



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 14 131 T2 2008.01.31

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 503 813 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 14 131.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/09897

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 752 984.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/097117

(86) PCT-Anmeldetag: 01.04.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 27.11.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.02.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.05.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31.01.2008

(51) Int Cl.⁸: A61L 27/02 (2006.01)

A61L 27/34 (2006.01)

A61L 31/02 (2006.01)

A61L 31/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

147098 16.05.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

SurModics, Inc., Eden Prairie, Minn., US

(72) Erfinder:

JELLE, Bruce M., Chanhassen, MN 55317, US

(74) Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

(54) Bezeichnung: SILAN-BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Technisches Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung stellt ein anorganisches Substrat mit einer ersten Überzugsschicht, die eine Silanverbindung oder ein Reaktionsprodukt davon umfasst, und einer zweiten Überzugsschicht, die mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst, zur Verfügung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Eigenschaften des verschiedenartigen Substrats können durch die Verwendung von auf das Substrat aufgebrachten Überzügen verändert werden. Beispielsweise können medizinische Vorrichtungen mit einer oder mehreren Überzugsschichten bedeckt sein, um die Gleitfähigkeit der Vorrichtung, den hydrophoben/hydrophilen Charakter der Vorrichtung, die Biokompatibilität der Vorrichtung, die Anlagerung von bioaktiven Molekülen an der Vorrichtung und die Freisetzung von bioaktiven Molekülen aus der Vorrichtung zu verändern.

[0003] Das Beschichten von medizinischen Vorrichtungen ist besonders schwierig. Derartige Vorrichtungen sind nach Verwendung oft verbogen oder verdreht. Die Überzüge müssen unter minimalem Reißen oder Ablösen genügend an der Vorrichtung haften. Weiterhin sind derartige Überzüge üblicherweise dünn, so dass die Abmessungen und der Modul der Vorrichtung durch das Vorhandensein der Überzüge minimal beeinflusst werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Die Erfindung stellt ein anorganisches Substrat mit mindestens zwei Überzugsschichten zur Verfügung. Die erste Überzugsschicht ist an das anorganische Substrat gebunden und enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxy-silylgruppen und hat keine Sulfidgruppe. Die zweite Überzugsschicht ist an die erste Überzugsschicht gebunden und enthält mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer. Die zweite Schicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten. Die erste Schicht ist sowohl an das anorganische Substrat als auch an die zweite Schicht gebunden; die erste Schicht befindet sich zwischen dem anorganischen Substrat und der zweiten Schicht.

[0005] Eine andere Ausführungsform der Erfindung stellt ein Verfahren zur Bildung von zwei oder mehr

Überzugsschichten auf einem anorganischen Substrat zur Verfügung.

[0006] Noch eine andere Ausführungsform der Erfindung stellt eine medizinische Vorrichtung mit mehreren Überzugsschichten zur Verfügung. Eine erste Überzugsschicht ist an die medizinische Vorrichtung gebunden und enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxy-silylgruppen und hat keine Sulfidgruppe. Die zweite Überzugsschicht ist an die erste Überzugsschicht gebunden und enthält mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer. Die zweite Schicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten. Die medizinische Vorrichtung kann eine dritte oder nachfolgende Überzugsschicht, die mindestens ein hydrophiles Polymer, mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer und ein optionales Photopolymer enthält, aufweisen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0007] Die Erfindung stellt ein anorganisches Substrat mit mindestens zwei Überzugsschichten zur Verfügung. Eine andere Ausführungsform der Erfindung stellt ein Verfahren zur Bildung von zwei oder mehr Überzugsschichten auf einem anorganischen Substrat zur Verfügung. Insbesondere ist die erste Überzugsschicht an die Oberfläche des anorganischen Substrats gebunden und enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxy-silylgruppen. Die zweite Überzugsschicht ist an die erste Überzugsschicht gebunden und enthält mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer. Die zweite Überzugsschicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten. Die erste Schicht ist sowohl an das anorganische Substrat als auch an die zweite Schicht gebunden; die erste Schicht befindet sich zwischen dem anorganischen Substrat und der zweiten Schicht.

[0008] Eine oder mehrere zusätzliche Überzugsschichten mit einer Zusammensetzung, die mindestens ein hydrophiles Polymer, mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer und ein optionales Photopolymer umfasst, können aufgebracht werden. Jede nachfolgende Schicht ist an die vorhergehende Schicht gebunden. Die Überzugsschichten sind festhaftend und durch Abrieb nicht leicht von dem anorganischen Substrat oder den angrenzenden Überzugsschichten abzulösen. Die Überzugsschichten können das gesamte anorganische Substrat oder nur

einen Teil davon bedecken.

Erste Überzugsschicht

Anorganisches Substrat

[0009] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Substrat“ auf ein Trägermaterial. Das Substrat ist aus einem anorganischen Material hergestellt. In einigen Ausführungsformen enthält das anorganische Substrat ein Metall. Das Metall kann z. B. Eisen, Titan, Nickel, Chrom, Cobalt, Tantal oder Legierungen davon sein. Geeignete Legierungen schließen Edelstahl, Nitinol (eine Legierung aus Nickel und Titan) und dergleichen ein. Das Metall kann außerdem ein Metall, wie z. B. Platin, Gold, Palladium, Iridium oder Legierungen davon, sein. In anderen Ausführungsformen enthält das Substrat ein Keramikmaterial, Mineral oder Glas. Derartige Substrate können aus Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Zirkonium, Aluminiumoxid, Hydroxyapatit, Quarz, Siliciumdioxid und dergleichen hergestellt sein.

[0010] Einige Ausführungsformen des anorganischen Substrats schließen medizinische Vorrichtungen ein, die in den Körper eines Säugers eingesetzt werden können. Derartige medizinische Vorrichtungen schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf, vaskuläre Vorrichtungen, wie Führungsdrähte, Stents, Stenttransplantate, ummantelte Stents, Katheter, Klappen, Vorrichtungen zur distalen Protektion, Vorrichtungen zur Aneurysmaokklusion, Septumdefektverschlüsse und künstliche Herzen; Vorrichtungen zur Herzunterstützung, wie Defibrillatoren, Herzschrittmacher und Schrittmacherkabel; orthopädische Vorrichtungen, wie Gelenkprothesen und Vorrichtungen zur Behebung von Frakturen; zahnmedizinische Vorrichtungen, wie Zahnimplantate und Vorrichtungen zur Behebung von Frakturen; Augenvorrichtungen und Glaukomdrainageableitungen; urologische Vorrichtungen, wie Penis-, Schließmuskel-, Harnröhren-, Harnleiter-, Harnblasen- und Nierenvorrichtungen; und Kunststoffprothesen, wie Brustprothesen; und künstliche Organe. Die mehrfachen Überzugsschichten auf der medizinischen Vorrichtung sind beständig und gut geeignet für Anwendungen, wobei die medizinische Vorrichtung Verdrehen und Verbiegen unterliegt.

[0011] Andere Ausführungsformen des anorganischen Substrats schließen nicht implantierte biomedizinische Vorrichtungen ein wie, aber nicht beschränkt auf, Diagnostikträger, wie Genchips, DNA-Chip-Arrays, Mikroarrays, Proteinchips und Träger mit Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung (FISH); Arrays, einschließlich cDNA-Arrays und Oligonukleotid-Arrays; chromatographische Trägermaterialien, Zellkultureinrichtungen, Biosensoren und dergleichen.

[0012] Die erste Überzugsschicht ist an das anorganische Substrat gebunden und enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxsilylgruppen. Geeignete Gruppen schließen Trimethoxysilyl-, Triethoxysilyl- und Tripropoxysilylgruppen und Kombinationen davon ein. In einigen Ausführungsformen hat die Silanverbindung mindestens zwei Trimethoxysilylgruppen. Das Silan ist frei von anderen Gruppen, die sich an das anorganische Substrat binden können, wie eine Sulfidgruppe.

