント、およびコンタクトレンズなど、ならびにパーソナルケアの適用例、医薬の適用例、ヘルスケア製品の適用例、船舶の適用例、または任意のその他の数の適用例で、使用されてもよい。一部の実施形態では、これらの物品は、押出し、射出成型、またはこれらの任意の組合せにより調製される。

20

【0126】

本明細書に記述される表面改質されたポリマー組成物は、非汚損性および/または非血栓形成性を、組成物で調製される物品に与えることができる。一部の実施形態では、ポリマー組成物は、少なくとも 50 パーセント、または少なくとも 60 パーセント、または 70 パーセントの、タンパク質吸収の低減をもたらす。

30

【0127】

記述される各化学成分の量は、他に指示しない限り、商用の材料に通常存在し得るいかなる溶媒も排除して提示され、即ち活性化学物質ベースで提示される。しかし、他に指示しない限り、本明細書で言及される各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商用グレード中に存在すると通常理解されるようなその他の材料を含有し得る、商用グレードの材料であるとして解釈されるべきである。

【0128】

上述の材料のいくつかは、最終調合物中で相互に作用し得ることが公知であり、したがって最終調合物の成分は、最初に添加されるものとは異なる可能性がある。例えば、金属イオン（例えば、難燃剤の）は、その他の分子のその他の酸性またはアニオン部位に移行することができる。それによって形成される生成物は、その意図される用途で本明細書に記述される本技術の組成物を用いることによって形成された生成物も含め、容易な記述が可能ではないことがある。それにも関わらず、全てのそのような改変物および反応生成物は、本明細書に記述される技術の範囲内に含まれ；本明細書に記述される技術は、上述の成分を混合することによって調製された組成物を包含する。

40

【実施例】

【0129】

50

本明細書に記述される技術は、以下の非限定的な実施例を参照しながら、より良く理解され得る。

材料

材料は、化学分野の当業者に公知の化学供給企業から、または以下に示される供給業者から、一般に市販されている。

【表 1 A】

名称	正体	商業上の供給元
Capstone MA	2-メチル-2-プロペン酸, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチルエステル	DuPont
Capstone AL	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノール	DuPont
トリフルオロエチル MA	トリフルオロエチルメタクリレート	Tosoh
N-i-ブチル AAM	N-iso-ブチルメチルアクリルアミド(methyacrylamide)	Sigma Aldrich
TPU1	脂肪族ポリエーテルをベースにした TPU	Lubrizol
TPU2	脂肪族ポリカーボネートをベースにした TPU	Lubrizol
TPU3	芳香族ポリエーテルをベースにした TPU	Lubrizol
Tegomer D3403	ポリエーテル-1,3-ジオール	Evonik
Rilsan PA11	ポリアミド	Arkema
PVC	Colorite 8011G-015	Colorite Polymers
Pebax	Pebax 4033 SA 01 MED	Arkema
Desmodur®W	ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン	Bayer
AIBN	アゾ-ビス-イソブチロニトリル	Sigma Aldrich
H ₁₂ MDI	4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート	Bayer
Cotin® 430	ジオクチルビス[(1-オキシドデシル)オキシ]-スタンナン(stannane)	Vertellus
PEG MA	ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート(M.W.約 500)	Sigma Aldrich

メタクリレート添加剤

【 0 1 3 0 】

反応ケトルに溶媒を投入し、窒素パージの下で所望の温度に予熱して、いかなる酸素も除去する。モノマーおよび開始剤を、表 1 で述べた量の溶媒と混合し、シリンジポンプを介して、3 ~ 4 時間の期間にわたって反応ケトルに添加する。モノマー比および全モノマー / 開始剤を変化させて、種々の組成と約 2 ~ 15 , 0 0 0 ダルトンを目標とした分子量とを持つ添加剤を得る。反応を、反応温度 (A I B N 開始剤に関しては 7 0) でさらに 1 4 時間保って、モノマーおよび開始剤のほとんどを消費する (残留モノマーは、NMR により測定したときに 1 % 未満である)。P E G 系列に関するポリマーを、ロータリーエバポレーションによって回収する。

T e g o m e r 添加剤 - 本発明の実施例 5 (表 1)

