



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0134607
 (43) 공개일자 2010년12월23일

(51) Int. Cl.

C09D 175/02 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01) *A61L 29/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7020854

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년03월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/001899

(87) 국제공개번호 WO 2009/115264

국제공개일자 2009년09월24일

(30) 우선권주장

08153055.2 2008년03월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바이엘 머티리얼사이언스 아게

독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레

(72) 발명자

쾨허, 위르겐

독일 40764 랑엔펠트 자이덴베버스트라쎄 5

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 친수성 폴리우레탄 용액

(57) 요 약

본 발명은 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드의 공중합된 단위로 종결된 1종 이상의 폴리우레탄 우레아를 포함하는 코팅 화합물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄우레아가 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드를 포함하는 공중합체 단위로 종결된 것을 특징으로 하는, 1종 이상의 폴리우레탄우레아를 포함하는 용액 형태의 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 1종 이상의 히드록실 함유 폴리카르보네이트로부터 유래된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트로부터 유래된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 1종 이상의 폴리올로부터 유래된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올로부터 유래된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 추가의 히드록실- 및/또는 아미노-함유 합성 성분으로부터 유래된 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 적어도 하기 합성 성분으로부터 구성되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

- a) 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올;
- b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트;
- c) 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르; 및
- d) 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리우레탄우레아가

- e) 1종 이상의 폴리올
- 을 포함하는 합성 성분을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄우레아가 적어도 하기 합성 성분으로부터 구성되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

- a) 평균 몰 중량이 400 g/mol 내지 6000 g/mol이고 히드록실 관능자가 1.7 내지 2.3인 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 이러한 폴리카르보네이트 폴리올의 혼합물;
- b) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 1.0 내지 3.5 mol 양의 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물;

- c) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.01 내지 0.5 mol 양의, 평균 몰 중량이 500 g/mol 내지 5000 g/mol인 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 또는 이러한 폴리에테르의 혼합물;
- d) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.1 내지 1.5 mol 양의, 소위 사슬 연장제로서의, 1종 이상의 지방족 또는 지환족 디아민 또는 1종 이상의 아미노 알코올, 또는 이러한 화합물의 혼합물; 및
- e) 바람직하다면, 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.05 내지 1.0 mol 양의, 몰 중량이 62 g/mol 내지 500 g/mol인 1종 이상의 단사슬 지방족 폴리올.

청구항 10

- (I) 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르 및 바람직하다면 폴리올을, 모든 히드록실기가 소모될 때까지 용융물로 또는 용매의 존재하에 용액으로 반응시키는 단계;
- (II) 추가의 용매를 첨가하고, 적절하다면 용해된 디아민, 또는 적절하다면 용액으로, 아미노 알코올을 첨가하는 단계;
- (III) 바람직하다면 표적 점도를 달성한 후에 여전히 남아있는 NCO기 잔류물을 1관능성 지방족 아민으로 블록킹하는 단계.

를 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 폴리우레탄우레아 용액의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 용매가 N-에틸페롤리돈, 디메틸포름아미드, N-메틸아세타미드, 테트라메틸우레아, N-메틸페롤리돈, γ-부티로락톤, 방향족 용매, 선형 및 환형 에스테르, 에테르, 케톤, 알코올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 폴리우레탄 용액의 고형분 함량이 5 중량% 내지 60 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻을 수 있는, 용액 형태의 코팅 조성물.

청구항 14

하나 이상의 의료 기구를 코팅하기 위한 제1항 내지 제9항 및 제13항 중 어느 한 항에 따른 코팅 용액의 용도.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 친수성 코팅의 제조를 위해 사용될 수 있는 폴리우레탄 용액 형태의 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 주제는 이러한 코팅 조성물의 제조 방법, 및 상기 코팅 조성물의 보다 특허는 의료 기구의 코팅을 위한 용도이다.

배경 기술

[0002]

의료 기구, 예컨대 카테터의 활용은 친수성 표면의 구비를 통해 현저히 개선될 수 있다. 비뇨관 또는 혈관 카테터의 삽입 및 이동은 혈액 또는 요(urine)와 접촉하는 친수성 표면에 의한 수막 흡착에 의해 보다 용이해진다. 이는 카테터 표면과 관 벽 사이의 마찰을 감소시켜, 카테터가 보다 용이하게 삽입 및 이동되도록 한다. 균일한 수막의 형성을 통해 마찰을 감소시키기 위해서, 종재 시술 전에 기구에 물을 직접 공급할 수도 있다. 그 결과 관련 환자는 통증을 덜 느끼고, 관 벽의 손상 위험이 감소한다. 또한, 카테터를 사용하는 경우, 항상 혈전 형성의 위험이 있다.

[0003]

상응하는 폴리우레탄의 용액 또는 분산액으로부터 출발하여 제조되는 폴리우레탄 코팅이 이러한 표면의 생성을 위해 원칙적으로 적합하다.

- [0004] 따라서, US 5,589,563호에는 생물의학 분야에서 사용되고 또한 의료 기구의 코팅을 위해서도 사용될 수 있는 중합체를 위한 표면 개질된 말단기를 가지는 코팅의 용도가 기재되어 있다. 생성된 코팅은 용액 또는 분산액을 기재로 하여 제조되고, 중합체 코팅은 아민, 폴루오르화 알칸올, 폴리디메틸실록산 및 아민 종결된 폴리에틸렌 옥사이드로부터 선택되는 여러 말단기를 포함한다. 그러나, 상기 중합체는 의료 기구용 코팅으로서, 보다 특히 요구되는 친수성에 관해, 만족스러운 특성이 결여된다.
- [0005] 또한, 특히 US 5,589,563호에 기재된 종류의 수분산액의 단점은 분산된 입자의 크기로 인해 코팅이 비교적 거칠다는 것이다. 또한, 수분산액으로부터 생성된 코팅은 일반적으로 부적절한 안정성으로 형성된다. 결과적으로 우수한 친수성 및 동시에 비교적 매끄러운 표면 및 고 안정성을 나타내는 친수성 코팅 시스템이 필요하다. 폴리우레탄 용액 그 자체는 선행 기술로부터 알려져 있지만, (US 5,589,563호의 상기 언급한 폴리우레탄 용액을 제외하고) 의료 기구의 코팅에 사용되지는 않았다.
- [0006] 따라서, 예를 들어 DE 22 21 798 A호에는 저 극성 용매 중 말단 이소시아네이트기 및 디아민을 갖는 예비중합체로부터 폴리우레탄우레아의 안정하고 광-안정성을 갖는 용액의 제조 방법이 기재되어 있고, 여기서
- a) 분자량이 약 500 내지 5000인 실질적으로 선형인 폴리히드록실 화합물,
 - b) 적절하다면, 저 분자 질량 디히드록시 화합물 및
 - c) 히드록실기 및 이소시아네이트기의 몰비가 약 1:1.5 내지 1:5 사이인 지방족 및/또는 지환족 디이소시아네이트
- [0007]로 이루어지는 군으로부터 형성된 예비중합체를, 적절하다면 염소화된 방향족 및/또는 염소화된 지방족 탄화수소 및 1차, 2차 및/또는 3차 지방족 및/또는 지환족 알코올을 포함하는 용액(혼합물) 중에서 사슬 연장제인 디아민과 반응시키고, 사슬 연장제의 80 mol% 이상은 시스/트랜스 이성질체비가 10/90 내지 60/40인 1,4-디아미노시클로헥산이다. 이를 폴리우레탄우레아 용액은 내광성 필름 및 코팅을 제조하는 데에 사용된다.
- [0008] 또한, DE 22 52 280 A호에는 폴리카르보네이트를 함유하는, 지방족의 세그먼트화 폴리우레탄 탄성체의 용액을 포함하는 탑코팅물 및 접착 코팅물을 가지는, 직물 기재의 코팅을 위한 역전 코팅 방법이 기재되어 있다.
- [0009] 또한, EP 0 125 466 A호에는, 인조 가죽의 제조를 위해, 폴리우레탄 기재의 1종 이상의 탑코팅물 용액 및 1종 이상의 접착 코팅물 용액으로 제조된, 바람직하게는 웹 형태의 직물 기재의 다중-코팅물 역전 코팅을 위한 방법이 기재되어 있다.
- [0010] [0011] 상기 공보에는 의료 기구의 코팅을 위해 사용되고 상기 한정된 요건을 충족시키는 친수성 폴리우레탄 수지 용액이 기재되어 있지 않다.