[0013] Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxsilylgruppen. Beispiele geeigneter Silanverbindungen, die Tri-(C₁-C₃)-Alkoxsilyl enthalten, schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf, Bis(trimethoxysilyl)hexan, Bis(trimethoxysilyl)ethan und Bis(trimethoxysilyl)benzol. Ein Gemisch der Tri-(C₁-C₃)-Alkoxsilyl-Silanverbindungen kann verwendet werden. In einigen Ausführungsformen ist die Silanverbindung Bis(trimethoxysilyl)benzol.

[0014] Die Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon können sich durch Umsetzen mit Oxid- oder Hydroxidgruppen auf der Oberfläche des anorganischen Substrats an die Oberfläche des anorganischen Substrats binden. Eine kovalente Bindung bildet sich zwischen dem anorganischen Substrat und mindestens einer Verbindung in der ersten Überzugsschicht. Das anorganische Substrat kann behandelt werden, um Hydroxid- oder Oxidgruppen auf der Oberfläche zu bilden. Beispielsweise kann das Substrat mit einer starken Base, wie Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid und dergleichen, behandelt werden. Im Falle eines Metalls kann das Metall einem Oxidationspotential ausgesetzt werden, um Oxid- oder Hydroxidstellen auf der Oberfläche des Metalls zu erzeugen.

[0015] Normalerweise werden zumindest einige der Tri-(C₁-C₃)-Alkoxsilylgruppen hydrolysiert. Das Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung kann üblicherweise polymerisieren, wodurch ein polymeres Reaktionsprodukt gebildet wird. In einigen Ausführungsformen ist das aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung gebildete polymere Reaktionsprodukt ein Polysiloxan. Trimethoxysilylgruppen werden gewöhnlich schneller hydrolysiert und nachfolgend polymerisiert als entweder Triethoxysilyl- oder Tripropoxysilylgruppen. Eine Schicht des so erhaltenen polymeren Materials bindet sich üblicherweise kovalent an die Oberfläche des anorganischen

Substrats.

Zweite Überzugsschicht

[0016] Das anorganische Substrat mit einer ersten Überzugsschicht wird mit einer zweiten Überzugsschicht, die mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst, weiter beschichtet. Die zweite Überzugsschicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten. Die zweite Überzugsschicht ist an die erste Überzugsschicht gebunden. In einigen Ausführungsformen wirkt mindestens ein photoaktivierbarer Vernetzer beim Binden der ersten Überzugsschicht an die zweite Überzugsschicht.

A. Hydrophiles Polymer

[0017] Das hydrophile Polymer kann synthetische Polymere, natürliche Polymere oder eine Kombination davon einschließen. Das hydrophile Polymer kann ein Copolymer oder ein Homopolymer sein. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Homopolymer“ auf ein mit nur einer Monomerart hergestelltes Polymer und bezieht sich der Begriff „Copolymer“ auf ein mit zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren hergestelltes Polymer. Wie hierin verwendet, bezeichnet der Begriff „hydrophil“ ein Polymer, das wasserliebend ist; üblicherweise quellen die Polymere in Gegenwart von Wasser.

[0018] Geeignete natürliche hydrophile Polymere schließen Alginsäure, Alginat, Heparin, Hyaluronsäure, Hyaluronat, Polylysin, Chitosan, Dextran, Gelatine, Kollagen, Cellulose, Kerstin und dergleichen ein.

[0019] Geeignete synthetische hydrophile Polymere können aus Acrylmonomeren, Vinylmonomeren, Ethermonomeren oder Kombinationen davon hergestellt werden. Acrylmonomere schließen z. B. Methacrylat, Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Glycerolacrylat, Glycerolmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid und Derivate davon ein. Vinylmonomere schließen z. B. Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol und Derivate davon ein. Ethermonomere schließen z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Derivate davon ein.

[0020] Geeignete hydrophile Polymere können Copolymere, wie z. B. Polymethylvinylether/Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon/Polymethacrylamid-Copolymere und Polyvinylpyrrolidon/Polyacrylamid-Copolymere einschließen.

[0021] In einigen Ausführungsformen ist das hydrophile Polymer Polyvinylpyrrolidon.

[0022] Ein Gemisch von hydrophilen Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten kann in der

zweiten Überzugsschicht verwendet werden. In einer Ausführungsform wird ein erstes hydrophiles Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD oder mindestens etwa 800 kD mit einem zweiten hydrophilen Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD oder weniger als etwa 100 kD kombiniert. Beispielsweise wird ein erstes hydrophiles Polymer mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis etwa 5000 kD, etwa 600 bis etwa 2000 kD oder etwa 600 bis etwa 1000 kD mit einem zweiten hydrophilen Polymer mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 10 bis etwa 100 kD, etwa 15 bis etwa 60 kD oder etwa 30 bis etwa 60 kD kombiniert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird theoretisiert, dass das Material mit geringerem Molekulargewicht in die zweite Überzugsschicht wandern und die Gleitfähigkeit der zweiten Überzugsschicht verbessern kann. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Gleitfähigkeit“ auf die Charakterisierung der mit dem Überzug verbundenen Reibungskraft. Ein Überzug mit verbesserter Gleitfähigkeit weist eine geringere Reibungskraft auf.

[0023] In einigen Ausführungsformen wird ein hydrophiles Polymer mit nur einem Molekulargewicht in der zweiten Überzugsschicht verwendet. Beispielsweise wird die zweite Überzugsschicht unter Verwendung eines hydrophilen Polymers mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD oder mindestens etwa 800 kD hergestellt. Das mittlere Molekulargewicht kann im Bereich von etwa 500 bis etwa 5000 kD, etwa 600 bis etwa 2000 kD oder etwa 600 bis etwa 1000 kD liegen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das Fehlen eines Polymers mit einem geringeren Molekulargewicht, wie eines Polymers mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD, die Haltbarkeit der zweiten Überzugsschicht verbessern kann. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Haltbarkeit“ auf die Verschleißfestigkeit des polymeren Überzugs. Ein haltbarerer Überzug wird weniger leicht durch Verschleiß abgelöst.

B. Photoaktivierbarer Vernetzer

[0024] Die zweite Überzugsschicht enthält mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer, der nichtnisch oder ionisch sein kann. Der photoaktivierbare Vernetzer besitzt mindestens eine latente photoreaktive Gruppe, die chemisch reaktiv werden kann, wenn sie einer geeigneten photochemisch wirksamen Energiequelle ausgesetzt wird. Wie hierin verwendet, werden die Formulierungen „latente photoreaktive Gruppe“ und „photoreaktive Gruppe“ synonym verwendet und bezeichnen eine chemische Einheit, die ausreichend stabil ist, um unter normalen Lagerungsbedingungen in einem inaktiven Zustand (d. h. Grundzustand) zu bleiben, aber vom inaktiven Zustand in einen aktivierten Zustand übergehen kann,

wenn sie einer geeigneten Energiequelle ausgesetzt wird. Photoreaktive Gruppen sprechen auf spezifisch angewandte äußere Reize an, wodurch eine aktive Spezies mit resultierender kovalenter Bindung an eine angrenzende chemische Struktur erzeugt wird, z. B. geliefert durch dasselbe oder ein anderes Molekül. Photoreaktive Gruppen sind jene Atomgruppen in einem Molekül, die unter Lagerungsbedingungen ihre kovalenten Bindungen unverändert beibehalten, aber, nach Aktivierung durch eine äußere Energiequelle, kovalente Bindungen mit anderen Molekülen bilden. Siehe z. B. US-Patent Nr. 5.002.582, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0025] Photoreaktive Gruppen können ausgewählt werden, dass sie auf unterschiedliche Anteile der aktinischen Strahlung ansprechen. Üblicherweise werden Gruppen ausgewählt, die mit entweder ultravioletter oder sichtbarer Strahlung photoaktiviert werden können. Geeignete photoreaktive Gruppen schließen z. B. Azide, Diazoverbindungen, Diazirine, Ketone und Chinone ein. Die photoreaktiven Gruppen bildet eine aktive Spezies wie freie Radikale, wie z. B. Nitrene, Carbene, und angeregte Zustände von Ketonen nach Absorption elektromagnetischer Energie.