【 0 1 3 1 】

T e g o m e r (登録商標) を含有する添加剤を、当業者に公知の典型的な脂肪族 T P U 調製法により調製する。ポリオールを完全に溶解し、激しく振盪させ、その後、ブレンドする。ブレンドは、適切にサイズが決められたガラスジャー内で構成成分 (ポリオール (複数可) および連鎖延長剤 (複数可)) を予備混合することにより、または表 1 に記述される量で、反応器缶内に構成成分を直接計量することによって調製する。予備混合を使用する場合、ブレンド構成成分の全てをガラスジャーに計量し、蓋をしっかりと閉め、内容物を激しく振盪させて、ブレンドを均質化する。ポリオールブレンドの必要な量を、反応器のスズめっき缶 (tin can) に注ぐ。反応器缶への直接の計量が好ましい手順である場合、ブレンド構成成分の全てを、適切にサイズが決められたスズめっき缶に計量した (4 0 0 グラム規模の反応に関しては、クオートサイズのスズめっき缶)。ブレンドを、5 5 の炉内に置いて、反応に必要な温度で平衡にした。硬化用平鍋 (T e f l o n コーティング付き) を 1 2 5 に予熱した。脂肪族ジイソシアネート (D e s m o d u r W) の量と、ドレイン残留物の推定量とを、適切にサイズが決められた缶に計量し、それを炉

内に置いて 55 で平衡にした。

【0132】

出発反応温度の 55 に到達したらすぐに、缶を炉（複数可）から取り出して、ドラフト内に置いた。しっかりと取り付けられた空気駆動式攪拌機は、缶の底部から約 1 / 4 インチの場所に位置決めされた。次いではねないようにゆっくり攪拌しながら、適切な量のジイソシアネートを、ポリオールブレンドが入っている反応缶に素早く注いだ。短時間で、必要な量のジイソシアネートを缶から排出させた。触媒を添加し、出発温度を記録した。発熱反応が生じ、温度を 30 から 60 秒ごとにモニターした。発熱反応が停止したら、Capstone 62AL をプレポリマーに添加し、数分間混合した。混合機を停止させ、反応生成物を、予熱された平鍋に注いだ。次いで生成物を、125 の炉内に 5 時間置いた。ポリマーが硬化した後、カバーされた平鍋を炉から取り出し、ドラフト内に置いて冷却した。典型的には、この方法によって生成された添加剤は、低分子量であるので蠟状または脆性固形分であった。

【表 1】

表 1 添加剤組成物

実施例#	モノマー(mol %)				
	PEG MA	Capstone MA	メチルMA	NMR比	Mn/PDI
INV EX1	30	30	40	32/30/38	7.7K/2.3
INV EX2	30	10	60	33/12/55	8.1K/2.4
INV EX3	30	30	40	34/33/33	6.9K/2.3
INV EX4	30	10	60	33/12/55	8.1K/2.4
	H ₁₂ MDI	Tegomer	Capstone AL	BDO	Mn/DPI
INV EX5	0.08	0.07	0.02	0	7k/1.9

メタクリレートおよび Tegomer 添加剤 TPU ブレンドの押出し

【0133】

表 1 中の本発明の実施例のそれぞれを、TPU / 添加剤のブレンドを押し出すことができるか否かを決定するために、かつ押出しの生成物がブルーム表面を与えることを実証するために、ベース TPU と配合し、その結果、押し出されたときに非汚損性材料が得られる。ブレンドは、TPU 合成中に添加剤 300 g を TPU 6 kg に添加することによって調製し、次いで被膜を、表 2 の条件に従って押し出す。表 2 でわかり得るように、材料は、典型的な押出し条件下で容易に押し出すことができる。

