



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월18일

(11) 등록번호 10-2822258

(24) 등록일자 2025년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61L 29/08 (2006.01) A61L 17/00 (2006.01)

A61L 17/14 (2006.01) A61L 2/16 (2006.01)

A61L 27/34 (2006.01) A61L 27/50 (2006.01)

A61L 27/54 (2006.01) A61L 29/16 (2006.01)

A61L 31/10 (2006.01) A61L 31/16 (2006.01)

C08K 5/31 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61L 29/085 (2013.01)

A61L 17/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7025501(분할)

(22) 출원일자(국제) 2018년01월30일

심사청구일자 2023년08월21일

(85) 번역문제출일자 2023년07월25일

(65) 공개번호 10-2023-0117758

(43) 공개일자 2023년08월09일

(62) 원출원 특허 10-2019-7024929

원출원일자(국제) 2018년01월30일

심사청구일자 2021년01월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/015841

(87) 국제공개번호 WO 2018/140911

국제공개일자 2018년08월02일

(30) 우선권주장

62/451,903 2017년01월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US07771743 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이수희

(54) 발명의 명칭 **항균성의 비-응혈성 폴리머 조성물**

(57) 요약

본 개시된 기술은 우수한 물리적 특성 및 우수한 비-파울링 특성을 계속 유지하면서 항균 특성을 갖는 열가소성 폴리우레탄 조성물, 이를 제조하는 방법, 및 그러한 조성물로 제조된, 의료 장치를 포함하는, 물품을 제공한다. 본 개시된 기술은 항균 폴리머 조성물을 제조하는 공정으로서, 공정이 베이스 폴리머에 항균 첨가제를 혼합함을 포함하고, 추가로 비-파울링 첨가제에서 혼합함을 포함하고, 항균 첨가제가 조성물에서 화학적으로 유지되고, 항균 및 비-파울링 첨가제가 서로의 효과에 부정적으로 영향을 미치지 않는 공정을 포함한다.

(52) CPC특허분류

A61L 17/145 (2013.01)
A61L 2/16 (2013.01)
A61L 27/34 (2013.01)
A61L 27/507 (2013.01)
A61L 27/54 (2013.01)
A61L 29/16 (2013.01)
A61L 31/10 (2013.01)
A61L 31/16 (2013.01)
C08K 5/31 (2013.01)

(72) 발명자

우프터, 리차드

미국 44141-3247 오하이오 클리블랜드 브렉스빌 로드 9911

마칼, 유밋 쥐.

미국 44141-3247 오하이오 클리블랜드 브렉스빌 로드 9911

스미스, 키아라

미국 44141-3247 오하이오 클리블랜드 브렉스빌 로드 9911

(56) 선행기술조사문헌

US20110124772 A1*

US20120259064 A1

JP2009509704 A

JP59228856 X2

W02016172460 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

표면-개질된 폴리머 조성물로서,

a) i) 포스포릴콜린, 카복시베타인 또는 설포베타인 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 쯔비터이온성 모노머(zwitterionic monomer) 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머;

ii) 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 또는 알릴 작용성화된 폴리실록산을 포함하는 실리콘 모노머; 또는

iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물 중 둘 이상으로부터 형성되는, 올리고머 또는 폴리머 첨가제;

b) 폴리머 골격을 포함하는 베이스 폴리머로서, 방향족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄 또는 지방족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 베이스 폴리머; 및

c) (i) 탈양자화된 화합물로서, 상기 탈양자화된 화합물의 일부는 이소시아네이트 연결에 의해 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 화합물, (ii) 양자화된 화합물로서, 상기 양자화된 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 수소 결합되는 양자화된 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함하는, 향균 첨가제를 포함하고,

상기 탈양자화된 화합물이 탈양자화된 구아니딘 화합물, 탈양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 양자화된 화합물이 양자화된 구아니딘 화합물, 양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 성분 (a) 및 상기 성분 (c)가 용융 가공에 의해 상기 베이스 폴리머에 도입되고,

상기 성분 (c)가 용융 가공 동안 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 결합되는, 표면-개질된 폴리머 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 베이스 폴리머가 (a) 디페닐메탄 디이소시아네이트, (b) 폴리에테르 폴리올, 및 (c) 부탄디올 사슬 연장제 성분으로부터 유도된 열가소성 폴리우레탄을 포함하는, 표면-개질된 폴리머 조성물.

청구항 5

제1항에 따른 표면-개질된 폴리머 조성물을 제조하는 방법으로서,

i. (a) i) 포스포릴콜린, 카복시베타인 또는 설포베타인 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 쯔비터이온성 모노머 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머; ii) 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 또는 알릴 작용성화된 폴리실록산을 포함하는 실리콘 모노머; 또는 iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 올리고머 또는 폴리머 첨가제를 형성시키는 단계; 및

ii. 상기 성분 (a), 방향족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄 또는 지방족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 (b) 베이스 폴리머, 및 (c) 향균 첨가제를 서로에 도입하여, 비-파울링(non-fouling) 및 향균 특성을 갖는 표면-개질된 폴리머 조성물을 생성시키는 단계를 포함하고,

상기 향균 첨가제 (c)가 (i) 탈양자화된 화합물로서, 상기 탈양자화된 화합물의 일부는 이소시아네이트 연결에

의해 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 화합물, (ii) 양자화된 화합물로서, 상기 양자화된 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 수소 결합되는 양자화된 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함하고,

상기 탈양자화된 화합물이 탈양자화된 구아니딘 화합물, 탈양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 양자화된 화합물이 양자화된 구아니딘 화합물, 양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

성분 (a), (b), 및 (c)의 도입이 상기 성분 (a) 및 (c)를 상기 (b) 베이스 폴리머에 용융 가공함을 포함하고, 상기 성분 (c)가 용융 가공 동안 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 결합되는, 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 있어서, 표면-개질된 폴리머 조성물이 물질 상에 코팅되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 표면-개질된 폴리머 조성물이 딥 코팅(dip coating), 롤 투 롤 코팅(roll to roll coating), 스핀 코팅(spin coating) 또는 분무 코팅(spray coating) 공정을 이용하여 물질 상에 코팅되는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 어닐링을 추가로 포함하고, 어닐링이 50℃ 내지 150℃의 온도에서 2시간 내지 72시간 이하의 시간 동안 수행되는 방법.

청구항 10

제1항에 따른 표면-개질된 폴리머 조성물을 포함하는 물품으로서, 상기 표면-개질된 폴리머 조성물이

a) i) 포스포릴콜린, 카복시베타인 또는 설포베타인 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 쯔비티이온성 모노머 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머;

ii) 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 또는 알릴 작용성화된 폴리실록산을 포함하는 실리콘 모노머; 또는

iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물 중 둘 이상으로부터 형성되는, 올리고머 또는 폴리머 첨가제;

b) 폴리머 골격을 포함하는 베이스 폴리머로서, 방향족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄 또는 지방족 폴리에테르 열가소성 폴리우레탄을 포함하는 베이스 폴리머; 및

c) (i) 탈양자화된 화합물로서, 상기 탈양자화된 화합물의 일부는 이소시아네이트 연결에 의해 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 화합물, (ii) 양자화된 화합물로서, 상기 양자화된 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 수소 결합되는 양자화된 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함하는, 항균 첨가제를 포함하고,

상기 탈양자화된 화합물이 탈양자화된 구아니딘 화합물, 탈양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 양자화된 화합물이 양자화된 구아니딘 화합물, 양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 성분 (a) 및 상기 성분 (c)가 용융 가공에 의해 상기 베이스 폴리머에 도입되고, 상기 성분 (c)가 용융 가공 동안 상기 베이스 폴리머의 상기 폴리머 골격에 결합되는, 물품.

청구항 11

물질로부터 형성된 물품으로서, 상기 물품이 제1항 또는 제4항에 정의된 바와 같은 표면-개질된 폴리머 조성물의 코팅을 포함하는 물품.

청구항 12

제11항에 있어서, 표면-개질된 폴리머 조성물을 딥 코팅, 롤 투 롤 코팅, 스핀 코팅 또는 분무 코팅을 이용하여 물질 상에 코팅함으로써 얻어지는 물질.

청구항 13

제11항에 있어서, 물품이 의료 장치, 퍼스널 케어 물품, 약제학적 물품, 헬스 케어 제품 물품, 또는 해양 물품으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 14

제13항에 있어서, 물품이 혈관조영 카테터(angiography catheter), 혈관성형 카테터(angioplasty catheter), 비뇨기 카테터(urology catheter), 카테터 커넥터(catheter connector), 또는 의료용 튜빙(medical tubing) 중 하나 이상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 의료 장치인 물품.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시된 기술은 우수한 물리적 특성 및 우수한 비-응혈 특성을 계속 유지하면서 항균 특성을 갖는 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU) 조성물, 이를 제조하는 방법, 및 그러한 조성물로부터 제조된 물품을 제공한다.

배경 기술

[0002] 항균제는 미생물 유기체의 성장 또는 발육을 감소시키고/거나 완화시키는 화합물이다. 항균 첨가제는 작용 방식, 조성, 활성도, 및 적용에 좌우하여 다양한 메카니즘으로 작용한다. 항균 화합물은, 적절하게 사용될 때, 표적 미생물의 사멸 또는 성장 저지를 야기한다. 1900년대 초 이들의 발견 이래로, 항균제는 전염병의 예방 및 치료를 변화시켰다. 항균 첨가제는 현재, 다양한 의료 적용에 사용되는 폴리머 물질에서 항균제의 사용을 포함하여, 매우 다양한 적용 전반에 걸쳐 사용되고 있다. 예를 들어, 항균 첨가제를 포함하는 폴리머 물질은, 이후 미생물의 성장 또는 발육을 없애고/거나, 감소시키고/거나, 완화시키고, 그에 따라 감염병의 예방 및 치료를 도울 의료 적용을 위한 물품 및 장치를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0003] 그러나, 항균제는 또한 인간 건강에 해로울 수 있다. 따라서, 이들이 사용되는 물질로부터 용출되는 것에서 이들의 활성을 유도하지 않는 항균 첨가제에 대한 요구가 있다. 더 정확히 말하면, 항균 첨가제가 사용되는 물질로부터 용출되지 않고 물질의 사용 수명에 걸쳐 효과적으로 유지되는 항균 첨가제, 또는 항균 첨가제가 사용되는 물질로부터 제조된 물품 또는 장치에 대한 요구가 있다. 특히, 다양한 항균 검정에서 상당한 항균 효과를 제공하고, 또한, 혈액 루프 검정에서 비-응혈성이고, 억제 시험 방법(AATCC 147 시험 프로토콜)의 표준 구간에서 제로 억제 구간(zero zone of inhibition)을 제공하는 것을 기초로 비-용출성인 물질은 생체물질 관련 감염의 발생을 감소시키기 위해 의료 장치 산업에서 요망된다. 그러한 특성이 비용을 추가시키는 추가의 코팅 단계 및 추가로 추가의 가공 단계(이는 때때로 임플란트의 표면을 벗겨 환자에게 불리한 건강 결과를 초래하는 것으로 밝혀짐)에 대한 필요 없이 얻어질 수 있고, 그 대신에 생체물질 자체에 대하여 얻어지는 경우, 의료 장치의 제작을 위해서는 그러한 물질이 더욱 더 요망된다.

[0004] 이상적으로, 이러한 항균 특성을 제공하는 항균제는 환자의 건강에 어떠한 악영향도 미치지 않으면서 입증된 사용 이력 및 다양한 미생물에 대항하는 효과적인 활성을 가질 것이다. 항균 물질, 또는 항균 첨가제를 함유하는 다른 물질은 상업적으로-실행 가능한 제조 방법, 예컨대, 몰딩, 압출, 및 '변환' 또는 용매-기반 처리, 수용성 시스템, 및 100%-고체(가교 가능한) 액체의 모든 다른 열가소성 방법에 의해 의료 또는 다른 건강 케어 제품 및/또는 이의 표면에 적용 가능해야 한다. 또한, 항균 첨가제는 처리된 물질, 의료 또는 다른 건강 케어 제품 및/또는 이들의 표면의 물리화학적 및/또는 기계적 특성을 방해하지 않아야 한다.

[0005] 세균 감염은 의료 장치의 사용과 관련된 흔한 합병증이다. 카테터, 혈관 접근 장치, 말초 혈관, 정맥내(IV) 부

위, 배액(drain), 위 영양공급 관(gastric feeding tube), 기도관(trachea tube), 스텐트(stent), 가이드와이어(guidewire), 심박조율기(pacemaker) 및 그 밖의 이식 가능 장치를 포함하지만, 이로 제한되지 않는 다양한 의료 장치의 진보가 진단 및 치료 의료에 이익을 주었다. 그러나, 세균 감염은 의료 장치, 특히 환자의 체내에서 이식되고/거나 사용되는 것들의 사용과 관련된 심각한 혼란 합병증이 되고 있다.

[0006] 장치 관련 감염을 줄이기 위한 한 가지 접근법은, 예를 들어, 항균 화합물을 용출하고/거나 방출할 물질로 표면을 제조하거나 코팅함으로써 살균 활성을 갖는 표면을 발생시키는 것이다. 거의 모든 처리는 다음 세 가지 카테고리 중 하나에 속한다: 1) 수동적으로 또는 계면활성제와 조합하여 또는 표면-결합된 폴리머에 의해 물질의 표면으로 항균 첨가제의 흡착; 2) 물질 표면 상에 적용되는 폴리머 코팅으로 항균 첨가제의 도입; 3) 장치를 포함하는 벌크 물질에 항균 첨가제 컴파운딩. 그러나, 이러한 접근법 모두 단점이 있다.