[0026] In einigen Ausführungsformen ist die photoreaktive Gruppe ein Arylketon, wie Acetophenon, Benzophenon, und anthonartige Heterocyclen (d. h. heterocyclische Analoga von Anthron, wie jene mit N, O oder S in 10-Stellung) oder ihre substituierten (z. B. ringsubstituierten) Derivate. Beispiele von Arylketonen schließen heterocyclische Derivate von Anthron, einschließlich Acridon, Xanthon und Thioxanthon, und ihre ringsubstituierten Derivate ein. Andere geeignete photoreaktive Gruppen schließen Chinon, wie z. B. Anthrachinon, ein.

[0027] Die funktionellen Gruppen derartiger Arylketone können mehrere Zyklen Aktivierung/Desaktivierung/Reaktivierung durchlaufen. Beispielsweise ist Benzophenon mit der anfänglichen Bildung eines angeregten Singulettzustandes, den der Intersystemübergang zum Triplettzustand durchläuft, photochemisch anregbar. Der angeregte Triplettzustand kann in Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms (von einer polymeren Überzugsschicht beispielsweise), wodurch ein Radikalpaar erzeugt wird, eingebracht werden. Nachfolgender Zerfall des Radikalpaares führt zur Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Wenn keine reaktive Bindung (z. B. Kohlenstoff/Wasserstoff) für die Bindung vorhanden ist, ist die durch UV-Licht hervorgerufene Anregung der Benzophenongruppe reversibel und das Molekül kehrt nach Entfernung der Energiequelle in das Energieniveau des Grundzustands zurück. Photoreaktive Arylketone, wie Benzophenon und Acetophenon, können mehrmals in Wasser reaktiviert werden und können

folglich eine erhöhte Beschichtungswirksamkeit liefern.

[0028] Die Azide bilden eine andere Klasse photoreaktiver Gruppen und schließen Arylazide ($C_6R_5N_3$), wie Phenylazid und 4-Fluor-3-nitrophenylazid; Acylazide (-CO-N₃), wie Benzoylazid und p-Methylbenzoylazid; Azidoformate (O-CO-N₃), wie Ethylazidoformiat und Phenylazidoformiat; Sulfonylazide (-SO₂-N), wie Benzolsulfonylazid; und Phosphorylazide (RO)₂PON₃, wie Diphenylphosphorylazid und Diethylphosphorylazid; ein.

[0029] Diazoverbindungen bilden eine andere Klasse photoreaktiver Gruppen und schließen Diazoalkeine (-CHN₂), wie Diazomethan und Diphenyldiazomethan; Diazoketone (-CO-CHN₂), wie Diazoacetophenon und 1-Trifluormethyl-1-diazo-2-pentanon; Diazoacetate (-O-CO-CHN₂), wie tert-Butyldiazoacetat und Phenyldiazoacetat; und β -Keto- α -diazoacetate (-CO-CN₂-CO-O-), wie tert-Butyl- α -diazoacetoacetat; ein.

[0030] Andere photoreaktive Gruppen schließen die Diazirine (-CHN₂), wie 3-Trifluormethyl-3-phenyldiazirin; und Ketene (CH=C=O), wie Keten und Diphenylketen; ein.

[0031] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass in Ausführungsformen, wo mindestens ein nichtionischer photoaktivierbarer Vernetzer verwendet wird, der nichtionische photoaktivierbare Vernetzer dazu neigt, in Richtung der Grenzfläche zwischen der ersten Überzugsschicht zu wandern. Die Neigung zum Wandern ist auf den hydrophoben Charakter und das relativ geringe Molekulargewicht des nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzers zurückführbar. In derartigen Ausführungsformen erleichtert der nichtionische photoaktivierbare Vernetzer die Bindung der ersten Überzugsschicht an die zweite Überzugsschicht. Beispielsweise kann der photoaktivierbare Vernetzer ein Wasserstoffatom von einem Alkylrest an der Silanverbindung, dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, dem polymeren Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder einer Kombination davon abspalten. Eine kovalente Bindung kann sich zwischen dem nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer und mindestens einer der Verbindungen in der ersten Schicht ausbilden.

[0032] Jeder geeignete nichtionische photoaktivierbare Vernetzer kann verwendet werden. In einer Ausführungsform hat der nichtionische photoaktivierbare Vernetzer die Formel CR₁R₂R₃R₄, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ Reste sind, die eine latente photoreaktive Gruppe umfassen.

[0033] Es kann sich eine Spacergruppe zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und der photoreakti-

ven Gruppe befinden. Geeignete Spacergruppen schließen z. B. $-(\text{CH}_2\text{O})_n$ -, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist; $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$ -, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist; und ähnliche Gruppen ein. Bevorzugt besitzt die Spacergruppe kein Atom oder keine Gruppe, das/die so ausgerichtet ist, dass es/sie mit der Bindung der photoreaktiven Gruppen der Komponenten der ersten Überzugsschicht oder der Polymere der zweiten Überzugsschicht konkurriert.

[0034] In einer Ausführungsform der zweiten Überzugsschicht umfasst der nichtionische photoaktivierbare Vernetzer den Tetrakis(4-benzoylbenzylether) oder den Tetrakis(4-benzoylbenzylester) von Pentaerythrit. In dieser Ausführungsform der Erfindung können eine oder mehrere der photoreaktiven Gruppen mit den Verbindungen in der ersten Überzugsschicht reagieren und können eine oder mehrere der photoreaktiven Gruppen mit dem hydrophilen Polymer in der zweiten Überzugsschicht reagieren. Durch Umsetzung des photoaktivierbaren Vernetzers mit Verbindungen in sowohl der ersten Überzugsschicht als auch der zweiten Überzugsschicht wird die erste Überzugsschicht an die zweite Überzugsschicht gebunden.

[0035] Der photoaktivierbare Vernetzer kann ionisch sein. In einigen Ausführungsformen ist mindestens ein ionischer photoaktivierbarer Vernetzer in der zweiten Schicht enthalten. Ein ionischer photoaktivierbarer Vernetzer neigt zum Vernetzen der Polymere in der zweiten Überzugsschicht und verbessert dadurch die Haltbarkeit der zweiten Überzugsschicht. Jeder geeignete ionische photoaktivierbare Vernetzer kann verwendet werden. In einigen Ausführungsformen ist der ionische photoaktivierbare Vernetzer eine Verbindung der Formel der Formel I:



wobei Y ein Rest mit mindestens einer Säuregruppe, Basengruppe oder einem Salz davon ist. X_1 und X_2 sind jeweils unabhängig voneinander ein Rest mit einer latenten photoaktivierbaren Gruppe.

[0036] Die photoreaktiven Gruppen können dieselben wie die vorstehend für einen nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer beschriebenen sein. Spacergruppen, wie jene vorstehend für den nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer beschrieben, können zusammen mit der latenten photoaktivierbaren Gruppe zu X_1 oder X_2 gehören. In einigen Ausführungsformen umfasst die latente photoaktivierbare Gruppe ein Arylketon oder ein Chinon.