【表 2】

表2 押し出し条件

試料 ID	TPU1	INV EX1+ TPU1 (被膜 1)	TPU2	INV EX2 + TPU2 (被膜 2)	TPU3	INV EX3 + TPU3 (被膜 3)	INV EX4 + TPU3 (被膜 4)	INV EX5 + TPU1 (被膜 5)
ゾーン#1	176	166	171	154	190	171	171	165
ゾーン#2	180	170	174	160	195	176	182	175
ゾーン#3	180	177	177	160	198	176	204	175
ダイ温度	170	182	180	171	203	176	204	155
スクリー-RPM	35	50	10	30	10	20	30	40
ヘッド圧力	302	134	0	670	0	1117	79	450
トルク振幅	1400	561	2325	1419	2325	1782	58	1590
幅	1"+	1"+	1"+	1"+	1"+	1"+	1+	1"+
スクリーンパック	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
ダイのタイプ	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム	フィルム

10

XPS 解析による表面に対する添加剤のブルーミングの決定

20

【0134】

純粋な添加剤と、添加剤およびTPUのブレンドとの、被膜のXPS解析を、表面に対して添加剤がブルーミングしたか否かを決定するために行う。XPS解析は、解析スポットの直径0.3mmで、励起源として単色Al K X線を使用するUlvac-PHI 5000 VersaProbe (商標) Iで実施する。計測スペクトルは、93.9 eVのパスエネルギーで得られる。データ解析は、定量にピーク面積を使用する、Multi Pak (商標) ソフトウェアによる標準的な手法で行う。

【表 3】

表 3 表面 XPS データ

30

	100%添加剤 C/F および C/O	5% C/F および C/O 表面濃縮なし	本発明の TPU/添加剤ブレンド
INV EX1+TPU1	INV EX1 1.5 / 3	86 / 3.6	被膜 1 1.7 / 3
INV EX2 +TPU2	INV EX2 1.7 / 3	82 / 2.6	被膜 2 2.8 / 2.7
INV EX3 + TPU3	INV EX3 1.6 / 3	96 / 4.2	被膜 3 1.7 / 3
INV EX4 + TPU4	INV EX4 1.7 / 3	143 / 4.2	被膜 4 2.2 / 2.7
INV EX 5+ TPU5	INV EX5 1.9 / 2.7	455 / 35	被膜 5 3.8 / 2.6

40

【0135】

表 3 は、押し出されたTPUにおける添加剤のブルーミングの有効性を示す。ブルーミングの有効性は、100%純粋な添加剤のC/F (炭素/フッ素) およびC/O (炭素/酸素) 比を、TPUおよび添加剤のブレンドから調製された押し出された被膜と比較することによって評価する。有効なブルーミングは、100%純粋な添加剤と、添加剤/TPUブレンドとの、C/FおよびC/O比の類似性によって示される。ブルーミングが存在しない場合、押し出された被膜のC/FおよびC/O比は、添加剤およびTPUの均質混合物のC/FおよびC/O比に類似する(第2欄、表3参照)。表3からわかり得るように、添加剤を含有する本発明の表面改質されたTPU組成物は、純粋な添加剤に類似したC/FおよびC/O比を示し、したがって有効なブルーミングを示す。

50

タンパク質汚損試験（蛍光法）

【0136】

熱処理されたTPUの表面への、タンパク質の吸着を測定するための静止試験法。方法は、TPU試料の表面に吸着されたタンパク質の量を定量するために、蛍光標識されたタンパク質を利用する。この技法は、Hladyら、Methods for studying protein Absorption、402～429頁、1999年、Academic Press、およびIshihara、Why do Phospholipid Polymers Reduce Protein Absorption、Journal of Biomedical Materials Research、323～330頁、1998年、bにより記述されるものに類似している。表2からの被膜の試料を、(2.5cm×0.6cmの試験片にカットし、その試験片を、1%ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)中で振盪させ、次いで脱イオン水および1×リン酸緩衝生理食塩液(PBS)で十分濯ぐことによって洗浄する。次いでそれぞれ洗浄された試験片を、蛍光標識されたフィブリノゲン(Fbg)またはウシ血清アルブミン(BSA)(それぞれ、Alexa Fluor 488またはAlexa Fluor 594、Molecular Probes、Eugene、OR)のいずれかが入っているアンバー2ml遠心分離管内に置く。試料を、37℃で1時間インキュベートし、その後、試験片を取り出し、約25mlの1×PBSで3回洗浄する。生検パンチを使用して、各試験片の4.0mmパンチを収集し、1.5mlの1%SDSが入っている2mlのアンバー管に入れる。パンチを渦状クリーニングし、分析まで浸漬する。SDS溶液をキュベットに移し、蛍光光度計で直接読み取る。TPU表面に吸着されたタンパク質の量(ng/cm^2)を、標識されたタンパク質の蛍光応答を標準曲線に相関させ、4mmパンチの表面積で割ることによって計算する。