[0007] 게다가, 항균 성능을 제공하기 위한 다수의 접근법은 효과적인 비-파울링(non-fouling)(즉, 비-응혈성) 성능과 조합되기 어려울 수 있다. 환자의 체내에 의료 장치를 이식하는 것은 장치에 다양한 반응을 초래할 수 있다. 혈액과 접촉되는 물질의 도입은 일반적으로 응고 및 혈전증을 일으킨다. 추가로, 인간 체내로 물질을 도입하는 것은 신체의 면역 반응의 활성화를 초래하여 급성 및 때때로 만성 염증으로 이어진다. 이와 같이, 단백질의 표면 흡착을 감소시키거나 없애고, 이들의 생체적합성을 개선시키기 위해서 생체물질의 표면의 개질, 특히, 폴리머의 표면 개질이 많이 강조되고 있다. 폴리머의 표면 개질에 대한 혼란 접근법들은 플라즈마 중합된 표면, 표면 코팅, 표면으로부터의 또는 표면으로의 폴리머의 그래프팅(grafting), 및 폴리머 표면 상의 표면 개질 물질의 흡착을 포함하였다. 그러나, 각각의 이러한 방법들은 비용, 복잡한 표면 기하학 구조를 갖는 장치에 대한 적용 어려움, 및 상대적으로 약한 표면 필름 제공을 포함하여 상당한 단점들을 갖는다. 열가소성 폴리우레탄(TPU)은 이들의 탁월한 물리적 및 기계적 특성 때문에 생체물질로서 광범위하게 사용된다. 생체의학 적용을 위한 TPU의 표면 개질은 종래에, 딥 코팅 또는 분무 코팅을 통한 표면의 코팅, 또는 TPU의 표면 상에 적절한 물질의 플라즈마 중합을 포함하여, 다양한 수단에 의해 달성되었다. 게다가, TPU와 비-상용성이고 자발적으로 폴리머 표면으로 이동하는 플루오로카본과 같은 첨가제의 첨가가 폴리머 표면을 개질시키는데 사용되었다. 그러나, 플루오로카본 표면은 모든 단백질에 의한 파울링을 방지하지 않는다. 이후, 장치의 제작 후에 후처리 없이 비-파울링 및/또는 비-응혈 특성을 갖는 표면-개질된 폴리머를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

[0008] 그러나, 이러한 여러 특성들은 종종 조합될 때 서로를 방해할 수 있고/거나 가산적이지 않다. 또한 비-파울링인 우수한 항균 성능을 갖는 조성물이 필요하다.

[0009] 따라서, 의료 적용에 유용하고 또한 항균 첨가제 및 비-파울링 첨가제가 서로를 방해하지 않는 경우에 우수한 비-파울링 성능을 제공할 수 있는 항균 조성물을 형성시키기 위한 간단하고 비용 효과적인 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0010] **요약**

[0011] 본 개시된 기술은 우수한 물리적 특성 및 우수한 비-파울링 및/또는 비-응혈 특성을 계속 유지하면서 항균 특성을 갖는 열가소성 폴리우레탄 조성물, 이를 제조하는 방법, 및 그러한 조성물로 제조된, 의료 장치를 포함하는, 물품을 제공한다. 본 개시된 기술은 항균 폴리머 조성물을 제조하는 공정으로서, 공정이 베이스 폴리머에 항균 첨가제를 혼합함을 포함하고, 추가로 비-파울링 첨가제에서 혼합함을 포함하고, 항균 첨가제가 AATCC 147 검정에 대한 제로 억제 구간에 의해 지시되는 바와 같이 조성물로부터 용출되지 않으며, 항균 및 비-파울링 첨가제가 항균 또는 응혈성 시험의 실패를 초래하는 정도까지 서로의 효과에 부정적으로 영향을 미치지 않는 공정을 포함한다.

[0012] 본원에서 사용되는 표면 개질은 딥 코팅 또는 분무 코팅을 통한 표면의 코팅, 또는 TPU의 표면 상의 적절한 물질의 플라즈마 중합, 조성물을 요망되는 특성을 갖는 특정 첨가제가 폴리머 표면으로 자발적으로 이동하도록 구성(즉, 블룸(bloom)), 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다.

[0013] 본 개시된 기술은 표면 개질 폴리머 조성물로서, (a) (i) 쓰비터이온성 모노머(zwitterionic monomer) 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머 또는 이들의 조합물; (ii) 실리콘 또는 플루오로카본 모노머, 또는 이들의 조합물; 또는 (iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물 중 둘 이상으로부터 형성된 올리고머 또는 폴리머 첨가제를 포함하는 비-파울링 첨가제; (b) 폴리머 골격을 포함하는 베이스 폴리머; 및 (c) (i) 탈양자화된 구아니딘 화합물로서, 상기 탈양자화된 구아니딘 화합물의 일부는 이소시아네이트 연결에 의해 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 구아니딘 화합물, (ii) 양자화된 구아니딘 화합물로서, 상기 양자화된 구아니딘 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골

격에 수소 결합되는 양자화된 구아니딘 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함하는 항균 첨가제를 포함하고, 여기서 성분 (a) 및 성분 (c)가 용융 가공 또는 용매 가공에 의해 베이스 폴리머에 도입되는, 표면 개질 폴리머 조성물을 제공한다.

- [0014] 본 개시된 기술은 추가로 표면 개질 폴리머 조성물을 포함하는 물품으로서, 표면 개질 폴리머 조성물이 (a) (i) 쓰비터이온성 모노머 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머 또는 이들의 조합물; (ii) 실리콘 또는 플루오로카본 모노머, 또는 이들의 조합물; 또는 (iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물 중 둘 이상으로부터 형성된 올리고머 또는 폴리머 첨가제를 포함하는 비-파울링 첨가제; (b) 폴리머 골격을 포함하는 베이스 폴리머; 및 (c) (i) 탈양자화된 구아니딘 화합물로서, 상기 탈양자화된 구아니딘의 일부는 이소시아네이트 연결에 의해 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 구아니딘 화합물, (ii) 양자화된 구아니딘 화합물로서, 상기 양자화된 구아니딘 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 수소 결합되는 양자화된 구아니딘 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함하는 항균 첨가제를 포함하고, 여기서 성분 (a) 및 성분 (c)가 용융 가공 또는 용매 가공에 의해 베이스 폴리머에 도입되는, 물품을 제공한다.
- [0015] 본 개시된 기술은 탈양자화된 구아니딘 화합물이 탈양자화된 구아니딘 화합물, 탈양자화된 구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다. 일부 구체예에서, 탈양자화된 구아니딘 화합물은 탈양자화된 PHMB이다.
- [0016] 본 개시된 기술은 양자화된 구아니딘 화합물이 양자화된 구아니딘 화합물, 양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 본 기재된 조성물, 물품, 및 공정을 제공한다. 일부 구체예에서, 양자화된 구아니딘 화합물은 양자화된 PHMB이다.
- [0017] 본 개시된 기술은 베이스 폴리머가 (a) 디페닐메탄 디이소시아네이트, (b) 폴리에테르 폴리올, 및 (c) 부탄 디올 성분으로부터 유도된 열가소성 폴리우레탄을 포함하는, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다. 일부 구체예에서, 베이스 폴리머는 (a) 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (H12MDI), (b) 폴리에테르 폴리올, 및 (c) 부탄 디올 성분으로부터 유도된 열가소성 폴리우레탄을 포함한다.
- [0018] 본 개시된 기술은 폴리머 조성물이 물품을 형성하는 물질 상에 코팅되는, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다.
- [0019] 본 개시된 기술은 폴리머 조성물이 딥 코팅, 롤 투 롤 코팅, 스핀 코팅 또는 분무 코팅을 이용하여 물질 상에 코팅되는, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다.
- [0020] 본 개시된 기술은 물품이 의료 장치, 퍼스널 케어 물품, 약제학적 물품, 헬스 케어 제품 물품, 식품 가공 물품 또는 해양 물품을 포함하는, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다.
- [0021] 본 개시된 기술은 PICC 카테터, CVC 카테터, 혈관조영 카테터, 혈관성형 카테터, 비뇨기 카테터, 카테터 커넥터, 또는 의료용 튜빙 중 하나 이상을 포함하는 의료 장치인, 본 기재된 조성물 및/또는 물품을 제공한다.
- [0022] 본 개시된 기술은 추가로 본 기재된 표면-개질된 폴리머 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 그러한 방법은 (I) (a) i) 쓰비터이온성 모노머, 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머 또는 이들의 조합물; ii) 실리콘 또는 플루오로카본 모노머, 또는 이들의 조합물; 또는 iii) 알킬 치환된 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 올리고머 또는 폴리머 첨가제를 형성시키는 단계; (II) (a), (b) 베이스 폴리머, 및 (c) 항균 첨가제를 서로에 도입하여, 비-파울링/비-응혈 및 항균 특성을 갖는 표면-개질된 폴리머 조성물을 생성시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 항균 첨가제는 (i) 탈양자화된 구아니딘 또는 바이구아니딘 화합물로서, 상기 탈양자화된 구아니딘 화합물의 일부는 구아나이드 또는 바이구아나이드 분자에서 이소시아네이트 기와 질소 함유 기 사이의 연결에 의해 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 공유 결합되는 탈양자화된 구아니딘 또는 바이구아니딘 화합물, (ii) 양자화된 구아니딘 화합물로서, 상기 양자화된 구아니딘 화합물의 일부는 상기 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 수소 결합되는 양자화된 구아니딘 화합물, 또는 (iii) 이들의 조합물을 포함한다.
- [0023] 본 개시된 기술은 추가로 성분 (a), (b), 및 (c)의 도입이 성분 (a) 및 (c)를 (b) 베이스 폴리머에 용융 가공시킴으로써 달성되는, 본 기재된 방법을 제공한다.
- [0024] 본 개시된 기술은 추가로 폴리머 조성물이 물질 상에 코팅되는, 본 기재된 방법을 제공한다.
- [0025] 본 개시된 기술은 추가로 폴리머 조성물이 딥 코팅, 롤 투 롤 코팅, 스핀 코팅 또는 분무 코팅 공정을 이용하여

물질 상에 코팅되는, 본 기재된 방법을 제공한다.

[0026] 본 개시된 기술은 추가로 방법이 어닐링의 단계를 추가로 포함하는, 본 기재된 방법을 제공한다. 일부 구체예에서, 어닐링은 약 50℃ 내지 약 150℃의 온도에서 약 2시간 내지 약 72시간 이하의 시간 동안 수행된다.

[0027] 본 개시된 기술은 추가로 본 기재된 방법에 의해 제조되고 본 기재된 물품을 제조하는데 사용되는 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 상세한 설명

[0029] 다양한 바람직한 특징 및 구체예가 비-제한적 예시에 의해 후술될 것이다.

[0030] 본 개시된 기술은 블록-중진 모노머, 비-과울링 모노머, 접착-중진 모노머, 및 이들의 조합물을 포함하는 표면 개질된 폴리머 조성물을 제공한다. 한 가지 구체예에서, 폴리머 조성물은 a) i) 포스포릴콜린, 카복시베타인, 설포베타인 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머 또는 이들의 조합물; ii) 실리콘 또는 플루오로카본 모노머, 또는 이들의 조합물; 및 iii) 알킬 치환된 모노머 중 하나 이상으로부터 형성된 올리고머 또는 폴리머 첨가제; 및 b) 베이스 폴리머를 포함한다.

[0031] 올리고머 또는 폴리머 첨가제

[0032] 본원에 개시된 바와 같은 표면-개질된 폴리머 조성물은 i) 쯔비터이온성 모노머로부터 형성된 올리고머 또는 폴리머 첨가제를 포함한다. 한 가지 구체예에서, 쯔비터이온성 모노머는 포스포릴콜린, 카복시베타인, 설포베타인, 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머 중 하나 이상을 포함한다.

[0033] 본 발명의 첨가제는 올리고머 또는 폴리머일 수 있다. 한 가지 구체예에서, 첨가제는 다이머, 트라이머, 또는 테트라머를 포함한다. 한 가지 구체예에서, 첨가제는 블록, 그래프트 또는 분지형 폴리머 또는 코폴리머를 포함한다. 한 가지 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 약 1,000 내지 약 50,000 달톤의 분자량(Mn)을 지닌다. 한 가지 구체예에서, 첨가제는 약 2,000 내지 약 15,000 달톤의 분자량을 지닌다.

[0034] 쯔비터이온성 모노머

[0035] 한 가지 구체예에서, 조성물의 첨가제는 비-과울링 모노머를 포함할 수 있다. 비-과울링 모노머는 쯔비터이온성 모노머 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머를 포함할 수 있다. 한 가지 구체예에서, 본원에 개시된 바와 같은 조성물의 첨가제는 쯔비터이온성 모노머 또는 폴리알킬렌 글리콜 모노머를 포함한다. 쯔비터이온성 모노머는 포스포릴콜린, 카복시베타인 또는 설포베타인 모노머, 이들의 유도체, 또는 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 쯔비터이온은 동일한 분자 내에서 비-인접 원자 상에 형식 양 및 음전하를 지니는 분자이다. 쯔비터이온 작용기를 함유하는 천연 폴리머와 합성 폴리머 둘 모두는 단백질 접착에 저항하는 것으로 밝혀졌다. 한 가지 구체예에서, 쯔비터이온성 모노머는 포스포릴콜린 모이어티(moiety), 설포베타인 모이어티, 카복시 베타인 모이어티, 이들의 유도체, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 한 가지 구체예에서, 쯔비터이온성 모노머는 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트 포스포릴콜린을 포함한다.

[0036] 설포베타인 모노머는 설포베타인 아크릴레이트, 설포베타인 아크릴아미드, 설포베타인 비닐 화합물, 설포베타인 에폭사이드, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 모노머는 설포베타인 인 기를 포함하는 메타크릴레이트 모노머이다.

[0037] 카복시베타인 모노머는 카복시베타인 아크릴레이트, 카복시베타인 아크릴아미드, 카복시베타인 비닐 화합물, 카복시베타인 에폭사이드, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 가지 구체예에서, 모노머는 카복시베타인 메타크릴레이트이다.

[0038] 일부 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제에 도입된 쯔비터이온성 모노머는 첨가제의 전체 모노머 조성물의 약 10 내지 40 몰%의 양으로 존재한다.