[0037] Der Rest Y in Formel I liefert die gewünschte Wasserlöslichkeit für den ionischen photoaktivierbaren Vernetzer. Die Wasserlöslichkeit (bei Raumtemperatur und optimalem pH-Wert) ist mindestens etwa 0,05 mg/ml. In einigen Ausführungsformen ist die

Löslichkeit etwa 0,1 bis etwa 10 mg/ml oder etwa 1 bis etwa 5 mg/ml.

[0038] In einigen Ausführungsformen der Formel I ist Y ein Rest mit mindestens einer Säuregruppe oder einem Salz davon. Solch ein photoaktivierbarer Vernetzer kann in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beschichtungszusammensetzung anionisch sein. Geeignete Säuregruppen schließen z. B. Sulfonsäuren, Carbonsäuren, Phosphonsäuren und dergleichen ein. Geeignete Salze derartiger Gruppen schließen z. B. Sulfonat-, Carboxylat- und Phosphatsalze ein. In einigen Ausführungsformen umfasst der ionische Vernetzer eine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe. Geeignete Gegenionen schließen Alkali, Erdalkalien, Ammonium, protonierte Amine und dergleichen ein.

[0039] Beispielsweise kann eine Verbindung der Formel I einen Rest Y, der eine Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppe enthält, und photoreaktive Gruppen, die ein Arylketon umfassen, haben. Derartige Verbindungen schließen 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz; 2,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,4-disulfonsäure oder -salz; 2,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1-sulfonsäure oder -salz; N,N-Bis[2-(4-benzoylbenzyloxy)ethyl]-2-aminoethansulfonsäure oder -salz und dergleichen ein. Das Gegenion des Salzes kann z. B. Ammonium oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, sein.

[0040] In anderen Ausführungsformen der Formel I ist Y ein Rest, der eine Basengruppe oder ein Salz davon enthält. Derartige Reste können z. B. eine Ammonium-, eine Phosphonium- oder eine Sulfoniumgruppe einschließen. Die Gruppe kann in Abhängigkeit vom pH-Wert der Beschichtungszusammensetzung neutral oder positiv geladen sein. In einigen Ausführungsformen enthält der Rest Y eine Ammoniumgruppe. Geeignete Gegenionen schließen z. B. Carboxylate, Halogenide, Sulfat und Phosphat ein.

[0041] Beispielsweise können Verbindungen der Formel I einen Rest Y haben, der eine Ammoniumgruppe enthält, und photoreaktive Gruppen, die ein Arylketon umfassen, haben. Derartige photoaktivierbare Vernetzer schließen Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, Hexamethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 1,4-Bis(4-benzoylbenzyl)-1,4-dimethylpiperazindiumsalz, Bis(4-benzoylbenzyl)hexamethylentetraminiumsalz, Bis[2-(4-benzoylbenzylidemethylammonio)ethyl]-4-benzoylbenzylmethylammoniumsalz, 4,4-Bis(4-benzoylbenzyl)morpholiniumsalz, Ethylenbis[(2-(4-benzoylbenzylidemethylammonio)ethyl)-4-benzoylbenzylmethylammonium]salz oder 1,1,4,4-Tetrakis(4-benzoylbenzyl)piperazindiumsalz ein. Das Gegenion ist üblicherweise ein Carboxylation oder ein Halogenid. In einer Ausführungsform ist das Halogenid Bromid.

[0042] Ein einziger photoaktivierbarer Vernetzer oder jede Kombination von photoaktivierbaren Vernetzern kann in der zweiten Überzugsschicht verwendet werden. In einigen Ausführungsformen kann mindestens ein nichtionischer Vernetzer, wie Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit, mit mindestens einem ionischen photoaktivierbaren Vernetzer verwendet werden. Beispielsweise kann mindestens ein nichtionischer photoaktivierbarer Vernetzer mit mindestens einem kationischen photoaktivierbaren Vernetzer, wie einem Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, oder mindestens einem anionischen photoaktivierbaren Vernetzer, wie 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz, verwendet werden. In einem anderen Beispiel kann mindestens ein nichtionischer Vernetzer mit mindestens einem kationischen Vernetzer und mindestens einem anionischen Vernetzer verwendet werden. In noch einem anderen Beispiel kann mindestens ein kationischer Vernetzer mit mindestens einem anionischen Vernetzer, aber ohne einen nichtionischen Vernetzer, verwendet werden.

C. Photopolymer

[0043] In einigen Ausführungsformen kann die zweite Überzugsschicht außerdem ein Photopolymer enthalten. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Photopolymer“ auf ein Polymer mit einer oder mehreren gebundenen latenten photoreaktiven Gruppen. Die latente photoreaktive Gruppe ist typischerweise vom polymeren Anteil des Photopolymers überstehend. Die photoreaktiven Gruppen können alle von jenen vorstehend als geeignete latente photoreaktive Gruppen an dem photoaktivierbaren Vernetzer erörterten sein. In einigen Ausführungsformen ist die latente photoreaktive Gruppe ein Arylketon oder ein Chinon.

[0044] Der polymere Anteil des Photopolymers kann entweder ein Homopolymer oder ein Copolymer sein und ist üblicherweise hydrophil. Die zum Herstellen des polymeren Anteils des Photopolymers verwendeten Monomere können Acrylmonomere, Vinylmonomere, Ethermonomere oder ein Gemisch davon einschließen. Geeignete Acrylmonomere schließen z. B. Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure, Glycerolacrylat, Glycerolmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid oder Derivate davon ein. Geeignete Vinylmonomere schließen z. B. Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol oder Derivate davon ein. Ethermonomere können z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Derivate davon einschließen.

[0045] In einer Ausführungsform des Photopolymers wird der polymere Anteil durch Umsetzung von Acrylamid, 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und N-(3-Aminopropyl)methacrylamid gebildet. In ei-

ner anderen Ausführungsform wird der polymere Anteil durch Copolymerisation von 1-Vinyl-2-pyrrolidon und N-(3-Aminopropyl)methacrylamid hergestellt. Die Copolymeren werden mit einem Acylchlorid (wie z. B. 4-benzoylbenzoylchlorid) unter Schotten-Baumann-Bedingungen derivatisiert. Das heißt, das Acylchlorid reagiert mit der Aminogruppe der N-(3-Aminopropyl)einheit des Copolymers. Ein Amid wird gebildet, was die Bindung des Arylketons an das Polymer zur Folge hat. Die freigesetzte Salzsäure wird mit einer wässrigen Basenlösung neutralisiert.

[0046] In einigen Ausführungsformen wird theoretisiert, dass sich das Photopolymer an die Oberfläche der ersten Überzugsschicht bindet und als Gerüst in der zweiten Überzugsschicht wirkt. Das hydrophile Polymer in der zweiten Überzugsschicht bindet sich durch Reaktionen, die mit dem photoaktivierbaren Vernetzer oder den photoaktivierbaren Vernetzern verbunden sind, an das Gerüst. Das Vernetzen des hydrophilen Polymers an dem Photopolymer erhöht die Haltbarkeit der zweiten Überzugsschicht. Durch Binden an die erste Überzugsschicht kann das Photopolymer die Haftung zwischen der ersten Überzugsschicht und der zweiten Überzugsschicht verbessern.

