

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Dezember 2009 (03.12.2009)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/143977 A1

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/12 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C08G 18/72* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *C09D 175/12* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003543
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 2009 (19.05.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 025 613.7 28. Mai 2008 (28.05.2008) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KÖCHER, Jürgen** [DE/DE]; Seidenweberstr. 5, 40764 Langenfeld (DE). **RISCHE, Thorsten** [DE/DE]; Am Südfriedhof 3, 59423 Unna (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: HYDROPHILIC POLYURETHANE COATINGS

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE POLYURETHANBESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of specific polyurethane urea coatings for coating substrates, the polyurethane urea (1) being terminated by a copolymer unit which is constituted of polyethylene oxide and polypropylene oxide, and (2) comprising at least one hydroxyl group-containing polycarbonate polyol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Polyurethanharbstoff-Beschichtungen, wobei der Polyurethanharbstoff (1) mit einer Copolymereneinheit aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid terminiert ist, und (2) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polycarbonatpolyol umfasst zur Beschichtung von Substraten.

Hydrophile Polyurethanbeschichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Beschichtzungszusammensetzung in Form einer Polyurethandispersion zur Herstellung von hydrophilen Beschichtungen, insbesondere die Verwendung der Beschichtzungszusammensetzung zum Beschichten von Geräten, insbesondere medizinischen Geräten.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen hydrophilen Beschichtungsmaterialien auch anwendbar zum Schutz von Oberflächen vor Beschlagen, zur Herstellung leicht zu reinigender oder selbstreinigender Oberflächen sowie zur Verminderung der Schmutzaufnahme dieser Oberflächen. Die erfindungsgemäßen hydrophilen Beschichtungsmaterialien sind außerdem in der Lage, auf Oberflächen die Bildung von Wasserflecken zu reduzieren oder zu vermeiden.

Des Weiteren können mit den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen hydrophile Oberflächen erzeugt werden, die nicht mehr in nennenswertem Umfang von im Wasser lebenden Organismen bewachsen werden (Antifoulingeigenschaften). Weitere Anwendungsbereiche dieser erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien sind Anwendungen in der Druckindustrie, für kosmetische Formulierungen sowie für Systeme auch außerhalb medizintechnischer Anwendungen, die Wirkstoffe freisetzen.

Die Benutzung von medizinischen Geräten, beispielsweise von Kathetern, kann durch die Ausrüstung mit hydrophilen Oberflächen stark verbessert werden. Das Einsetzen und Verschieben von Urin- oder Blutgefäßkathetern wird dadurch einfacher, dass hydrophile Oberflächen im Kontakt mit Blut oder Urin einen Wasserfilm adsorbieren. Hierdurch wird die Reibung der Katheteroberfläche gegenüber den Gefäßwänden verringert, so dass sich der Katheter leichter einsetzen und bewegen lässt. Auch eine direkte Wässerung der Geräte vor dem Eingriff kann vorgenommen werden, um durch die Bildung eines homogenen Wasserfilms die Reibung zu vermindern. Die betroffenen Patienten haben weniger Schmerzen, und das Risiko von Verletzungen der Gefäßwände wird dadurch reduziert. Darüber hinaus besteht bei der Anwendung von Kathetern im Blutkontakt immer die Gefahr, dass sich Blutgerinnsel bilden. In diesem Kontext werden im Allgemeinen hydrophile Beschichtungen als hilfreich für antithrombogene Beschichtungen angesehen.

Zur Herstellung von entsprechenden Oberflächen eignen sich grundsätzlich Polyurethanbeschichtungen, die ausgehend von Lösungen oder Dispersionen entsprechender Polyurethane hergestellt werden.

So beschreibt die US-A 5,589,563 die Verwendung von Beschichtungen mit oberflächenmodifizierten Endgruppen für im Bereich der Biomedizin verwendete Polymere, welche auch zur Beschichtung von medizinischen Geräten verwendet werden können.

Die resultierenden Beschichtungen werden ausgehend von Lösungen oder Dispersionen hergestellt und die polymeren Beschichtungen umfassen unterschiedliche Endgruppen, welche ausgewählt werden aus Aminen, fluorierten Alkanolen, Polydimethylsiloxanen und aminterminierten Polyethylenoxiden. Diese Polymere weisen jedoch als Beschich-

tung für medizinische Geräte keine zufriedenstellenden Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Hydrophilie, auf.

Die DE-A 199 14 882 betrifft Polyurethane, Polyurethan-Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe

5 in dispergierter bzw. gelöster Form, die aufgebaut werden aus

- (a) mindestens einer Polyolkomponente,
- (b) mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
- (c) mindestens einer hydrophilen, nichtionischen bzw. potentiell ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette und/oder aus Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- (d) mindestens einer von (a) bis (c) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und
- (e) mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels.

Die damit zwingend ein monofunktionelles Blockierungsmittel aufweisenden Polymerdispersion werden beispielsweise in Schlichten verwendet.

20

Die DE-A 199 14 885 betrifft Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen die bevorzugt Umsetzungsprodukte darstellen von

- a) mindestens einer Polyolkomponente,
- b) mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
- c) gegebenenfalls mindestens einer (potentiell) ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe,
- d) gegebenenfalls mindestens einer nichtionisch hydrophilen Aufbaukomponente, bestehend aus im Sinne der Isocyanatadditionsreaktion mono- bis tetrafunktionellen, mindestens eine hydrophile Polyetherkette aufweisenden Verbindungen,
- e) gegebenenfalls mindestens einer von a) bis d) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 2500 mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und

f) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels, welches zu mindestens 50% aus Dimethylpyrazol besteht,

wobei die Summe aus a) bis f) 100% beträgt und wobei entweder c) oder d) nicht 0 sein kann und in solcher Menge eingesetzt werden, dass eine stabile Dispersion entsteht.

5 Die Dispersionen werden unter anderem zur Beschichtung mineralischer Untergründe, zur Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen, zur Lackierung und Beschichtung metallischer Oberflächen, Lackieren und Beschichten von Kunststoffen sowie die Beschichtung von Textilien und Leder verwendet.

Diese aus dem Stand der Technik bekannten Polyurethanharbstoff-Dispersionen werden
10 nicht für medizinische Zwecke, d.h. zum Beschichten von medizinischen Geräten, verwendet.

Darüber hinaus weisen die bisher bekannten Polyurethanharbstoffbeschichtungen häufig dahingehend Nachteile auf, dass sie für eine Anwendung als Beschichtung von medizinischen Geräten nicht ausreichend hydrophil ausgebildet sind.

15 In diesem Kontext empfiehlt die US-A 5,589,563 oberflächenmodifizierte Endgruppen für biomedizinisch Polymere, welche zur Beschichtung von medizinischen Geräten verwendet werden können. Diese Polymere umfassen unterschiedliche Endgruppen, welche ausgewählt werden aus Aminen, fluorierten Alkanolen, Polydimethylsiloxanen und aminterminierten Polyethylenoxiden. Diese Polymere weisen jedoch als Beschichtung für
20 medizinische Geräte ebenfalls keine zufriedenstellenden Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Hydrophilie, auf.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Polyurethanharbstoff-Dispersionen bereitzustellen, welche zur Ausrüstung bzw. Beschichtung von medizinischen Geräten mit hydrophilen Oberflächen verwendet werden können. Da diese Oberflächen häufig im Blutkontakt eingesetzt werden, sollen die Oberflächen dieser Materialien auch eine gute Blutverträglichkeit besitzen und insbesondere die Gefahr der Bildung von Blutgerinnseln reduzieren.
25

Gegenstand dieser Erfindung ist daher die Verwendung bestimmter Polyurethanharbstoff-Dispersionen zur Erzeugung hydrophiler Oberflächen, wie sie zur Ausrüstung von medizinischen Geräten und Oberflächen mit Antifouling-Eigenschaften erwünscht sind.
30

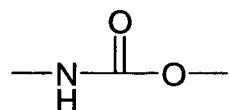
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanharbstoff-Dispersionen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie

- (1) mindestens einen Polyurethanharbstoff, der mit einer Copolymereneinheit aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid terminiert ist, und
35 (2) mindestens ein Polycarbonatpolyol
umfassen.

Es wurde herausgefunden, dass sich Zusammensetzungen aus diesen spezifischen Polyurethanharnstoffen hervorragend als Beschichtungen mit hydrophilen Eigenschaften eignen, wie sie beispielsweise bei vielen medizinischen Geräten zur Verbesserung der Einführeigenschaften bei gleichzeitiger Reduktion der Gefahr der Bildung von Blutgerinnungen während der Behandlung mit dem medizinischen Gerät sowie zur Erzeugung von Oberflächen mit Antifoulingeigenschaften, wie beispielsweise im Schiffbau, erwünscht sind.

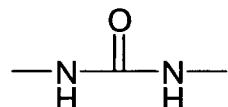
Polyurethanharnstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind polymere Verbindungen, die

- (a) mindestens zwei Urethangruppen enthaltende Wiederholungseinheiten der folgenden allgemeinen Struktur



und

- (b) mindestens eine Harnstoffgruppen enthaltende Wiederholungseinheit



aufweisen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtzungszusammensetzungen basieren auf Polyurethanharnstoffen, welche im Wesentlichen keine ionische Modifizierung aufweisen. Hierunter wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanharnstoffe im Wesentlichen keine ionischen Gruppen, wie insbesondere keine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphat- und Phosphonatgruppen, aufweisen.