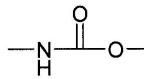
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 따라서, 본 발명의 목적은 친수성 표면을 갖는 의료 기구를 코팅하기에 적합한 조성물을 제공하는 것이다. 이러한 표면은 종종 혈액과 접촉하여 사용되기 때문에, 상기 물질의 표면은 또한 양호한 혈액 상용성을 가져야 하고 보다 특히 혈전 형성의 위험을 감소시켜야 한다. 또한, 생성되는 코팅은 매끄러워야 하고 고 안정성을 가져야 한다.

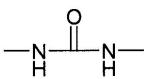
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] [0014] 본 발명은 특별한 폴리우레탄 용액 형태의 코팅 조성물을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 폴리우레탄 용액은 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드를 포함하는 공중합체 단위로 종결된 1종 이상의 폴리우레탄우레아를 포함한다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 용액 중에 상기 특별한 폴리우레탄우레아를 포함하는 조성물이 의료 기구 상의 코팅을 제조하기에 현저히 적합하고, 상기 의료 기구에 우수한 친수성 코팅을 제공하고, 매끄러운 표면을 형성하며, 고 안정성을 갖고, 동시에 의료 기구로의 치료 동안 혈전 형성의 위험을 감소시킨다는 것이 밝혀졌다.
- [0017] 본 발명의 목적을 위한 폴리우레탄우레아는
- [0018] (a) 하기 구조의, 2개 이상의 우레탄기를 함유하는 반복 단위



, 및

[0021] (b) 하기 우레아기를 함유하는 1개 이상의 반복 단위



[0023] 를 가지는 중합체 화합물이다.

[0024] 본 발명에 따라 사용하기 위한 용액 형태의 코팅 조성물은 실질적으로 이온성 개질이 없는 폴리우레탄우레아를 기재로 한다. 본 발명과 관련하여, 이는 본 발명에 따라 사용하기 위한 폴리우레탄우레아에 본질적으로 이온성 기, 예컨대, 보다 특히 설포네이트, 카르복실레이트, 포스페이트 및 포스포네이트 기가 없는 것을 의미한다.

[0025] 본 발명의 목적상 "본질적으로 이온성 기가 없는"이라는 용어는 폴리우레탄우레아의 생성된 코팅이 이온성을 일반적으로 2.50 중량% 이하, 보다 특히 2.00 중량% 이하, 바람직하게는 1.50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.00 중량% 이하, 특히 0.50 중량% 이하의 비율로 함유하고, 보다 더욱 특히 이온성 기를 함유하지 않는 것을 의미한다. 유기 용액 중 높은 이온 농도는 중합체가 충분히 가용성이지 않도록 하여 안정한 용액을 얻을 수 없기 때문에, 폴리우레탄우레아는 이온성을 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄이 이온성을 함유하는 경우에, 해당 화학종은 바람직하게는 카르복실레이트이다.

[0026] 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 실질적으로 선형 분자이지만, 덜 바람직하더라도 분지될 수도 있는 폴리우레탄을 포함한다. 본 발명과 관련하여, 실질적 선형 분자는 평균 히드록실 관능자가 바람직하게는 1.7 내지 2.3, 보다 특히 1.8 내지 2.2, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.1인 폴리올 성분을 포함하는, 초기 가교결합 수준이 낮은 시스템을 의미한다.

[0027] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 폴리우레탄우레아의 수 평균 분자량은 바람직하게는 1000 내지 200,000, 보다 바람직하게는 5000 내지 100,000이다. 여기서 수 평균 분자량은 30°C에서 디메틸아세타미드 중에 표준으로서 폴리스티렌에 대해 측정한다.

폴리우레탄우레아

[0029] 본 발명에 따라 사용되고 폴리우레탄우레아를 기재로 하는 코팅 시스템은 하기에 보다 상세히 기재하였다.

[0030] 폴리우레탄을 포함하는 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올 성분, 1종 이상의 폴리이소시아네이트 성분, 1종 이상의 폴리옥시알킬렌 에테르 성분, 1종 이상의 디아민 및/또는 아미노 알코올 성분, 및 바람직하다면, 추가의 폴리올 성분을 포함하는 합성 성분의 반응에 의해 제조된다.

[0031] 개별 합성 성분은 지금부터 하기에 보다 상세히 기재할 것이다.

(a) 폴리카르보네이트 폴리올

[0033] 폴리우레탄우레아를 기재로 하는 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 1종 이상의 히드록실 함유 폴리카르보네이트로부터 유래된 단위를 가진다.

[0034] 평균 히드록실 관능자가 1.7 내지 2.3, 바람직하게는 1.8 내지 2.2, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.1인 폴리히드록실 화합물이 히드록실 함유 폴리카르보네이트 기재 단위의 도입을 위해 원칙적으로 적합하다.

[0035] 적합한 히드록실 함유 폴리카르보네이트는, 예를 들어, 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트 또는 포스겐과, 폴리올, 바람직하게는 디올의 반응을 통해 얻을 수 있는, OH기를 통해 측정한 분자량이 바람직하게는 400 내지 6000 g/mol, 보다 바람직하게는 500 내지 5000 g/mol, 보다 특히 600 내지 3000 g/mol인 폴리카르보네이트이다. 이러한 적합한 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판디올, 1,3- 및 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스히드록시메틸시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A, 및 락톤 개질된 디올을 포함한다.

[0036] 디올 성분은 바람직하게는 40 중량% 내지 100 중량%의 헥산디올, 바람직하게는 1,6-헥산디올 및/또는 헥산디올

유도체, 바람직하게는 말단 OH기 뿐만 아니라 에테르 또는 에스테르 기를 또한 함유하는 것을 함유하며, 예로는 1 mol의 헥산디올과 1 mol 이상, 바람직하게는 1 내지 2 mol의 카프로락톤의 반응 또는 디- 또는 트리헥실렌 글리콜을 수득하기 위한 헥산디올의 자체 에테르화를 통해 얻어지는 생성물이 있다. 폴리에테르-폴리카르보네이트 디올도 또한 사용할 수 있다. 히드록실 폴리카르보네이트는 실질적으로 선형이어야 한다. 그러나, 바람직 하다면, 이는 다관능성 성분, 보다 특히 저분자량 폴리올의 혼합 결과로서 약간 분지될 수 있다. 상기 목적을 위한 적합한 화합물의 예는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 헥산-1,2,6-트리올, 부탄-1,2,4-트리올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 메틸글리코사이드 또는 1,3,4,6-디안히드로헥시톨을 포함한다. 바람직한 폴리카르보네이트는 헥산-1,6-디올, 및 예를 들어 부탄-1,4-디올과 같은 개질 작용을 가지는 코디올, 또는 ε -카프로락تون을 기재로 하는 것이다. 추가의 바람직한 폴리카르보네이트 디올은 헥산-1,6-디올과 부탄-1,4-디올의 혼합물을 기재로 하는 것이다.

[0037] 폴리카르보네이트는 바람직하게는 실질적으로 선형 형태이고, 단지 약간의 3차원 가교결합을 갖고, 그 결과 상기 언급한 명세를 가지는 폴리우레탄을 형성하게 된다.

(b) 폴리이소시아네이트

[0039] 폴리우레탄우레아를 기재로 하는 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 합성 성분으로서 1종 이상의 폴리이소시아네이트로부터 유래된 단위를 가진다.

[0040] 폴리이소시아네이트 (b)로서, 포스겐 공정에 의해 제조되는지 또는 포스겐 무함유 공정에 의해 제조되는지에 관계없이, 당업자에게 공지되고 평균 NCO 관능가가 1 이상, 바람직하게는 2 이상인 모든 방향족, 방향지방족, 지방족 및 지환족 이소시아네이트를 개별적으로 또는 서로와의 임의의 목적하는 혼합물로 사용하는 것이 가능하다. 이는 또한 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리디온, 아실우레아 및/또는 카르보디이미드 구조를 함유할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 개별적으로 또는 서로와의 임의의 목적하는 혼합물로 사용할 수 있다.