D. Spezielle Ausführungsformen

[0047] In einer Ausführungsform der zweiten Überzugsschicht wird die zweite Überzugsschicht aus einer Zusammensetzung gebildet, die mindestens ein hydrophiles Polymer, mindestens einen nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer, mindestens einen ionischen photoaktivierbaren Vernetzer und ein optionales Photopolymer enthält. Das hydrophile Polymer wird aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der nichtionische Vernetzer umfasst eine Verbindung der Formel $CR_1R_2R_3R_4$, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Reste mit einer latenten photoreaktiven Gruppe sind. Der ionische Vernetzer umfasst eine Verbindung der Formel X_1-Y-X_2 , wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander ein Rest mit einer latenten photoreaktiven Gruppe sind und Y ein Rest mit mindestens einer Säuregruppe, Basengruppe oder einem Salz davon ist. Das optionale Photopolymer enthält an einen polymeren Anteil gebundene Arylketon- oder Chinongruppen. Der polymere Anteil des Photopolymers wird aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemische davon umfassen, hergestellt.

[0048] Ganz speziell enthält die zweite Überzugsschicht ein Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD. Die photoaktivierbaren Vernetzer umfassen eine nichtionische Verbindung, wie Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit, und eine ionische Verbindung, wie Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylen-

xy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz, oder ein Gemisch davon.

[0049] Das optionale Photopolymer besitzt eine oder mehrere Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt ist.

[0050] In einem anderen speziellen Beispiel einer geeigneten Zusammensetzung einer zweiten Überzugsschicht werden zwei hydrophile Polymere verwendet. Ein hydrophiles Polymer hat ein mittleres Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD und das andere hydrophile Polymer hat ein mittleres Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD. Beide hydrophilen Polymere werden aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der photoaktivierbare Vernetzer ist eine ionische Verbindung. Beispielsweise ist der ionische photoaktivierbare Vernetzer Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz, oder ein Gemisch davon. Das optionale Photopolymer besitzt eine oder mehrere photoreaktive Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt ist.

Dritte Überzugsschicht

[0051] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird eine dritte Überzugsschicht über der zweiten Überzugsschicht aufgebracht. Weitere Überzugschichten können über der dritten Überzugsschicht aufgebracht werden. Die dritte Überzugsschicht und nachfolgende Überzugsschichten werden üblicherweise aus einer Zusammensetzung gebildet, die mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer enthält. Die dritte Überzugsschicht und nachfolgende Überzugsschichten können ein optionales Photopolymer enthalten.

[0052] Das hydrophile Polymer, der photoaktivierbare Vernetzer und das optionale Photopolymer, enthalten in der dritten Überzugsschicht und nachfolgenden Überzugsschichten, sind die gleichen wie jene für die zweite Überzugsschicht beschriebenen.

[0053] In einigen Ausführungsformen werden die zweite und dritte Überzugsschicht aus ähnlichen Zusammensetzungen hergestellt. Beispielsweise kann sowohl die zweite als auch die dritte Überzugsschicht ein hydrophiles Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD enthalten. Das hydrophile Polymer kann aus Monomeren, die z. B. Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt werden. Der photoaktivierbare Vernetzer umfasst mindestens eine nichtionische Verbindung, wie Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit, und mindestens eine ionische Verbindung, wie Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoyl-

phenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz, oder ein Gemisch davon. Das optionale Photopolymer kann eine oder mehrere Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemische davon umfassen, hergestellt ist, enthalten.

[0054] In einem anderen Beispiel eines mit drei Überzugsschichten beschichteten anorganischen Substrats werden die zweite und dritte Überzugsschicht aus unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Die zweite Überzugsschicht kann aus einer Zusammensetzung, die ein hydrophiles Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD enthält, hergestellt werden. Das hydrophile Polymer wird aus Monomeren, die z. B. Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der photoaktivierbare Vernetzer umfasst mindestens eine nichtionische Verbindung, wie Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit, und mindestens eine ionische Verbindung, wie Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure oder -salz, oder ein Gemisch davon. Das optionale Photopolymer enthält eine oder mehrere Arylketongruppen, gebunden an ein Polymer, das aus den Monomeren Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemischen davon hergestellt ist.

[0055] In diesem Beispiel enthält die dritte Überzugsschicht zwei hydrophile Polymere. Ein hydrophiles Polymer hat ein mittleres Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD und das andere hat ein mittleres Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD. Beide hydrophilen Polymere werden aus Monomeren, die z. B. Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der photoaktivierbare Vernetzer umfasst mindestens eine ionische Verbindung, wie z. B. Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)dibromid, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure-Dikaliumsalz oder ein Gemisch davon. Die Zusammensetzung der dritten Überzugsschicht kann ein optionales Photopolymer mit einer oder mehreren Arylketongruppen, gebunden an ein Polymer, das aus den Monomeren Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemischen davon hergestellt ist, enthalten.

Medizinische Vorrichtung

[0056] In einer Ausführungsform der Erfindung ist das anorganische Substrat eine medizinische Vorrichtung, die in einen Säuger eingesetzt werden kann. Die medizinische Vorrichtung ist zumindest teilweise aus einem Metall hergestellt und besitzt mindestens zwei Überzugsschichten über dem Metall. Die erste Überzugsschicht enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus

dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxyisilylgruppen und hat keine Sulfidgruppe. Die zweite Überzugsschicht ist an die erste Überzugsschicht gebunden und enthält mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer. Die zweite Schicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten.

[0057] In einem Beispiel dieser Ausführungsform wird das hydrophile Polymer aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der photoaktivierbare Vernetzer enthält mindestens eine Verbindung, die ionisch ist. Das optionale Photopolymer hat ein oder mehrere Arylketon- oder Chinongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil. Der polymere Anteil des Photopolymers ist das Reaktionsprodukt von Monomeren, die Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemische davon umfassen.

[0058] In einem speziellen Beispiel ist das hydrophile Polymer ein Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD, und das optionale Photopolymer besitzt Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt ist. Der photoaktivierbare Vernetzer umfasst mindestens einen nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer, wie Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit, mindestens einen ionischen photoaktivierbaren Vernetzer, wie Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)dibromid, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure-Dikaliumsalz, oder ein Gemisch davon.

[0059] Die medizinische Vorrichtung kann eine dritte Überzugsschicht, gebunden an die zweite Überzugsschicht, umfassen. Die dritte Überzugsschicht enthält mindestens ein hydrophiles Polymer, mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer und ein optionales Photopolymer. Die dritte Schicht ist an die zweite Schicht gebunden.

[0060] In einer Ausführungsform der dritten Überzugsschicht wird das hydrophile Polymer aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der photoaktivierbare Vernetzer umfasst eine ionische Verbindung. Das optionale Photopolymer besitzt Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder Gemischen davon umfassen, hergestellt ist.

[0061] In einem speziellen Beispiel enthält die dritte Überzugsschicht zwei hydrophile Polymere, mindestens einen ionischen photoaktivierbaren Vernetzer und ein optionales Photopolymer. Eines der hydrophilen Polymere hat ein mittleres Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD und das andere hat ein

mittleres Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD. Die beiden hydrophilen Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht werden aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt. Der ionische photoaktivierbare Vernetzer umfasst z. B. Ethylenbis(4-benzoylbenzylidemethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäuresalz oder ein Gemisch davon. Das optionale Photopolymer enthält Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, der aus Monomeren, die Vinylpyrrolidon umfassen, hergestellt ist.

Verfahren der Beschichtung eines anorganischen Substrats

[0062] Eine andere Ausführungsform der Erfindung stellt ein Verfahren zur Bildung von zwei oder mehr Überzugsschichten auf einem anorganischen Substrat zur Verfügung. Das Verfahren umfasst das Binden einer ersten Überzugsschicht an ein anorganisches Substrat und anschließendes Binden einer zweiten Überzugsschicht an die erste Überzugsschicht. Nachfolgende Überzugsschichten können an die äußere Überzugsschicht gebunden werden. Die erste Überzugsschicht enthält eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon. Die Silanverbindung besitzt mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxyisilylgruppen und hat keine Sulfidgruppe. Die zweite Schicht enthält mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer. Die zweite Schicht kann außerdem ein Photopolymer enthalten.