Unter dem Begriff „im Wesentlichen keine ionische Modifizierung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass eine ionische Modifizierung höchstens in einem Anteil von 2,50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 2,00 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1,00 Gew.-%, speziell höchstens 0,50 Gew.-%, vorliegt, wobei es am bevorzugtsten ist, wenn überhaupt keine ionische Modifizierung des erfindungsgemäß vorgesehenen Polyurethanharnstoffs vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoffe sind bevorzugt im Wesentlichen lineare Moleküle, können jedoch auch verzweigt sein. Unter im Wesentlichen linearen Molekü-

len versteht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung leicht anvernetzte Systeme, die ein Polycarbonatpolyol mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von vorzugsweise 1,7 bis 2,3, insbesondere 1,8 bis 2,2, besonders bevorzugt 1,9 bis 2,1, aufweisen. Derartige Systeme lassen sich noch in einem ausreichenden Maß dispergieren.

- 5 Das zahlenmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyurethanharstoffe beträgt vorzugsweise 1000 bis 200000, besonders bevorzugt von 5000 bis 100000. Dabei wird das zahlenmittlere Molekulgewicht gegen Polystyrol als Standard in Dimethylactamid bei 30 °C gemessen.

10 **Polyurethanharstoffe**

Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen Polyurethanharstoffe näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanharstoffe werden durch Umsetzung von Aufbaukomponenten hergestellt, die mindestens eine Polycarbonatpolyolkomponente, eine Polyisoyanatkomponente, eine Polyoxyalkylenetherkomponente, eine Diamin- und/oder Aminoalkoholkomponente und gegebenenfalls eine Polyolkomponente umfassen.

15 Im folgenden werden nun die einzelnen Aufbaukomponenten näher beschrieben.

(a) **Polycarbonatpolyol**

Der erfindungsgemäße Polyurethanharstoff umfasst Einheiten, welche auf mindestens 20 ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polycarbonat zurückgehen (Polycarbonatpolyol).

Grundsätzlich geeignet für das Einführen von Einheiten auf Basis eines Hydroxylgruppen enthaltenden Polycarbonats sind Polycarbonatpolyole, d. h. Polyhydroxyverbindungen, mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 1,7 bis 2,3, vorzugsweise von 1,8 bis 2,2, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1. Das Polycarbonat ist somit vorzugsweise im Wesentlichen linear ausgebildet und weist nur eine geringfügige dreidimensionale Vernetzung auf.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen Polycarbonate des Molekulargewichts (über die OH-Zahl bestimmte Molekulargewicht; DIN 53240) von vorzugsweise 400 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt 500 bis 5000 g/mol, insbesondere von 30 600 bis 3000 g/mol in Frage, die beispielsweise durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, erhältlich sind. Als derartige Diole kommen beispielsweise Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A aber auch Lacton-modifizierte Diole in Frage.

Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Auch Polyether-Polycarbonatdiole können eingesetzt werden. Die Hydroxylpolycarbonate sollten im wesentlichen linear sein. Sie können jedoch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid oder 1,3,4,6-Dianhydrohexite. Bevorzugt sind solche Polycarbonate auf Basis von Hexandiol-1,6, sowie modifizierend wirkenden Co-Diolen wie z. B. Butandiol-1,4 oder auch von ϵ -Caprolacton. Weitere bevorzugte Polycarbonatdiole sind solche auf Basis von Mischungen aus Hexandiol-1,6 und Butandiol-1,4.

15

(b) Polyisocyanat

Der erfindungsgemäße Polyurethanharstoff weist ferner Einheiten auf, welche auf mindestens ein Polyisocyanat zurückgehen.

Als Polyisocyanate (b) können alle dem Fachmann bekannten aromatischen, araliphatischen, aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanate einer mittleren NCO-Funktionalität ≥ 1 , bevorzugt ≥ 2 einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden, wobei es unerheblich ist, ob diese nach Phosgen- oder phosgenfreien Verfahren hergestellt wurden. Diese können auch Iminooxadiazindion-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Harnstoff-, Oxadiazintron, Oxazolidinon-, Acylharnstoff- und/oder Carbodiimid-Strukturen aufweisen. Die Polyisocyanate können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Isocyanate aus der Reihe der aliphatischen oder cycloaliphatischen Vertreter eingesetzt, wobei diese ein Kohlenstoffgrundgerüst (ohne die enthaltenen NCO-Gruppen) von 3 bis 30, bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweisen.

30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente (b) entsprechen der vorstehend genannten Art mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen wie beispielsweise Bis-(isocyanatoalkyl)ether, Bis- und Tris-(isocyanatoalkyl)benzole, -toluole, sowie -xyole, Propandiisocyanate, Butandiisocyanate, Pentandiisocyanate, Hexandiisocyanate (z.B. Hexamethylendiisocyanat, HDI), Heptandiisocyanate, Octandiisocyanate, Nonandiisocyanate (z.B. Trimethyl-HDI (TMDI) in der Regel als Gemisch der 2,4,4- und 2,2,4-Isomeren), Nonantriisocyanate (z.B. 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat), Dekandiisocyanate, Dekantriisocyanate, Undekandiisocyanate, Undekantriisocyanate, Dodecandiisocyanate, Dodecantriisocyanate, 1,3- sowie 1,4-Bis-(isocyanato-

methyl)cyclohexane (H_6 XDI), 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI) oder Bis-(isocyanatomethyl)norbornan (NBDI).

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente (b) sind Hexamethylendiisocyanat (HDI), Trimethyl-HDI (TMDI), 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat (MPDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 1,3- sowie 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H_6 XDI), Bis-(isocyanatomethyl)norbornan (NBDI), 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat (IMCI) und/oder 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI) oder Gemische dieser Isocyanate. Weitere Beispiele sind Derivate aus den vorstehenden Diisocyanaten mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und-/oder Oxadiazintrionstruktur mit mehr als zwei NCO-Gruppen.

Die Menge an Bestandteil (b) in der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung beträgt vorzugsweise 1,0 bis 4,0 mol, besonders bevorzugt 1,2 bis 3,8 mol, insbesondere 1,5 bis 3,5 mol, jeweils bezogen auf den Bestandteil (a) der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung.

(c) Polyoxyalkylenether

Der erfindungsgemäße Polyurethanharnstoff weist Einheiten auf, welche auf ein Copolymer aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid zurückgehen. Diese Copolymereneinheiten liegen als Endgruppen in dem Polyurethanharnstoff vor.

Nichtionisch hydrophilierende Verbindungen (c) sind beispielsweise einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutyl-ether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin

oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

Die Alkylenoxide Ethylenoxid und Propylenoxid können in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

5

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich um gemischte Polyalkylenoxidpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid, deren Alkylenoxideinheiten vorzugsweise zu mindestens 30 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

Das mittlere Molgewicht des Polyoxyalkylenethers beträgt vorzugsweise 500 g/mol bis 5000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 g/mol bis 4000 g/mol, insbesondere 1000 bis 3000 g/mol.

15 Die Menge an Bestandteil (c) in der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mol, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,4 mol, insbesondere 0,04 bis 0,3 mol, jeweils bezogen auf den Bestandteil (a) der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung.

Erfindungsgemäß konnte gezeigt werden, dass sich die Polyurethanharnestoffe mit Endgruppen, die auf gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid basieren, insbesondere dazu eignen, Beschichtungen mit einer hohen Hydrophilie zu erzeugen. Wie weiter unten im Vergleich zu Polyurethanharnestoffen, welche nur durch Polyethylenoxid terminiert sind, gezeigt wird, bewirken die erfindungsgemäßen Beschichtungen einen deutlich geringen Kontaktwinkel und sind somit hydrophiler ausgebildet.

(d) Diamin oder Aminoalkohol

Der erfindungsgemäße Polyurethanharnestoff weist Einheiten auf, welche auf mindestens ein Diamin oder ein Aminoalkohol zurückgehen.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Beschichtungen werden sogenannte Kettenverlängerer (d) eingesetzt. Solche Kettenverlängerer sind Di- oder Polyamine sowie Hydrazide, z.B. Hydrazin, 1,2-Ethyldiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Dimethylethylendiamin, Hydrazin, Adipinsäurediimid, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylme-

than und andere (C_1-C_4)-Di- und Tetraalkyldicyclohexylmethane, z.B. 4,4'-Diamino-3,5-diethyl-3',5'-diisopropylidicyclohexylmethan.

Als Diamine oder Aminoalkohole kommen im Allgemeinen niedermolekulare Diamine oder Aminoalkohole in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wie Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind primäre und sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-Methylaminopropan, 3-Amino-1-Ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan, weiterhin Aminoalkohole, wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diethanolamin.

Der Bestandteil (d) der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtzungszusammensetzung kann bei deren Herstellung als Kettenverlängerer und/oder als Kettenterminierung eingesetzt werden.

Die Menge an Bestandteil (d) in der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,05 bis 3,0 mol, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 mol, insbesondere 0,2 bis 1,5 mol, jeweils bezogen auf den Bestandteil (a) der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung.

20 (e) Polyole

In einer weiteren Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäße Polyurethanharbstoff zusätzlich Einheiten, welche auf mindestens ein weiteres Polyol zurückgehen.

Die zum Aufbau der Polyurethanharstoffe eingesetzten weiteren niedermolekularen Polyole (e) bewirken in der Regel eine Versteifung und/oder eine Verzweigung der Polymerkette. Das Molekulargewicht beträgt vorzugsweise 62 bis 500 g/mol, besonders bevorzugt 62 bis 400 g/mol, insbesondere 62 bis 200 g/mol.

Geeignete Polyole können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Genannt seien hier beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie z.B. Ethyenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), sowie Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit und Mischungen dieser und gegebenenfalls auch weiterer niedermolekularer Polyole. Auch Esterdiole wie z.B. α -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäure-ester, Adipinsäure-(β -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäure-bis-(β -hydroxyethyl)-ester können verwendet werden.

Die Menge an Bestandteil (e) in der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1,0 mol, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9 mol, insbesondere 0,2 bis 0,8 mol, jeweils bezogen auf den Bestandteil (a) der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzung.

5

(f) Weitere amin- und/oder hydroxyenthaltende Bausteine (Aufbaukomponente)

Die Umsetzung der isocyanathaltigen Komponente (b) mit den hydroxy- oder aminfunktionellen Verbindungen (a), (c), (d) und gegebenenfalls (e) erfolgt üblicherweise unter Einhaltung eines leichten NCO-Überschusses gegenüber den reaktiven Hydroxy- oder Aminverbindungen. Durch die Dispergierung in Wasser werden Reste an Isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolisiert. Es kann aber im Einzelfall wichtig sein, den verbliebenen Rest an Isocyanatgruppen vor der Dispergierung des Polyurethans zu blockieren.

Die erfindungsgemäß vorgesehenen Polyurethanharbstoff-Beschichtungen können daher auch Aufbaukomponenten (f) enthalten, die sich jeweils an den Kettenenden befinden und diese abschließen. Diese Bausteine leiten sich zum einen von monofunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Verbindungen ab, wie Monoaminen, insbesondere mono- sekundären Aminen oder Monoalkoholen.

Genannt seien hier beispielsweise Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykol-monobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin und geeignete substituierte Derivate davon.

Da die Bausteine (f) im Wesentlichen in den erfindungsgemäßen Beschichtungen dazu verwendet werden, den NCO-Überschuss zu vernichten, hängt die erforderliche Menge im Wesentlichen von der Menge des NCO-Überschusses ab und kann nicht allgemein spezifiziert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf die Komponente (f) verzichtet, so dass der erfindungsgemäße Polyurethanharbstoff nur die Bestandteile (a) bis (d) und gegebenenfalls die Komponente (e) umfasst. Des weiteren ist bevorzugt, wenn der erfindungsgemäße Polyurethanharbstoff aus den Bestandteilen (a) bis (d) und gegebenenfalls der Komponente (e) besteht, also keine andersweitigen Aufbaukomponenten umfasst.

35 **(g) Weitere Bestandteile**

Die erfindungsgemäße Polyurethanharbstoff kann darüber hinaus weitere, für den ange strebten Zweck übliche Bestandteile wie Additive und Füllstoffe, enthalten. Ein Beispiel

hierfür sind pharmakologische Wirkstoffe und Additive, welche die Freisetzung von pharmakologischen Wirkstoffen fördern („drug-eluting-Additive“), sowie Arzneimittel.

Arzneimittel, welche in den erfindungsgemäßen Beschichtungen auf den medizinischen Geräten verwendet werden können, sind im Allgemeinen beispielsweise thromboresistente Mittel, antibiotische Mittel, Antitumormittel, Wachstumshormone, Antivirusmittel, antiangiogene Mittel, angiogene Mittel, antimitotische Mittel, entzündungshemmende Mittel, Zellzyklus-regulierende Mittel, genetische Mittel, Hormone, sowie deren Homologe, Derivate, Fragmente, pharmazeutische Salze und Kombinationen davon.

Spezifische Beispiele solcher Arzneimittel schließen somit thromboresistente (nicht-thrombogene) Mittel bzw. andere Mittel zur Unterdrückung einer akuten Thrombose, Stenose oder späten Re-Stenose der Arterien ein, beispielsweise Heparin, Streptokinase, Urokinase, Gewebe-Plasminogen-Aktivator, Anti-Thromboxan-B₂-Mittel; Anti-B-Thromboglobulin, Prostaglandin-E, Aspirin, Dipyridimol, Anti-Thromboxan-A₂-Mittel, muriner monoklonaler Antikörper 7E3, Triazolopyrimidin, Ciprosten, Hirudin, Ticlopidin, Nicorandil usw. Ein Wachstumsfaktor kann als ebenfalls als ein Arzneimittel benutzt werden, um unterintimale fibromuskuläre Hyperplasie an der arteriellen Stenosestelle zu unterdrücken, bzw. es kann jeder beliebige andere Hemmstoff des Zellwachstums an der Stenosestelle benutzt werden.

Das Arzneimittel kann auch aus einem Vasodilatator bestehen, um Vasospasmus entgegen zu wirken, zum Beispiel ein Antispasmusmittel wie Papaverin. Das Arzneimittel kann ein vasoaktives Mittel an sich sein, wie Calciumantagonisten, oder α- und β-adrenergische Agonisten oder Antagonisten. Zusätzlich kann das therapeutische Mittel ein biologisches Haftmittel wie Cyanoacrylat in medizinischer Qualität oder Fibrin, welche beispielsweise für das Ankleben einer Gewebeklappe an die Wand einer Koronararterie verwendet wird, sein.

Das therapeutische Mittel kann ferner ein antineoplastisches Mittel wie 5-Fluorouracil, vorzugsweise mit einem kontrollierenden freisetzenden Träger für das Mittel, sein (z.B. für die Anwendung eines fortduernden kontrollierten freisetzenden antineoplastischen Mittels an einer Tumorstelle).

Das therapeutische Mittel kann ein Antibiotikum, vorzugsweise in Kombination mit einem kontrollierenden freisetzenden Träger für die fortduernde Freisetzung aus der Beschichtung eines medizinischen Geräts an einen lokalisierten Infektionsherd innerhalb des Körpers, sein. Ähnlich kann das therapeutische Mittel Steroide für den Zweck des Unterdrückens einer Entzündung in lokalisiertem Gewebe oder aus anderen Gründen enthalten.

Spezifische Beispiele geeigneter Arzneimittel umfassen:

- (a) Heparin, Heparinsulfat, Hirudin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat, Dermatansulfat, Keratansulfat, lytische Mittel, einschließlich Urokinase und Streptokinase, deren Homologe, Analoge, Fragmente, Derivate und pharmazeutische Salze davon;
- 5 (b) antibiotischen Mitteln wie Penicilline, Cephalosprine, Vacomycine, Aminoglycoside, Quinolone, Polymyxine, Erythromycine; Tetracycline, Chloramphenicole, Clindamycine, Lincomycine, Sulfonamide, deren Homologe, Analoge, Derivate, pharmazeutische Salze und Mischungen davon;
- 10 (c) Paclitaxel, Docetaxel, Immunsuppressiva wie Sirolimus oder Everolimus, Alkylierungsmittel einschließlich Mechlorethamin, Chlorambucil, Cyclophosphamid, Melphalan und Ifosfamid; Antimetaboliten einschließlich Methotrexat, 6-Mercaptopurin, 5-Fluorouracil und Cytarabin; Pflanzenalkoide einschließlich Vinblastin; Vincristin und Etoposid; Antibiotika einschließlich Doxorubicin, Daunomycin, Bleomycin und Mitomycin; Nitrosurea einschließlich Carmustin und Lomustin; anorganische Ionen einschließlich Cisplatin; biologische Reaktionsmodifikatoren einschließlich Interferon; angiostatinische Mittel und endostatinische Mittel; Enzyme einschließlich Asparaginase; und Hormone einschließlich Tamoxifen und Flutamid, deren Homologe, Analoge, Fragmente, Derivate, pharmazeutische Salze und Mischungen davon; und
- 15 (d) antivrale Mittel wie Amantadin, Rimantadin, Rabavirin, Idoxuridin, Vidarabin, Trifluridin, Acyclovir, Ganciclovir, Zidovudin, Phosphonoformate, Interferone, deren Homologe, Analoge, Fragmente, Derivate, pharmazeutische Salze und Mischungen davon; und
- 20 (e) entzündungshemmende Mittel wie beispielsweise Ibuprofen, Dexamethason oder Methylprednisolon.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäß vorgesehene Be- schichtungszusammensetzung einen Polyurethanharstoff, welcher aufgebaut wird aus

- a) mindestens einem Polycarbonatpolyol;
- 30 b) mindestens einem Polyisocyanat;
- c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Poly- ethylenoxid und Polypropylenoxid; und
- d) mindestens einem Diamin oder einem Aminoalkohol.

Zur Erzeugung von Oberflächen mit bewuchshemmenden Eigenschaften können die er- findungsgemäßigen Beschichtungszusammensetzungen die aus dem Stand der Technik bekannten bewuchshemmenden Wirkstoffe enthalten. Deren Anwesenheit verstärkt in

der Regel die bereits hervorragenden bewuchshemmenden Eigenschaften der mit den erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen selbst erzeugten Oberflächen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erfundungsgemäß einzusetzende Beschichtungszusammensetzung einen Polyurethanharstoff, welcher aufgebaut wird aus

- 5 a) mindestens einem Polycarbonatpolyol;
- b) mindestens einem Polyisocyanat;
- c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid;
- 10 d) mindestens einem Diamin oder einem Aminoalkohol; und
- e) mindestens einem Polyol.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erfundungsgemäß einzusetzende Beschichtungszusammensetzung einen Polyurethanharstoff, welcher aufgebaut wird aus

- 15 a) mindestens einem Polycarbonatpolyol;
- b) mindestens einem Polyisocyanat;
- c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid;
- d) mindestens einem Diamin oder einem Aminoalkohol;
- 20 e) mindestens einem Polyol; und
- f) mindestens einem amin- oder hydroxylhaliges Monomer, welches sich an den Polymerkettenenden befindet.

- 25 Wie bereits erwähnt besteht eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, dass der zur Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Zubereitungen einzusetzende Polyurethanharstoff nur aus den Bestandteile (a) bis (d) und gegebenenfalls (e) besteht.

Erfundungsgemäß bevorzugt sind auch Polyurethanharstoffe, die aufgebaut werden aus

- 30
- a) mindestens einem Polycarbonatpolyol mit einem mittleren Molgewicht zwischen 400 g/mol und 6000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,7 bis 2,3 oder aus Mischungen solcher Polycarbonatpolyole;

- b) mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat oder Mischungen solcher Polyisocyanate in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 1,0 bis 4,0 mol;
- 5 c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid oder einer Mischung solcher Polyether mit einem mittleren Molgewicht zwischen 500 g/mol und 5000 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,01 bis 0,5 mol;
- 10 d) mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin oder mindestens ein Aminoalkohol als so genannte Kettenverlängerer oder Mischungen solcher Verbindungen in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,05 bis 3,0 mol;
- 15 e) gegebenenfalls einem oder mehreren kurzkettigen aliphatischen Polyolen mit einem Molgewicht zwischen 62 g/mol und 500 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,1 bis 1,0 mol; und
- f) gegebenenfalls amin- oder OH haltige Bausteine, die sich an den Polymerkettenenden befinden und diese abschließen.

Erfnungsgemäß weiter bevorzugt sind Polyurethanharstoffe, die aufgebaut werden aus

- a) mindestens einem Polycarbonatpolyol mit einem mittleren Molgewicht zwischen 500 g/mol und 5000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,8 bis 2,2 oder aus Mischungen solcher Polycarbonatpolyole;
- 20 b) mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat oder Mischungen solcher Polyisocyanate in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 1,2 bis 3,8 mol;
- c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid oder einer Mischung solcher Polyether mit einem mittleren Molgewicht zwischen 1000 g/mol und 4000 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,02 bis 0,4 mol;
- 25 d) mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin oder mindestens ein Aminoalkohol als so genannte Kettenverlängerer oder Mischungen solcher Verbindungen in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,1 bis 2,0 mol;
- e) gegebenenfalls einem oder mehreren kurzkettigen aliphatischen Polyolen mit einem Molgewicht zwischen 62 g/mol und 400 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,2 bis 0,9 mol; und
- 30 f) gegebenenfalls amin- oder OH haltige Bausteine, die sich an den Polymerkettenenden befinden und diese abschließen.

Erfnungsgemäß noch weiter bevorzugt werden sind Polyurethanharnestoffe, die aufgebaut werden aus

- a) mindestens einem Polycarbonatpolyol mit einem mittleren Molgewicht zwischen 600 g/mol und 3000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,9 bis 2,1 oder aus Mischungen solcher Polycarbonatpolyole;
- b) mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat oder Mischungen solcher Polyisocyanate in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 1,5 bis 3,5 mol;
- c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid oder einer Mischung solcher Polyether mit einem mittleren Molgewicht zwischen 1000 g/mol und 3000 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,04 bis 0,3 mol;
- d) mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin oder mindestens ein Aminoalkohol als so genannte Kettenverlängerer oder Mischungen solcher Verbindungen in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,2 bis 1,5 mol;
- e) gegebenenfalls einem oder mehreren kurzkettigen aliphatischen Polyolen mit einem Molgewicht zwischen 62 g/mol und 200 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,2 bis 0,8 mol; und
- f) gegebenenfalls amin- oder OH haltige Bausteine, die sich an den Polymerkettenenden befinden und diese abschließen.

Die erfungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen werden beispielsweise auf medizinische Geräte aufgebracht.

Die erfungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen in der Form einer Dispersion können dazu verwendet werden, eine Beschichtung auf einem medizinischen Gerät zu bilden.

Die Bezeichnung „medizinisches Gerät“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfundung breit zu verstehen. Geeignete, nicht einschränkende Beispiele für medizinische Geräte (einschließlich Instrumente) sind Kontaktlinsen; Kanülen; Kathetern, zum Beispiel urologische Kathetern wie Blasenkathetern oder Harnleiterkathetern; zentralvenöse Katheter; venöse Kathetern oder Einlass- bzw. Auslass-Kathetern; Dilationsballons; Kathetern für die Angioplastie und die Biopsie; Kathetern, die für das Einbringen eines Stents, eines Propf- oder eines Kavafilters verwendet werden; Ballonkathetern oder andere dehbare medizinische Geräte; Endoskope; Laryngoskope; Trachealgeräte wie Endotrachealschlüsse, Atemgeräte und andere Trachealabsauggeräte; bronchoalveolare Spülungskathetern; Kathetern, die bei der Koronarangioplastie verwendet werden; Führungsstäbe,

Einführer und Ähnliches; Gefäßpfropfen; Schrittmacherteile; Cochleaimplantate; Zahimplantatschläuche für die Nahrungszufuhr, Dränageschläuche; und Führungsdrähte.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen zur Herstellung von Schutzbeschichtungen, zum Beispiel für Handschuhe, Stents und andere Implantate;

5 extrakorporale (außerkörperliche) Blutschläuche (Blutführungsrohre); Membrane, zum Beispiel für die Dialyse; Blutfilter; Geräte für die Kreislaufunterstützung; Verbandsmaterial für die Wundpflege; Harnbeutel und Stomabeutel verwendet werden. Eingeschlossen sind auch Implantate, die ein medizinisch wirksames Mittel enthalten, wie medizinisch wirksame Mitteln für Stents oder für Ballonoberflächen oder für Kontrazeptiva.

10 Üblicherweise wird das medizinisches Gerät aus Kathetern, Endoskopen, Laryngoskopen, Endotrachealschläuchen, Ernährungsschläuchen, Führungsstäben, Stents, und anderen Implantaten gebildet.

Als Substrat der zu beschichtenden Oberfläche kommen viele Materialien in Frage, wie
15 Metalle, Textilien, Keramiken oder Kunststoffe, wobei die Verwendung von Kunststoffen für die Herstellung von medizinischen Geräten bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass man medizinische Geräte mit sehr hydrophilen und damit gleitfähigen, blutverträglichen Oberflächen erzeugen kann, indem man zur Beschichtung der medizinischen Geräte wässrige, nichtionisch stabilisierte Polyurethan-dispersionen der oben beschriebenen Art verwendet. Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise als wässrige Dispersionen erhalten und auf die Oberfläche der medizinischen Geräte appliziert.

Über die Anwendung als Beschichtung für medizinische Geräte hinaus können die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen auch für weitere technische Anwendungen im nicht-medizinischen Bereich benutzt werden.

Substrate für Anwendungen außerhalb medizinischer Beschichtungen sind beispielsweise Metalle, Kunststoffe, Keramik, Textil, Leder, Holz, Papier, lackierte Oberflächen aller genannten Substrate sowie Gläser. Dabei können die Beschichtungsmaterialien direkt auf das Substrat aufgetragen werden oder alternativ auf eine vorher auf das Substrat aufgebrachte Grundierung.

So dienen die erfindungsgemäßeerhaltenen Beschichtungen als Schutz von Oberflächen vor Beschlagen mit Feuchtigkeit, zur Herstellung von leicht zu reinigenden oder von selbstreinigenden Oberflächen. Diese hydrophilen Beschichtungen verringern auch die Aufnahme von Schmutz und verhindern die Bildung von Wasserflecken. Denkbare Anwendungen im Außenbereich sind beispielsweise Fensterscheiben und Dachluken, Glas-

35 fassaden oder Plexiglasdächer. Im Innenbereich können solche Materialien für die Beschichtung von Oberflächen im Sanitärbereich benutzt werden. Weitere Anwendungen sind die Beschichtung von optischen Gläsern und Linsen wie beispielsweise Brillenglä-

sern, Fernglasokular- und Objektiv-Linsen und Objektiv-Linsen für Kameras oder von Verpackungsmaterialien wie Lebensmittelverpackungen zur Vermeidung von Feuchtigkeitsbeschlag oder Tropfenbildung durch kondensiertes Wasser.

- 5 Die erfindungsgemäßen zu verwendenden Beschichtungsmaterialien eignen sich ebenso zur Ausrüstung von Oberflächen im Kontakt mit Wasser zur Verminderung des Bewuchses. Diesen Effekt nennt man auch Antifoulingeffekt. Eine sehr wichtige Anwendung dieses Antifoulingeffektes ist im Bereich der Unterwasseranstriche von Schiffsrümpfen. Schiffsrümpfe ohne Antifoulingausrüstung werden sehr schnell von Meeresorganismen bewachsen, was durch erhöhte Reibung zu einer Verringerung der möglichen Geschwindigkeit und einem höheren Treibstoffverbrauch führt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien reduzieren oder verhindern den Bewuchs mit Meeresorganismen und verhindern die oben beschriebenen Nachteile dieses Bewuchses. Weitere Anwendungen im Bereich der Antifoulingbeschichtungen sind Artikel für die Fischerei wie Fischernetze sowie alle metallischen Substrate im Unterwassereinsatz wie Rohrleitungen, Bohrinseln, Schleusenkammern und -tore etc. Schiffsrümpfe, die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien erzeugte Oberflächen insbesondere unterhalb der Wasserlinie aufweisen, besitzen auch einen reduzierten Reibungswiderstand, so dass derartig ausgerüstete Schiffe entweder einen reduzierten Brennstoff-Verbrauch aufweisen oder höhere Geschwindigkeiten erreichen. Dies ist insbesondere im Sportbootbereich und Yachtbau von Interesse.

Ein weiteres wichtiges Verwendungsgebiet der obengenannten hydrophilen Beschichtungsmaterialien ist die Druckindustrie. Hydrophobe Oberflächen können durch die erfindungsgemäßen Beschichtungen hydrophilisiert werden und sind dadurch mit polaren Druckfarben bedruckbar bzw. können mittels Tintenstrahltechnik aufgebracht werden.

Ein weiterer Anwendungsbereich der erfindungsgemäße verwendeten hydrophilen Beschichtungen sind Formulierungen für kosmetischen Anwendungen.

Wirkstofffreisetzende Systeme basierend auf den erfindungsgemäßen hydrophilen Beschichtungsmaterialien sind auch außerhalb der Medizintechnik denkbar, beispielsweise für Anwendungen im Pflanzenschutz als Trägermaterial für Wirkstoffe. Die gesamte Beschichtung kann dann als wirkstofffreisetzendes System betrachtet werden und beispielsweise zur Beschichtung von Saatgut (Samenkörner) eingesetzt werden. Durch die hydrophilen Eigenschaften der Beschichtung kann der enthaltene Wirkstoff im feuchten Erdreich austreten und seine bestimmungsgemäße Wirkung entfalten ohne dass die Keimfähigkeit des Saatgutes beeinträchtigt wird. Im trockenen Zustand bindet das Beschichtungsmittel den Wirkstoff jedoch sicher an das Saatgut, so dass beispielsweise beim Einschießen des Samenkorns mit der Ausbringmaschine in den Boden der Wirkstoff nicht abgelöst wird, wodurch er unerwünschte Wirkungen z.B. auf die vorhandene

Fauna entfalten könnte (Bienengefährdung durch Insektizide, die an sich den Insektenbefall des Samenkorns im Boden verhindern sollen).

Herstellung der Beschichtungsdispersion

- 5 Die oben näher beschriebenen Bestandteile der Beschichtungen werden im Allgemeinen so umgesetzt, dass zunächst ein harnstoffgruppenfreies, isocyanatfunktionelles Prepolymer durch Umsetzung der Bestandteile (a), (b), (c) und gegebenenfalls (e) hergestellt wird, wobei das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen des Polycarbonatpolyols vorzugsweise 0,8 bis 4,0, besonders bevorzugt 0,9 bis
10 3,8 insbesondere 1,0 bis 3,5 beträgt.

In einer alternativen Ausführungsform kann auch erst der Bestandteil (a) separat mit dem Isocyanat (b) umgesetzt werden. Danach kann dann die Zugabe der Bestandteile (c) und (e) und deren Umsetzung erfolgen. Anschließend werden im Allgemeinen die verbliebenen Isocyanat-Gruppen vor, während oder nach dem Dispergieren in Wasser aminofunktionell kettenverlängert oder terminiert, wobei das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven Gruppen der zur Kettenverlängerung eingesetzten Verbindungen zu freien Isocyanat-Gruppen des Prepolymers vorzugsweise zwischen 40 bis 150 %, besonders bevorzugt zwischen 50 bis 120 %, insbesondere zwischen 60 bis 120 %, liegt (Bestandteil (d)).
15

- 20 Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen werden dabei vorzugsweise nach dem sogenannten Aceton-Verfahren hergestellt. Für die Herstellung der Polyurethandispersion nach diesem Aceton-Verfahren werden üblicherweise die Bestandteile (a), (c) und (e), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen dürfen und die Polyisocyanatkomponente (b) zur Herstellung eines isocyanatfunktionellen Polyurethan-Prepolymers ganz oder teilweise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren, aber gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt und auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 120 °C aufgeheizt. Zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion können die in der Polyurethan-Chemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Dibutylzinndilaurat. Bevorzugt ist die Synthese ohne Katalysator.
25

- 30 Geeignete Lösungsmittel sind die üblichen aliphatischen, ketofunktionellen Lösemittel wie z.B. Aceton, Butanon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und Butanon. Andere Lösemittel wie z.B. Xylol, Toluol, Cyclohexan, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Lösemittel mit Ether- oder Estereinheiten können ebenfalls eingesetzt und ganz oder teilweise abdestilliert werden oder vollständig in der Dispersion verbleiben.
35

Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile von (c) und (e) zudosiert.

In einer bevorzugten Weise wird das Prepolymer ohne Lösungsmittelzusatz hergestellt und erst für die Kettenverlängerung mit einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Aceton, verdünnt.

Bei der Herstellung des Polyurethan-Prepolymeren beträgt das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen vorzugsweise 0,8 bis 4,0, besonders bevorzugt 0,9 bis 3,8, insbesondere 1,0 bis 3,5.

Die Umsetzung zum Prepolymer erfolgt teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Es werden so Polyurethan-Prepolymere, die freie Isocyanatgruppen enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

10

Im Anschluss wird in einem weiteren Verfahrensschritt, falls noch nicht oder nur teilweise geschehen, das erhaltene Prepolymer mit Hilfe von aliphatischen Ketonen wie Aceton oder Butanon gelöst.

15

Anschließend werden mögliche NH₂--, NH-funktionelle und/oder OH-funktionelle Komponenten mit den noch verbliebenen Isocyanatgruppen umgesetzt. Diese Kettenverlängerung/-terminierung kann dabei entweder in Lösungsmittel vor dem Dispergieren, während des Dispergierens oder in Wasser nach dem Dispergieren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Kettenverlängerung vor der Dispergierung in Wasser durchgeführt.

20

Werden zur Kettenverlängerung Verbindungen entsprechend der Definition von (d) mit NH₂- oder NH-Gruppen eingesetzt, erfolgt die Kettenverlängerung der Prepolymere bevorzugt vor der Dispergierung.

25

Der Kettenverlängerungsgrad, also das Äquivalentverhältnis von NCO-reaktiven Gruppen der zur Kettenverlängerung eingesetzten Verbindungen zu freien NCO-Gruppen des Prepolymers liegt vorzugsweise zwischen 40 bis 150 %, besonders bevorzugt zwischen 50 bis 120 %, insbesondere zwischen 60 bis 120 %.

Die aminischen Komponenten (d) können gegebenenfalls in wasser- oder lösemittelverdünnter Form im erfundungsgemäßen Verfahren einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden, wobei grundsätzlich jede Reihenfolge der Zugabe möglich ist.

30

Wenn Wasser oder organische Lösemittel als Verdünnungsmittel mitverwendet werden, so beträgt der Verdünnungsmittelgehalt bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%.

35

Die Herstellung der Polyurethandispersion aus den Prepolymeren erfolgt im Anschluss an die Kettenverlängerung. Dazu wird das gelöste und kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegebenenfalls unter starker Scherung, wie z.B. starkem Rühren, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder es wird umgekehrt das Dispergierwasser zu den Prepolymerlösungen gerührt. Bevorzugt wird das Wasser in das gelöste Prepolymer gegeben.

Das in den Dispersionen nach dem Dispergierschritt noch enthaltene Lösemittel wird üblicherweise anschließend destillativ entfernt. Eine Entfernung bereits während der Dispergierung ist ebenfalls möglich.

- 5 Der Feststoffgehalt der Polyurethandispersion nach der Synthese liegt zwischen 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%. Für Beschichtungsversuche können diese Dispersionen beliebig mit Wasser verdünnt werden, um die Dicke der Beschichtung variabel einstellen zu können. Alle Konzentrationen von 1 bis 60 Gew.-% sind möglich, bevorzugt sind Konzentrationen im Bereich 1 bis 40 Gew.-%.
- 10 Dabei können beliebige Schichtdicken erreicht werden, wie beispielsweise einige 100 nm bis hinauf zu einigen 100 µm, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch höhere und geringere Dicken möglich sind.

Die Polyurethanmaterialien für die Beschichtung der medizinischen Geräte können durch Verdünnung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen mit Wasser auf jeden gewünschten Wert verdünnt werden. Darüber hinaus können Verdicker zugesetzt werden, um die Viskosität der Polyurethandispersionen gegebenenfalls erhöhen zu können. Weitere Zusätze wie beispielsweise Antioxidantien, Puffermaterialien zur Einstellung des pH-Wertes oder Pigmente sind ebenfalls möglich. Darüber hinaus können gegebenenfalls noch weitere Zusätze wie Griffhilfsmittel, Farbstoffe, Mattierungsmittel, UV-Stabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel, Hydrophilierungsmittel und/oder Verlaufshilfsmittel verwendet werden.

Ausgehend von diesen Dispersionen werden dann durch die zuvor beschriebenen Verfahren medizinische Beschichtungen hergestellt.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, dass sich die resultierenden Beschichtungen auf medizinischen Geräten unterscheiden, je nachdem, ob die Beschichtung ausgehend von einer Dispersion oder einer Lösung hergestellt wird.

Dabei weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen auf medizinischen Geräten dann Vorteile auf, wenn sie ausgehend von Dispersionen der oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen erhalten werden, da Dispersionen der erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen zu Beschichtungen auf den medizinischen Geräten führen, die keine organischen Lösemittelreste aufweisen, das heißt toxisch im Allgemeinen unbedenklich sind, und gleichzeitig zu einer ausgeprägteren Hydrophilie führen, was sich beispielsweise an einem geringen Kontaktwinkel ausmachen lässt. Hierzu wird auf die weiter untenstehend erläuterten Versuche und Vergleichsversuche verwiesen.

schichtungstechniken sind hierfür beispielsweise Rakeln, Drucken, Transferbeschichten, Sprühen, Spincoating oder Tauchen.

Die wässrigen Polyurethandispersionen, welche als Ausgangsstoff für die Herstellung der Beschichtungen verwendet werden, können nach beliebigen Verfahren hergestellt werden, wobei jedoch das zuvor beschriebene Acetonverfahren bevorzugt ist.

Beschichtet werden können dabei vielerlei Substrate wie Metalle, Textilien, Keramiken und Kunststoffe. Bevorzugt ist die Beschichtung von medizinischen Geräten, die aus Metallen oder Kunststoff gefertigt sind. Als Metalle können beispielsweise genannt werden: Medizinischer Edelstahl oder Nickel-Titan-Legierungen. Zu beschichtende medizini-

10 nische Geräte können aus unterschiedlichen Polymermaterialien, alleine oder kombiniert, bestehen, wie beispielsweise Polyamid, Polystyrol, Polycarbonat, Polyether, Polyester, Polyvinylacetat, natürliche und synthetische Kautschuke, Blockcopolymere aus Styrol und ungesättigten Verbindungen wie Ethylen, Butylen und Isopren, Polyethylen oder Copolymeren aus Polyethylen und Polypropylen, Silikon, Polyvinylchlorid (PVC) und
15 Polyurethanen. Zur besseren Haftung des hydrophilen Polyurethane auf dem medizinischen Gerät können als Untergrund vor dem Auftragen dieser hydrophilen Beschichtungsmaterialien noch weitere geeignete Beschichtungen (Primer, Haftvermittler) aufgetragen werden.

Zusätzlich zu den hydrophilen Eigenschaften der Verbesserung der Gleitfähigkeit zeichnen sich die erfindungsgemäße Verwendung erzeugten Beschichtungen auch durch eine hohe Blutverträglichkeit aus. Hierdurch ist auch ein Arbeiten mit diesen Beschichtungen besonders im Blutkontakt vorteilhaft. Die Materialien zeigen im Vergleich zu Polymeren des Standes der Technik eine reduzierte Gerinnungsneigung im Blutkontakt.

Die Vorteile der erfindungsgemäß beschichteten Katheter mit den hydrophilen Polyurethanbeschichtungen werden durch Vergleichsversuche in den folgenden Beispielen dargelegt.

Beispiele

Die Ermittlung des NCO-Gehaltes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Harze erfolgte durch Titration gemäß DIN EN ISO 11909.

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251. Es wurden 1 g

5 Polyurethandispersion bei 115 °C bis zur Gewichtskonstanz (15-20 min) mittels eines Infrarottrockners getrocknet.

Die Messung der mittleren Teilchengrößen der Polyurethandispersionen erfolgt mit Hilfe des High Performance Particle Sizer (HPPS 3.3) der Firma Malvern Instruments.

Die in % angegebenen Mengenangaben verstehen sich, wenn nicht anders vermerkt, als

10 Gew.-% und beziehen sich auf die erhaltene wässrige Dispersion.

Verwendete Substanzen und Abkürzungen:

Desmophen® C2200: Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

15 Desmophen® C1200: Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Desmophen® XP 2613 Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

20 PolyTHF® 2000: Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

25 Polyether® LB 25: (monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE))

30

Beispiel 1:

Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharstoff-Dispersion:

277,2 g Desmophen® C 2200, 33,1 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden

35 bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab

man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan

(H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 110 °C. Nach 3-h 40 min war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylendiamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. An- 5 schließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 41,5 % und einer mittleren Teilchengröße von 164 nm erhalten.

10 **Beispiel 2:**

Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharstoff-Dispersion:

269,8 g Desmophen® C 2200, 49,7 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan 15 (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 100 °C. Nach 21,5 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylendiamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. An- schließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es 20 folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 41,3 % und einer mittleren Teilchengröße von 109 nm erhalten.

Beispiel 3:

25 Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharstoff-Dispersion:

277,2 g Desmophen® C 1200, 33,1 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 110 °C. Nach 2,5 30 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylendiamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschlie- ßend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lager- 35 stabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 40,4 % und einer mittleren Teilchengröße von 146 nm erhalten.

Beispiel 4:

Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoff-Dispersion:

282,1 g Desmophen® C 2200, 22,0 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab 5 man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärme auf 110 °C. Nach 21,5 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylen diamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. An-10 schließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lager stabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 41,7 % und einer mittleren Teilchengröße von 207 nm erhalten.

15 **Beispiel 5:**

Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoff-Dispersion:

269,8 g Desmophen® XP 2613, 49,7 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärme auf 110 °C. Nach 20 min war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylen diamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschlie-25 ßend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lager stabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 41,2 % und einer mittleren Teilchengröße von 112 nm erhalten.

Beispiel 6:

30 Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanharnstoff-Dispersion:

249,4 g Desmophen® C 2200, 33,1 g Polyether LB 25, 1,9 g Trimethylolpropan und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. 35 Man erwärme auf 110 °C. Nach 4 h 20 min war der theoretische NCO-Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 720 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 3,3 g Ethylen diamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert.

Die Nachrührzeit betrug 15 min. Anschließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 38,9 % und einer mittleren Teilchengröße von 144 nm erhalten.

5

Beispiel 7:

282,1 g Desmophen® XP 2613, 22,0 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 110 °C. Nach 70 min war der theoretische NCO-Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylen diamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 38,3 % und einer mittleren Teilchengröße von 215 nm erhalten.

Beispiel 8:

20 Herstellung einer Polyurethanharnstoff-Dispersion als Vergleichsprodukt zu dem erfindungsgemäßen Beispiel 1. Das Desmophen® C2200 wird durch PolyTHF 2000 ausgetauscht.

25 277,2 g PolyTHF 2000, 33,1 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 110 °C. Nach 18 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylen diamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 40,7 % und einer mittleren Teilchengröße von 166 nm erhalten.

Beispiel 9:

Herstellung einer Polyurethanharstoff-Dispersion als Vergleichsprodukt zu dem erfindungsgemäßen Beispiel 2. Das Desmophen® C2200 wird durch das PolyTHF 2000 ausgetauscht.

- 5 269,8 g PolyTHF 2000, 49,7 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei
65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man
bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan
(H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärme auf 100 °C. Nach
17,5 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C
10 in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethyleniamin
in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. An-
schließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es
folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine
lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 41,6 % und einer
15 mittleren Teilchengröße von 107 nm erhalten.

Beispiel 10:

Herstellung einer Polyurethanharstoff-Dispersion als Vergleichsprodukt zu dem erfin-
dungsgemäßen Beispiel 4. Das Desmophen® C2200 wird durch das PolyTHF 2000 aus-
20 getauscht.

- 282,1 g PolyTHF 2000, 22,0 g Polyether LB 25 und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei
65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man
bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan
(H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärme auf 110 °C. Nach
25 21,5 h war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C
in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethyleniamin
in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. An-
schließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es
folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine
30 lagerstabile Polyurethandispersion mit einem Festkörpergehalt von 37,5 % und einer
mittleren Teilchengröße von 195 nm erhalten.

Beispiel 11:**Herstellung von Beschichtungen und Messung des statischen
Kontaktwinkels**

- 35 Die Beschichtungen zur Messung des statischen Kontaktwinkels wurden auf Glasobjekt-
träger der Größe 25x75 mm mit Hilfe eines Spincoaters (RC5 Gyrset 5, Karl Süss, Gar-
ching, Deutschland) hergestellt. Ein Objektträger wurde hierzu auf dem Probenteller des

5 Spincoaters eingespannt und mit ca. 2,5 – 3 g wässriger unverdünnter Polyurethandispersion homogen bedeckt. Durch Rotation des Probentellers für 20 sec bei 1300 Umdrehungen pro Minute erhielt man eine homogene Beschichtung, die 15 min bei 100 °C und danach 24 h bei 50 °C getrocknet wurde. Die erhaltenen beschichteten Objektträger wurden direkt einer Kontaktwinkelmessung unterzogen.

10 Von den erhaltenen Beschichtungen auf den Objektträgern wird eine statische Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Mittels des Video- Randwinkelmessgerätes OCA20 der Firma Dataphysics mit rechnergesteuerten Spritzen wird auf das Muster 10 Tropfen Milliporewasser aufgesetzt und deren statischer Benetzungsrandwinkel gemessen. Zuvor wird mittels eines Antistatikföns die statische Aufladung (falls vorhanden) auf der Probenoberfläche entfernt.

Tabelle 1: Statische Kontaktwinkelmessungen

PU-FILM	KONTAKTWINKEL [°]
Beispiel 1	< 10
Beispiel 2	11
Beispiel 3	14
Beispiel 4	20
Beispiel 5	14
Beispiel 6	26
Beispiel 7	41
Vergleichsbeispiel 8	66
Vergleichsbeispiel 9	62
Vergleichsbeispiel 10	77

15 Wie Tabelle 1 zeigt, ergeben die polycarbonathaltigen Beschichtungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 7 äußerst hydrophile Beschichtungen mit statischen Kontaktwinkeln ≤ 45 °. Die Beschichtungen der Beispiele 1 bis 6 ergeben außerordentlich hydrophile Beschichtungen mit statischen Kontaktwinkeln < 30 °. Dagegen sind die PolyTHF-haltigen Beschichtungen aus den Vergleichsbeispielen 7 bis 10 wesentlich unpolärer, obwohl die Zusammensetzung dieser Beschichtungen ansonsten mit denen der Beispiele 1, 2 und 4 identisch sind.

Darüber hinaus zeigen Daten, die in „Evaluation of a poly(vinylpyrrolidone)-coated biomaterial for urological use“; M.M. Tanney, S.P. Gorman, Biomaterials 23 (2002), 4601 – 4608, offenbart sind, dass die Kontaktwinkel von Polyurethan bei ca. 97° und von mit PVP beschichtetem Polyurethan bei ca. 50° liegt.

5

Beispiel 12: Messung von Gerinnungsparametern

Aus der Polyurethandispersion des Beispiels 1 wurde durch Spincoaten auf Glas ein Film für Studien zum Blutkontakt hergestellt. Die Probenoberfläche wurde in eine autoklavierten Inkubationskammer eingelegt und mit 1,95 ml Blut inkubiert. Der genaue Versuchsaufbau ist in U. Streller et al. J. Biomed. Mater. Res B, 2003, **66B**, 379-390 beschrieben.

Das für den Versuch benötigte venöse Blut wurde über eine 19 G Kanüle einem männlichen Spender entnommen, der mindestens 10 Tage keine Medikamente eingenommen hat. Die Gerinnung wurde durch Zugabe von Heparin (2 iU/ml) verhindert. Das so vorbereitete Blut wurde dann in die mit der Polyurethanoberfläche bestückte, auf 37 °C vortemperierte Inkubationskammer gefüllt und 2 h bei permanenter Rotation der Kammer bei 37 °C inkubiert. Als Vergleichsmaterialien wurden Glas und Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Glas ist für die Blutgerinnung eine stark aktivierende Oberfläche, während PTFE ein Polymer ist, welches für viele Anwendungen ein akzeptables Material ist (siehe U. Streller et al. J. Biomed. Mater. Res B, 2003, **66B**, 379-390).

Nach erfolgter Inkubation wurden drei Parameter gemessen:

Thrombin-Antithrombin-Komplex (Enzygnost TAT micro, Dade Behring GmbH, Marburg, Deutschland)

Plättchenfaktor 4 (ELISA PF 4 Komplettkit der Haemochrom Diagnostica GmbH, Essen, Deutschland)

Die Thrombocytenreduktion wurde in EDTA-antikoaguliertem Blut mittels eines automatischen Zellzählsystems (AcTdiff der Firma Coulter, Krefeld, Deutschland) gemessen.

Tabelle 2: Thrombin-Antithrombin-Komplex

Oberfläche	Thrombin-Antithrombin-Komplex ($\mu\text{g/mL}$)
Polyurethan des Beispiels 1	27,7
PTFE	33,4

Tabelle 3: Plättchenfaktor 4

Oberfläche	Thrombin-Antithrombin-Komplex (IU/mL)
Polyurethan des Beispiels 1	29,7
Glas	377,2
PTFE	59,2

Tabelle 4: Thrombozytenreduktion im Blut

Oberfläche	Thrombozytenzahl (% Reduktion)
Polyurethan des Beispiels 1	-0,3
Glas	17,9
PTFE	5,7

5 Alle drei gemessenen Blutparameter zeigen, dass das hydrophile Polyurethan des Bei-
spiels 1 die Gerinnung nur in sehr maßvoller Weise aktiviert. Der Thrombin-Antithrom-
bin-Komplex als Maß für die Aktivierung der intrinsischen Gerinnungskaskade zeigt,
dass das Polyurethan selbst im Vergleich zu dem als sehr gut blutverträglich angesehe-
nen PTFE geringere Werte erzeugt und dadurch eine noch geringere Aktivierung hervor-
ruft.

10 Plättchenfaktor 4 ist ein Marker für die Aktivierung der Thrombozyten. Auch dieser zel-
luläre Teil der Gerinnung wird nur in geringem Maß von dem hydrophilen Polyurethan
aktiviert. Das gut blutverträgliche PTFE ruft eine höhere Aktivierung hervor. Auch die
Reduktion der Thrombozyten ist für Glass und auch PTFE deutlich, was bedeutet, dass
15 sich ein Teil der Thrombozyten an diesen Oberflächen anlagern. Demgegenüber ist beim
hydrophilen Polyurethan des Beispiels 1 praktisch kein Abfall zu erkennen.

Beispiel 13:

Synthese einer wässrigen Dispersion mit terminalen Polyethylenoxidbausteinen als Ver-
20 gleichsmaterial zu den erfindungsgemäßen Beispielen, in welchen ein Polyurethan ver-
wendet wird, welches durch ein Copolymer aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid
terminiert ist. Der im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendete Polyether LB 25
wird in diesem Beispiel durch gleiche molaren Mengen eines vergleichbaren reinen Po-
lyethylenoxidethers ausgetauscht.

277,2 g Desmophen® C 2200, 29,4 g Polyethylenglykol-2000-monomethylether (Quelle: Fluka, CAS Nr. 9004-74-4) und 6,7 g Neopentylglykol wurden bei 65 °C vorgelegt und 5 min durch Rühren homogenisiert. Zu dieser Mischung gab man bei 65 °C innerhalb von 1 min zuerst 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und danach 11,9 g Isophorondiisocyanat. Man erwärmte auf 110 °C. Nach 35 min war der theoretische NCO Wert erreicht. Das fertige Prepolymer wurde bei 50 °C in 711 g Aceton gelöst und anschließend bei 40 °C eine Lösung aus 4,8 g Ethylendiamin in 16 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschließend wurde innerhalb von 15 min durch Zugabe von 590 g Wasser dispergiert. Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum. Es wurde eine lagerstabile Polyurethan-dispersion mit einem Festkörpergehalt von 40,0 % und einer mittleren Teilchengröße von 130 nm erhalten.

Wie unter Beispiel 11 beschrieben, wurde durch Spincoating eine Beschichtung auf Glas hergestellt und der statische Kontaktwinkel dieser Beschichtung ermittelt. Man erhielt einen statischen Kontaktwinkel von 45 °. Der Vergleich dieses Wertes mit dem Wert für die Beschichtung des Beispiels 1 (< 10 °, siehe Tabelle 1 im Beispiel 11) zeigt, dass die Verwendung des gemischten Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Monols LB 25 im Vergleich zum reinen Polyethylenoxidmonool deutlich niedrigere Kontaktwinkel und somit hydrophilere Beschichtungen ermöglicht.

20

Beispiel 14:

Synthese des Polyurethanharnstoffpolymers des erfindungsgemäßen Beispiels 1 als Vergleichsbeispiel in organischer Lösung.

u einer Mischung aus 277,2 g Desmophen® C 2200, 33,1 g LB 25, 6,7 g Neopentylglykol werden bei 60 °C 71,3 g 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan (H₁₂MDI) und 11,9 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Man erwärmte die Mischung auf 110 °C und setzte bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 2,4 um. Man ließ abkühlen und verdünnte mit 475 g Toluol und 320 g iso-Propanol. Bei Raumtemperatur wurden eine Lösung von 4,8 g Ethylendiamin in 150 g 1-Methoxypropanol-2 innerhalb zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde 2 h nachgerührt. Man erhielt 1350 g einer 30,2%igen Polyurethanharnstofflösung in Toluol/iso-Propanol/1-Methoxypropanol-2 mit einer Viskosität von 607 mPas bei 23 °C.

Wie unter Beispiel 11 beschrieben, wurde durch Spincoating eine Beschichtung auf Glas hergestellt und der statische Kontaktwinkel dieser Beschichtung ermittelt. Man bestimmte einen statischen Kontaktwinkel von 27 °. Der Vergleich dieses Wertes mit dem Wert für die Beschichtung des Beispiels 1 (< 10 °, siehe Tabelle 1 im Beispiel 11), einer strukturell gleichen Beschichtung, aber in Wasser dispergiert, zeigt, dass die Beschichtungen

aus wässriger Dispersion im Vergleich zu Beschichtung, welche ausgehend von entsprechenden Lösungen erhalten werden, hydrophilere Beschichtungen ergeben.

Patentansprüche:

1. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung in der Form einer Dispersion, die einen Polyurethanharstoff umfasst, der
 - 5 (1) mit einer Copolymereneinheit aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid terminiert ist, und
 - (2) mindestens ein Hydroxylgruppen enthaltendes Polycarbonatpolyol umfasst. zur Beschichtung von Substraten.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanharstoff Einheiten aufweist, welche auf mindestens ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Isocyanat zurückgehen.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyurethanharstoff eine maximale ionische Modifizierung von 2,5 Gew.-% aufweist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung einen Polyurethanharstoff aufweist, welcher aufgebaut ist aus
 - 20 a) mindestens einem Polycarbonatpolyol mit einem mittleren Molgewicht zwischen 400 g/mol und 6000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,7 bis 2,3 oder aus Mischungen solcher Polycarbonatpolyole;
 - b) mindestens einem aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat oder Mischungen solcher Polyisocyanate in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 1,0 bis 4,0 mol;
 - c) mindestens einem monofunktionellen gemischten Polyoxyalkylenether aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid oder einer Mischung solcher Polyether mit einem mittleren Molgewicht zwischen 500 g/mol und 5000 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,01 bis 0,5 mol;
 - d) mindestens einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin oder mindestens ein Aminoalkohol als so genannte Kettenverlängerer oder Mischungen solcher Verbindungen in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,05 bis 3,0 mol;

- 5 e) gegebenenfalls einem oder mehreren kurzkettigen aliphatischen Polyolen mit einem Molgewicht zwischen 62 g/mol und 500 g/mol in einer Menge pro Mol des Polycarbonatpolyols von 0,1 bis 1,0 mol; und
gegebenenfalls amin- oder OH haltige Bausteine, die sich an den Polymerketenenden befinden und diese abschließen.
- 10 5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die Schritte
A) Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung durch
15 (I) Vorlegen der Bestandteile (a), (b), (c) und gegebenenfalls (e) gemäß
Definitionen in Anspruch 4 und gegebenenfalls Verdünnen mit ei-
nem mit Wasser mischbaren, aber gegenüber Isocyanatgruppen iner-
ten Lösungsmittel;
20 (II) Erwärmen der aus (I) erhältlichen Zusammensetzung auf Temperatu-
ren im Bereich von 50 bis 120 °C;
25 (III) Zudosieren der gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht
zugegebenen Bestandteile von (c) und (e);
 (IV) Auflösen des erhaltenen Prepolymer mit Hilfe von aliphatischen Ke-
tonen;
 (V) Zugabe des Bestandteils (d) zur Kettenverlängerung;
 (VI) Zugabe von Wasser zur Dispergierung; und
 (VII) Entfernen des aliphatischen Ketons, vorzugsweise durch Destillation
und
25 B) Beschichtung eines Substrats mit der gemäß (A) erhaltenen Beschichtungs-
zusammensetzung.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von mindestens
einem medizinischen Gerät.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von technischen
Substraten im nicht-medizinischen Bereich.

30 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von leicht zu reini-
genden oder selbstreinigenden Oberflächen.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von Verscheibungen und optischen Gläsern und Linsen.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von Substraten im
5 Sanitärbereich.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von Verpackungsmaterialien.
- 10 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verminderung des Bewuchses
der beschichteten Oberflächen.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung von Über- und
Unterwassersubstraten zur Verminderung des Reibungswiderstandes der Substrate
15 gegenüber Wasser.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Bedruckungsvorbereitung von
Substraten.
- 20 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formulierungen
für kosmetischen Anwendungen.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von wirkstofffreisetzenden Systemen zur Beschichtung von Sämereien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/003543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/12 C08G18/28 C08G18/44 C08G18/66 C08G18/72
C09D175/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 002156 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19 July 2007 (2007-07-19) paragraphs [0001] - [0009], [0056] - [0061] examples 5-7	1-3, 7, 8
A	DE 10 2006 016639 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraphs [0006] - [0015], [0045] - [0048], [0087] - [0093], [0100] - [106.] example 1	4-6, 9-16
X	----- -----	1-3 ----

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2009

Date of mailing of the international search report

15/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/EP2009/003543**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 669 382 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14 June 2006 (2006-06-14) paragraphs [0008] - [0011], [0047], [0068] - [0074] example 5 -----	1-3,7,8
X	EP 0 365 902 A (BAYER AG [DE]) 2 May 1990 (1990-05-02) page 2, lines 2-9 page 3, lines 7-26 example 4 -----	1-3,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/003543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 102006002156 A1	19-07-2007	CN EP WO JP US	101374875 A 1979389 A1 2007082655 A1 2009523867 T 2007167565 A1	25-02-2009 15-10-2008 26-07-2007 25-06-2009 19-07-2007
DE 102006016639 A1	11-10-2007	AU CA CN EP WO KR US	2007236253 A1 2648362 A1 101466413 A 2010235 A1 2007115697 A1 20090026131 A 2007254974 A1	18-10-2007 18-10-2007 24-06-2009 07-01-2009 18-10-2007 11-03-2009 01-11-2007
EP 1669382 A	14-06-2006	BR CA CN DE JP KR MX US	PI0505497 A 2529349 A1 1800232 A 102004060139 A1 2006199935 A 20060066656 A PA05013370 A 2006128885 A1	12-09-2006 13-06-2006 12-07-2006 29-06-2006 03-08-2006 16-06-2006 15-06-2006 15-06-2006
EP 0365902 A	02-05-1990	CA DE JP US	1336791 C 3836030 A1 2187477 A 5177141 A	22-08-1995 03-05-1990 23-07-1990 05-01-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/003543

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	C08G18/12	C08G18/28	C08G18/44	C08G18/66
			C08G18/72	
C09D175/12				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DE 10 2006 002156 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 19. Juli 2007 (2007-07-19) Absätze [0001] - [0009], [0056] - [0061] Beispiele 5-7	1-3, 7, 8		
A	----- DE 10 2006 016639 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) Absätze [0006] - [0015], [0045] - [0048], [0087] - [0093], [0100] - [106.] Beispiel 1	4-6, 9-16		
X	----- DE 10 2006 016639 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER INNOVATION GMBH [DE]) 11. Oktober 2007 (2007-10-11) Absätze [0006] - [0015], [0045] - [0048], [0087] - [0093], [0100] - [106.] Beispiel 1	1-3		
X	EP 1 669 382 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 14. Juni 2006 (2006-06-14) Absätze [0008] - [0011], [0047], [0068] - [0074] Beispiel 5	1-3, 7, 8		
	----- -/-			
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/>	Siehe Anhang Patentfamilie	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
7. September 2009		15/09/2009		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, Ute		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/003543

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 365 902 A (BAYER AG [DE]) 2. Mai 1990 (1990-05-02) Seite 2, Zeilen 2-9 Seite 3, Zeilen 7-26 Beispiel 4 -----	1-3, 7, 8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/003543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 102006002156 A1	19-07-2007	CN	101374875 A	25-02-2009
		EP	1979389 A1	15-10-2008
		WO	2007082655 A1	26-07-2007
		JP	2009523867 T	25-06-2009
		US	2007167565 A1	19-07-2007
DE 102006016639 A1	11-10-2007	AU	2007236253 A1	18-10-2007
		CA	2648362 A1	18-10-2007
		CN	101466413 A	24-06-2009
		EP	2010235 A1	07-01-2009
		WO	2007115697 A1	18-10-2007
		KR	20090026131 A	11-03-2009
		US	2007254974 A1	01-11-2007
EP 1669382 A	14-06-2006	BR	PI0505497 A	12-09-2006
		CA	2529349 A1	13-06-2006
		CN	1800232 A	12-07-2006
		DE	102004060139 A1	29-06-2006
		JP	2006199935 A	03-08-2006
		KR	20060066656 A	16-06-2006
		MX	PA05013370 A	15-06-2006
		US	2006128885 A1	15-06-2006
EP 0365902 A	02-05-1990	CA	1336791 C	22-08-1995
		DE	3836030 A1	03-05-1990
		JP	2187477 A	23-07-1990
		US	5177141 A	05-01-1993