【0137】

被膜に対する蛍光タンパク質汚損試験の結果を、表4に示す。本発明の添加剤を含有する被膜の表面に吸着されたタンパク質の量は、本発明の添加剤がないベースTPUと比較して著しく低減することがわかり得る。場合によっては、タンパク質の吸着は、この方法検出限界よりも低い。タンパク質の実際の吸着は、非血栓形成性の生体適合性医療デバイスで有用であることが示された範囲にある。

【表 4】

表 4 蛍光法から得た BSA およびフィブリノゲン吸収データ

タンパク質汚損試験(蛍光法)		BSA 結合		Fbg 結合	
	試料	ng/cm ²	減少%	ng/cm ²	減少%
	TPU3	126		263	
	被膜 3	3.97	96.8%	14.4	94.5%
	被膜 4	1.59	98.7%	4.15	98.4%
	試料	ng/cm ²	減少%	ng/cm ²	減少%
	TPU1	166		371	
	被膜 5	5.05	97.0%	51.7	86.1%
	被膜 1	15.8	90.5%	186	49.8%
	試料	ng/cm ²	減少%	ng/cm ²	減少%
	TPU2	7.37		28.0	
	被膜 2	3.06	58.5%	9.05	67.7%
	TPU4	68.1		227.3	
	被膜 6	5.07	93%	23.9	89%
	PVC	87.1		233	
	被膜 6	4.0	95%	10.5	95%
	Pebax	73.1		268	
	被膜 7	2.0	97%	17.3	94%
	PA 11	66.3		225	
	被膜 8	15.7	76%	102.4	54%

<検出限界(BSA=5ng/cm² および Fbg=30ng/cm²)

BSAの検出限界は5ng/cm²未満であり、Fbgでは30ng/cm²未満である。陰性対照は、いかなる添加剤もない純粋な TPUである。陽性対照は、吸収されたタンパク質の100%除去を確実にするために、SDSで洗浄した試料である。

アニール

【 0 1 3 8 】

表 1 の被膜の押出しまたは圧縮成型試料を、バインダークリップで炉内に吊るす。炉を 80 の温度に加熱し、最長 48 時間の期間にわたり保持する。試料を 24 時間後に取り出し、タンパク質の吸着を測定した。タンパク質吸着に関する試料のアニールの結果を、以下の表 5 に提示する：

【表 5】

表 5 アニール効果

調合物	BSA 低減	Fbg 低減
INV EX 3 1% TPU3, 0 日アニール	42%	71%
INV EX 3 1% TPU3, 1 日アニール	86%	85%
INV EX 3 1% TPU3, 2 日アニール	92%	96%
INV EX 3 2.5% TPU3, 0 日アニール	95%	88%
INV EX 3 2.5% TPU3, 1 日アニール	98%	92%
INV EX 3 2.5% TPU3, 2 日アニール	100%	96%

10

* 負の低減値は、試料が、増大したタンパク質吸着を示すことを意味する。

【0139】

表 5 からわかり得るように、被膜のアニール後に本発明の添加剤を含有する被膜の表面に吸着されたタンパク質の量は、アニールプロセスに供していない本発明の添加剤を含有する被膜に比べ、著しく低減する。

【0140】

上記で言及された文献のそれぞれは、上記に特に列挙されていてもいなくても、そこから優先権が主張される任意の先行出願も含めて参照により本明細書に組み込まれる。任意の文献の言及は、そのような文献が従来技術として資格を与えられまたは任意の管轄権限の当業者の一般的知識を構成することを、認めるものではない。実施例の中を除き、または他に明示される場合を除き、材料の量、反応条件、分子量、および炭素原子の数などを指定するこの記述における全ての数量は、「約」という単語によって修飾されることが理解される。本明細書に記述される、量、範囲、および比の上限および下限は、独立して組み合わせてもよいことが理解される。同様に、本明細書に記述される技術の各要素に関する範囲および量は、その他の要素のいずれかに関する範囲または量と一緒に使用することができる。