[0063] Die erste Schicht wird unter Verwendung jedes geeigneten Beschichtungsverfahrens auf das anorganische Substrat aufgebracht. Derartige Verfahren schließen z. B. Tauchen, Spritzen, Pinseln, Rakeln und Rollen ein. Der Überzug wird üblicherweise bei Raumtemperatur aufgebracht und bei einer Temperatur geringer als etwa 125°C getrocknet, bis das gesamte Wasser ausgetrieben ist.

[0064] Die Dicke der ersten Überzugsschicht ist normalerweise geringer als etwa 150 nm. In einigen Ausführungsformen ist die Dicke etwa 5 nm bis etwa 80 nm.

[0065] Die Silanverbindung wird im Allgemeinen mit einem Lösungsmittel unter Bildung einer Silanbeschichtungszusammensetzung gemischt. Die Konzentration der Silanverbindung in der Zusammensetzung der ersten Überzugsschicht ist normalerweise geringer als etwa 10 Vol.-% oder geringer als etwa 1 Vol.-% oder geringer als etwa 0,1 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Lösung.

[0066] In einer Ausführungsform ist das Lösungs-

mittel ein Gemisch aus Wasser und einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol. Beispielsweise kann das Lösungsmittel etwa 0 bis 20 Vol.-% Wasser und etwa 80 bis etwa 100 Vol.-% Alkohol, wie Isopropanol, sein.

[0067] Die zweite Überzugsschicht und nachfolgende Überzugsschichten können unter Verwendung jedes bekannten Verfahrens aufgebracht werden. Geeignete Verfahren schließen z. B. Tauchen, Spritzen, Pinseln, Rakeln oder Rollen ein. Der Überzug wird üblicherweise bei Raumtemperatur aufgebracht. Der Überzug wird teilweise bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit einer geeigneten Energiequelle, wie ultraviolettem Licht, gehärtet. Eine dritte Überzugsschicht kann vor oder nach Härtung der zweiten Überzugsschicht aufgebracht werden.

BEISPIELE

[0068] Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden nicht beschränkenden Beispiele weiter beschrieben. Es wird den Fachleuten offensichtlich sein, dass bei den beschriebenen Ausführungsformen viele Veränderungen vorgenommen werden können, ohne vom Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Daher sollte der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht auf die in dieser Anmeldung beschriebenen Ausführungsformen beschränkt werden, sondern nur durch die mit der Formulierung der Ansprüche und der äquivalenten Ausführungsformen beschriebenen Ausführungsformen. Alle prozentualen Anteile oder Teile sind auf Volumen bezogen, wenn nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Beschichtung einer Edelstahlfläche mit zwei Schichten.

[0069] Um eine erste Überzugsschicht herzustellen, wurde ein Teil von 0,5 Vol.-% 1,4-Bis(trimethoxysilyl-ethyl)benzol (62495.6, Chargen-Nr. 2000308, UCT, Bristol, Pennsylvania) zu 10 Vol.-% destilliertem Wasser und 89,5 Vol.-% Isopropylalkohol (IPA) hinzugefügt. Die so erhaltene Silanlösung wurde gründlich gemischt, wodurch ein Endvolumen von 50 ml gebildet wurde.

[0070] Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,5 cm × 2,5 cm) aus Edelstahl (316L, Goodfellow Cambridge Ltd., Huntingdon, England) wurde in ein kleines Gefäß mit ca. 50 ml IPA gebracht und in IPA 20 Minuten bei 50–60 Hz in einem Branson 5210RDTH (Branson Ultrasonic Corp., Danbury, Connecticut) mit Ultraschall behandelt. Als Nächstes wurde die Metallfläche mit IPA abgewischt, gefolgt von Ultraschallbehandlung über 20 Minuten in einer 10%igen Lösung von Valtron SP2220 (Valtech Corp., Pottstown, Pennsylvania) in heißem Leitungswasser. Die Metallfläche

wurde zur Entfernung des größten Teils des Reinigungsmittels in heißem Leitungswasser gespült, dann 2 Minuten in heißem Leitungswasser mit Ultraschall behandelt. Die Metallfläche wurde in deionisiertem Wasser gespült, gefolgt von Ultraschallbehandlung über 2 Minuten in deionisiertem Wasser. Als letzter vorbereitender Schritt wurde die Metallfläche 2 Minuten in IPA mit Ultraschall behandelt und danach bei Raumtemperatur etwa 2–5 Minuten getrocknet.

[0071] Eine zweite Überzugsschicht wird aus einer Beschichtungslösung gebildet, die aus den Komponenten I/II/III/IV (jeweils 12/21/1,0/0,6 w/v) in 60%igem (v/v) IPA in deionisiertem Wasser besteht, die wie folgt hergestellt wurde. Komponente I wurde durch Copolymerisation von 1-Vinyl-2-pyrrolidon und N-(3-Aminopropyl)methacrylamid, gefolgt von Photodrivatisierung des Polymers mit 4-benzoylbenzoylchlorid unter Schotten-Baumann-Bedingungen, z. B. einem wässrigen/organischen Zweiphasenreaktionsystem, hergestellt. Komponente II wurde aus PVP (K90F, BASF AG, Deutschland) hergestellt. Komponente III, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure-Dinatriumsalz, wurde hergestellt, wie in Beispiel 1 von US-Patent Nr. 6.278.018 beschrieben. Komponente IV, Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit wurde hergestellt, wie in Beispiel 1 von US-Patent Nr. 5.414.075 beschrieben. Beispielsweise wurden zur Herstellung einer Lösung von 100 ml die folgenden Komponenten in ein Becherglas von 60 ml gerührtem IPA in der Reihenfolge gegeben: Komponente IV, Komponente II, Komponente I und Komponente III. Die Komponenten wurden 30 Minuten gerührt und anschließend wurden 40 ml deionisiertes Wasser hinzugefügt.

[0072] Zum Aufbringen einer ersten Überzugsschicht wurde eine vorbereitete Metallfläche, wie vorstehend beschrieben, in die Silanlösung eingetaucht und drei Minuten durchtränken gelassen. Die silanbeschichtete Metallfläche wurde in der Geschwindigkeit von 0,05 cm/s aus der Silanlösung entnommen. Die silanbeschichtete Metallfläche wurde bei Raumtemperatur mindestens 5 Minuten getrocknet, gefolgt von weiterem Trocknen in einem Trockenschränke (Modell Nr. 1390FM, Sheldon Manufacturing, Inc, Cornelius, Oregon) über 15 bis 20 Minuten bei 110°C.

[0073] Zum Aufbringen einer zweiten Überzugsschicht wurde die silanbeschichtete Metallfläche durch Eintauchen der Metallfläche in die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s, Lassen über 60 Sekunden und Entnehmen in einer Geschwindigkeit von 0,05 cm/s in der Beschichtungslösung tauchbeschichtet. Nach Entnahme des beschichteten Metalls aus der Beschichtungslösung wurde es 10 Minuten luftgetrocknet. Die beschichtete Metallfläche wurde in der Mitte zwischen gegenüberliegenden Lampen ELC 4000 (Electro-Lite Corp., Danbury, Connecticut),

etwa 40 cm getrennt und mit Quecksilberdampflampen von 400 W, welche $1,5 \text{ mW/cm}^2$ von 330–340 nm bei dem Beleuchtungsabstand abgaben, aufgehängt. Die beschichtete Metallfläche wurde 4 Minuten gedreht und beleuchtet, um eine gleichmäßige Härtung der Beschichtung sicherzustellen.

[0074] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Beispiel 1 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsüberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) zeigte einen fest haftenden, schmierigen Überzug.

Beispiel 2

Beschichtung einer Goldfläche mit zwei Schichten.