[0041] 3개 내지 30개, 바람직하게는 4개 내지 20개의 탄소 원자의 탄소 골격 (NCO기 없음)을 가지는 지방족 또는 지환족 대표 화합물 계열로부터의 이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0042] 성분 (b)의 특히 바람직한 화합물은, 예를 들어, 비스(이소시아네이토알킬) 에테르, 비스- 및 트리스(이소시아네이토알킬)벤젠, -톨루엔 및 -크실렌, 프로판 디이소시아네이트, 부탄 디이소시아네이트, 펜탄 디이소시아네이트, 헥산 디이소시아네이트 (예를 들어 헥사메틸렌 디이소시아네이트, HDI), 헬탄 디이소시아네이트, 옥탄 디이소시아네이트, 노난 디이소시아네이트 (예를 들어 트리메틸-HDI (TMDI), 일반적으로 2,4,4 및 2,2,4 이성질체의 혼합물로서의 트리메틸-HDI), 노난 트리이소시아네이트 (예를 들어 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트), 데칸 디이소시아네이트, 데칸 트리이소시아네이트, 운데칸 디이소시아네이트, 운데칸 트리이소시아네이트, 도데칸 디이소시아네이트, 도데칸 트리이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 (H_6 XDI), 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 비스(4-이소시아네이토시클로헥실)메탄 (H_{12} MDI) 또는 비스(이소시아네이토메틸)노르보르난 (NBDI)과 같은, 지방족 및/또는 지환족 부착된 NCO기를 가지는 상기 명시된 유형에 따른다.

[0043] 성분 (b)의 매우 특히 바람직한 화합물은 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 트리메틸-HDI (TMDI), 2-메틸펜탄 1,5-디이소시아네이트 (MPDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산 (H_6 XDI), 비스(이소시아네이토메틸)노르보르난 (NBDI), 3(4)-이소시아네이토메틸-1-메틸시클로헥실 이소시아네이트 (IMCI) 및/또는 4,4'-비스(이소시아네이토시클로헥실)메탄 (H_{12} MDI) 또는 상기 이소시아네이트의 혼합물이다. 추가 예는 우레트디온, 이소시아누레이트, 우레탄, 알로파네이트, 뷰렛, 이미노옥사디아진디온 및/또는 옥사디아진트리온 구조를 가지고 2개 초과의 NCO기를 가지는 상기 디이소시아네이트의 유도체이다.

[0044] 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물 내의 구성성분 (b)의 양은, 각 경우 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물의 구성성분 (a)를 기준으로, 바람직하게는 1.0 내지 3.5 mol, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.3 mol, 보다 특히 1.0 내지 3.0 mol이다.

(c) 폴리옥시알킬렌 에테르

[0046] 본 발명에서 사용되는 폴리우레탄우레아는 합성 성분으로서 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드를 포함하는 공중합체로부터 유래된 단위를 가진다. 상기 공중합체 단위는 폴리우레탄우레아 내에 말단기의 형태

로 존재하고 본 발명의 코팅 조성물의 친수성화를 야기한다.

[0047] 비이온적 친수성화 화합물 (c)는, 예를 들어, 적합한 출발 분자의 알콕시화를 통해 통상적인 방식으로 입수가능한 종류의, 분자당 평균 5개 내지 70개, 바람직하게는 7개 내지 55개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 1관능성 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알코올이다 (예를 들어 문헌 [Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38]).

[0048] 적합한 출발 분자의 예는 포화 모노알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알코올, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알코올, 예컨대 알릴 알코올, 1,1-디메틸알릴 알코올 또는 올레일 알코올, 방향족 알코올, 예컨대 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 방향지방족 알코올, 예컨대 벤질 알코올, 아니실 알코올 또는 신나밀 알코올, 2차 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헤테로시클릭 2차 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발 분자는 포화 모노알코올이다. 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 출발 분자로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0049] 알킬렌 옥사이드인 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드는 알콕시화 반응에서 임의의 순서로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

[0050] 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알코올은 알킬렌 옥사이드 단위가 바람직하게는 적어도 30 mol%, 보다 바람직하게는 적어도 40 mol% 정도의 에틸렌 옥사이드 단위로 구성된, 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이다. 바람직한 비이온성 화합물은 40 mol% 이상의 에틸렌 옥사이드 단위 및 60 mol% 이하의 프로필렌 옥사이드 단위를 함유하는 1관능성 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이다.

[0051] 폴리옥시알킬렌 에테르의 평균 몰 중량은 바람직하게는 500 g/mol 내지 5000 g/mol, 보다 바람직하게는 1000 g/mol 내지 4000 g/mol, 보다 바람직하게는 1000 내지 3000 g/mol이다.

[0052] 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물 내의 구성성분 (c)의 양은, 각 경우 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물의 구성성분 (a)를 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 mol, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.4 mol, 보다 특히 0.04 내지 0.3 mol이다.

[0053] 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드를 포함하는 혼합 폴리옥시알킬렌 에테르를 기재로 하는 말단기를 가지는 폴리우레탄우레아가 친수성이 높은 코팅의 제조에 특히 적합함을 나타내는 것이 가능하였다. 이후 하기에 나타내는 바와 같이, 오직 폴리에틸렌 옥사이드에 의해 종결된 폴리우레탄우레아에 비해, 본 발명의 코팅은 현저히 낮은 접촉각을 초래하며, 따라서 보다 친수성인 형태이다.

(d) 디아민 또는 아미노 알코올

[0055] 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액은 합성 성분으로서 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올로부터 유래되고 사슬 연장제 (d)라고 지칭되는 것으로서 작용하는 단위를 가진다.

[0056] 이러한 사슬 연장제의 예는 디아민 또는 폴리아민 및 히드라자이드, 예를 들어 히드라진, 에틸렌디아민, 1,2- 및 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 이소포론디아민, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디아민의 이성질체 혼합물, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 1,3- 및 1,4-크실릴렌디아민, α , α , α' , α' -테트라메틸-1,3- 및 -1,4-크실릴렌디아민 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 디메틸에틸렌디아민, 히드라진, 아디프산 디히드라자이드, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄 및 기타 (C_1-C_4) 디- 및 테트라알킬디시클로헥실메탄, 예를 들어 4,4'-디아미노-3,5-디에틸-3',5'-디이소프로필디시클로헥실메탄이다.

[0057] 적합한 디아민 또는 아미노 알코올은 일반적으로 NCO기에 대한 다양한 반응성을 가지는 활성 수소를 함유하는 저분자량 디아민 또는 아미노 알코올, 예컨대 1차 아미노기 및 또한 2차 아미노기를 함유하거나 아미노기 (1차 또는 2차) 및 또한 OH기를 함유하는 화합물이다. 이러한 화합물의 예는 1차 및 2차 아민, 예컨대 3-아미노-1-메틸아미노프로판, 3-아미노-1-에틸아미노프로판, 3-아미노-1-시클로헥실아미노프로판, 3-아미노-1-메틸아미노부탄, 및 아미노 알코올, 예컨대 N-아미노에틸에탄올아민, 에탄올아민, 3-아미노프로판올, 네오펜탄올아민, 특히 바람직하게는 디에탄올아민이다.