[0039] 폴리알킬렌 글리콜 모노머

[0040] 한 가지 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 추가로 폴리알킬렌 글리콜 모노머를 포함할 수 있다. 추가의 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 대안적으로 폴리알킬렌 글리콜 모노머를 포함할 수 있고, 여기서 폴리알킬렌 글리콜 모노머는 쯔비터이온성 모노머 대신에 사용된다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜 모노머는 총 약 2 내지 약 100개의 탄소 원자를 지니는 폴리에테르 폴리올의 아크릴레이트, 메타크릴레이트 에스테르를 포함

하지만, 이로 제한되지 않는다. 유용한 상업적 폴리알킬렌 글리콜 모노머는 에틸렌 글리콜 또는 다른 알콜과 반응된 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리(에틸렌 글리콜), 예컨대, 다양한 분자량을 지니는 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 메타크릴레이트/아크릴레이트, 다양한 분자량을 지니는 글리콜 부틸 에테르 메타크릴레이트/아크릴레이트, 다양한 분자량을 지니는 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트/아크릴레이트를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리알킬렌 글리콜 모노머는 첨가제의 전체 모노머 조성물의 약 10 몰% 내지 약 50 몰%의 양으로 존재할 수 있다.

[0041] 실리콘 또는 플루오로카본 모노머

[0042] 본원에 개시된 표면-개질된 폴리머 조성물의 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 블록-중진 모노머를 포함할 수 있다. 블록-중진 모노머는 실리콘 또는 플루오로카본 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0043] 한 가지 구체예에서, 실리콘 모노머는 작용성화된 폴리실록산을 포함한다. 작용성화된 폴리실록산은 단- 또는 다-작용성화될 수 있다. 작용성화된 폴리실록산의 적합한 예는 단- 또는 다-작용성화된 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 또는 알릴 작용성화된 폴리실록산, 예컨대, 모노 비닐 종결된 폴리디메틸실록산; 모노 메타크릴옥시프로필 종결된 폴리디메틸실록산, 비닐 종결된 트리플루오로프로필메틸실록산; 및 모노알릴-모노 트리메틸실록시 종결된 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다. 폴리실록산은 일반적으로 약 100 내지 약 100,000 Da의 분자량(Mn)을 지닐 수 있다. 작용 기는 말단, 내부, 또는 말단과 내부일 수 있다.

[0044] 작용성 폴리실록산은 다음 화학식으로 표현될 수 있다: A-B-C(여기서, A는 비닐, 아크릴레이트, 또는 메타크릴레이트로부터 중합 가능한 기, 또는 알콜, 아민 또는 티올로부터 선택된 활성 수소 기이고; B는 임의의 링킹 기이고, C는 폴리실록산 기이다).

[0045] 본 발명의 첨가제에 유용한 작용성화된 폴리실록산은 다양한 공급업체로부터 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들어, 말단 작용성화된 폴리실록산은 Tegomer® C-Si 2342(디카복시알킬폴리디메틸실록산), Tegomer E-Si 2330(디에폭시알킬폴리디메틸실록산), Tegomer®H-Si 2315(디하이드록시알킬폴리디메틸실록산), 및 Tegomer® V-Si(디아크릴옥시폴리디메틸실록산)를 포함하여 Tegomer® 범위의 제품들에 Evonik Industries로부터 입수 가능하다. Gelest Inc.는 또한 다양한 작용성 폴리실록산, 예컨대, MCR-C12,18,22 시리즈(모노카비놀 종결된 폴리디메틸실록산), MCR-C61,62(모노디카비놀 종결된 폴리디메틸실록산), PDV 시리즈(비닐 종결된 디페닐실록산-디메틸실록산 코폴리머), FMV(비닐 종결된 트리플루오로프로필메틸실록산 - 디메틸실록산 코폴리머), CMS((카비놀 작용성)메틸실록산-디메틸실록산 코폴리머)를 지닌다.

[0046] 일부 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 플루오로카본 모노머를 포함할 수 있다. 플루오로카본 모노머는 다음 식으로 표현될 수 있다: D-E-F(여기서, D는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐로부터 선택된 중합가능한 기, 또는 알콜, 아민 또는 티올로부터 선택된 활성 수소 기이고, E는 임의의 링킹 기이고; F는 과불화되거나 부분 불화될 수 있는 플루오로카본 기이다).

[0047] 적합한 플루오로카본 모노머는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-트리데카플루오로옥틸 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헵타데카플루오로도데실 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸 아크릴레이트 95%, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸 아크릴레이트, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트, 2-[(1',1',1'-트리플루오로-2'-(트리플루오로메틸)-2'-하이드록시)프로필]-3-노보닐 메타크릴레이트, 1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)-2-하이드록시-4-메틸-5-펜틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트, 퍼플루오로헥실에틸 알콜, 4-비닐벤질 헥사플루오로이소프로필 에테르, 4-비닐벤질 퍼플루오로옥타노에이트, 4-비닐벤질 트리플루오로아세테이트, 알릴 헵타플루오로부틸레이트, 알릴 퍼플루오로헵타노에이트, 알릴 퍼플루오로노나노에이트, 알릴 퍼플루오로옥타노에이트, 알릴 테트라플루오로에틸 에테르, 알릴 트리플루오로아세테이트, 및 알릴헵타플루오로벤젠을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0048] 실리콘 또는 플루오로카본 모노머는, 한 가지 구체예에서, 첨가제의 전체 모노머 조성물의 약 5% 내지 약 40%의

양으로 존재할 수 있다.

[0049] 알킬 치환된 모노머

[0050] 일부 구체예에서, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 접착-증진 모노머를 포함한다. 접착-증진 모노머는 알킬 치환된 모노머를 포함할 수 있다. 한 가지 구체예에서, 알킬 치환된 모노머는 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드 또는 비닐 모노머, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 적합한 모노머는 치환된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 및 당업자에게 용이하게 자명할 다른 유사한 모노머를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 모노머는, 첨가제에 포함되는 경우, 베이스 폴리머에 대한 첨가제의 친화성(affinity)을 증가시키도록 선택될 수 있다. 일부 구체예에서, 알킬 치환된 모노머는 첨가제의 전체 모노머 조성물의 약 10몰% 내지 약 70몰%의 양으로 첨가제에 존재할 것이다.

[0051] 일부 구체예에서, 알킬 치환된 모노머는 하이드록시알킬 아크릴레이트, 일차, 이차, 또는 삼차 아미노 기를 지니는 아크릴레이트, 및 반응성 또는 가교가능한 아크릴레이트, 예컨대, 실릴 기, 이중 결합, 또는 다른 반응성 작용 기를 함유하는 아크릴레이트; 아크릴레이트에 대하여 상술된 바와 같은 치환된 아크릴아미드를 포함하는 아크릴아미드; 비닐 화합물; 다작용성 분자, 예컨대, 디-, 트리-, 및 테트라하이드록시아네이트, 디-, 트리-, 및 테트라올, 디-, 트리-, 및 테트라아민, 및 디-, 트리-, 및 테트라티오시아네이트; 사이클릭 모노머, 예컨대, 락톤 및 락탐; 및 이들의 조합물; 알킬 메타크릴레이트 또는 다른 소수성 메타크릴레이트, 예컨대, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 3차-부틸 메타크릴레이트, 트리데실 메타크릴레이트, 및 2-나프틸 메타크릴레이트; 반응성 또는 가교가능한 메타크릴레이트, 예컨대, 2-(트리메틸실릴옥시)-에틸메타크릴레이트, 3-(트리클로로실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)-프로필 메타크릴레이트, 3-[트리(트리메틸실록시)실릴]프로필 메타크릴레이트, 트리메틸실릴 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 비닐 메타크릴레이트, 3-(아크릴로일옥시)-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-(디에톡시메틸실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(디메틸클로로실릴)프로필 메타크릴레이트, 이소시아네이트, 예컨대, 2-이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸 메타크릴레이트, 글리콜 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 및 2-하이드록시프로필 2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트를 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명의 첨가제를 제조하는데 사용되는 다양한 모노머들의 양은 전형적으로 전체 첨가제 조성물의 10-60 몰%의 범위이다. 본 발명에 유용한 각각의 특정 모노머의 양은 사용되는 각각의 부류의 모노머로부터의 특정 모노머, 및 첨가제가 배합되는 베이스 폴리머에 좌우될 것이다. 예를 들어, PTMEG 기반 방향족 TPU의 경우, 약 10 내지 약 30 몰%의 플루오로카본 메타크릴레이트, 약 10 내지 약 30 몰%의 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 및 약 40 내지 약 80 몰%의 메틸메타크릴레이트를 함유하는 첨가제는, 이것이 배합되는 TPU 베이스 폴리머에 비-과울링 및/또는 비-응형성 표면을 제공하기에 효과적인 것으로 밝혀졌다.

[0053] 올리고머 또는 폴리머 첨가제의 합성

[0054] 본원에 개시된 바와 같은 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 부가 중합(라디칼, 양이온성 및 이온성) 또는 축중합을 통해 형성될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 첨가제는, 예를 들어, 반응을 약 4시간에 걸쳐 가능하게 하고, 추가 14시간 동안 후속-반응하는 것을 가능하게 하도록 혼합된 모노머 용액 및 라디칼 개시제가 반응기로 계량되는 부가 중합을 이용하여 형성된다. 반응 온도 및 시간은 사용되는 개시제에 좌우될 것이다. 예를 들어, AIBN의 경우, 반응 온도는 70℃이고, 시간은 상기 주어진 바와 같다. 첨가제는 이후 용매를 스트리핑(stripping)함으로써 회수된다.

[0055] 한 가지 구체예에서, 첨가제는, 예를 들어, 디이소시아네이트가 Tegomer®(펜던트 PEG 기를 지니는 Evonik로부터 입수 가능한 디올 모노머)와의 반응을 가능하게 하여 자유 말단 이소시아네이트 기를 지니는 프리폴리머를 형성시키는 축중합을 이용하여 형성된다. 단작용성 불화된 또는 폴리실록산, 예컨대, Capstone® 62AL(DuPont로부터 입수 가능)은 프리폴리머와 반응하여 우레탄 및/또는 우레아 결합을 지니는 올리고머/폴리머 첨가제를 형성시키도록 프리폴리머를 말단-캡핑(end-capping)한다.

[0056] 베이스 폴리머

- [0057] 본원에 기재된 표면 개질된 폴리머 조성물은 베이스 폴리머를 포함한다. 일부 구체예에서, 베이스 폴리머는 열가소성 폴리우레탄, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리비닐클로라이드, 폴리설폰, 폴리실록산, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 및 이들의 조합물을 포함한다.
- [0058] 한 가지 구체예에서, 베이스 폴리머는 열가소성 폴리우레탄이다. 본원에 기재된 TPU 조성물은 (a) 폴리이소시아네이트; (b) 폴리올; 및 임의로 (사슬 연장제)를 사용하여 제조된다. TPU는 약 80 내지 약 99.9 wt %의 양으로 표면 개질된 폴리머에 존재할 수 있다.
- [0059] 폴리이소시아네이트
- [0060] 본원에 기재된 TPU 조성물은 a) 폴리이소시아네이트 성분을 사용하여 제조된다. 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 성분은 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트 성분은 하나 이상의 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0061] 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 성분은 약 5 내지 약 20개의 탄소 원자를 지니는 α, ω -알킬렌 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0062] 적합한 폴리이소시아네이트는 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트 성분은 하나 이상의 방향족 디이소시아네이트를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트 성분은 지방족 디이소시아네이트를 본질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다. 다른 구체예에서, 폴리이소시아네이트 성분은 하나 이상의 지방족 디이소시아네이트를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트 성분은 방향족 이소시아네이트를 본질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다.
- [0063] 유용한 폴리이소시아네이트의 예는 방향족 디이소시아네이트, 예컨대, 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(MDI), m-자일렌 디이소시아네이트(XDI), 페닐렌-1,4-디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 및 톨루엔 디이소시아네이트(TDI); 뿐만 아니라, 지방족 디이소시아네이트, 예컨대, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트(CHDI), 테칸-1,10-디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트(LDI), 1,4-부탄 디이소시아네이트(BDI), 이소포론 디이소시아네이트(PDI), 3,3'-디메틸-4,4'-바이페닐렌 디이소시아네이트(TODI), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 및 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(H12MDI)를 포함한다. 둘 이상의 폴리이소시아네이트들의 혼합물이 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 MDI 및/또는 H12MDI이다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 MDI를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 H12MDI를 포함한다.
- [0064] 일부 구체예에서, 열가소성 폴리우레탄은 H12MDI를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분으로 제조된다. 일부 구체예에서, 열가소성 폴리우레탄은 H12MDI를 필수적으로 포함하여 이루어지는 폴리이소시아네이트 성분으로 제조된다. 일부 구체예에서, 열가소성 폴리우레탄은 H12MDI로 이루어지는 폴리이소시아네이트 성분으로 제조된다.
- [0065] 일부 구체예에서, 열가소성 폴리우레탄은 H12MDI, 및 MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, 및 NDI 중 적어도 하나를 포함하는(또는 이를 필수적으로 포함하여 이루어지거나, 심지어 이로 이루어지는 폴리이소시아네이트 성분으로 제조된다).
- [0066] 일부 구체예에서, 본원에 기재된 TPU 및/또는 TPU 조성물을 제조하는데 사용되는 폴리이소시아네이트는 중량 기준으로 적어도 50%가 지환족 디이소시아네이트이다. 일부 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 약 5 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 α, ω -알킬렌 디이소시아네이트를 포함한다.
- [0067] 일부 구체예에서, 본원에 기재된 TPU 및/또는 TPU 조성물을 제조하는데 사용되는 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸-1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트, 또는 이들의 조합물을 포함한다.
- [0068] 폴리올 성분
- [0069] 본원에 기재된 TPU 조성물은 (b) 폴리올 성분을 사용하여 제조된다.
- [0070] 폴리올은 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 및 이들의 조합물을 포함한다.
- [0071] 하이드록실 종결된 중간체로도 기재될 수 있는 적합한 폴리올은 존재 시에 하나 이상의 하이드록실 종결된 폴리

에스테르, 하나 이상의 하이드록실 종결된 폴리에테르, 하나 이상의 하이드록실 종결된 폴리카보네이트, 하나 이상의 하이드록실 종결된 폴리실록산, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0072] 적합한 하이드록실 종결된 폴리에스테르 중간체는 약 500 내지 약 10,000, 약 700 내지 약 5,000, 또는 약 700 내지 약 4,000의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 선형 폴리에스테르를 포함하고, 일반적으로 1.3 미만 또는 0.5 미만의 산도를 갖는다. 분자량은 말단 작용기의 검정에 의해 결정되고, 수 평균 분자량과 관련이 있다. 폴리에스테르 중간체는 (1) 하나 이상의 글리콜과 하나 이상의 디카복실산 또는 무수물의 에스테르화 반응에 의해, 또는 (2) 에스테르교환 반응, 즉, 하나 이상의 글리콜과 디카복실산의 에스테르의 반응에 의해 생성될 수 있다. 일반적으로 산에 대한 1 몰 초과와 글리콜의 과량의 몰 비율은 말단 하이드록실 기의 우세(preponderance)를 갖는 선형 사슬을 획득하기 위해 바람직하다. 적합한 폴리에스테르 중간체는 또한 다양한 락톤, 예컨대, 전형적으로 ϵ -카프로락톤으로부터 제조된 폴리카프로락톤 및 이작용성 개시제, 예컨대, 디에틸렌 글리콜을 포함한다. 요망되는 폴리에스테르의 디카복실산은 지방족, 지환족, 방향족, 또는 이들의 조합일 수 있다. 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있는 적합한 디카복실산은 일반적으로 총 약 4 내지 약 15개의 탄소 원자를 가지며, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디오산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 사이클로헥산 디카복실산 등을 포함한다. 상기 디카복실산의 무수물, 예컨대, 프탈산 무수물, 또는 테트라하이드로프탈산 무수물 등이 또한 사용될 수 있다. 아디프산이 바람직한 산이다. 반응하여 바람직한 폴리에스테르 중간체를 형성하는 글리콜은 지방족, 방향족, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 사슬 연장제 부분에서 상술된 글리콜 중 어느 하나를 포함하며, 총 약 2 내지 약 20개 또는 약 2 내지 약 12개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 예는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-헵탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 테카메틸렌 글리콜, 도데카메틸렌 글리콜, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0073] 폴리올 성분은 또한 하나 이상의 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올을 포함할 수 있다. 본원에 기재된 기술에 유용한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 카프로락톤 모노머로부터 유도된 폴리에스테르 디올을 포함한다. 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 일차 하이드록실기에 의해 종결된다. 적합한 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 ϵ -카프로락톤 및 이작용성 개시제, 예컨대, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 또는 본원에서 열거되는 다른 글리콜 및/또는 디올 중 어느 하나로부터 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 카프로락톤 모노머로부터 유도된 선형 폴리에스테르 디올이다.

[0074] 유용한 예는 2,000 수 평균 분자량(Mn) 선형 폴리에스테르 디올인 CAPA™ 2202A, 및 3,000 Mn 선형 폴리에스테르 디올인 CAPA™ 2302A를 포함하며, 이 둘 모두는 Perstorp Polyols Inc.로부터 상업적으로 입수 가능하다. 이들 물질은 또한 2-옥세판 및 1,4-부탄디올의 폴리머로도 기재될 수 있다.

[0075] 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 2-옥세판 및 디올로부터 제조될 수 있으며, 디올은 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 또는 이들의 임의의 조합물일 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올을 제조하는데 사용되는 디올은 선형이다. 일부 구체예에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 1,4-부탄디올로부터 제조된다. 일부 구체예에서, 폴리카프로락톤 폴리에스테르 폴리올은 500 내지 10,000, 또는 500 내지 5,000, 또는 1,000 또는 심지어 2,000 내지 4,000 또는 심지어 3,000의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0076] 적합한 하이드록실 종결된 폴리에테르 중간체는 총 2 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 디올 또는 폴리올로부터 유도된 폴리에테르 폴리올, 일부 구체예에서, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 옥사이드, 전형적으로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 에테르와 반응하는 알킬 디올 또는 글리콜을 포함한다. 예를 들어, 하이드록실 작용성 폴리에테르는 먼저 프로필렌 글리콜을 프로필렌 옥사이드와 반응한 후 에틸렌 옥사이드와의 후속 반응에 의해 생성될 수 있다. 에틸렌 옥사이드로부터 얻어지는 일차 하이드록실기는 이차 하이드록실기보다 더 반응성이며, 이에 따라 바람직하다. 유용한 상업적 폴리에테르 폴리올은 에틸렌 옥사이드의 에틸렌 글리콜과의 반응을 포함하는 폴리(에틸렌 글리콜), 프로필렌 옥사이드의 프로필렌 글리콜과의 반응을 포함하는 폴리(프로필렌 글리콜), 중합된 테트라하이드로푸란으로서도 기술될 수 있고 일반적으로 PTMEG로 언급되는, 물의 테트라하이드로푸란과의 반응을 포함하는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)을 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리에테르 중간체는 PTMEG를 포함한다. 적합한 폴리에테르 폴리올은 또한 알킬렌 옥사이드의 폴리아미드 부가물을 포함하고, 예를 들어, 에틸렌디아민과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하는 에틸렌디아민 부가물, 디에틸렌트리아민과 프로필렌 옥사이드의 반응 생성물을 포함하는 디에틸렌트리아민 부가물, 및 유사한 폴리아미드 타입의 폴리에테르 폴리올을 포함할 수 있다. 코폴리에테르가 또한 본 기재된 조성물에 사용될 수 있다. 전형적인 코폴리에테르는 THF와 에틸렌 옥사이드 또는 THF와 프로필렌 옥사이드의 반응 생

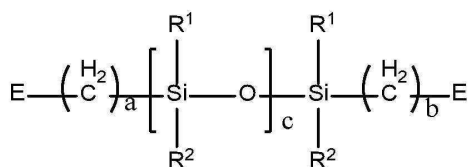
성물을 포함한다. 이들은 블록 코폴리머인 폴리THF® B, 및 랜덤 코폴리머인 폴리THF®R로서 BASF로부터 입수 가능하다. 여러 폴리에테르 중간체는 일반적으로 말단 작용기의 검정에 의해 결정되는 수 평균 분자량 (Mn)를 가지며, 이는 약 700 초과, 예컨대 약 700 내지 약 10,000, 약 1,000 내지 약 5,000, 또는 약 1,000 내지 약 2,500의 평균 분자량이다. 일부 구체예에서, 폴리에테르 중간체는 둘 이상의 상이한 분자량 폴리에테르의 배합물, 예컨대, 2,000 Mn과 1,000 Mn PTMEG의 배합물을 포함한다.

[0077] 적합한 하이드록실 종결된 폴리카보네이트는 글리콜과 카보네이트를 반응시킴으로써 제조된 것을 포함한다. 미국 특허 제4,131,731호는 본원에서 하이드록실 종결된 폴리카보네이트 및 이들의 제법의 이의 개시에 대해 참조로 포함된다. 그러한 폴리카보네이트는 선형이고, 다른 말단기가 필수적으로 배제된 말단 하이드록실기를 갖는다. 필수적인 반응물은 글리콜 및 카보네이트이다. 적합한 글리콜은 4 내지 40개, 및 또는 심지어 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한 지환족 및 지방족 디올로부터, 및 각 알콕시기가 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는, 분자 당 2 내지 20개의 알콕시기를 함유한 폴리옥시알킬렌 글리콜로부터 선택된다. 적합한 디올은 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한 지방족 디올, 예컨대, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥산디올, 1,10-데칸디올, 수소화된 디리놀레일글리콜, 수소화된 디올레일글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올; 및 지환족 디올, 예컨대, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-디메틸올사이클로헥산, 1,4-사이클로헥산디올-, 1,3-디메틸올사이클로헥산-, 1,4-엔도메틸렌-2-하이드록시-5-하이드록시메틸 사이클로헥산, 및 폴리알킬렌 글리콜을 포함한다. 반응에 사용되는 디올은 최종 생성물에서 요망되는 특성에 좌우하여 단일 디올 또는 디올들의 혼합물일 수 있다. 하이드록실 종결된 폴리카보네이트 중간체는 일반적으로 당해 및 문헌에 공지되어 있는 것들이다. 적합한 카보네이트는 5원 내지 7원 고리로 이루어진 알킬렌 카보네이트로부터 선택된다. 본원에서 사용하기에 적합한 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 테트라메틸렌 카보네이트, 1,2-프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-에틸렌 카보네이트, 1,3-펜틸렌 카보네이트, 1,4-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 및 2,4-펜틸렌 카보네이트를 포함한다. 또한, 본원에서는 디알킬카보네이트, 지환족 카보네이트, 및 디아릴카보네이트가 적합하다. 디알킬카보네이트는 각 알킬기에서 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 이의 특정 예에는 디에틸카보네이트 및 디프로필카보네이트가 있다. 지환족 카보네이트, 특히 디지환족 카보네이트는 각 환형 구조에 4 내지 7개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 이러한 구조들 중 하나 또는 두 개가 존재할 수 있다. 하나의기가 지환족인 경우, 다른 하나는 알킬 또는 아릴일 수 있다. 다른 한편, 하나의기가 아릴인 경우, 다른 하나는 알킬 또는 지환족일 수 있다. 적합한 디아릴카보네이트의 예는 각 아릴기에서 6 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있는데, 이는 디페닐카보네이트, 디톨릴카보네이트, 및 디나프틸카보네이트이다.

[0078] 적합한 폴리실록산 폴리올은 α-ω-하이드록실 또는 아민 또는 카복실산 또는 티올 또는 에폭시 종결된 폴리실록산을 포함한다. 예는 하이드록실 또는 아민 또는 카복실산 또는 티올 또는 에폭시기로 종결된 폴리(디메틸실록산)를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리실록산 폴리올은 하이드록실 종결된 폴리실록산이다. 일부 구체예에서, 폴리실록산 폴리올은 300 내지 5,000, 또는 400 내지 3,000 범위의 수-평균 분자량을 갖는다.

[0079] 폴리실록산 폴리올은 폴리실록산 골격 상에 알콜성 하이드록시기를 도입하기 위하여 폴리실록산 하이드라이드와 지방족 다가 알콜 또는 폴리옥시알킬렌 알콜 간의 탈수소화 반응에 의해 얻어질 수 있다.

[0080] 일부 구체예에서, 폴리실록산 폴리올은 하기 화학식을 갖는 하나 이상의 화합물로 표현될 수 있다:



[0081]

[0082] 상기 식에서, 각각의 R¹ 및 R²는 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬기, 벤질, 또는 페닐기이고; 각각의 E는 OH 또는 NHR³(여기서, R³은 수소임), 1 내지 6개의 탄소 원자의 알킬기, 또는 5 내지 8개의 탄소 원자의 사이클로-알킬기이며; a 및 b는 각각 독립적으로 2 내지 8의 정수이며; c는 3 내지 50의 정수이다. 아미노-함유 폴리실록산에서, E기 중 적어도 하나는 NHR³이다. 하이드록실-함유 폴리실록산에서, E기 중 적어도 하나는 OH이다. 일부 구체예에서, R¹과 R² 둘 모두는 메틸기이다.

[0083] 적합한 예는 α, ω-하이드록시프로필 종결된 폴리(디메틸실록산) 및 α, ω-아미노 프로필 종결된 폴리(디메틸실

록산)을 포함하며, 이 둘 모두는 상업적으로 입수 가능한 물질이다. 추가 예는 폴리(디메틸실록산) 물질과 폴리(알킬렌 옥사이드)의 코폴리머를 포함한다.

- [0084] 폴리올 성분은, 존재하는 경우에, 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 폴리(트리메틸렌 옥사이드), 에틸렌 옥사이드 캡핑된 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(부틸렌 아디페이트), 폴리(에틸렌 아디페이트), 폴리(헥사메틸렌 아디페이트), 폴리(테트라메틸렌-코-헥사메틸렌 아디페이트), 폴리(3-메틸-1,5-펜타메틸렌 아디페이트), 폴리카프로락톤 디올, 폴리(헥사메틸렌 카보네이트) 글리콜, 폴리(펜타메틸렌 카보네이트) 글리콜, 폴리(트리메틸렌 카보네이트) 글리콜, 다이머 지방산 기반 폴리에스테르 폴리올, 식물성 오일 기반 폴리올, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다.
- [0085] 적합한 폴리에스테르 폴리올을 제조하기 위해 사용될 수 있는 다이머 지방산의 예는 Croda로부터 상업적으로 입수 가능한 Priplast™ 폴리에스테르 글리콜/폴리올, 및 Oleon으로부터 상업적으로 입수 가능한 Radia® 폴리에스테르 글리콜을 포함한다.
- [0086] 일부 구체예에서, 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함한다.
- [0087] 일부 구체예에서, 폴리올 성분은 폴리에테르 폴리올을 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리올 성분은 폴리에스테르 폴리올을 본질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하기 위해 사용되는 폴리올 성분은 폴리실록산을 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다.
- [0088] 일부 구체예에서, 폴리올 성분은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜) 및 폴리(프로필렌 글리콜)의 코폴리머, 및 에피클로로하이드린 등, 또는 이들의 조합물의 하이드록실 종결된 텔레킬릭 올리고머를 포함한다. 일부 구체예에서, 폴리올 성분은 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)을 포함한다.
- [0089] 사슬 연장제
- [0090] 본원에 기재된 TPU 조성물은 c) 사슬 연장제 성분을 이용하여 제조된다. 사슬 연장제는 디올, 디아민, 및 이들의 조합물을 포함한다.
- [0091] 적합한 사슬 연장제는 비교적 작은 폴리하이드록시 화합물, 예를 들어, 2 내지 20개, 또는 2 내지 12개, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 저급의 지방족 또는 단쇄 글리콜을 포함한다. 적합한 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올(BDO), 1,6-헥산디올(HDO), 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올(CHDM), 2,2-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판(HEPP), 헥사메틸렌디올, 헵탄디올, 노난디올, 도데칸디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 에틸렌디아민, 부탄디아민, 헥사메틸렌디아민, 및 하이드록시에틸 레조르시놀(HER) 등뿐만 아니라, 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 사슬 연장제는 BDO, HDO, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 사슬 연장제는 BDO를 포함한다. 다른 글리콜, 예컨대, 방향족 글리콜이 사용될 수 있지만, 일부 구체예에서, 본원에 기재된 TPU는 이러한 물질을 본질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다.
- [0092] 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 1,6-헥산디올을 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 환형 사슬 연장제를 포함한다. 적합한 예는 CHDM, HEPP, HER, 및 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 방향족 환형 사슬 연장제, 예를 들어, HEPP, HER, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 지방족 환형 사슬 연장제, 예를 들어, CHDM을 포함한다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 방향족 사슬 연장제, 예를 들어, 방향족 환형 사슬 연장제를 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다. 일부 구체예에서, TPU를 제조하는데 사용되는 사슬 연장제는 폴리실록산을 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다.
- [0093] 일부 구체예에서, 사슬 연장제 성분은 1,4-부탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2,4-트리메틸 펜탄-1,3-디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산 디메틸올, 1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 사슬 연장제 성분은 1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 사슬 연장제 성분은 1,4-부탄디올을 포함한다.
- [0094] 본 기재된 조성물은 상술된 TPU 물질 및 또한 그러한 TPU 물질 및 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 TPU 조성물을 포함한다. 이러한 추가의 성분은 본원에 기재된 TPU와 배합될 수 있는 다른 폴리머 물질을 포함한다. 이

러한 추가의 성분은 또한 조성물의 특성에 영향을 주기 위해서 TPU, 또는 TPU를 함유하는 배합물에 첨가될 수 있는 하나 이상의 첨가제를 포함한다.

[0095] 본원에 기재된 TPU는 또한 하나 이상의 다른 폴리머와 배합될 수 있다. 본원에 기재된 TPU가 배합될 수 있는 폴리머는 지나치게 제한되지 않는다. 일부 구체예에서, 기재된 조성물은 기재된 TPU 물질 중 둘 이상을 포함한다. 일부 구체예에서, 조성물은 기재된 TPU 물질 중 적어도 하나, 및 기재된 TPU 물질 중 하나가 아닌 적어도 하나의 다른 폴리머를 포함한다. 일부 구체예에서, 기재된 배합물은 TPU 조성물에 대하여 상술된 특성들의 동일한 조합을 지닐 것이다. 다른 구체예에서, TPU 조성물은 물론 기재된 특성들의 조합을 지닐 것이지만, 상술된 다른 폴리머 물질 중 하나 이상과 TPU 조성물의 배합물이 있을 수 있거나 있지 않을 수 있다.

[0096] 본원에 기재된 TPU 물질과 조합되어 사용될 수 있는 폴리머는 또한 비-카프로락톤 폴리에스테르-기반 TPU, 폴리에테르-기반 TPU, 또는 비-카프로락톤 폴리에스테르 및 폴리에테르 기 둘 모두를 함유하는 TPU와 같은 보다 통상적인 TPU 물질을 포함한다. 본원에 기재된 TPU 물질과 배합될 수 있는 다른 적합한 물질은 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 스티렌 폴리머, 아크릴 폴리머, 폴리옥시메틸렌 폴리머, 폴리아미드, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리비닐클로라이드, 염화 폴리비닐클로라이드, 폴리락트산, 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0097] 본원에 기재된 배합물에 사용하기 위한 폴리머는 호모폴리머 및 코폴리머를 포함한다. 적합한 예는 (i) 폴리에틸렌(PE), 에틸렌, 폴리프로필렌(PP), 폴리부텐, 에틸렌 프로필렌 고무(EPR), 폴리옥시메틸렌(POE), 사이클릭 올레핀 코폴리머(COC), 또는 이들의 조합물; (ii) 스티렌계, 에틸렌, 폴리스티렌(PS), 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 스티렌 아크릴로니트릴(SAN), 스티렌 부타디엔 고무(SBR 또는 HIPS), 폴리알파 메틸스티렌, 스티렌 말레산 무수물(SMA), 스티렌-부타디엔 코폴리머(SBC)(에틸렌, 스티렌-부타디엔-스티렌 코폴리머(SBS) 및 스티렌-에틸렌/부타디엔-스티렌 코폴리머(SEBS)), 스티렌-에틸렌/프로필렌-스티렌 코폴리머(SEPS), 스티렌 부타디엔 라텍스(SBL), 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머(EPDM)로 변형된 SAN 및/또는 아크릴계 엘라스토머(예, PS-SBR 코폴리머), 또는 이들의 조합물; (iii) 상술된 것들 이외의 열가소성 폴리우레탄(TPU); (iv) 폴리아미드, 폴리아미드 6,6(PA66), 폴리아미드 1,1(PA11), 폴리아미드 1,2(PA12)를 포함하는 Nylon™, 코폴리아미드(COPA), 또는 이들의 조합물; (v) 아크릴계 폴리머, 에틸렌, 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 스티렌(MS) 코폴리머, 또는 이들의 조합물; (vi) 폴리비닐클로라이드(PVC), 염화 폴리비닐클로라이드(CPVC), 또는 이들의 조합물; (vii) 폴리옥시메틸렌, 에틸렌, 폴리아세탈; (viii) 폴리에스테르, 에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리에테르-에스테르 블록 코폴리머, 에틸렌, 글리콜 변형된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PETG)를 포함하는 코폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 엘라스토머(COPE), 폴리락트산(PLA), 폴리글리콜산(PGA), PLA와 PGA의 코폴리머, 또는 이들의 조합물; (ix) 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 또는 이들의 조합물; 또는 이들의 조합물을 포함한다.

[0098] 일부 구체예에서, 이러한 배합물은 그룹 (i), (iii), (vii), (viii), 또는 몇몇 이들의 조합물로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 폴리머 물질을 포함한다. 일부 구체예에서, 이러한 배합물은 그룹 (i)으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 폴리머 물질을 포함한다. 일부 구체예에서, 이러한 배합물은 그룹 (iii)로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 폴리머 물질을 포함한다. 일부 구체예에서, 이러한 배합물은 그룹 (vii)로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 폴리머 물질을 포함한다. 일부 구체예에서, 이러한 배합물은 그룹 (viii)로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 폴리머 물질을 포함한다.

[0099] 본원에 기재된 TPU 조성물에 사용하기 적합한 추가의 첨가제는 지나치게 제한되지 않는다. 적합한 첨가제는, 다른 것들 중에서, 안료, UV 안정화제, UV 흡수제, 향산화제, 윤활제, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 가교 활성화제, 방염제, 충상 실리케이트, 충전제, 착색제, 보강제, 접착 매개제, 충격 강도 개질제, 향균제, 방사선불투과성 첨가제(radiopaque additive), 예를 들어, 바륨 설페이트, 비스무트 서브카보네이트, 비스무트 트리옥사이드, 비스무트 옥시클로라이드, 탄탈럼, 및 텅스텐, 및 이들의 임의의 조합물을 포함한다.

[0100] 일부 구체예에서, 추가의 성분은 방염제이다. 적합한 방염제는 지나치게 제한되지 않으며, 보론 포스페이트 방염제, 마그네슘 옥사이드, 디펜타에리트리톨, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 폴리머, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 이러한 방염제는 보론 포스페이트 방염제, 마그네슘 옥사이드, 디펜타에리트리톨, 또는 이들의 임의의 조합물을 포함할 수 있다. 보론 포스페이트 방염제의 적합한 예는 Budenheim USA, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 BUDIT®-326이다. 방염제 성분은, 존재 시, 전체 TPU 조성물의 0 내지 10 중량%, 다른 구체예에서 전체 TPU 조성물의 0.5 내지 10, 또는 1 내지 10, 또는 0.5 또는 1 내지 5, 또는 0.5 내지 3, 또는 심지어 1 내지 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

- [0101] 본원에 기재된 TPU 조성물은 또한 안정화제로 지칭될 수 있는 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 안정화제는 항산화제, 예컨대, 페놀계, 포스파이트, 티오에스테르, 및 아민, 광 안정화제, 예컨대, 장애 아민 광 안정화제 및 벤조티아졸 UV 흡수제, 및 다른 공정 안정화제 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 한 가지 구체예에서, 바람직한 안정화제는 BASF로부터의 Irganox®-1010 및 Chemtura로부터의 Naugard®-445이다. 안정화제는 TPU 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 또 다른 구체예에서 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 및 또 다른 구체예에서 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 양으로 사용된다.
- [0102] 또한, 다양한 통상적인 무기 방염제 성분이 TPU 조성물에 사용될 수 있다. 적합한 무기 방염제는 금속 옥사이드, 금속 옥사이드 수화물, 금속 카보네이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 칼슘 카보네이트, 안티모니 옥사이드, 클레이(clay), 탈크, 카올린, 울라스토나이트(wollastonite)를 포함한 미네랄 클레이(mineral clay), 나노클레이(nanoclay), 종종 나노-클레이로 지칭되는 몬트모릴로나이트 클레이(montmorillonite clay), 및 이들의 혼합물과 같은 당업자에게 공지된 임의의 것들을 포함한다. 한 가지 구체예에서, 방염제 패키지는 탈크를 포함한다. 방염제 패키지에서 탈크는 높은 한계 산소 지수(limiting oxygen index: LOI)의 특성을 증진시킨다. 무기 방염제는 TPU 조성물의 총 중량의 0 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 또 다른 구체예에서 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0103] 또 다른 추가의 임의의 첨가제가 본원에 기재된 TPU 조성물에 사용될 수 있다. 첨가제는 착색제, 항산화제(페놀계, 포스파이트, 티오에스테르, 및/또는 아민 포함), 오존분해 방지제, 안정화제, 불활성 충전제, 윤활제, 억제제, 가수분해 안정화제, 광 안정화제, 장애 아민 광 안정화제, 벤조티아졸 UV 흡수제, 열 안정화제, 변색을 방지하는 안정화제, 염료, 안료, 무기 및 유기 충전제, 보강제 및 이들의 조합물을 포함한다.
- [0104] 상술된 모든 첨가제는 이러한 물질에 통상적인 유효량으로 사용될 수 있다. 비-방염제 첨가제는 TPU 조성물의 총 중량의 약 0 내지 약 30 중량%, 한 가지 구체예에서 약 0.1 내지 약 25 중량%, 및 또 다른 구체예에서 약 0.1 내지 약 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0105] 이러한 추가 첨가제는 TPU 수지의 제조의 성분, 또는 이를 위한 반응 혼합물에, 또는 TPU 조성물을 제조한 후에 혼합될 수 있다. 또 다른 공정에서, 모든 물질들은 TPU 수지와 혼합된 후 용융될 수 있거나, TPU 수지의 용융물로 바로 혼합될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 폴리우레탄 엘라스토머의 합성을 위한 당해 기술 분야에 통상적인 공정, 예컨대, 이로 제한되지는 않지만, 회분식 공정 또는 원-샷(one-shot) 기술에 의해 제조될 수 있다. 회분식 공정에서, 성분들, 즉, 디이소시아네이트(들), 폴리올(들), 및 사슬 연장제(들) 뿐만 아니라 촉매(들) 및 임의의 다른 첨가제(들)는, 요망 시, 용기에 도입되고, 혼합되고, 트레이로 분배되고, 경화시키는 것이 허용된다. 그 후에, 경화된 TPU는 과립화되고 펠렛화될 수 있다. 원-샷 과정은 압출기, 예를 들어, 단축, 이축 압출기에서 수행되는데, 여기서 형성 성분은 압출기에 개별적으로 또는 혼합물로서 도입되고, 일반적으로 한 가지 구체예에서 약 100℃ 내지 약 300℃, 및 또 다른 구체예에서 약 150℃ 내지 약 250℃, 및 심지어 약 150℃ 내지 약 240℃의 온도에서 반응된다.
- [0107] 하나 이상의 중합 촉매가 중합 반응 동안 존재할 수 있다. 일반적으로, 임의의 통상적인 촉매는 디이소시아네이트를 폴리올 중간체 또는 사슬 연장제와 반응시키기 위해 사용될 수 있다. 특히 디이소시아네이트의 NCO 기와 폴리올 및 사슬 연장제의 하이드록시 기 사이의 반응을 가속화시키는 적합한 촉매의 예는 종래 기술로부터 공지된 통상적인 삼차 아민, 예를 들어, 트리에틸아민, 디메틸사이클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 및 디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 등, 및 또한 특히 유기금속 화합물, 예컨대, 티탄 에스테르, 철 화합물, 예를 들어, 펠릭 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들어, 스테너스 디아세테이트, 스테너스 디옥토에이트, 스테너스 디라우레이트, 또는 지방족 카복실산의 디알킬틴 염, 예를 들어, 디부틸틴 디아세테이트, 또는 디부틸틴 디라우레이트 등이다. 촉매의 일반적으로 사용되는 양은 폴리하이드록시 화합물 (b)의 100중량부 당 0.0001 내지 0.1중량부이다.
- [0108] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 상술된 임의의 것들을 포함하여 하나 이상의 추가의 TPU 물질 및/또는 폴리머를 포함하는 하나 이상의 배합물 성분과 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0109] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 안료, UV 안정화제, UV 흡수제, 항산화제, 윤활제, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 가교 활성화제, 방염제, 충상 실리케이트, 충전제, 착색제, 보강제, 접착 매개제, 충격 강도 개질제, 및 항균제로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 첨가제와 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0110] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 상술된 임의의 것들을 포함하여 하나 이상의 추가의 TPU 물질 및/또는 폴리머를 포함하는 하나 이상의 배합물 성분과 혼합하는 단계, 및/또는 (III) 단계 (I)의 TPU 조성물을 안료, UV 안정화제, UV 흡수제, 항산화제, 윤활제, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 가교 활성화제, 방염제, 충상 실리케이트, 충전제, 착색제, 보강제, 접착 매개제, 충격 강도 개질제, 및 항균제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제와 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0111] 항균 첨가제
- [0112] 본 개시된 기술에서 사용하기 위한 항균 첨가제는 이들이 도입되는 조성물에 항균 특성을 제공하고, 일부 구체예에서, 이들은 이소시아네이트 기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 적어도 두 개의 기 및/또는 반응성 부위를 갖는다. 이에 의해서, 이들은 본원에 기재된 베이스 폴리머의 골격에 반응하는 것이 가능하고, 본 기재된 항균성 폴리머 조성물을 생성시킨다. 다른 구체예에서, 항균 첨가제는 수소 결합 효과를 낼 수 있다. 이에 의해서, 이들은 본원에 기재된 조성물에서 화학적으로 유지되는 것이 가능하고, 본 기재된 항균 폴리머 조성물을 생성시킨다.
- [0113] 적합한 항균 첨가제는 탈양자화된 구아니딘 화합물, 탈양자화된 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 탈양자화된 화합물은 부분 탈양자화된 구아니딘 및/또는 바이구아니딘 화합물, 완전 탈양자화된 구아니딘 및/또는 바이구아니딘 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 구체예에서, 항균 첨가제는 유리염기 PHMB로도 지칭되는 탈양자화된 폴리헥사메틸렌 바이구아나이드(PHMB)이고, 일부 구체예에서, 항균 첨가제는 양자화된 PHMB를 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다. 다른 구체예에서, 항균 첨가제는 양자화된 PHMB를 포함한다. 이러한 구체예들 중 일부에서, 항균 첨가제는 탈양자화된 PHMB를 실질적으로 함유하지 않거나, 심지어 전혀 함유하지 않는다.
- [0114] 상술된 항균 첨가제에 더하여, 하나 이상의 추가의 항균 첨가제가 본원에 기재된 조성물에서 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 기재된 그러한 첨가제의 방식으로 골격에서 반응하지 않고, 추가의 항균 첨가제는, (i) 수동적으로 또는 계면활성제와 조합하여 또는 표면-결합된 폴리머에 의해 물질의 표면으로 항균성 첨가제의 흡착; (ii) 물질 표면 상에 적용되는 폴리머 코팅에 항균성 첨가제 도입; (iii) 장치를 포함하는 벌크 물질에 항균성 첨가제 컴파운딩을 포함하여, 보다 전형적인 방식으로 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0115] 이러한 추가의 항균 첨가제로서 사용될 수 있는 적합한 항균 첨가제는 지나치게 제한되지 않는다.
- [0116] 이들은 유기 또는 유기금속 화합물, 예컨대, 사차 암모늄 염, 페놀, 알콜, 알데하이드, 아이오도포어, 폴리 쿼트(예컨대, 에틸렌성 불포화된 디아민 및 에틸렌성 불포화된 디할로 화합물로부터 유도체화된 올리고머 폴리 쿼트), 바이구아나이드, 벤조에이트, 파라벤, 소르베이트, 프로피오네이트, 이미다졸리딘 우레아, 1-(3-클로로알릴)-3,5,7-트리아자-1-아조니아아다만탄 클로라이드(Dowacil 200, 쿼터늄), 이소티아졸론, DMDM 하이단토인(2,3-이미다졸리딘디온), 페녹시에탄올, 브로노폴, 플루오로퀴놀론(예컨대, 시프로플록사신), "강(potent)" 베타-락탐(제3 및 제4 세대 세팔로스포린, 카바페넴), 베타-락탐/베타-락타마제 억제제, 글리코펩티드, 아미노글리코사이드, 항생 약물, 헤파린, 포스포릴콜린 화합물, 설포메타인, 카복시메타인, 및 은 염, 아연 염, 및 구리 염 및 이들의 유도체로부터 선택된 유기금속 염일 수 있다. 이러한 항균제의 예는 의약품, 예컨대, 페니실린, 트리클로산, 작용성 바이구아나이드, 단작용성 폴리쿼터늄, 사차화된 단작용성 폴리비닐피롤리돈(PVP), 실란 사차 암모늄 화합물, 및 그 밖의 사차화된 암모늄 염을 포함한다.
- [0117] 한 가지 구체예에서, 추가의 항균 첨가제는 미국 특허 제6,492,445 B2호(본원에 참조로 포함됨)에 개시된 사차 암모늄 분자이다.
- [0118] 적합한 단작용성 항균 화합물의 추가 예는 2-하이드록시에틸디메틸도데실암모늄 클로라이드, 2-하이드록시에틸디메틸옥타데실암모늄 클로라이드, 에스테르쿼트, 예컨대, Mason Chemical Company로부터의 베헤노일 PG-트리모늄 클로라이드, 플루오로쿼트를 포함한다. 항균 활성 부위를 갖는 다른 소분자 디올은 사슬 연장제로서 폴리우레탄 골격에 도입될 수 있다. 그러한 항균 사슬 연장제의 예는 디에스테르 쿼트, 예컨대, 메틸 비스[에틸(탈로우에이트)]-2-하이드록시에틸]암모늄 메틸설페이트(CAS No. 91995-81-2), 에토쿼트, 예컨대, 옥타데실메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄 클로라이드(CAS No. 3010-24-0), 올레일-비스-(2-하이드록시에틸)메틸암모늄 클로라이드, 및 Lion Akzo Co. Ltd로부터 입수 가능한 폴리옥시에틸렌(15)코코알킬메틸암모늄 클로라이드(CAS No. 61791-10-4) 등을 포함한다.
- [0119] 그러나, 일부 구체예에서, 추가 항균 첨가제는 존재하지 않는다. 더 정확히 말하면, 이소시아네이트 기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 적어도 두 개의 기 및/또는 반응성 부위를 갖거나 베이스 폴리머 분자에 광범

위하게 수소-결합되는, 상술된 항균 첨가제만이 본원에 기재된 공정에서 그리고 본원에 기재된 조성물을 제조하기 위해 사용된다. 다시 말해서, 일부 구체예에서 항균 첨가제는 이소시아네이트 기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 적어도 두 개의 기 및/또는 반응성 부위를 갖지 않는 첨가제를 함유하지 않는다.

[0120] 항균 첨가제는 임의의 유효량, 즉, 우수한 항균 성능을 제공하는 양으로 본원에 기재된 조성물에 존재할 수 있다. 일부 구체예에서, 우수한 항균 성능은 본원에 기재된 시험들 중 하나 이상에서의 통과 결과를 의미한다. 일부 구체예에서, 항균 첨가제는 전체 조성물의 0.1 내지 10 중량%, 또는 0.1 내지 5, 또는 0.1 내지 4 중량%로 본원에 기재된 조성물에 존재한다. 다른 구체예에서, 항균 첨가제는 0.1, 0.5, 또는 1.0의 하한치 내지 2.0, 4.0, 5.0, 또는 10 중량%의 상한치로 본 기재된 조성물에 존재한다. 일부 구체예에서, 항균 첨가제는 1.0 내지 6.0 중량%로 본 기재된 조성물에 존재한다. 추가의 다른 구체예에서, 항균 첨가제는 1.5 또는 2.0의 하한치 내지 3.0 또는 3.5 중량%, 또는 심지어 2.5 중량%의 상한치로 본 기재된 조성물에 존재한다.

[0121] 표면-개질된 폴리머 조성물

[0122] 표면-개질된 폴리머 조성물은 첨가제의 폴리머로의 용융 가공, 폴리머 합성 동안 첨가제의 혼입, 첨가제 및 폴리머를 함유하는 용매 혼합물의 주조(casting) 또는 방사(spinning), 또는 첨가제 및 폴리머를 함유하는 용매 혼합물로부터 베이스 폴리머 상에 첨가제의 코팅에 의해 제조될 수 있다.

[0123] 일부 구체예에서, 베이스 폴리머가 TPU인 경우, 디이소시아네이트, 폴리올 및 사슬 연장제는 사용되는 TPU의 유형에 좌우하여 촉매와 함께 또는 촉매 없이 혼합된다. 반응 동안, 폴리머 또는 올리고머 표면 개질 첨가제는 100℃에서 예열되고, 반응 혼합물에 부여진다. 생성된 표면-개질된 TPU 폴리머는 이후 쿠키(cookie)로 절단되고, 압출 또는 압축 성형 공정을 위해 과립화될 수 있다.

[0124] 표면 개질된 폴리머 조성물은 혼합 볼(mixing bowl)이 부착된 Brabender Plasticorder를 사용하여 올리고머 또는 폴리머 첨가제의 용융 혼합에 의해 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 배합물은 첨가제와 함께 작업되고, TPU는 용융 혼합 전에 고형물의 혼합물(염 및 페퍼(pepper))로서 혼합된다. 일부 구체예에서, 첨가제는 베이스 TPU의 초기 충전물이 용융되고 토크(torque)가 안정화된 후에 베이스 폴리머에 첨가될 수 있다. 대안적으로, 이축 압출기는 당업자에게 공지된 전형적인 방법을 통해 TPU에 첨가제를 용융 혼합하기 위해 사용될 수 있다.

[0125] 본원에 기재된 폴리머 물질 및/또는 조성물은 하나 이상의 물품의 제조에서 사용될 수 있다. 본원에 기재된 폴리머 물질 및/또는 조성물로부터 제조될 수 있는 물품의 특정 유형은 지나치게 제한되지 않는다. 일반적으로, 본원에 기재된 폴리머 물질 및/또는 조성물은 비-파울링 또는 비-응혈성 표면이 요망되는 어떠한 적용에서 사용될 수 있다.

[0126] 본 발명은 추가로 본원에 기재된 표면-개질된 폴리머 물질 및/또는 조성물로 제조된 물품을 제공한다. 일부 구체예에서, 물품은 의료 장치를 포함할 수 있다. 예는 의료 적용을 포함하지만, 이로 제한되지 않고, 예를 들어, 본원에 기재된 폴리머는 PICC, CVC, 혈관조영, 혈관성형 및 비뇨기 카테터, 카테터 커넥터, 및 의료용 튜빙 등에서 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 퍼스널 케어 적용, 약제학적 적용, 헬스 케어 제품 적용, 해양 적용, 또는 임의의 다른 수의 적용에서 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 이러한 물품은 압출, 사출 성형, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 제조된다.

[0127] 본원에 기재된 표면 개질된 폴리머 물질 및/또는 조성물로 제조된 물품은 형성 후에 추가 가공을 거칠 수 있다. 한 가지 구체예에서, 추가 가공은 어닐링을 포함한다. 한 가지 구체예에서, 어닐링은 약 50℃ 내지 약 150℃ 이하의 온도에서 오븐에서 달성될 수 있다. 일부 구체예에서, 어닐링은 약 2시간 내지 약 72시간 이하의 기간 동안 일어날 수 있다. 한 가지 구체예에서, 어닐링 기간은 적어도 2시간, 또는 적어도 12시간, 또는 적어도 48시간의 기간 동안일 수 있다.

[0128] 일부 구체예에서, 물품을 형성시키는데 사용되는 물질은 표면-개질된 폴리머 조성물로 코팅될 수 있다. 코팅의 적용 방법은 지나치게 제한되지 않으며, 딥 코팅, 분무 코팅, 롤-투-롤 코팅 또는 스핀 코팅을 포함할 수 있다. 코팅은 약 1 내지 수 마이크로미터, 또는 약 2 내지 약 200, 다른 구체예에서, 100 nm 내지 1 nm 또는 1 um 내지 100 um의 두께로 적용될 수 있다. 일부 구체예에서, 의료 장치를 형성시키는데 사용되는 물질의 코팅 후에, 어닐링의 추가 단계가 상술된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0129] 본원에 기재된 바와 같은 표면 개질된 폴리머 조성물은 조성물로 제조된 물품에 비-파울링 및/또는 비-응혈 특성을 제공할 수 있다. 일부 구체예에서, 폴리머 조성물은 적어도 50 퍼센트, 또는 적어도 60 퍼센트, 또는 70 퍼센트의 단백질 흡수의 감소를 제공한다.

- [0130] 일부 구체예에서, 본 개시된 기술은 향균 첨가제가 이소시아네이트 기와 반응할 수 있는 기재된 반응성 기 중 둘 이상을 갖는 경우에 AATCC 147 검정에서 시험할 때 제로 역제 구간을 기초로 한 비-용출성 향균 폴리머를 제공하고, 베이스 폴리머 및 향균 첨가제 및 올리고머 또는 폴리머 첨가제의 혼합은 반전되거나 분리되는 베이스 폴리머의 폴리머 골격에서 소수의 우레탄 연결을 생성시키는 제어 조건하에 이루어지며, 이제 반응성 이소시아네이트 기를 갖는 비교적 소수의 파괴된 폴리머 사슬은 향균 첨가제와 반응하여 새로운 폴리머가 형성되며, 여기서 파괴된 폴리머 골격은 새로운 골격에 존재하는 향균 첨가제로 개질된다. 따라서, 향균 첨가제는 폴리머 골격에 연결되거나 결합된 펜던트 기로 존재하지 않는다. 또한, 향균 첨가제는 베이스 폴리머의 폴리머 골격에 연결되거나 결합된 종결 기로 존재하지 않는다. 더 정확히 말하면, 본 개시된 기술의 향균 첨가제는 베이스 폴리머 자체의 골격에 결합된다. 또한 추가로, 본 개시된 기술의 이점은 향균 첨가제가 폴리머 물질의 합성 중에 첨가되는 경우에 달성될 수 없는데, 그 이유는 향균 첨가제가 생성된 베이스 폴리머의 골격 전체에 걸쳐 적절히 소비되지 않을 것이기 때문이다. 또한, 대부분의 향균 첨가제는 두 개 초과 반응성 부위를 갖기 때문에, 이들이, 반응성 우레탄 기가 이소시아네이트 기의 수가 현저히 더 제한되는 시기인 압출 동안 보다 오히려 반응성 우레탄 기가 풍부한 시기의 TPU의 합성 동안 첨가되어야 하는 경우, 이들은 가교제로서 작용하여 본원에 기재된 용도 및 적용에 부적합한 사용불가능한 고도 가교된 베이스 폴리머를 형성시킬 것이다. 마지막으로, 본원에 기재된 골격 파괴 및 개질을 야기하지 않는 조건하에 베이스 폴리머에 향균 첨가제를 간단히 첨가하는 것은 골격에 결합된 향균 첨가제를 갖는 폴리머 물질을 생성시키지 않고, 오히려 향균 첨가제가 베이스 폴리머에 결합되지 않고 침출이 일어날 단순한 혼합물만을 생성시킬 것이다.
- [0131] 향균 첨가제가 베이스 폴리머의 골격에 결합되는 본 개시된 기술의 비-침출성 향균성 폴리머 조성물은 베이스 폴리머 및 향균 첨가제가 혼합되는 조건의 신중한 제어에 의해 달성된다.
- [0132] 추가로, 올리고머 또는 폴리머 첨가제는 베이스 폴리머에, 향균 첨가제가 베이스 폴리머에 첨가되는 때와 동시에, 또는 향균 첨가제가 베이스 폴리머에 첨가되기 전에, 또는 향균 첨가제가 베이스 폴리머에 첨가된 후에, 첨가될 수 있음이 주지된다.
- [0133] 첫째로, 본 발명의 열가소성 폴리우레탄은 폴리우레탄 엘라스토머의 합성을 위한 당해 기술 분야에 통상적인 공정, 예컨대, 이로 제한되지는 않지만, 2-단계, 회분식 공정 또는 원-샷 기술에 의해 제조될 수 있다. 2-단계 공정에서, 폴리머 중간체가 과량의 디이소시아네이트와 반응되고, 이어서 형성된 프리폴리머가 사슬 연장된다. 회분식 공정에서, 성분들, 즉, 디이소시아네이트(들), 폴리올(들), 및 사슬 연장제(들), 뿐만 아니라 촉매(들) 및 임의의 다른 첨가제(들)는, 요망 시, 반응기에 도입된다. 초기 반응의 발열이 일어난 후, 폴리머 용융물은 후속 경화를 위해 125 내지 150℃의 오븐에 넣어진다. 경화된 TPU는 이후 과립화되고 펠릿화될 수 있다. 원-샷 과정은 압출기, 전형적으로, 이축 압출기에서 수행되는데, 여기서 형성 성분은 압출기에 개별적으로 또는 혼합물로서 도입된다.
- [0134] 하나 이상의 중합 촉매가 중합 반응 동안 존재할 수 있다. 일반적으로, 임의의 통상적인 촉매는 디이소시아네이트를 폴리올 중간체 또는 사슬 연장제와 반응시키기 위해 사용될 수 있다. 특히 디이소시아네이트의 NCO 기와 폴리올 및 사슬 연장제의 하이드록시 기 사이의 반응을 가속화시키는 적합한 촉매의 예는 종래 기술로부터 공지된 통상적인 삼차 아민, 예를 들어, 트리에틸아민, 디메틸사이클로헥실아민, N-메틸모르폴린, N,N'-디메틸피페라진, 2-(디메틸아미노에톡시)에탄올, 및 디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄 등, 및 또한 특히 유기금속 화합물, 예컨대, 티탄 에스테르, 철 화합물, 예를 들어, 페릭 아세틸아세토네이트, 주석 화합물, 예를 들어, 스테너스 디아세테이트, 스테너스 디옥토에이트, 스테너스 디라우레이트, 또는 지방족 카복실산의 디알킬틴 염, 예를 들어, 디부틸틴 디아세테이트, 또는 디부틸틴 디라우레이트 등이다. 촉매의 일반적으로 사용되는 양은 폴리하이드록시 화합물 (b)의 100중량부 당 0.0001 내지 0.1중량부이다.
- [0135] 상술된 TPU 물질은, 상술된 바와 같이, (I) a) 적어도 하나의 지방족 디이소시아네이트를 포함하는 상술된 폴리이소시아네이트 성분; b) 적어도 하나의 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 상술된 폴리올 성분; 및 c) 치환된 2,5-디케토피페라진을 포함하는 상술된 사슬 연장제 성분을 반응시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0136] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 임의의 상술된 것들을 포함하여 하나 이상의 추가의 TPU 물질 및/또는 폴리머를 포함하는 하나 이상의 배합물 성분과 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0137] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 안료, UV 안정화제, UV 흡수제, 향산화제, 윤활제, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 가교 활성화제, 방염제, 충상 실리케이트, 충전제, 착색제, 보강제, 접착 매개제, 충격 강도 개질제, 및 향균제로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 첨가제와 혼합하는 단계를 포함할 수

있다.

- [0138] 공정은 추가로 (II) 단계 (I)의 TPU 조성물을 상술된 임의의 것들을 포함하여 하나 이상의 추가의 TPU 물질 및/또는 폴리머를 포함하는 하나 이상의 배합물 성분과 혼합하는 단계, 및/또는 (III) 단계 (I)의 TPU 조성물을 안료, UV 안정화제, UV 흡수제, 항산화제, 윤활제, 열 안정화제, 가수분해 안정화제, 가교 활성화제, 방염제, 층상 실리케이트, 충전제, 착색제, 보강제, 접착 매개제, 충격 강도 개질제, 방사선불투과제(예컨대, BaSO₄), 및 향균제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 첨가제와 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0139] 공정은 추가로 일반식 HO-(CH₂)_x-OH(여기서, x는 2 내지 6의 정수임)의 적어도 하나의 디올 사슬 연장제를 포함하는 공-압출기 성분을 포함하는 단계 I을 포함할 수 있다.
- [0140] TPU가 준비되면, 이는 본 개시된 공정의 베이스 폴리머 물질로서 사용될 수 있고, 이는 상술된 향균 첨가제와 혼합될 수 있다.
- [0141] 신중하게 제어되는 혼합 조건은 폴리머 물질을 효과적으로 용융시키고, 향균 첨가제를 폴리머 물질에 효과적으로 혼합하고, 또한 폴리머 물질의 골격에서 소수의 우레탄 결합을 효과적으로 반전시키거나 분리해야 한다.
- [0142] 일부 구체예에서, 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 출원인은 폴리머 물질의 골격에서 소수의 우레탄 결합이 분리되는 것으로 사료한다. 이는, 일부 구체예에서, 폴리머 물질의 골격에서 모든 결합이 20% 미만, 또는 10% 미만, 또는 5% 미만 또는 2% 미만이라는 것을 의미한다. 다른 구체예에서, 이는 0.1 내지 20%의 결합, 또는 0.1 내지 10, 0.1 내지 5, 0.1 내지 2 %의 우레탄 결합을 의미한다. 다른 구체예에서, 이는 1 내지 20%의 결합, 또는 1 내지 10, 1 내지 5, 1 내지 2 %의 우레탄 결합을 의미한다. 추가의 다른 구체예에서, 이는 약 0.1, 0.2, 0.5, 또는 1% 내지 2, 3, 또는 5%의 우레탄 결합을 의미한다. 일부 구체예에서, 폴리머 물질의 골격에서 소수의 우레탄 결합을 분리하는 것은 폴리머 물질의 골격에서 모든 우레탄 결합이 0.1% 내지 2% 또는 0.1 내지 5%라는 것을 의미한다. 우레탄 결합 파괴에 대한 추가 정보에 관해서는 둘 모두 본원에 참조로 포함되는 문헌[Chemical Review, 2013, 113 (1), pp 80-118 및 Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288 (6), pp 525-530]을 참조하라.
- [0143] 본 개시된 기술은 추가로 혼합 장치에서 혼합이 섭씨 160도 내지 225도의 온도에서 일어나는 본 기재된 공정을 개시한다. 혼합은 또한 섭씨 180도 내지 225도, 또는 160도 내지 200도에서 일어날 수 있다.
- [0144] 일부 구체예에서, 폴리머 물질이 지방족 TPU(지방족 디이소시아네이트로부터 제조된 TPU)를 포함하는 경우, 혼합 장치에서 혼합은 섭씨 160도 내지 200도의 온도에서 일어난다. 혼합은 또한 섭씨 155도 내지 175도, 또는 160도 내지 180도, 또는 심지어 165도 내지 185도에서 일어날 수 있다.
- [0145] 일부 구체예에서, 폴리머 물질이 방향족 TPU(방향족 디이소시아네이트로부터 제조된 TPU)를 포함하는 경우, 혼합 장치에서 혼합은 섭씨 180도 내지 220도의 온도에서 일어난다. 혼합은 또한 섭씨 175도 내지 215도, 또는 180도 내지 220도, 또는 심지어 185도 내지 225도에서 일어날 수 있다.
- [0146] 본 개시된 기술은 추가로 향균 첨가제 및 올리고머 또는 폴리머 첨가제가 폴리머 물질에 첨가되는 압출기에서 혼합이 일어나고, 상기 혼합이 섭씨 180도 내지 225도의 온도에서 일어나고, 압출기가 운반 및 혼합 부재가 혼합된 20:1 내지 50:1, 또는 30:1 내지 50:1의 길이 대 직경 비를 갖는 공회전식 자체-와이핑 스크류를 구비한 이축 압출기를 포함하는 본 개시된 공정을 개시한다. 다른 구체예에서, 기재된 압출기에서 기재된 공정은 섭씨 160도 내지 200도, 155도 내지 175도, 160도 내지 180도, 또는 165도 내지 185도에서 일어난다. 다른 구체예에서, 기재된 압출기에서 기재된 공정은 섭씨 180도 내지 220도, 175도 내지 215도, 180도 내지 220도, 또는 185도 내지 225도에서 일어난다.
- [0147] 기재된 각각의 화학적 성분의 양은 상업적 물질에 통상적으로 존재할 수 있는 어떠한 용매를 배제하고 제공되며, 즉, 달리 지시되지 않는 한, 활성 화학물질 기준으로 제공된다. 그러나, 달리 지시되지 않는 한, 본원에서 언급되는 각각의 화학물질 또는 조성물은 이성질체, 부산물, 유도체, 및 상업적 등급으로 존재하는 것으로 일반적으로 이해되는 그 밖의 그러한 물질들을 함유할 수 있는 상업적 등급 물질인 것으로 해석되어야 한다.
- [0148] 향균 특성
- [0149] 당업자는 용어 "향균"을 의미하는 것을 잘 알고 있다. 더욱이, 당업자는 향균 특성을 갖는 광범위하게 다양한 화학 물질에 익숙하다. 그럼에도 불구하고, 출원인은 본 발명의 문맥에서 용어 "향균"의 정량적 정의를 제공한다. 본 발명의 향균 첨가제는 이를 함유하는 폴리머에 폴리머의 표면에서 E. 콜라이(E. coli)의 농도를 그 밖의

유사한 폴리머의 효과를 참조로 하여 50% 만큼 감소시키는 능력을 부여하는 첨가제이다.

[0150] 다른 구체예에서, 본원에 기재된 TPU 물질 및/또는 조성물은 의료 장치, 예컨대, 임플란트 또는 임플란트 상의 코팅을 생산하는데 사용될 수 있으며, 여기서 TPU는 이식 부위에 하나 이상의 치료제를 전달한다. 용어 "치료제" 및 "약물"은 이식 부위에 치료 효과를 갖는 임의의 물질을 의미하는 것으로 본원에서 상호 교환 가능하게 사용된다. 또한, 본원에서 사용되는 본 발명의 장치는 치료제를 "전달하는" 또는 "용출하는" 것을 말하며, 이러한 용어는 동의어로 사용되며, 일반적으로 치료제가 폴리머로부터 생체 조직으로 이동하고 이에 따라 치료 효과를 제공하는 임의의 메커니즘을 지칭한다.

[0151] 치료제(들)는 다수의 방식으로 전달될 수 있다. 한 가지 예에서, 치료제(들)는 임플란트 또는 다른 의료 물품 또는 의료 장치의 하나 이상의 표면에 접촉하는 본원에 기재된 TPU 물질 및/또는 조성물을 사용하여 제조되는 코팅 내에 엠베딩된다. 일부 구체예에서, 코팅은, 시간 경과에 따라 폴리머로부터 제제가 용출되거나 생체내에서 분해됨에 따라 코팅으로부터 방출되도록 치료제(들)와 혼합되는 본원에 기재된 TPU 물질 및/또는 조성물 중 하나 이상으로부터 제조된다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 치료제는 임플란트 또는 다른 의료 물품 또는 의료 장치의 하나 이상의 개별 섹션 또는 표면 상에 별개의 영역으로 적용된다.

[0152] 물품

[0153] 본원에 기재된 조성물은 하나 이상의 물품의 제조에서 사용될 수 있다. 본원에 기재된 TPU 물질 및/또는 조성물로부터 제조될 수 있는 특정 유형의 물품은 지나치게 제한되지 않는다.

[0154] 본 발명은 추가로 본원에 기재된 TPU 물질 및/또는 조성물로 제조된 물품을 제공한다. 예는 의료 적용, 뿐만 아니라, 퍼스널 케어 적용, 약제학적 적용, 헬스 케어 제품 적용, 또는 임의의 다른 수의 적용에서 사용되는 것들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 일부 구체예에서, 이러한 물품은 압출, 사출 성형, 압축 성형, 방사 또는 주조 필름 또는 섬유, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 제조될 수 있다.

[0155] 일부 구체예에서, 본원에 기재된 조성물은 관형 의료 장치를 제조하는데 사용된다. 본 발명의 의미 내에서 관형 의료 물품은 유체를 전도할 수 있는 그러한 의료 물품이다. 특히, 의료 물품은 카테터, 중심 정맥 카테터, 말초 정맥 카테터, 호흡관, 스텐트, 커플링, 포트, 도관 시스템, 커넥터, 스파이크, 밸브, 3-방향 스톱코크, 주사기, 도관, 주입 포트, 상처 드레인, 흉부 드레인, 및 프로브로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0156] 본원에 기재된 조성물을 이용하여 제조될 수 있는 그 밖의 적합한 의료 물품은 중심 정맥 카테터; 말초 정맥 카테터; 호흡관, 스텐트; 국부 마취 적용용 제품, 특히, 카테터, 커플링, 필터; 주입 요법용 제품, 특히, 용기, 포트, 도관 시스템, 필터; 부속품, 예컨대, 커넥터, 스파이크, 밸브, 3-방향 스톱코크, 주사기, 도관, 주입 포트; 포물레이션용 제품, 특히, 전달 세트, 혼합 세트, 투석막; 비뇨기 제품, 특히, 카테터, 소변 측정 및 수집 장치; 상처 드레인; 상처 드레싱; 수술용 봉합사 재료; 이식 부속품뿐만 아니라 임플란트, 특히, 플라스틱 임플란트, 예를 들어, 탈장 메쉬, 부직포, 니트웨어/니트드 패브릭, 포트, 포트 카테터; 인조 혈관; 소독제; 일회용 수술 도구; 흉부 드레인; 프로브; 카테터; 의료 장치의 하우징, 특히, 주입 펌프, 투석 장치 및 스크린; 인공 의치; 액체용 용기, 특히, 콘택트 렌즈 용기를 포함한다.

[0157] 일부 구체예에서, 본원에 기재된 조성물은 PICC 카테터 및 CVC 카테터를 제조하는데 사용된다.

[0158] 상술된 물질들 중 일부는 최종 포물레이션에서 상호작용할 수 있어서 최종 포물레이션의 성분들은 초기에 첨가된 성분들과 상이할 수 있는 것으로 인지된다. 예를 들어, 금속 이온(예를 들어, 방염제의)은 다른 분자의 다른 산성 또는 염기성 자리로 이동할 수 있다. 본원에 기재된 기술의 조성물을 이의 의도된 용도로 사용 시에 형성된 생성물을 포함하여, 이에 의해서 형성된 생성물은 간단히 설명될 수 없다. 그럼에도 불구하고, 모든 그러한 변형 및 반응 생성물이 본원에 기재된 기술의 범위 내에 포함되며; 본원에 기재된 기술은 상술된 성분들을 혼합함으로써 제조된 조성물을 포함한다.

[0159] 실시예

[0160] 본원에 기재된 기술은 하기 비-제한적 실시예를 참조로 하여 더 잘 이해될 수 있다.

[0161] 하기 제공된 실시예를, JIS Z2801 및 Innovotech Best 검정을 포함하는 다양한 시험에 의해 이들의 평균 성능을 결정하고, Throbodine 소 혈액 루프 검정을 통해 이들의 비-응혈 특성을 시험하기 위해 평가하였다.

[0162] 재료:

[0163] 하기 재료들을 실시예 1 내지 3의 제조에 사용하였다:

- [0164] (1) 유리 얹기 PHMB, Matrix로부터 입수된 유리 얹기 (탈양자화된) PHMB.
- [0165] (2) 중성 PHMB, Lonza로부터 입수된 중성 pH 양자화된 PHMB.
- [0166] (3) TPU A, Tecothane™ TT1095A, Lubrizol로부터 상업적으로 입수 가능한 93 쇼어 A 정도의 방향족 폴리에테르 TPU.
- [0167] (4) TPU B, Tecoflex™ EG93A-B30, 방사선불투과제로 개질된 Lubrizol로부터 상업적으로 입수 가능한 90 쇼어 A 정도의 지방족 폴리에테르 TPU.
- [0168] (5) PEGFOM, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, Capstone 62MA, 및 메틸 메타크릴레이트의 랜덤 코폴리머(WO 2016/172460호에 추가로 기재됨).
- [0169] 항균성 폴리머 조성물의 제조: 각각의 실시예의 경우, 운반 부재와 혼합 부재 둘 모두 및 39:1의 L/D 비를 갖는 공-회전식 자체-와이핑 스크류를 구비한 26 mm 이축 압출기에 중량측정 공급기로 항균 첨가제 PHMB 및 TPU를 공급하였다. 냉각수조에서 가닥을 압출하고, 펠렛으로 절단하였다. 펠렛을 이후 필름으로 압축 성형하거나 추가 시험을 위해 튜빙으로 압출하였다. 첨가제 투입 수준은 NMR에 의해 확인되고, 모든 경우에 압출기에 공급되는 첨가제의 비율과 본질적으로 동일했다. 포물레이션 및 성능 결과는 표 1에 요약되어 있다.
- [0170] 하기 나타나 있는 실시예를 표준 시험 방법 JIS Z2801에 의해 및 또한 Innovotech BEST™ 검정에 의해 항균 효능에 대해 시험하였다.⁵ 다양한 조성에 대한 항균 효능 시험의 결과는 표 1에 나타나 있다.
- [0171] 하기 나타나 있는 실시예를 또한 이들의 항균 및 비-응혈 특성에 대해 평가하였다. 실시예를 튜빙(1 인치의 60/1000 외경)으로 압출하고, 50℃에서 2일 동안 어닐링하고, Thrombodyne(Salt Lake City, Utah)에서 소 혈액 루프 검정으로 시험하였다. 이러한 검정에 대한 절차는 소 혈액 루프에서 튜브를 노출시킴을 포함하였다. 혈액 루프 검정 시험에 대하여 보고된 결과는 샘플이 100%로 보고된 기준 TPU에 대해 상대적으로 경험한 응혈 축적의 상대량인 응혈의 % 대조이다. 따라서, 값이 낮을수록 더 우수한 비-과울링 성능을 지시한다.
- [0172] Innovotech BEST™ 검정에 대한 더 많은 정보에 관해서 본원에 참조로 포함되는 문헌[Omar, A., Nadworny, P., Review: Antimicrobial efficacy validation using in vitro and in vivo testing methods. Advanced Drug Delivery Reviews, In Press]을 참조하라. 소 혈액 루프 검정에 대한 더 많은 정보에 관해서 본원에 참조로 포함되는 문헌[Zhang, Z.; Borenstein, J.; Guiney, L.; Miller, R.; Sukavaneshvar, S.; Loose, C., Polybetaine modification of PDMS microfluidic devices to resist thrombus formation in whole blood. Lab on a Chip 2013, 13 (10), 1963-1968 및 Sukavaneshvar, S., Device thrombosis and pre-clinical blood flow models for assessing antithrombogenic efficacy of drug-device combinations. Advanced Drug Delivery Reviews]을 참조하라.
- [0173] JIS Z 2801 방법(국제 표준화 기구(International Organization for Standardization) 절차로 채택됨, ISO 22196)은 미생물의 성장을 억제하거나 이들을 사멸시키는 플라스틱을 포함한 재료의 능력을 시험하는 것이다. 이러한 절차는 항균 활성에 매우 민감하며, 미국에서 항균 경질 표면 성능에 대하여 가장 흔한 시험이 되었다. JIS Z 2801 시험 방법은 24시간의 접촉 기간에 걸쳐 미생물의 성장을 억제하거나 이들을 사멸시키는 경질 표면의 능력을 정량적으로 시험하도록 구성된다. JIS Z 2801 시험에서, (i) 시험 미생물을 준비하고, (ii) 시험 미생물의 현탁물을 영양 배지에서 희석으로 표준화하고, (iii) 대조 및 시험 표면에 미생물을 접종하고, 미생물 접종물을 얇은 멸균 필름으로 덮고, (iv) 미생물 농도를 "타임 제로(time zero)"에서 용리에 이은 희석 및 플레이트잉에 의해 결정하고, (v) 대조를 샘플로 수행하고, (vi) 샘플을 습한 환경에서 24시간 동안 항온으로 인큐베이션하고, (vii) 인큐베이션 후, 미생물 농도를 결정하였다. 초기 농도 및 대조 표면에 상대적인 미생물의 감소를 계산하였고, 이에 따라 결과가 높을수록 더 우수한 항균 성능을 나타낸다.

[0174] 표 1:

포물레이션	JIS Z2801 S. 아우레우스 (log. Red.)	JIS Z2801 E. 콜라이 (log. Red.)	BEST TM S. 아우레우스 (log. Red.)	BEST TM E. 콜라이 (log. Red.)	혈액 루프 검정 % 대조 - 상대 응혈 측정
실시예 1 TT1095A	n/a	n/a	n/a	n/a	100
실시예 2 TPU A 중 1% Matrix PHMB	>4.8	2.3	n/a	n/a	101
실시예 3 TPU A 중 1% Matrix PHMB 5% PEGFOM	>5.3	>1.8	n/a	n/a	16.5
실시예 4 EG93A	n/a	n/a	n/a	n/a	100
실시예 5 TPU B 중 4% Lonza PHMB	>5.20	>5.05	4.5	3.1	n/a
실시예 6 TPU B 중 1% Lonza PHMB 3% PEGFOM	>5.20	>5.05	n/a	n/a	n/a
실시예 7 TPU B 중 2% Lonza PHMB 3% PEGFOM	>5.20	>5.05	n/a	n/a	n/a
실시예 8 TPU B 중 4% Lonza PHMB 9% PEGFOM	n/a	n/a	5.4	5.8	8

[0175]

[0176]

결과는 PHMB(탈양자화된 또는 탈양자화된 형태)가 사용되는 경우에 항균 성능이 TPU 자체에 비해 유의하게 개선된다는 것을 보여준다. 추가로, 결과는 PHMB가 PEGFOM과 조합하여 사용되는 경우에 생성된 TPU 조성물이 우수한 항균 및 우수한 비-파울링 성능을 갖는, 즉, 첨가제가 서로를 방해하지 않으며, 생성된 조성물에서 둘 모두의 이점을 제공할 수 있다는 것을 보여준다.

[0177]

표 2는 이들의 항균 성능에 대하여 시험될 수 있는 추가의 실시예를 나타낸 것이며, 여기서 상이한 형태 및 양의 PHMB가 사용되었다:

[0178]

표 2

실시예	TPU	% Matrix PHMB	% Lonza PHMB	% PEGFOM	실시예	TPU	% Matrix PHMB	% Lonza PHMB	% PEGFOM
2-1	A	0%	0%	0%	2-11	B	0%	0%	0%
2-2	A	1%	0%	0%	2-12	B	1%	0%	0%
2-3	A	0%	1%	0%	2-13	B	0%	1%	0%
2-4	A	0%	0%	4%	2-14	B	0%	0%	4%
2-5	A	1%	1%	0%	2-15	B	1%	1%	0%
2-6	A	0%	1%	4%	2-16	B	0%	1%	4%
2-7	A	1%	0%	4%	2-17	B	1%	0%	4%
2-8	A	2%	0%	4%	2-18	B	2%	0%	4%
2-9	A	0%	2%	4%	2-19	B	0%	2%	4%
2-10	A	2%	2%	4%	2-20	B	2%	2%	4%

[0179]

[0180]

상기에서 구체적으로 열거되었는지의 여부와 상관없이 우선권을 주장하는 어떠한 종래 출원을 포함한 상기 언급된 각각의 문헌들은 본원에 참조로 포함된다. 임의의 문헌의 언급은 그러한 문헌이 종래 기술로서 입수되거나 어떠한 권한으로 당업자의 일반적인 지식을 구성하는 것으로 허용되지 않는다. 실시예, 또는 달리 명시적으로 지시된 경우를 제외하고, 물질, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자 수 등의 양을 명시하는 이러한 설명에서의 모든 수치적 양은 단어 "약"에 의해 변화되는 것으로 이해해야 한다. 본원에 기재된 양, 범위 및 비율의 상한치 및 하한치는 독립적으로 조합될 수 있음을 이해해야 한다. 마찬가지로, 본원에 기재된 기술의 각 요소(element)에 대한 범위 및 양은 임의의 다른 요소에 대한 범위 또는 양과 함께 이용될 수 있다.

[0181]

이하에서 기재되는 바와 같은 상술된 물질의 분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용하는 GPC 분석과 같은 공지된 방법을 이용하여 측정되었다. 폴리머의 분자량을 측정하는 방법은 널리 공지되어 있다. 이러한 방법은, 예를 들

어, 문헌[(i) P.J. Flory, "Principles of star polymer Chemistry", Cornell University Press 91953), Chapter VII, pp 266-315; 또는 (ii) "Macromolecules, an Introduction to star polymer Science", F. A. Bovey and F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), pp 296-312]에 기재되어 있다. 기재된 물질의 본원에서 사용되는 중량 평균 및 수 중량 평균 분자량은 희석제, 불순물, 비커플링된 스타 폴리머 사슬 및 다른 첨가제와 관련된 피크를 배제하고 관심의 대상이 되는 물질에 상응하는 피크 아래의 영역을 적분함으로써 얻어진다.

[0182] "~을 함유하는", 또는 "~을 특징으로 하는"과 동의어인 본원에서 사용되는 과도기적 용어 "~을 포함하는"은 포괄적이거나 제한이 없으며, 추가의 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본원에서 "~을 포함하는"의 각각의 언급에서, 용어는 또한 대안적인 구체예로서 문구 "~을 필수적으로 포함하여 이루어지는" 및 "~으로 이루어지는"을 포괄하는 것으로 의도되며, 여기서 "~으로 이루어지는"은 명시되지 않은 어떠한 요소 또는 단계를 배제하며, "~을 필수적으로 포함하여 이루어지는"은 고려 중인 조성물 또는 방법의 기본적인 및 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 추가의 언급되지 않은 요소 또는 단계의 포함을 허용한다. 즉, "~을 필수적으로 포함하여 이루어지는"은 고려 중인 조성물의 기본적인 및 신규한 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 물질의 포함을 허용한다.

[0183] 특성의 대표적인 구체예 및 세부 사항은 본원에 기재된 요지 기술을 예시하려는 목적으로 나타나 있지만, 다양한 변화 및 변형이 요지 발명의 범위로부터 벗어남 없이 그 안에서 이루어질 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 이와 관련하여, 본원에 기재된 기술의 범위는 하기 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.