[0075] Eine Metallfläche ($0,0254 \text{ cm} \times 0,635 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$) aus Gold, nominelle Reinheit 99,95% (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in Beispiel beschrieben. Die Silan- und Beschichtungslösung wurden hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0076] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Beispiel 2 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsüberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) zeigte einen fest haftenden, schmierigen Überzug.

Beispiel 3

Beschichtung einer Platin/Iridium-Fläche mit zwei Schichten.

[0077] Eine Metallfläche ($0,0254 \text{ cm} \times 0,635 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$) aus 90% Platin/10% Iridium (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in Beispiel beschrieben. Die Silan- und Beschichtungslösung wurden hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0078] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Beispiel 3 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsüberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) zeigte einen fest haftenden, schmierigen Überzug.

Vergleichsbeispiel 4

Beschichtung einer Edelstahlfläche mit zwei Schichten.

[0079] Um eine erste Überzugsschicht herzustellen, wurde ein Teil von 0,5% (v/v) 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilan (D6110, Chargen-Nr. 20100101, UCT, Bristol, Pennsylvania) zu 99,5% (v/v) IPA hinzugefügt. Die Lösung wurde gründlich gemischt, wodurch ein Endvolumen von 50 ml gebildet wurde. Eine Metallfläche ($0,0254 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$) aus Edelstahl (316L, Goodfellow, MA) wurde vorbereitet und mit der Lösung des Silans D6110 beschichtet. Für eine zweite Überzugsschicht wurde die Beschichtungslösung wie in Beispiel 1 beschrieben aufgebracht.

[0080] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 4 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsüberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 5

Beschichtung einer Goldfläche mit zwei Schichten.

[0081] Eine Metallfläche ($0,0254 \text{ cm} \times 0,635 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$) aus Gold, nominelle Reinheit 99,95% (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Eine Silanlösung wurde hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Vergleichsbeispiel 4 beschrieben. Für eine zweite Überzugsschicht wurde eine Beschichtungslösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0082] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 5 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsüberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 6

Beschichtung einer Platin/Iridium-Fläche mit zwei Schichten.

[0083] Eine Metallfläche ($0,0254 \text{ cm} \times 0,635 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$) aus 90% Platin/10% Iridium (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in

Beispiel 1 beschrieben. Für eine erste Überzugschicht wurde eine Silanlösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Vergleichsbeispiel 4 beschrieben. Für eine zweite Überzugsschicht wurde eine Beschichtungslösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0084] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 6 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 7

Beschichtung einer Edelstahlfläche mit zwei Schichten.

[0085] Um eine erste Überzugsschicht herzustellen, wurde ein Teil von 0,5% (v/v) Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid (82494, Chargen-Nr. 2000218, UCT, Bristol, Pennsylvania) zu 99,5% (v/v) IPA hinzugefügt. Die Lösung wurde gründlich gemischt, wodurch ein Endvolumen von 50 ml gebildet wurde. Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,5 cm × 2,5 cm) aus Edelstahl (316L, Goodfellow, MA) wurde vorbereitet und mit der Lösung des Silans 62494 beschichtet. Eine zweite Überzugsschicht wurde aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0086] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 7 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 8

Beschichtung einer Goldfläche mit zwei Schichten.

[0087] Eine Metallfläche (von 0,0254 cm × 0,635 cm × 2,0 cm) aus Gold (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Herstellung einer ersten Überzugsschicht wurde eine Silanlösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben. Für eine zweite Überzugsschicht wurde eine Beschichtungslösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0088] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 8 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

tenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 8 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 9

Beschichtung einer Platin/Iridium-Fläche mit zwei Schichten.

[0089] Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,635 cm × 2,0 cm) aus 90% Platin/10% Iridium (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Herstellung einer ersten Überzugsschicht wurde eine Silanlösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben. Für eine zweite Überzugsschicht wurde eine Beschichtungslösung hergestellt und auf die Metallfläche aufgebracht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0090] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 9 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 10

Beschichtung einer Edelstahlfläche mit einer Schicht.

[0091] Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,5 cm × 2,5 cm) aus Edelstahl (316L, Goodfellow, MA) wurde vorbereitet und mit der für die zweite Überzugsschicht verwendeten Beschichtungslösung beschichtet, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0092] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 10 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 11

Beschichtung einer Goldfläche mit einer Schicht.

[0093] Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,635 cm × 2,0 cm) aus Gold, nominelle Reinheit 99,95% (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester,

Pennsylvania), wurde vorbereitet und mit der für die zweite Überzugsschicht verwendeten Beschichtungslösung beschichtet, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0094] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 11 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Vergleichsbeispiel 12

Beschichtung einer Platin/Iridium-Fläche mit einer Schicht.

[0095] Eine Metallfläche (0,0254 cm × 0,635 cm × 2,0 cm) aus 90% Platin/10% Iridium (Johnson-Matthey Precious Metals Division, West Chester, Pennsylvania), wurde zur Beschichtung vorbereitet und mit der für die zweite Überzugsschicht verwendeten Beschichtungslösung beschichtet, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0096] Das Vorhandensein einer schmierigen, haftenden Schicht auf der Metallfläche wurde durch Anfärben mit einer 0,35%igen wässrigen Lösung von Kongorot (Sigma) geprüft. Intensives Waschen von Vergleichsbeispiel 12 unter fließendem Leitungswasser und Reiben der Überzugsoberfläche zwischen dem Daumen und Zeigefinger (etwa 30 Sekunden) löste den schmierigen Überzug leicht ab.

Patentansprüche

1. Gegenstand, umfassend:

(a) ein anorganisches Substrat;
 (b) eine erste Überzugsschicht, gebunden an eine Oberfläche des anorganischen Substrats, wobei diese erste Überzugsschicht eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon umfasst, wobei die Silanverbindung mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkoxy-silylgruppen umfasst und keine Sulfidgruppe hat; und
 (c) eine zweite Überzugsschicht, gebunden an die erste Überzugsschicht, wobei diese zweite Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der Gegenstand eine vaskuläre Vorrichtung, eine Vorrichtung zur Herzunterstützung, eine orthopädische Vorrichtung, eine zahnmedizinische Vorrichtung, eine Augenvorrichtung, eine urologische Vorrichtung oder

eine Kunststoffprothese ist.

3. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei die vaskuläre Vorrichtung einen Stent, einen Katheter, einen Führungsdräht, eine Klappe, eine Vorrichtung zur distalen Protektion, eine Vorrichtung zur Aneurysmakoklusion, einen Septumdefektverschluss oder ein künstliches Herz umfasst.

4. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das anorganische Substrat ein Mineral, Glas oder Keramikmaterial umfasst.

5. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das anorganische Substrat ein Metall umfasst.

6. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das anorganische Substrat ein Metall, umfassend Gold, Palladium, Platin, Iridium oder Legierungen davon, umfasst.

7. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das anorganische Substrat ein Metall, umfassend Eisen, Titan, Nickel, Chrom, Cobalt, Aluminium, Tantal oder Legierungen davon, umfasst.

8. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das anorganische Substrat Edelstahl oder Nitinol umfasst.

9. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die Silanverbindung mindestens zwei Trimethoxysilylgruppen umfasst.

10. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die Silanverbindung Bis(trimethoxysilyl)hexan, Bis(trimethoxysilyl)ethan, Bis(trimethoxysilyl)ethylbenzol oder ein Gemisch davon umfasst.

11. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die Silanverbindung Bis(trimethoxysilyl)ethylbenzol umfasst.

12. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der photoaktivierbare Vernetzer mindestens eine nichtionische Verbindung mit einer Formel CR₁R₂R₃R₄ umfasst, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ Reste sind, die eine latente photoreaktive Gruppe umfassen.