- [0058] 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물의 구성성분 (d)는 조성물의 제조와 관련하여 사슬 연장제로 사용될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 코팅 조성물 용액 내의 구성성분 (d)의 양은, 각 경우 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물의 구성성분 (a)를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 1.5 mol, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.3 mol, 보다 특히 0.3 내지 1.2 mol이다.
- [0060] **(e) 폴리올**
- [0061] 추가 실시양태에서, 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 합성 성분으로서 1종 이상의 추가 폴리올로부터 유래된 단위를 추가로 포함한다.
- [0062] 폴리우레탄우레아를 합성하기 위해 사용되는 추가 저분자량 폴리올 (e)는 일반적으로 중합체 사슬을 강화 및/또는 분지시키는 효과를 가진다. 분자량은 바람직하게는 62 내지 500 g/mol, 보다 바람직하게는 62 내지 400 g/mol, 보다 특히 62 내지 200 g/mol이다.
- [0063] 적합한 폴리올은 지방족, 지환족 또는 방향족 기를 함유할 수 있다. 여기서, 예를 들어, 분자당 약 20개 이하의 탄소 원자를 가지는 저분자량 폴리올, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 히드로퀴논 디히드록시에틸 에테르, 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판), 수소화 비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판), 및 또한 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨, 및 이들의 혼합물, 및 바람직하다면, 또한 기타 저분자량 폴리올을 언급할 수 있다. 에스테르 디올, 예를 들어, α -히드록시부틸- ϵ -히드록시카프로산 에스테르, ω -히드록시헥실- γ -히드록시부티르산 에스테르, 아디프산 (β -히드록시에틸) 에스테르 또는 테레프탈산 비스(β -히드록시에틸) 에스테르를 또한 사용할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물 내의 구성성분 (e)의 양은, 각 경우 본 발명에 따라 사용하기 위한 코팅 조성물의 구성성분 (a)를 기준으로, 바람직하게는 0.05 내지 1.0 mol, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5 mol, 보다 특히 0.1 내지 0.5 mol이다.
- [0065] **(f) 추가 아민- 및/또는 히드록시-함유 단위 (합성 성분)**
- [0066] 이소시아네이트-함유 성분 (b)와 히드록시- 또는 아민-관능성 화합물 (a), (c), (d), 및 사용된다면, (e)의 반응은 전형적으로 반응성 히드록시 또는 아민 화합물에 의해 약간의 NCO 과량이 관측되도록 실시한다. 목적 점도의 달성을 통한 반응 종료시, 항상 활성 이소시아네이트의 잔류물이 여전히 남아 있게 된다. 이들 잔류물은 거대 중합체 사슬과의 반응이 없도록 블록킹되어야 한다. 이러한 반응은 3차원 가교결합 및 배치의 겔화를 유도한다. 이러한 코팅 용액의 가공은 더 이상 가능하지 않다. 배치는 통상적으로 다량의 알코올을 포함한다. 실온에서 배치의 교반과 함께 또는 정치한 상태로 수시간 내에, 이를 알코올은 여전히 남아있는 이소시아네이트 기를 블록킹한다.
- [0067] 그러나, 여전히 남아 있는 잔류 이소시아네이트 함량의 신속한 블록킹을 실시하는 것을 원할 경우, 용액 형태의 본 발명에 따라 제공되는 폴리우레탄우레아 코팅 조성물은 합성 성분으로서, 각 경우 사슬 말단에 위치하여 이를 캡핑(capping)하는 단량체 (f)를 또한 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 합성 성분은 한편으로는 NCO기와 반응성인 1관능성 화합물, 예컨대 모노아민, 보다 특히 모노 2차 아민, 또는 모노알코올로부터 유도된다. 여기서 예를 들어 에탄올, n-부탄올, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 2-에틸헥산올, 1-옥탄올, 1-도데칸올, 1-헥사데칸올, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 옥틸아민, 라우릴 아민, 스테아릴아민, 이소노닐옥시프로필아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, N-메틸아미노프로필아민, 디에틸(메틸)아미노프로필아민, 모르폴린, 피페리딘 및 이들의 적합한 치환된 유도체를 언급할 수 있다.
- [0069] NCO 과량을 분해하기 위해 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물에서 단위 (f)가 본질적으로 사용되기 때문에, 요구되는 양은 본질적으로 NCO 과량의 양에 의존하고, 일반적으로 명시될 수 없다.
- [0070] 바람직하게는, 이 단위는 합성 동안 사용되지 않는다. 미반응 이소시아네이트는 매우 높은 농도로 존재하는 용매 알코올로 인해 말단 우레탄으로 전환된다.
- [0071] **(g) 추가 구성성분**

- [0072] 또한, 본 발명에 따라 제공되는 폴리우레탄우레아 코팅 조성물의 용액은 의도한 목적에 전형적인 추가 구성성분 및 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 예는 활성 약학적 물질, 약제, 및 활성 약학적 물질의 방출을 촉진하는 첨가제 (약물 용리 첨가제)이다.
- [0073] 의료 기구 상의 본 발명의 코팅에 사용될 수 있어서 본 발명의 용액 중에 함유될 수 있는 약학적 물질 또는 약제는 예를 들어, 항혈전제, 항생제, 항암제, 성장 호르몬, 항바이러스제, 항혈관형성제, 혈관형성제, 항유사분열제, 항염증제, 세포 주기 조절제, 유전학적 제제(genetic agent), 호르몬, 및 이들의 동족체, 유도체, 단편, 제약학적 염, 및 이들의 조합이다.
- [0074] 따라서, 이러한 약학적 물질 또는 약제의 특별한 예는 항혈전 (비혈전성) 제제 및 동맥의 급성 혈전증, 협착증 또는 후기 재협착증을 억제하기 위한 기타 제제를 포함하며, 예로는 헤파린, 스트렙토키나제, 우로키나제, 조직 플라스미노겐 활성화제, 항-트롬복산-B₂ 제제; 항-B-트롬보글로불린, 프로스타글라딘-E, 아스피린, 디페리디몰, 항-트롬복산-A₂ 제제, 뮤린 모노클론 항체 7E3, 트리아졸로피리미딘, 시프로스텐, 히루딘, 티클로피딘, 니코란딜 등이 있다. 동맥 협착증 부위에서 내막밀(subintimal) 근섬유 과다형성을 억제하기 위한 약제로서 성장 인자를 마찬가지로 이용할 수 있거나, 또는 임의의 기타 세포 성장 억제제를 협착증 부위에서 이용할 수도 있다.
- [0075] 상기 약학적 물질 또는 약제는 혈관학장제, 예를 들어 혈관 경련에 대응하기 위해, 파파베린과 같은 항경련제로 구성될 수도 있다. 상기 약제는 칼슘 길항제, 또는 α- 및 β-아드레날린 작용제 또는 길항제와 같은 그 자체로 혈관작용제일 수 있다. 또한, 치료제는 예를 들어 조직 판막을 관상 동맥 벽에 결합시키기 위해 사용되는 피브린, 또는 의료 등급의 시아노아크릴레이트와 같은 생물학적 접착제일 수 있다.
- [0076] 치료제는 추가로 5-플루오로우라실과 같은 항종양제일 수 있으며, 이는 바람직하게는 제제 제어 방출 비히클과 함께 사용한다 (예를 들어, 종양 부위에 항종양제의 지속적인 제어 방출을 사용하기 위한 것임).
- [0077] 치료제는 바람직하게는 체내 국부적인 감염 환부에 의료 기구의 코팅으로부터의 지속적인 방출을 위한 제어 방출 비히클과 조합된 항생제일 수 있다. 유사하게, 치료제는 국부적인 조직 내의 염증을 억제하기 위해, 또는 다른 이유로 스테로이드를 포함할 수 있다.
- [0078] 적합한 약제의 구체적인 예는
- [0079] (a) 헤파린, 헤파린 설페이트, 히루딘, 히알루론산, 콘드로이틴 설페이트, 더마탄 설페이트, 케라탄 설페이트, 우로키나제 및 스트렙토키나제를 포함한 용해제, 이들의 동족체, 유사체, 단편, 유도체 및 이들의 제약학적 염,
- [0080] (b) 항생제, 예컨대 페니실린, 세팔로스포린, 바코마이신, 아미노글리코사이드, 퀴놀론, 폴리믹신, 에리트로마이신, 테트라시클린, 클로람페니콜, 클린다마이신, 린코마이신, 살폰아미드, 이들의 동족체, 유사체, 유도체, 제약학적 염 및 이들의 혼합물,
- [0081] (c) 파클리탁셀, 도세탁셀, 면역 억제제, 예컨대 시롤리무스 또는 에베롤리무스, 메클로레타민, 클로람부실, 시클로포스파미드, 멜파란 및 이포스파미드를 포함한 알킬화제; 메토트렉세이트, 6-머캡토퓨린, 5-플루오로우라실 및 사이타라빈을 포함한 항대사물질; 빈블라스틴을 포함한 식물 알칼로이드; 빈크리스틴 및 에토포사이드; 독소 루비신, 다우노마이신, 블레오마이신 및 미토마이신을 포함한 항생제; 카르무스틴 및 로무스틴을 포함한 니트로스우레아; 시스플라틴을 포함한 무기 이온; 인터페론을 포함한 생물학적 반응 개질제; 안지오스타틴 및 엔도스 타틴; 아스파라기나제를 포함한 효소; 및 타목시펜 및 플루타마이드를 포함한 호르몬, 이들의 동족체, 유사체, 단편, 유도체, 제약학적 염 및 이들의 혼합물,
- [0082] (d) 항바이러스제, 예컨대 아만타딘, 리만타딘, 라바비린, 이독수리딘, 비다라빈, 트리플루리딘, 아시클로비르, 간시클로비르, 지도부딘, 포스포노포르메이트, 인터페론, 이들의 동족체, 유사체, 단편, 유도체, 제약학적 염 및 이들의 혼합물, 및
- [0083] e) 항염증제, 예를 들어 이부프로펜, 엑사메타손 또는 메틸프레드니솔론
- [0084] 을 포함한다.
- [0085] 바람직한 한 실시양태에서, 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 적어도
- [0086] a) 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올,
- [0087] b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트,

- [0088] c) 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르, 및
- [0089] d) 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올
- [0090]로부터 합성되는 폴리우레탄우레아를 포함한다.
- [0091] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 적어도
- [0092] a) 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올,
- [0093] b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트,
- [0094] c) 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르,
- [0095] d) 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올, 및
- [0096] e) 1종 이상의 폴리올
- [0097]로부터 합성되는 폴리우레탄우레아를 포함한다.
- [0098] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 적어도
- [0099] a) 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올,
- [0100] b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트,
- [0101] c) 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르,
- [0102] d) 1종 이상의 디아민 또는 아미노 알코올,
- [0103] e) 1종 이상의 폴리올, 및
- [0104] f) 1종 이상의 추가 아민- 및/또는 히드록시-함유 단위
- [0105]로부터 합성되는 폴리우레탄우레아를 포함한다.
- [0106] 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 적어도
- [0107] a) 평균 몰 중량이 400 g/mol 내지 6000 g/mol이고 히드록실 관능가가 1.7 내지 2.3인 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 이러한 폴리카르보네이트 폴리올의 혼합물,
- [0108] b) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 1.0 내지 3.5 mol 양의 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물,
- [0109] c) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.01 내지 0.5 mol 양의, 평균 몰 중량이 500 g/mol 내지 5000 g/mol인 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르 또는 이러한 폴리에테르의 혼합물,
- [0110] d) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.1 내지 1.5 mol 양의, 소위 사슬 연장제로서의 1종 이상의 지방족 또는 지환족 디아민 또는 1종 이상의 아미노 알코올, 또는 이러한 화합물의 혼합물,
- [0111] e) 바람직하다면, 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.05 내지 1 mol 양의, 몰 중량이 62 g/mol 내지 500 g/mol인 1종 이상의 단사슬 지방족 폴리올, 및
- [0112] f) 바람직하다면, 중합체 사슬 말단에 위치하여 이것을 캡핑하는 아민- 또는 OH-함유 단위
- [0113]로부터 합성되는 폴리우레탄우레아를 포함한다.
- [0114] 본 발명에 따르면, 적어도
- [0115] a) 평균 몰 중량이 500 g/mol 내지 5000 g/mol이고 히드록실 관능가가 1.8 내지 2.2인 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 이러한 폴리카르보네이트 폴리올의 혼합물,
- [0116] b) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 1.0 내지 3.3 mol 양의 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물,
- [0117] c) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.02 내지 0.4 mol 양의, 평균 몰 중량이 1000 g/mol 내지 4000 g/mol인 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르 또는 이러한 폴리에테르의 혼합물,

- [0118] d) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.2 내지 1.3 mol 양의, 소위 사슬 연장제로서의 1종 이상의 지방족 또는 지환족 디아민 또는 1종 이상의 아미노 알코올, 또는 이러한 화합물의 혼합물,
- [0119] e) 바람직하다면, 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.05 내지 0.5 mol 양의, 몰 중량이 62 g/mol 내지 400 g/mol인 1종 이상의 단사슬 지방족 폴리올, 및
- [0120] f) 바람직하다면, 중합체 사슬 말단에 위치하여 이것을 캡핑하는 아민- 또는 OH-함유 단위
- [0121]로부터 합성되는, 용액 형태의 코팅 조성물 중 폴리우레탄우레아를 사용하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0122] 본 발명에 따르면, 적어도
- [0123] a) 평균 몰 중량이 600 g/mol 내지 3000 g/mol이고 히드록실 관능가가 1.9 내지 2.1인 1종 이상의 폴리카르보네이트 폴리올, 또는 이러한 폴리카르보네이트 폴리올의 혼합물,
- [0124] b) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 1.0 내지 3.0 mol 양의 1종 이상의 지방족, 지환족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물,
- [0125] c) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.04 내지 0.3 mol 양의, 평균 몰 중량이 1000 g/mol 내지 3000 g/mol인 1종 이상의 1관능성 폴리옥시알킬렌 에테르 또는 이러한 폴리에테르의 혼합물, 보다 특히 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드의 혼합물, 및
- [0126] d) 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.3 내지 1.2 mol 양의, 소위 사슬 연장제로서의 1종 이상의 지방족 또는 지환족 디아민 또는 1종 이상의 아미노 알코올, 또는 이러한 화합물의 혼합물, 및
- [0127] e) 바람직하다면, 폴리카르보네이트 폴리올 몰 당 0.1 내지 0.5 mol 양의, 몰 중량이 62 g/mol 내지 400 g/mol인 1종 이상의 단사슬 지방족 폴리올
- 로부터 합성되는, 코팅 용액 중의 폴리우레탄우레아를 사용하는 것이 또한 추가로 바람직하다.
- [0129] 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물의 용도**
- [0130] 용액 형태의 본 발명의 코팅 조성물은 의료 기구 상에 코팅을 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0131] 본 발명과 관련하여 "의료 기구"라는 용어는 넓은 의미로 해석된다. 의료기구 (장비 포함)의 적합한 비제한적인 예는 콘택트 렌즈; 캐뉼러; 카테터, 예를 들어 비뇨기 카테터 또는 요관 카테터와 같은 비뇨기과 카테터; 중심 정맥 카테터; 정맥 카테터 또는 입구 또는 출구 카테터; 확장술용 벌룬; 혈관 성형 및 생검용 카테터; 스텐트, 색전증 여과기 또는 대정맥 여과기를 도입하기 위해 사용되는 카테터; 벌룬 카테터 또는 기타 팽창성 의료 기구; 내시경; 후두경; 기관용 기구, 예컨대 기관내관, 호흡기 및 기타 기관 흡인 기구; 기관지 폐포 세척 카테터; 심장 동맥 성형술에 사용되는 카테터; 유도 막대, 삽입 유도물 등; 혈관 마개; 박동조율기 성분; 달팽이관 이식물; 치아 이식 급식용관, 배출관; 및 유도 와이어이다.
- [0132] 또한, 본 발명의 코팅 용액은 예를 들어 장갑, 스텐트 및 기타 이식물; 외부 (체외) 혈액관 (혈액 운송 파이프); 예를 들어 투석용 막; 혈액 여과기; 순환 지지용 기구; 상처 관리용 드레싱 물질; 소변 주머니 및 스토마 주머니를 위한 보호용 코팅의 제조를 위해 사용될 수 있다. 의학적 활성제, 예컨대 스텐트 또는 벌룬 표면 또는 괴임기구용 의학적 활성제를 포함하는 이식물도 또한 포함된다.
- [0133] 전형적으로, 상기 의료 기구는 카테터, 내시경, 후두경, 기관내관, 급식용 관, 유도 막대, 스텐트 및 다른 이식 물로부터 형성된다.
- [0134] 금속, 직물, 세라믹 또는 플라스틱과 같은 많은 물질이 코팅하고자 하는 표면의 기재로서 적합하며, 플라스틱의 사용이 의료 기구의 제조를 위해 바람직하다.
- [0135] 본 발명에 따르면, 의료 기구를 코팅하기 위해 상기 기재된 유형의 비이온적으로 안정화된 수성 폴리우레탄 분산액을 사용하여 매우 친수성이고 이에 따라 윤활한 혈액 상용성 표면을 가지는 의료 기구의 제조가 가능하다는 것이 발견되었다. 상기 기재된 코팅 조성물은 바람직하게는 유기 용액으로서 얻어지고 의료 기구의 표면에 적용된다.
- [0136] 본 발명과 관련하여, 보다 특히 폴리카르보네이트 폴리올과 1관능성 폴리프로필렌 옥사이드 - 폴리에틸렌 옥사이드 알코올의 혼합물로부터 합성되는 코팅 용액이 바람직하다.

[0137] 코팅 용액의 제조

[0138] 본 발명과 관련하여, 의료 기구 상의 코팅을 상기에 보다 상세하게 기재한 코팅 조성물의 용액으로부터 출발하여 제조하는 것이 보다 특히 바람직하다.

[0139] 본 발명에 따르면, 상기 기재한 코팅 조성물이 분산액으로부터 출발하여 제조되는지 또는 용액으로부터 출발하여 제조되는지에 따라 의료 기구 상에 생성된 코팅이 상이하다는 것이 밝혀졌다.

[0140] 이와 관련하여, 의료 기구 상의 본 발명의 코팅은 이들이 상기 기재한 코팅 조성물의 용액으로부터 출발하여 얻어지는 경우에 이점을 가진다.

[0141] 어떤 한 이론에 구애됨이 없이, 본 발명에 따르면, 수성 분산액 중 폴리우레탄의 미립자 구조로 인해 중합체의 막형성(filming)이 불완전하다고 추측된다. 필름에서, 입자 구조는 일반적으로, 예를 들어 원자력 현미경(AMF)에 의해 또한 확인할 수 있다. 용액으로부터의 폴리우레탄은 보다 매끄러운 코팅을 형성한다. 유기 용액 중 폴리우레탄 분자의 내부 연결 및 연환으로 인해, 건조된 필름은 또한 보다 우수한 인장 강도를 가지고 수중 저장에 대해 보다 내성을 갖는다.

[0142] 본 발명의 의료 기구는 다양한 방법에 의해 친수성 폴리우레탄 용액으로 코팅할 수 있다. 상기 목적을 위한 적합한 코팅 기법의 예는 나이프코팅, 인사슬, 전사 코팅, 분무, 스픬 코팅 또는 침지를 포함한다.

[0143] 유기 폴리우레탄 용액은 임의의 바람직한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0144] 그러나, 바람직하다고 밝혀진 절차는 하기와 같다:

[0145] 본 발명에 따라 코팅에 사용하기 위한 폴리우레탄우레아 용액의 제조에 있어서, 모든 히드록실기가 소모될 때까지, 바람직하게는 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리이소시아네이트, 1관능성 폴리에테르 알코올 및, 바람직하다면 폴리올을 용융물로 또는 용액으로 서로 반응시킨다.

[0146] 상기 경우에서 반응에 관여하는 개별 합성 성분들 사이에 사용되는 화학량론은 상기 언급한 비율의 생성물이다.

[0147] 반응을 바람직하게는 60 내지 110°C, 보다 바람직하게는 75 내지 110°C, 보다 특히 90 내지 110°C의 온도에서 수행하고, 반응 속도로 인해 110°C 부근의 온도가 바람직하다. 또한 특정 경우에 및 사용되는 개별 구성성분의 작용으로서, 분해 공정 및 변색의 경우가 생성된 중합체에 나타날 수 있다는 위험이 존재하지만, 보다 높은 온도를 마찬가지로 사용할 수 있다.

[0148] 이소시아네이트 및 모든 히드록실 함유 성분의 예비중합체의 경우에, 완전히 반응한 혼합물에서의 높은 점도의 위험이 존재하더라도 용융물에서의 반응이 바람직하다. 상기 경우에, 용매를 첨가하는 것도 권고할만하다. 그러나, 희석은 반응 속도를 상당히 늦추므로, 용매는 가능한 한 약 50 중량% 초과하여 존재하면 안된다.

[0149] 이소시아네이트 및 히드록실 함유 성분의 반응의 경우에, 반응을 1시간 내지 24시간의 기간 내에 용융물로 수행할 수 있다. 소량의 용매의 첨가는 속도를 늦추지만, 반응 시간은 동일한 기간내이다.

[0150] 개별 구성성분의 첨가 또는 반응 순서는 상기 나타낸 순서와 다를 수 있다. 이는 생성된 코팅의 기계적 특성을 변화시키고자 하는 경우에 보다 특히 유리할 수 있다. 예를 들어, 모든 히드록실 함유 성분이 동시에 반응하는 경우에, 생성물은 경질 및 연질 단편의 혼합물이다. 예를 들어, 저 분자 질량 폴리올을 폴리카르보네이트 폴리올 성분 이후에 첨가하는 경우에, 한정된 블록이 얻어지고, 이는 생성된 코팅에 상이한 특성을 수반할 수 있다. 따라서 본 발명은 폴리우레탄 코팅의 개별 구성성분의 첨가 또는 반응의 임의의 순서에 제한되지 않는다.

[0151] 이어서 추가 용매를 첨가하고 적절하다면 용액으로 사슬 연장제 디아민 또는 용해된 사슬 연장제 아미노 알코올(합성 성분(d))을 첨가한다.

[0152] 용매의 추가 첨가는 바람직하게는, 불필요하게 반응 속도를 늦추지 않기 위해 단계적으로 수행하고, 상기 반응 속도 지연은 예를 들어 반응의 초기에 용매량의 완전한 첨가의 경우에 일어날 수 있다. 또한, 반응의 초기에의 많은 양의 용매의 경우에, 비교적 저온이어야만 하고, 이는 적어도 용매의 특성에 의해 공동으로 결정된다. 이는 또한 반응을 매우 느리게 한다.

[0153] 표적 점도가 달성되면, 여전히 남아있는 NCO 잔류물은 1관능성 지방족 아민에 의해 블록킹될 수 있다. 상기 남아있는 이소시아네이트기는 바람직하게는 용매 혼합물 중에 존재하는 알코올과의 반응에 의해 블록킹된다.

[0154] 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조 및 적용에 적합한 용매는 가능한 모든 용매 및 용매 혼합물, 예컨대

디메틸포름아미드, N-메틸아세타미드, 테트라메틸우레아, N-메틸피롤리돈, 방향족 용매, 예컨대 툴루엔, 선형 및 환형 에스테르, 에테르, 케톤 및 알코올을 포함한다. 에스테르 및 케톤의 예는, 예를 들어 에틸아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세톤, γ-부티로락톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤이다.

[0155] 알코올과 툴루엔의 혼합물이 바람직하다. 툴루엔과 함께 사용되는 알코올의 예는 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올이다.

[0156] 일반적으로, 상기 반응에서, 사용되는 용매의 양은 약 10 중량% 내지 50 중량% 농도의 용액, 보다 바람직하게는 약 15 중량% 내지 45 중량% 농도의 용액, 특히 바람직하게는 약 20 중량% 내지 40 중량% 농도의 용액을 제공하도록 하는 양이다.

[0157] 폴리우레탄 용액의 고형분 함량은 일반적으로 5 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%이다. 코팅 실험을 위해, 코팅의 두께를 다양하게 하기 위해 폴리우레탄 용액을 바람직하다면 툴루엔/알코올 혼합물로 희석시킬 수 있다. 1 중량% 내지 60 중량%의 모든 농도가 가능하고, 1 중량% 내지 40 중량% 범위 내의 농도가 바람직하다.

[0158] 이와 관련하여, 예를 들어 수백 nm 내지 수백 μm와 같은 임의의 목적하는 코팅물 두께를 수득하는 것이 가능하지만, 본 발명과 관련하여 보다 두껍거나 보다 얇은 두께도 가능하다.

[0159] 예를 들어, 산화방지제 또는 안료와 같은 추가 첨가물을 또한 사용할 수 있다. 또한, 바람직하다면, 보조제 (hand assistant), 염료, 소광제, UV 안정화제, 광 안정화제, 소수성화제, 친수성화제 및/또는 유동 조절 보조제와 같은 추가 첨가물을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0160] 이어서 상기 용액으로부터 출발하여 상기 기재된 방법에 의해 의료용 코팅을 제조한다.

[0161] 매우 다양한 기재, 예컨대 금속, 직물, 세라믹 및 플라스틱을 코팅할 수 있다. 금속 또는 플라스틱으로부터 제작된 의료 기구를 코팅하는 것이 바람직하다. 금속의 예는 의료용 스테인리스 강철 및 니켈 티타늄 합금을 포함한다. 의료 기구를 구성할 수 있는 많은 중합체 물질을 생각할 수 있으며, 예로는 폴리아미드; 폴리스티렌; 폴리카르보네이트; 폴리에테르; 폴리에스테르; 폴리비닐 아세테이트; 천연 및 합성 고무; 스티렌과 불포화 화합물, 예컨대 에틸렌, 부틸렌 및 이소프렌의 블록 공중합체; 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 공중합체; 실리콘; 폴리비닐 클로라이드 (PVC) 및 폴리우레탄이 있다. 친수성 폴리우레탄의 의료 기구에의 보다 양호한 접착을 위해, 상기 친수성 코팅 물질을 적용하기 전에 추가의 적합한 코팅을 베이스로서 적용할 수 있다.

[0162] 의료 기구는 다양한 방법에 의해 친수성 폴리우레탄 분산액으로 코팅할 수 있다. 적합한 코팅 기법은 나이프코팅, 인사슬, 전사 코팅, 분무, 스판 코팅 또는 침지이다.

[0163] 미끄럼성이 개선된 친수성 특성에 더하여, 본 발명에 따라 제공되는 코팅 조성물은 또한 높은 수준의 혈액 상용성에 의해 구별된다. 그 결과, 특히 혈액 접촉시, 상기 코팅으로의 작업이 또한 유리하다. 종래 기술의 중합체에 비해, 상기 물질은 혈액 접촉시 감소된 응고 경향을 나타내었다.

[0164] 친수성 폴리우레탄 코팅을 가지는 본 발명의 카테터의 이점은 하기 실시예에서 비교 실험에 의해 설명하였다.

실시예

[0166] 본 발명의 실시예 및 비교 실시예에 기재된 수지의 NCO 함량은 DIN EN ISO 11909에 따른 적정법에 의해 측정하였다.

[0167] 고형분 함량은 DIN-EN ISO 3251에 따라 측정하였다. 1 g의 폴리우레탄 분산액을 적외선 건조기를 사용하여 115 °C에서 일정 중량까지 건조시켰다 (15 내지 20분).

[0168] 폴리우레탄 분산액의 평균 입자 크기는 말번 인스트루먼츠(Malvern Instruments)로부터의 고성능 입자 크기 측정기 (HPPS 3.3)를 사용하여 측정하였다.

[0169] 달리 언급하지 않았다면, %로 나타내어진 양은 중량%이고 얻어진 수성 분산액에 관한 것이다.

[0170] 점도 측정은 독일 오스트필던 소재의 안톤 파르 게엠베하 (Anton Paar GmbH)로부터의 피직스(Physics) MCR 51 유량계를 사용하여 수행하였다.

사용된 물질 및 약어:

[0172] 데스모펜(Desmophen) C2200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/mol (바이엘

머티리얼사이언스 아게(Bayer MaterialScience AG; 독일 레버쿠젠 소재))

[0173] 데스모펜 C1200: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/mol (바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠 소재))

[0174] 데스모펜 XP 2613: 폴리카르보네이트 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/mol (바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠 소재))

[0175] 폴리THF® 2000: 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리올, OH가 56 mg KOH/g, 수 평균 분자량 2000 g/mol (바스프 아게 (BASF AG; 독일 루트비히sha펜 소재))

[0176] 폴리에테르 LB 25: 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 기재 1관능성 폴리에테르, 수 평균 분자량 2250 g/mol, OH가 25 mg KOH/g (바이엘 머티리얼사이언스 아게 (독일 레버쿠젠 소재))

실시예 1:

[0178] 본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다.

[0179] 198.6 g의 데스모펜 C 2200, 23.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 을 110°C에서 용융물로 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 톨루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 95.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 12.5 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 (상기 언급한 유량계를 사용하여, 얻어진 샘플의 점도를 측정함으로써 시험함) 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 19,600 mPas인, 톤루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.4% 농도의 용액 927 g을 수득하였다.

실시예 2:

[0181] 본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다.

[0182] 195.4 g의 데스모펜 C 2200, 30.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.3%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 톤루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 94.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 12.7 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 38,600 mPas인, 톤루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.7% 농도의 용액 930 g을 수득하였다.

실시예 3:

[0184] 본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다.

[0185] 195.4 g의 데스모펜 XP 2613, 30.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 톤루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 95.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 12.7 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 26,500 mPas인, 톤루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.7% 농도의 용액 931 g을 수득하였다.

실시예 4:

[0187] 본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다.

[0188] 198.6 g의 데스모펜 C 1200, 23.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 톤루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 100.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 13.2 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 17,800

mPas인, 툴루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.3% 농도의 용액 933 g을 수득하였다.

[0189] 실시예 5:

본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다.

195.4 g의 데스모펜 C 1200, 30.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$)을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 툴루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 94.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 11.8 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 23,700 mPas인, 툴루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.7% 농도의 용액 931 g을 수득하였다.

[0192] 실시예 6:

본 실시예는 본 발명의 실시예 1의 비교 생성물로서 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다. 데스모펜 C2200을 폴리THF 2000으로 대체하였다.

194.0 g의 폴리THF 2000, 22.6 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$)을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.3%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 툴루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 89.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 12.1 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 15,200 mPas인, 툴루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.2% 농도의 용액 916 g을 수득하였다.

[0195] 실시예 7:

본 실시예는 본 발명의 실시예 2의 비교 생성물로서 폴리우레탄우레아 용액의 제조를 기재한다. 데스모펜 C2200을 폴리THF 2000으로 대체하였다.

190.6 g의 폴리THF 2000, 30.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이트-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$)을 110°C에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.3%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 350.0 g의 툴루엔 및 200 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 89.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 12.1 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 배치를 추가 4시간 동안 교반하였다. 이로써 22°C에서의 점도가 21,000 mPas인, 툴루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 30.5% 농도의 용액 919 g을 수득하였다.

[0198] 실시예 8: 코팅의 제조 및 정접촉각(static contact angle)의 측정

스핀 코터 (RC5 지셋(Gyrset) 5, 칼 쉬쓰 (Karl Suess), 독일 가르힝 소재)를 사용하여 정접촉각의 측정을 위한 코팅을 25 x 75 mm 치수의 유리 슬라이드 상에 제조하였다. 상기 목적을 위해, 슬라이드를 스팬코터의 샘플 판위에 클램핑하고 약 2.5 내지 3 g의 15% 농도의 유기 폴리우레탄 용액으로 균일하게 덮었다. 모든 유기 폴리우레탄 용액을 65 중량%의 툴루엔 및 35 중량%의 이소프로판올로 구성된 용매 혼합물로 중합체 함량 15 중량%까지 희석시켰다. 20초 동안 분당 1300 회전의 샘플 판 회전으로써 균일한 코팅을 수득하고, 이를 100°C에서 1시간 동안, 이어서 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 수득한 코팅된 슬라이드를 바로 접촉각 측정에 적용하였다.

정접촉각 측정은 슬라이드 상에 생성된 코팅에 대해 실행하였다. 데이터피직스(Dataphysics)로부터의 비디오 접촉각 측정 기계 OCA20를 사용하여, 10 액적의 밀리포어 워터(Millipore water)를 컴퓨터 제어하에 주입하여 시험편 위에 배치하고, 이들의 정적 습윤각을 측정하였다. 미리, 대전방지 건조기를 사용하여, 샘플 표면 상의 (있다면) 정전하를 제거하였다.

표 1

정접촉각 측정

PU 필름	접촉각 [°]
본 발명의 실시예 1	32
본 발명의 실시예 2	21
본 발명의 실시예 3	38
본 발명의 실시예 4	25
본 발명의 실시예 5	25
실시예 6 (비교예)	83
실시예 7 (비교예)	82

[0201]

[0202] 표 1이 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 폴리카르보네이트-함유 코팅은 정접촉각이 40° 이하인 매우 친수성인 코팅을 제공한다. 반대로, 폴리THF-함유 코팅 7 내지 9는, 상기 코팅의 조성이 다른 점에서 실시예 1 및 2의 조성과 동일함에도 불구하고 실질적으로 텔극성이다.

[0203] 실시예 9:

[0204] 본 비교예는 혼합된 1관능성 폴리에틸렌-폴리프로필렌 옥사이드 알코올 LB 25 대신에 동일한 몰 분율의 순수한 1관능성 폴리에틸렌 옥사이드 알코올을 함유하는 폴리우레탄우레아 중합체의 합성을 기재한다. 상기 중합체는 상이한 말단기를 함유하는 것을 제외하고 실시예 1의 중합체와 동일하다. 실시예 1 내지 7에 기재된 톨루엔 및 알코올에서의 합성은 상기 알코올을 사용하는 경우에 실시하지 않았다. 결과적으로 상기 합성은 순수한 디메틸포름아미드 (DMF)에서 수행하였다.

[0205] 198.6 g의 데스모펜 C 2200, 20.4 g의 폴리에틸렌 글리콜 2000 모노메틸 에테르 (공급원: 플루카(Fluka), 물품 번호 81321) 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이토시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$)을 110°C에서 용융물로 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 550 g의 DMF로 희석시켰다. 실온에서 100 g의 DMF 중 10.5 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 몰 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성 (상기 기재한 유량계를 사용하여, 얻어진 샘플의 점도를 측정함으로써 시험함) 이후에, 남아있는 적은 함량의 이소시아네이트를 블록킹하기 위해 1.0 g의 n-부틸아민을 첨가하였다. 이로써 23°C에서의 점도가 22,700 mPas인, 디메틸포름아미드 중 폴리우레탄우레아의 29.8% 농도의 용액 927 g을 수득하였다.

[0206] 실시예 10:

[0207] 본 실시예는 용매로서 DMF에서의 본 발명의 폴리우레탄우레아 중합체의 합성을 기재한다. 상기 중합체는 실시예 1의 중합체와 동일하지만, 실시예 9의 중합체와 물리적 특성을 비교할 수 있도록 DMF에서 제조하였다.

[0208] 198.6 g의 데스모펜 C 2200, 23.0 g의 LB 25 및 47.8 g의 4,4'-비스(이소시아네이토-시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$)을 110°C에서 용융물로 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 상기 생성물을 냉각시키고 550 g의 DMF로 희석시켰다. 실온에서 100 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 10.5 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 몰 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성 (상기 기재한 유량계를 사용하여, 얻어진 샘플의 점도를 측정함으로써 시험함) 이후에, 남아있는 적은 함량의 이소시아네이트를 블록킹하기 위해 0.5 g의 n-부틸아민을 첨가하였다. 이로써 23°C에서의 점도가 16,800 mPas인, DMF 중 폴리우레탄우레아의 30.6% 농도의 용액 930 g을 수득하였다.

[0209] 실시예 11:

[0210] 실시예 8에 기재한 바와 같이, 유리 상의 필름을 실시예 9 및 10의 폴리우레탄 용액을 사용하여 제조하고, 이들의 정접촉각을 측정하였다.

표 2

사용되는 1관능성 폴리에테르에 따른 정접촉각

PU 필름	접촉각 [°]
실시예 9 (비교예)	55
실시예 10 (본 발명의 실시예)	36

[0211]

[0212] 혼합된 (폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드) 1관능성 폴리에테르 알코올로 제조된 실시예 10의 필름은 순수한 폴리에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 실시예 9의 필름 (55°) 보다 상당히 낮은 정접촉각 36° 을 나타내었다.

[0213] 실시예 12:

[0214] 본 실시예는 본 발명의 폴리우레탄의 유기 용액에서의 합성을 기재한다. 이 생성물을 수성 분산액에서 상응하게 제조되는 실시예 13의 폴리우레탄과 비교하였다 (실시예 14 참조).

[0215] 277.2 g의 데스모펜 C 2200, 33.1 g의 LB 25, 6.7 g의 네오펜틸 글리콜, 71.3 g의 4,4'-비스(이소시아네이토시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 및 11.9 g의 이소포론 디이소시아네이트를 110°C 에서 반응시켜 일정한 NCO 함량 2.4%에 도달하였다. 이 생성물을 냉각시키고 500.0 g의 톨루엔 및 350.0 g의 이소프로판올로 희석시켰다. 실온에서 186.0 g의 1-메톡시프로판-2-올 중 6.2 g의 이소포론디아민의 용액을 첨가하였다. 물 중량 증가의 완료 및 목적하는 점도 범위의 달성을 이후에, 이소프로판올로 남아있는 이소시아네이트 함량을 블록킹하기 위해 추가 4시간 동안 배치를 교반하였다. 이로써 23°C 에서의 점도가 17,500 mPas인, 톨루엔/이소프로판올/1-메톡시프로판-2-올 중 폴리우레탄우레아의 28.6% 농도의 용액 1442 g을 수득하였다.

[0216] 실시예 13:

[0217] 본 실시예는 실시예 12의 폴리우레탄의 수성 분산액에서의 합성을 기재한다. 실시예 12에 기재한 것과 동일한 중합체로 구성되었다. 두 중합체를 실시예 14에서 서로 비교하였다.

[0218] 277.2 g의 데스모펜 C 2200, 33.1 g의 폴리에테르 LB 25 및 6.7 g의 네오펜틸 글리콜을 65°C 에서 도입하고 5분 동안 교반하여 균일화하였다. 65°C 에서 1분에 걸쳐 상기 혼합물에 먼저 71.3 g의 4,4'-비스(이소시아네이토시클로헥실)메탄 ($H_{12}MDI$) 및 그 후 11.9 g의 이소포론 디이소시아네이트를 첨가하였다. 이 혼합물을, 일정한 NCO 값 2.4%에 도달할 때까지 110°C 에서 가열하였다. 상기 완성된 예비중합체를 50°C 에서 711 g의 아세톤 중에 용해시킨 후, 40°C 에서 16 g의 물 중 4.8 g의 에틸렌디아민의 용액을 10분에 걸쳐 계량하여 넣었다. 후속 교반 시간은 5분이었다. 후속적으로, 15분에 걸쳐, 590 g의 물을 첨가하여 생성물을 분산시켰다. 이어서, 진공 증류에 의해 용매를 제거하였다. 이로써 고형분 함량이 40.7%이고 평균 입자 크기가 136 nm인 저장 안정성 폴리우레탄 분산액을 수득하였다. 상기 분산액의 pH는 6.7이었다.

[0219] 실시예 14:

[0220] 실시예 12 및 13의 두 코팅을 $200 \mu\text{m}$ 의 닉터 블레이드를 사용하여 박리지에 적용하였다. 실시예 12의 코팅을 비희석 형태로 적용하고; 필름의 제조 이전에 수성 분산액을 2 중량%의 증점제 (보르히 젤 아 라 (Borchi Gel A LA), 보르히스 (Borchers; 독일 랑겐펠트 소재))와 혼합하고 실온에서 30분 동안 교반하여 균일화하였다. 습식 필름을 100°C 에서 15분 동안 건조시켰다.

[0221] 측정된 파라미터는 상기 필름의 건조 상태 및 물 노출 24시간 후의 인장 강도 및 파단 신장률이다. DIN 53504에 따라 조사를 수행하였다.

표 3

유기 용액 및 수성 분산액으로부터의 폴리우레탄에 대한 인장 강도 결과의 비교

필름	파단 응력 (N/mm ²) 건조 필름	파단 응력 (N/mm ²) 24 시간 물	파단 신장률 (%) 건조 필름	파단 신장률 (%) 24 시간 물
실시 예 12	25.3	24.9	700	700
실시 예 13	24.8	18.3	550	450

[0222]

[0223] 표의 결과는 건조 필름의 파단 응력이 용액으로서 또는 수성 분산액으로서 폴리우레탄의 제조와 관계없이 두 폴리우레탄 모두에 대해 실험 정확도의 한계 내에서 상응한다는 것을 나타내었다. 그러나, 유기 용액으로부터 제조된 실시 예 12의 필름은 보다 높은 탄성 (수성 분산액으로부터의 중합체에 대한 550%와 비교하여 700% 파단 신장률)을 가졌다. 또한, 유기 용액으로부터 제조된 필름에 대한 파단 응력 및 파단 신장률은 측정 정확도의 한계 내에서 달라지지 않았지만, 수성 분산액으로부터 제조된 필름의 파단 응력 및 파단 신장률은 상당히 감소하였다.