20

【0141】

以下に述べるように、上述の材料の分子量は、ポリスチレン標準を使用する GPC 分析などの公知の方法を使用して決定してきた。ポリマーの分子量を決定するための方法は周知である。方法は、例えば、(i) P.J. Flory, 「Principles of star polymer Chemistry」、Cornell University Press (1953)、第 VII 章、266 ~ 315 頁；または (ii) 「Macromolecules, an Introduction to star polymer Science」、F. A. Bovey および F. H. Winslow 編、Academic Press (1979)、296 ~ 312 頁に記述される。本明細書で使用されるように、記述される材料の重量平均および数重量平均分子量は、希釈剤、不純物、非連結星形ポリマー鎖、およびその他の添加剤に関連したピークを除外した、目的の材料に対応するピークの下の面積を積分することによって得られる。

30

【0142】

「含む (including)」、「含有する」、または「~によって特徴付けられる」と同義の、本明細書で使用される「含む (comprising)」という移行語は、包括的またはオープンエンドであり、追加の列挙されていない要素または方法ステップを排除しない。しかし、本明細書における「含む (comprising)」のそれぞれの列挙では、その用語が、代替の実施形態として、「~から本質的になる」および「~からなる」という文言を包含することも意図され、この「~からなる」は、指定されていない任意の要素またはステップを除外するものであり、「~から本質的になる」は、考慮中の組成物または方法の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない追加の列挙されていない要素またはステップの包含を、認めるものである。即ち、「~から本質的になる」は、考慮中の組成物の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない物質の包含を認める。

40

【0143】

50

ある代表的な実施形態および詳細を、本明細書に記述される本技術を例示する目的で示してきたが、そこには、本発明の範囲から逸脱することなく様々な変更および改変を行うことができることが、当業者に明らかである。これに関し、本明細書に記述される技術の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

i) 両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー、

i i) シリコンもしくはフルオロカーボンモノマー、もしくはこれらの組合せ、または

i i i) アルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せ

のうちの2種またはそれ超から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤を含む、表面改質化添加剤組成物。

(項目2)

前記オリゴマー性またはポリマー性添加剤が、ランダム、ブロック、グラフト、または分枝状のポリマーまたはコポリマーである、項目1に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目3)

前記シリコンもしくはフルオロカーボンモノマーが、全モノマー組成物の5 wt %から40 wt %の量で前記添加剤中に存在する、項目1または2に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目4)

前記シリコンモノマーが、官能化ポリシロキサンを含む、項目3に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目5)

前記両性イオン性モノマーが、前記全モノマー組成物の10 wt %から40 wt %の量で存在する、項目1から4までのいずれかに記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目6)

前記両性イオン性モノマーが、ホスホリルコリン、カルボキシベタイン、またはスルホベタインモノマーを含む、項目5に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目7)

前記フルオロカーボンモノマーが、官能化フルオロカーボンを含む、項目1から3に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目8)

前記ポリアルキレングリコールモノマーが、前記全モノマー組成物の10 wt %から50 wt %の量で存在する、項目1から7までのいずれかに記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目9)

前記ポリアルキレングリコールモノマーが、モノメチルポリエチレングリコールメタクリレートである、項目8に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目10)

前記アルキルまたは他の基で置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、またはビニルモノマーが、前記全モノマー組成物の10 wt %から70 wt %の量で存在する、項目1に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目11)

前記アルキルまたは他の基で置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、またはビニルモノマーが、メタクリル酸メチルを含む、項目10に記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目12)

前記ホスホリルコリンモノマーが、2-ヒドロキシエチルメタクリレートホスホリルコリンを含む、項目6に記載の表面改質化添加剤組成物。

10

20

30

40

50

(項目 1 3)

1 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 ダルトンの分子量 (M n) を有する、項目 1 から 1 2 までのいずれかに記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目 1 4)

前記添加剤組成物が、少なくとも 5 0 パーセント、または少なくとも 6 0 パーセント、または少なくとも 7 0 パーセントの、タンパク質吸収の低減をもたらす、項目 1 から 1 3 までのいずれかに記載の表面改質化添加剤組成物。

(項目 1 5)

a) 項目 1 から 1 4 までのいずれかに記載の表面改質化添加剤組成物と、

b) ベースポリマーと

を含む、表面改質されたポリマー組成物。

10

(項目 1 6)

前記表面改質化添加剤組成物が前記ベースポリマーに添加されてブレンドを形成する、項目 1 5 に記載の表面改質されたポリマー組成物。

(項目 1 7)

前記ベースポリマーが、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド (P L A) ポリマー、ポリラクチド - c o - グリコリド (P L G) ポリマー、ポリカプロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ (1 , 3 - トリメチレンカーボネート) ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、項目 1 5 または 1 6 に記載の表面改質されたポリマー組成物。

20

(項目 1 8)

前記ベースポリマーが、熱可塑性ポリウレタンを含む、項目 1 7 に記載の表面改質されたポリマー組成物。

(項目 1 9)

熱可塑性ポリウレタンブレンドを形成するための 1 種または複数の追加の熱可塑性ポリウレタンをさらに含む、項目 1 9 に記載の表面改質されたポリマー組成物。

(項目 2 0)

前記表面改質されたポリマー組成物が、非タンパク質汚損性、非血栓形成性、またはこれらの組合せである、項目 1 5 から 1 9 までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

30

(項目 2 1)

前記表面改質化添加剤組成物が、 0 . 1 w t % から 1 0 w t % の量で前記ポリマー組成物中に存在する、項目 1 5 から 2 0 までのいずれかに記載の表面改質されたポリマー組成物。

(項目 2 2)

a) i) 両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー、 i i) シリコンもしくはフルオロカーボンモノマーもしくはこれらの組合せ、または i i i) アルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せを含む、オリゴマー性またはポリマー性添加剤を形成することと、

40

b) 前記添加剤をベースポリマーに組み込むことと

を含む、表面改質されたポリマー組成物を作製する方法。

(項目 2 3)

前記添加剤を組み込むことが、前記添加剤を前記ベースポリマーに溶解処理すること、または前記ポリマーの合成中に前記添加剤を添加することを含む、項目 2 2 に記載の方法。

(項目 2 4)

50

前記ポリマー組成物をアニールすることをさらに含む、項目 2 2 または 2 3 に記載の方法。

(項目 2 5)

アニールすることが、前記ベースポリマーのガラス転移温度程度から前記ベースポリマーの融点程度までの温度で行われる、項目 2 4 に記載の方法。

(項目 2 6)

前記アニールすることが、約 5 0 から約 1 5 0 の温度で 2 時間から最長約 7 日間の期間にわたり行われる、項目 2 2 から 2 5 までのいずれかに記載の方法。

(項目 2 7)

前記ベースポリマーが、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド (P L A) ポリマー、ポリラクチド - c o - グリコリド (P L G) ポリマー、ポリカプロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ (1 , 3 - トリメチレンカーボネート) ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、項目 2 2 から 2 7 までのいずれかに記載の方法。

(項目 2 8)

表面改質化ポリマー組成物を含む物品であって、前記表面改質化ポリマー組成物が、
a) i) 両性イオン性モノマーもしくはポリアルキレングリコールモノマー、
i i) シリコンもしくはフルオロカーボンモノマー、もしくはそれらの組合せ、
または

i i i) アルキルで置換されたメタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、
もしくはビニルモノマー、もしくはこれらの組合せ
のうちの 2 種またはそれ超から形成されるオリゴマー性またはポリマー性添加剤と、

b) ベースポリマーと
を含み、前記オリゴマー性またはポリマー性添加剤が前記ベースポリマーに組み込まれている、物品。

(項目 2 9)

前記ポリマー組成物が、前記物品を形成する材料上にコーティングされる、項目 2 8 に記載の物品。

(項目 3 0)

前記ポリマー組成物が、浸漬コーティング、ロールツーロールコーティング、スピンコーティング、または噴霧コーティングを利用してコーティングされる、項目 2 7 または 2 8 に記載の物品。

(項目 3 1)

前記コーティングが、1 マイクロメートルから 2 0 0 マイクロメートルの厚さで塗布されている、項目 3 0 に記載の物品。

(項目 3 2)

前記ベースポリマーが、ナイロン、ポリエチレン、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリシロキサン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリラクチド (P L A) ポリマー、ポリラクチド - c o - グリコリド (P L G) ポリマー、ポリカプロラクトンポリマー、ポリジオキサノールポリマー、ポリ (1 , 3 - トリメチレンカーボネート) ポリマー、ポリチロシンカーボネートポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、およびこれらの組合せを含む、項目 2 8 から 3 1 までのいずれかに記載の物品。

(項目 3 2)

前記物品が、医療用デバイスを含む、項目 2 8 から 3 1 のいずれかに記載の物品。

(項目 3 3)

10

20

30

40

50

前記医療用デバイスが、血管造影用カテーテル、血管形成用カテーテル、泌尿器科用カテーテル、透析用カテーテル、Swan-Ganzカテーテル、中心静脈カテーテル、末梢挿入中心静脈カテーテル、カテーテルコネクタ、透析膜、医療用チューブ、創傷ケア物品、および整形用品、神経埋没物、フィルム、ドレープ、バイオセンサー、歯科用埋没物、心臓弁、心臓バイパス機、体外血液デバイス、神経導管、血管移植片、ステント、埋没物、またはコンタクトレンズのうちの1種または複数を含む、項目32に記載の物品。

(項目34)

前記創傷ケア物品が、創傷閉鎖材、ステーブル、縫合糸、メッシュ、支持デバイス、縫合補強材、または創傷ケア被覆材のうちの1種または複数を含む、項目33に記載の物品。

10

(項目35)

前記整形用品が、くぎ、ねじ、プレート、ケージ、またはプロテーゼのうちの1種または複数を含む、項目33に記載の物品。

(項目36)

前記神経埋没物が、ドレインまたはシャントのうちの1種または複数を含む、項目33に記載の物品。

(項目37)

前記埋没物が、眼用埋没物、蝸牛用埋没物、または乳房埋没物のうちの1種または複数を含む、項目33に記載の物品。

(項目38)

前記物品が、パーソナルケア用品、医薬用品、ヘルスケア製品、または船舶用品である、項目28に記載の物品。

20

(項目39)

項目28に記載の物品を作製する方法であって、

a) 表面改質化ポリマー組成物を作製することと、

b) 前記物品を形成することと

を含む、方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 L	73/00	(2006.01)	C 0 8 L	73/00	
C 0 8 J	3/20	(2006.01)	C 0 8 J	3/20	C E V Z
C 0 8 J	7/12	(2006.01)	C 0 8 J	3/20	C F F Z
A 6 1 F	2/00	(2006.01)	C 0 8 J	3/20	C F G Z
A 6 1 L	27/14	(2006.01)	C 0 8 J	7/12	C E V C
A 6 1 L	33/06	(2006.01)	C 0 8 J	7/12	C F F C
			C 0 8 J	7/12	C F G C
			A 6 1 F	2/00	
			A 6 1 L	27/14	
			A 6 1 L	33/06	1 0 0

- (72)発明者 チャン, ファ
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 - 3 2 4 7, クリーブランド, ブレックスビル ロード 9 9 1 1
- (72)発明者 マカル, ユミット ジー.
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 - 3 2 4 7, クリーブランド, ブレックスビル ロード 9 9 1 1
- (72)発明者 ウォーフター, リチャード
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 - 3 2 4 7, クリーブランド, ブレックスビル ロード 9 9 1 1
- (72)発明者 スミス, キアラ
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 - 3 2 4 7, クリーブランド, ブレックスビル ロード 9 9 1 1

審査官 岡部 佐知子

- (56)参考文献 特開2007-314723(JP,A)
米国特許第05480953(US,A)
特表2012-501377(JP,A)
特開平07-184989(JP,A)
国際公開第2016/035830(WO,A3)
特表2009-523921(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2 ; 5 / 1 2 - 5 / 2 2 , 1 0 6
C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 8 5 / 0 0