13. Gegenstand nach Anspruch 12, wobei die latente photoreaktive Gruppe ein Arylketon oder ein Chinon umfasst.

14. Gegenstand nach Anspruch 12, wobei mindestens ein Rest von R₁, R₂, R₃ und R₄ weiterhin eine Spacergruppe mit einer Formel -(CH₂O)_n-, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, oder -(C₂H₄O)_m-, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, umfasst.

15. Gegenstand nach Anspruch 12, wobei der nichtionische photoaktivierbare Vernetzer Tetra-

kis(4-benzoylbenzylether) oder Tetrakis(4-benzoylbenzylester) von Pentaerythrit umfasst.

16. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der photoaktivierbare Vernetzer mindestens eine ionische Verbindung der Formel $X_1\text{-}Y\text{-}X_2$ umfasst, wobei X_1 und X_2 einen Rest mit einer latenten photoreaktiven Gruppe umfassen und

Y einen Rest mit mindestens einer Säuregruppe, einer Basengruppe oder einem Salz davon umfasst.

17. Gegenstand nach Anspruch 16, wobei Y eine Sulfonsäure oder ein Sulfonsäuresalz, eine Carbonsäure, eine Phosphonsäure oder ein Salz davon umfasst.

18. Gegenstand nach Anspruch 16, wobei die latente photoreaktive Gruppe ein Arylketon oder Chinon umfasst.

19. Gegenstand nach Anspruch 16, wobei der photoaktivierbare Vernetzer 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,3-disulfonsäure; 2,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1,4-disulfonsäure; 2,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)benzol-1-sulfonsäure oder N,N-Bis[2-(4-benzoylbenzylxy)ethyl]-2-aminoethansulfonsäure oder ein Salz davon umfasst.

20. Gegenstand nach Anspruch 16, wobei Y eine Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumgruppe umfasst.

21. Gegenstand nach Anspruch 16, wobei der photoaktivierbare Vernetzer Ethylenbis(4-benzoylbenzylidimethylammonium)salz, Hexamethylenbis(4-benzoylbenzylidimethylammonium)salz, 1,4-Bis(4-benzoylbenzyl)-1,4-dimethylpiperazindium)salz, Bis(4-benzoylbenzyl)hexamethylentetraminiumsalz, Bis[2-(4-benzoylbenzylidimethylammonio)ethyl]-4-benzoylbenzylmethylammoniumsalz, 4,4-Bis(4-benzoylbenzyl)morpholiniumsalz, Ethylenbis[(2-(4-benzoylbenzylidimethylammonio)ethyl)-4-benzoylbenzylmethylammonium]salz oder 1,1,4,4-Tetrakis(4-benzoylbenzyl)piperazindium)salz umfasst.

22. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hydrophile Polymer ein natürliches Polymer, umfassend Alginsäure, Alginat, Heparin, Hyaluronsäure, Hyaluronat, Polylysin, Chitosan, Dextran, Gelatine, Kollagen, Cellulose, Kerstin oder eine Kombination davon, umfasst.

23. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hydrophile Polymer durch Umsetzen von Monomeren, umfassend Acrylmonomere, Vinylmonomere, Ethermonomere oder Kombinationen davon, hergestellt wird.

24. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hydrophile Polymer durch Umsetzen von Monomeren, umfassend Vinylpyrrolidon, hergestellt wird.

25. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hydrophile Polymer ein Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD umfasst.

26. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hydrophile Polymer ein erstes hydrophiles Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens etwa 500 kD und ein zweites hydrophiles Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als etwa 200 kD umfasst.

27. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die zweite Überzugsschicht weiterhin ein Photopolymer umfasst.

28. Gegenstand nach Anspruch 27, wobei das Photopolymer eine oder mehrere latente photoreaktive Gruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, umfasst, der polymere Anteil hergestellt durch Umsetzen von Monomeren, umfassend Acrylmonomere, Vinylmonomere, Ethermonomere oder ein Gemisch davon.

29. Gegenstand nach Anspruch 28, wobei das Photopolymer eine oder mehrere Arylketongruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, umfasst, der polymere Anteil hergestellt durch Umsetzen von Monomeren, umfassend Vinylpyrrolidon.

30. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die zweite Überzugsschicht mindestens einen nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer und mindestens einen ionischen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

31. Gegenstand nach Anspruch 30, wobei mindestens ein nichtionischer photoaktivierbarer Vernetzer Tetrakis(4-benzoylbenzylether) von Pentaerythrit umfasst und mindestens ein ionischer photoaktivierbarer Vernetzer Ethylenbis(4-benzoylbenzylidimethylammonium)salz, 4,5-Bis(4-benzoylphenylmethylenoxy)-1,3-disulfonsäure oder -salz, oder ein Gemisch davon umfasst.

32. Gegenstand nach Anspruch 1, weiterhin umfassend eine dritte Überzugsschicht, gebunden an die zweite Überzugsschicht, wobei diese dritte Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

33. Gegenstand nach Anspruch 32, weiterhin umfassend ein Photopolymer.

34. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstan-

des, umfassend:

- (a) Binden einer ersten Überzugsschicht an ein anorganisches Substrat, wobei diese erste Überzugsschicht eine Silanverbindung, ein Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, ein polymeres Reaktionsprodukt, gebildet aus dem Hydrolysereaktionsprodukt der Silanverbindung, oder eine Kombination davon umfasst, wobei die Silanverbindung mindestens zwei Tri-(C₁-C₃)-Alkyoxsilylgruppen umfasst und keine Sulfidgruppe hat; und
- (b) Binden einer zweiten Überzugsschicht an die erste Überzugsschicht, wobei diese zweite Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die zweite Überzugsschicht weiterhin ein Photopolymer umfasst.

36. Verfahren nach Anspruch 34, weiterhin umfassend Binden einer dritten Überzugsschicht an die zweite Überzugsschicht, wobei diese dritte Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

37. Verfahren nach Anspruch 36, wobei die dritte Überzugsschicht weiterhin ein Photopolymer umfasst.

38. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei dieser Gegenstand eine medizinische Vorrichtung ist und wobei das anorganische Substrat ein Metall umfasst.

39. Gegenstand nach Anspruch 38, wobei die zweite Überzugsschicht weiterhin ein Photopolymer umfasst.

40. Gegenstand nach Anspruch 39, weiterhin umfassend eine dritte Überzugsschicht, gebunden an die zweite Überzugsschicht, wobei diese dritte Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

41. Gegenstand nach Anspruch 38, wobei die zweite Schicht umfasst

- (i) mindestens ein hydrophiles Polymer, hergestellt durch Umsetzen von Monomeren, umfassend Vinylpyrrolidon;
- (ii) mindestens einen nichtionischen photoaktivierbaren Vernetzer mit einer Formel CR₁R₂R₃R₄, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ Reste sind, die eine latente photoreaktive Gruppe umfassen; und
- (iii) mindestens einen ionischen photoaktivierbaren Vernetzer mit einer Formel X₁-Y-X₂ wobei X₁ und X₂ einen Rest mit einer latenten photoaktivierbaren Gruppe umfassen und Y einen Rest mit mindestens einer Säuregruppe, Basengruppe oder einem Salz davon umfasst.

42. Gegenstand nach Anspruch 41, weiterhin umfassend ein Photopolymer, wobei das Photopolymer eine oder mehrere latente photoreaktive Gruppen, gebunden an einen polymeren Anteil, umfasst, der polymere Anteil hergestellt durch Umsetzen von Monomer, umfassend Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid oder ein Gemisch davon.

43. Gegenstand nach Anspruch 41, weiterhin umfassend eine dritte Schicht, gebunden an die zweite Überzugsschicht, wobei diese dritte Überzugsschicht mindestens ein hydrophiles Polymer und mindestens einen photoaktivierbaren Vernetzer umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen