

(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
7. März 2013 (07.03.2013)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/030148 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) A61L 29/08 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) A61L 31/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/066591

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. August 2012 (27.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11179198.4 29. August 2011 (29.08.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖCHER, Jürgen**
[DE/DE]; Seidenweberstr. 5, 40764 Langenfeld (DE).
PEERLINGS, Henricus [NL/DE]; Löhndorfer Str. 66,
42699 Solingen (DE).

(74) Anwalt: **Bayer Intellectual Property GmbH**; Alfred-
Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.1 7 Ziffer ix)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
V)

(54) Title: HYDROPHILIC THERMOPLASTIC POLYURETHANES AND USE THEREOF IN MEDICAL EQUIPMENT

(54) Bezeichnung : HYDROPHILE THERMOPLASTISCHE POLYURETHANE UND DEREN VERWENDUNG FÜR DIE
MEDIZINTECHNIK

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polyurethane that can be obtained by reacting at least the following components: a polyisocyanate having two isocyanate groups, a polycarbonate having two isocyanate-reactive groups, a chain extender having two isocyanate-reactive groups, and a polyoxyalkylene ether having an isocyanate-reactive group, wherein the ratio of the isocyanate groups of the polyisocyanate a) to the total of the isocyanate-reactive groups of the polycarbonate diol b), of the chain extender c), and of the polyoxyalkylene ether d) is in the range of 0.95 to 1.05 : 1. The invention further relates to a method for producing the thermoplastic polyurethane according to the invention and to a medical device that comprises a thermoplastic polyurethane according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan, dass durch Umsetzung wenigstens folgender Komponenten erhältlich ist: ein Polyisocyanat mit zwei Isocyanat-Gruppen, ein Polycarbonat mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen, ein Kettenverlänger mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen, ein Polyoxyalkylenether mit einer Isocyanat-reaktiven Gruppe, wobei das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen des Polyisocyanates a) zu der Summe der Isocyanat-reaktiven Gruppen des Polycarbonatdiols b), des Kettenverlängerers c) und des Polyoxyalkylenethers d) im Bereich 0,95 bis 1,05 : 1 liegt. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans sowie ein medizinisches Gerät, dass ein erfindungsgemäßes thermoplastisches Polyurethan umfasst.



WO 2013/030148 A1

Hydrophile thermoplastische Polyurethane und deren Verwendung für die Medizintechnik

Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polyurethan, dass durch Umsetzung wenigstens folgender Komponenten erhältlich ist: ein Polyisocyanat mit zwei Isocyanat-Gruppen, ein Polycarbonat mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen, ein Kettenverlänger mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen, ein Polyoxyalkylenether mit einer Isocyanat-reaktiven Gruppe. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethans sowie ein medizinisches Gerät, dass ein erfindungsgemäßes thermoplastisches Polyurethan umfasst.

10 Medizinische Geräte wie Katheter mit hydrophilen Oberflächen bieten zahlreiche Vorteile. So sind sie leichter mit Wasser benetzbar, was einerseits die Reibung beim Einbringen in den Körper verringert und andererseits die Bioverträglichkeit erhöht. Häufig werden hydrophile Oberflächen durch die Beschichtung mit entsprechenden Polymeren erzeugt. Allerdings nehmen die Beschichtungen in wässriger Umgebung (Gewebe, Blut, Urin) unter Umständen sehr viel Wasser auf und quellen dabei
15 viel stärker als das darunterliegende Substrat des medizinischen Gerätes. Durch das unterschiedliche Quellverhalten kann es zu einer Trennung von Beschichtung und Substrat kommen, was mit erheblichen medizinischen Komplikationen verbunden ist.

Um diese Komplikationen zu vermeiden, können medizinische Geräte wie Katheter unmittelbar aus einem elastischen, hydrophilen Material hergestellt werden. In diesem Fall besteht die Gefahr einer
20 Schichttrennung nicht. Als für diese Zwecke geeignete Materialien sind hydrophile thermoplastische Polyurethane (TPU) beschrieben worden. Diese werden zumeist aus einem langkettigen Polyether-, Polyester- oder Polycarbonatdiol, einem zweiwertigen, kurzkettigen, aliphatischen Alkohol sowie einem aliphatischen oder aromatischen Diisocyanat aufgebaut. Eine hydrophile Ausrüstung erfolgt durch die Verwendung eines hydrophilen Polyetherdiols. Beispiel dieser hydrophilen thermoplastischen Polyurethane sind in den Patentanmeldungen WO 2007092303, US 2007/0078388, CA
25 2017951 AI, CA 2017952 AI, US 4,789,720 und WO 8800214 AI beschrieben. Die hier offenbarten Polyurethane umfassen sämtlich Polyetherdiole als Bausteine.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass die polyetherbasierten Polyurethane keine ausreichend hohe Hydrophilie aufweisen. Polyetherbasierte Polyurethanharnstoffe sind beispielsweise aus der Patentanmeldung WO 2009 115 263 bekannt. Auch wenn die hier beschriebenen Verbindungen chemisch
30 stabil sind, nehmen diese doch vergleichsweise wenig Wasser auf, beispielsweise etwa 50 % an Wasser bezogen auf das Polymergewicht. Ferner ergeben sich bei Kontaktwinkelmessungen der hier beschriebenen Zusammensetzungen vergleichsweise hohe Kontaktwinkel, so dass trotz der Verwendung

eines hydrophilen Bausteins die Oberfläche dieser Materialien nicht ausreichend hydrophil und daher nur schlecht benetzbar ist.

Weitere hydrophile Polyether-basierte TPU-Harze sind beispielsweise von der Firma Lubrizol, Cleveland, OH, USA unter dem Handelsnamen „Tecophilic“ bekannt. Zwar nehmen viele dieser Materialien große Mengen Wasser auf, beispielsweise bis zu 1000 % ihres Eigengewichtes, jedoch verlieren diese Hydrogele aufgrund der starken Wasseraufnahme an Stabilität, insbesondere an Dimensionsstabilität. Dieses Verhalten wird zum Teil als unvorteilhaft empfunden und schränkt die Zahl der Anwendungsfelder dieser Verbindungen ein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein thermoplastisches Polyurethan zur Herstellung von medizinischen Geräten bereit zu stellen, das eine höhere Hydrophilie als die bekannten TPUs aufweist und dabei eine gute mechanische Eigenschaften besitzt, insbesondere eine hohe Reißdehnung und Reißfestigkeit.

Diese Aufgabe ist durch ein Polyurethan der eingangs genannten Art gelöst, bei dem das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen des Polyisocyanates a) zu der Summe der Isocyanat-reaktiven Gruppen des Polycarbonatdiols b), des Kettenverlängerers c) und des Polyoxyalkylenethers d) im Bereich 0,95 bis 1,05 : 1 liegt.

Mit anderen Worten beträgt das Verhältnis von $a : (b + c + d) = 0,95$ bis $1,05 : 1$, wobei a, b, c und d für die jeweiligen Einsatzstoffe a), b), c) und d) stehen.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Polycarbonat zwei Isocyanat-reaktive Gruppen aufweist. Dies ist insofern von Vorteil, weil dadurch ein lineares Polyurethan-Polymer erhältlich ist, welches die erfindungsgemäßen thermoplastischen Eigenschaften besitzt.

Es können sowohl wässrige Dispersionen, organische Lösungen als auch Ik-Gießansätze sowie andere dem Fachmann bekannte Formulierungen für die Herstellung verwendet werden.

Die einzelnen Komponenten zur Synthese des erfindungsgemäßen Polyurethans werden im Folgenden genauer erläutert:

a) Polyisocyanat mit zwei Isocyanatgruppen

Als Polyisocyanate a) können alle dem Fachmann bekannten aromatischen, araliphatischen, aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanate einer mittleren NCO-Funktionalität von 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-, Uretidion-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Harnstoff-, Oxadiazintrion, Oxazolidinon-, Acylhamstoff- und/oder Carbodiimid-Strukturen aufweisen. Die Polyisocyanate können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

5 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.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente (a) entsprechen der vorstehend genannten Art mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen wie beispielsweise Bis-(isocyanatoalkyl)ether, Bis-(isocyanatoalkyl)benzole, -toluole, sowie -xylole, Propandiisocyanate, 10 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), Dekandiisocyanate, Dekantriisocyanate, Undekandiisocyanate, Undekantriisocyanate, Dodecandiisocyanate, 1,3- sowie 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexane (HfrXDI), 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat 15 (Isophorondiisocyanat, IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI) oder Bis-(isocyanatomethyl)norboman (NBDI).

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente (a) 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)norboman 20 (NBDI), 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat (IMCI) und/oder 4,4'-Bis-(isocyanatocyclohexyl)methan (H_{12} MDI) oder Gemische dieser Isocyanate.

b) Polycarbonat mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen

Der erfindungsgemäße Polyurethanharnstoff umfasst Einheiten, welche auf mindestens ein Polycarbonat zurückgehen, das Hydroxylgruppen trägt (Polycarbonatpolyol).

25 Grundsätzlich geeignet für das Einführen von Einheiten auf Basis des 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, ganz besonders bevorzugt von etwa 2,0. Das Polycarbonat ist somit vorzugsweise im Wesentlichen linear ausgebildet.

30 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 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-Polycarbonatdiol können eingesetzt werden. Die Hydroxylpolycarbonate sollten im Wesentlichen linear sein. 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 Polycarbonatdiol sind solche auf Basis von Mischungen aus Hexandiol-1,6 und Butandiol-1,4.

c) Kettenverlängerer mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen

Der erfindungsgemäße Polyurethanharbstoff weist Einheiten auf, welche auf mindestens ein Diamin oder einen Aminoalkohol oder auf ein Diol zurückgehen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane werden sogenannte Kettenverlängerer (c) eingesetzt. Solche Kettenverlängerer sind Diamine sowie Hydrazide, z.B. Hydrazin, 1,2-Ethylendiamin, 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, Adipinsäuredihydrazid, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan und andere (C₁-C₄)-Di- und Tetraalkyldicyclohexylmethane, z.B. 4,4'-Diamino-3,5-diethyl-3',5'-diisopropyldicyclohexylmethan.

Als Diamine oder Aminoalkohole kommen im Allgemeinen auch 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.

Weiterhin können als Kettenverlängerer c) Diole eingesetzt werden. 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. Ethylenglykol, 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) sowie hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan). Auch Esterdiole wie z.B. α -Hydroxybutyl- ω -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäure-ester, Adipinsäure-(β -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäure-bis(β -hydroxyethyl)-ester können verwendet werden.

15 d) Polyoxyalkylenether mit einer Isocyanat-reaktiven Gruppe

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

Nichtionisch hydrophilisierende Verbindungen (d) 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 Diethylenglykolmonobutylether, 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, Dibutyla-

min, 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.

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

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
10 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 Neben den vorgenannten Substanzen kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, dass zu einem geringeren Teil tri- oder höherfunktionelle Rohstoffe a), b) und/oder c) eingesetzt werden. Dabei sind die Einsatzmengen jedoch so einzustellen, dass noch eine thermoplastische Verarbeitung des Materials möglich ist.

Zur Stöchiometrie der Umsetzungen:

- 20 Der Quotient aus den Equivalenten der eingesetzten Isocyanatgruppen und der Summe der Equivalente aller eingesetzten Isocyanat-reaktiven Gruppen ($\text{N}\ddot{\text{E}}_2$, OH) soll zwischen 0,95 und 1,05 liegen. Weicht man von diesen Verhältnissen ab, erhält man Produkte, die sich nicht mehr thermoplastisch verarbeiten lassen, was in der Beispielsektion anhand von Vergleichsbeispielen belegt wird.

Die Verhältnisse der Isocyanat-reaktiven Komponenten stellen sich zueinander wie folgt dar:

- 25 0,01 - 0,05 mol Polyoxyalkylenether d) pro mol Polycarbonatdiol a), vorzugsweise 0,03 - 0,4 mol Polyoxyalkylenether d) pro mol Polycarbonatdiol a), ganz besonders bevorzugt 0,05 - 0,25 mol Polyoxyalkylenether d) pro mol Polycarbonatdiol a),

0,2 - 4,0 mol Kettenverlängerer c) pro mol Polycarbonatdiol b), vorzugsweise 0,5 - 3,0 mol Kettenverlängerer c) pro mol Polycarbonatdiol b), ganz besonders bevorzugt 0,8 - 2,5 mol Kettenverlängerer c) pro mol Polycarbonatdiol b).

Der Aufbau der thermoplastischen Polyurethanelastomere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. So können diol-verlängerte Materialien beispielsweise nach dem so genannten „One-Shot“-Verfahren hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden alle Komponenten in der Schmelze vermischt und miteinander umgesetzt. Eine andere bekannte Methode ist das zweistufige „Prepolymer“-Verfahren, bei dem aus dem Makrodiol, dem monofunktionellen Polyetheralkohol und der Isocyanatkomponente ein Voraddukt gebildet wird, das in einer zweiten Stufe mit dem Kettenverlängerer zum Polyurethan umgesetzt wird.

Die Reaktion von aliphatischen Aminen läuft schon bei Raumtemperatur so schnell ab, dass eine homogene Reaktionsdurchführung in der Schmelze wegen der sofortigen Ausfällung von Harnstoff nicht mehr möglich ist. Solche Polyurethanharnstoffe werden bevorzugt in organischer Lösung hergestellt, wie dies in der DE 31 34 112 AI beschrieben ist, deren Offenbarungsgehalt hiermit in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird. Das Polycarbonatdiol b) und der Polyoxyalkylenether d) werden zunächst mit der Isocyanatkomponente a) zu einem Prepolymer umgesetzt, welches dann in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol und Alkohol gelöst wird. Der Aufbau des Polymers erfolgt dann durch Umsetzung mit dem in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise einem Alkohol gelöstem Kettenverlängerer c). Diese Vorgehensweise ist besonders für aus Diaminen ausgewählte Kettenverlängerer c) geeignet. Das Polyurethan kann anschließend durch Entfernen des Lösungsmittels, beispielsweise durch Trocknung gewonnen und dann beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguss weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere ist jedoch nicht auf die vorgenannten Verfahren beschränkt. So können die Polymere auch kontinuierlich nach einem Bandverfahren, wie es in der GB 1 057 018 beschrieben ist und einem Extrusionsverfahren, wie beispielsweise in DE 19 64 834 AI offenbart, hergestellt werden. Im Falle der Herstellung von Polyurethanharnstoffen bietet sich das in der DE 24 23 764 AI beschriebene Verfahren besonders an. Zudem können die erfindungsgemäßen Polyurethane auch als Dispersion hergestellt werden, insbesondere über das an sich bekannte Acetonverfahren.

Zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit können der Reaktandenmischung zweckmäßigerweise ein oder mehrere Katalysatoren zugesetzt werden. Dies gilt vor allem für den Einsatz von Diolen als Kettenverlängerer c). Geeignete Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy)ethanol, Diazabicyclo[2,2,2]octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Bismutverbindungen, Eisenverbindungen oder Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren, wie Dibutylzinndiacetat oder

Dibutylzinn-dilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen-, Zinn-, Zirkon- und Bismutverbindungen. Die Gesamtmenge an Katalysatoren in den erfindungsgemäßen TPU beträgt in der Regel vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU.

- 5 Im Fall der Verwendung von Diaminen als Kettenverlängerer c) kann auf die Verwendung eines Katalysators verzichtet werden.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyurethanharnstoffe können - bevorzugt 0,1 - 3 Gew% (bezogen auf die Gesamtmenge aller Komponenten) - an Wachsen, Antioxidantien, Trennmitteln und/oder UV-Absorbern mit eingesetzt werden. Ist eine spätere Verwendung der erfindungsgemäßen

- 10 Polymere im medizinischen Bereich vorgesehen, sollten, wenn überhaupt, nur minimal notwendige Mengen solcher Additive eingesetzt werden, so dass die Zellverträglichkeit nicht beeinträchtigt wird.

Als Antioxidantien können alle hierfür bekannten Produkte, wie sie z. B. in der EP-A 12 343 beschrieben sind, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Antioxidantien der auf der Basis sterisch gehinderter Phenole, wie z. B. 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol und Derivate (Handelsprodukte der Irganox-

- 15 Serie, BASF).

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethane können prinzipiell übliche Antistatika, Flammenschutzmittel, Füllstoffe und Einfärbemittel zugegeben werden. Im Falle einer medizinischen Anwendung des Polymers sollte jedoch auf den Einsatz dieser Additive verzichtet werden.

- 20 Um die Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Polyurethans in einem Extruder zu verbessern, können dem erfindungsgemäßen Polyurethan ein oder mehrere Trennmittel zugesetzt werden. Besonders bevorzugt zu diesem Zweck ist die Verwendung von Licowachs E der Firma Clariant.

Beispiele

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Methoden:**Reißfestigkeit:**

- 5 Die Reißfestigkeit wurde nach der Norm EN ISO 527-3 mit einem Probekörper Typ 5 mit einer Dicke von 2 mm bei einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min ermittelt.

Lösungviskosität (LV):

- Zur Messung der Lösungviskosität wurden 99,7 g N-Methyl-2-Pyrrolidon mit 0,1% Dibutylamin und 0,4 g des jeweiligen TPU- Granulates eingewogen. Die so hergestellten Proben wurden auf einem Magnetrührer gerührt. TPU-Proben wurden bei Raumtemperatur gelöst und über Nacht stehengelassen. Die Proben und ein Blindwert (reines Lösungsmittel) wurden bei 25 °C an einem Viskositätsmessplatz der Fa. Schott gemessen. Der Viskositätsmessplatz der Fa. Schott besteht aus: Viskositätsmessplatz AVS 400, Messstativ ASV/S, Glathermostat, Ubbelohde-Viskosimeter Typ 50110. Die relative Lösungviskosität berechnet sich aus der Zeit (Lösung) dividiert durch die Zeit (Lösungsmittel).
- 10
15

MVR-Wert:

Der MVR- Wert der Granulate wurde gemäß ISO 1133 mit 10 kg Gewicht gemessen.

NCO Gehalt:

- Die Ermittlung des NCO-Gehaltes der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Harze erfolgte durch Titration gemäß DIN EN ISO 11909.
- 20

Mittlere Teilchengröße:

- Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen der Polyurethandispersionen erfolgt mit Hilfe eines Laserdiffratometers „High Performance Particle Sizer HPPS“, Typ HPP 5002 der Firma Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Deutschland durchgeführt. Zur Messung wurde die Probe in Form einer wässrigen Dispersion zunächst stark verdünnt. Hierzu werden ca. 1 µl wässrige Rohdispersion in 1 ml Wasser verteilt und die so verdünnte Dispersion der Messung zugeführt.
- 25

Festkörpergehalt:

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251. Es wurden 1 g Polyurethandispersion bei 115 °C bis zur Gewichtskonstanz (15-20 min) mittels eines Infrarottrockners getrocknet.

5 Herstellung der Pressplatten:

Zur Herstellung von Pressplatten aus dem erfindungsgemäßen Polymer wurde eine Dispersion des Polymers zunächst getrocknet und anschließend granuliert. Dieses Granulat wurde dann in eine beheizbare Hydraulikpresse „Polystat 200 T“ der Firma Servitec Maschinenservice GmbH, Wustermark, DE, überführt, worin die Granulate 5 min bei 230 °C drucklos geschmolzen und dann 5 min bei 230 °C und 200 bar verpresst wurden. Danach wurde unter Beibehaltung des Druckes auf unter 100 °C abgekühlt.

Kontaktwinkelmessung

Auf der Oberfläche der getrockneten Polymerdispersionen beziehungsweise auf den Oberflächen der entsprechenden Pressplatten wurden Messungen statischer Wasserrandwinkel durchgeführt. Zunächst wurde mittels eines Antistatikföns eine eventuell vorhandene statische Aufladung von der Probenoberfläche entfernt. Dann wurden mittels eines Video-Randwinkelmessgerätes OCA20 der Firma Dataphysics mit rechnergesteuerten Spritzen 10 Tropfen Milliporewasser auf die Oberflächen aufgesetzt und der statische Benetzungswinkel gemessen.

Liste der eingesetzten Substanzen:

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

10 Polyether PW 56: Polyethylenglykol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

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

Definitionen:

20 Als Kennzahl wird vorliegend das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen des Polyisocyanates a) zu der Summe der Isocyanat-reaktiven Gruppen des Polycarbonatdiols b), des Kettenverlängerers c) und des Polyoxyalkylenethers d) angesehen, also mit anderen Worten das Verhältnis von $a : (b + c + d)$

Beispiele 1-4: Produkte mit Diolen als Kettenverlängerer

Beispiel 1 (erfinderisch)

488,5 g des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200, 75,0 g des Polyethers LB 25, 49,3 g Cyclohexandimethanol wurden bei 130 °C vorgelegt und 139,0 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erwärmt und bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach 10 min wurde die maximal mögliche Viskosität erreicht und der Ansatz in eine auf 80 °C vorgewärmte Aluminiumschale ausgegossen. Das Produkt wurde dann noch 2 h bei 90 °C gelagert. Anschließend wurde das Material granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,04.

10 **Beispiel 2 (Vergleich)**

Im Vergleich zum erfinderischen Beispiel 1 enthält dieses Produkt als Endgruppe der Polymerkette das kurzkettige Butylglykol anstelle des langkettigen Polyethers LB 25. Der beim Einbau entstehende kurzkettige Monoether-Baustein führt zu einem insgesamt weniger hydrophilen Polymer im Vergleich zu Beispiel 1.

15 977 g des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200, 7,9 g Butylglykol, 98,6 g Cyclohexandimethanol wurden bei 130 °C vorgelegt und 278,0 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erwärmt und bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach 20 min wurde die maximal mögliche Viskosität erreicht und der Ansatz in eine auf 80 °C vorgewärmte Aluminiumschale ausgegossen. Das Produkt wurde dann noch 2 h bei 90 °C gelagert. Anschließend wurde das Material
20 granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,04.

Beispiel 3 (Vergleich)

Im Vergleich zum erfinderischen Beispiel 1 enthält dieses Produkt als Endgruppe das hydrophobe 1-Octanol. Ein Teil des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200 wurde durch den hydrophilen Polyether
25 PW 56 ausgetauscht. Durch diesen teilweisen Austausch von Desmophen C 2200 durch den Polyether PW 56 wird insgesamt die Hydrophilie des erhaltenen Polymers gesteigert, wobei die Hydrophilie nur insgesamt steigt, nicht hingegen in der Endgruppe. Dieser Versuch zeigt also den Einfluss der Hydrophilie der Endgruppe im Vergleich zu Beispiel 1.

30 841,2 g des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200, 136 g des Polyetherdiols PW 56, 8,6 g 1-Octanol, 98,6 g Cyclohexandimethanol wurden bei 130 °C vorgelegt und 278,0 g Isophorondiiso-

cyanat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 °C erwärmt und bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach 35 min wurde die maximal mögliche Viskosität erreicht und der Ansatz in eine auf 80 °C vorgewärmte Aluminiumschale ausgegossen. Das Produkt wurde dann noch 2 h bei 90 °C gelagert. Anschließend wurde das Material granuliert.

5 Die Kennzahl beträgt 1,01.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der Beispiele 1-3 sowie die sich ergebenden Kennzahlen nochmals zusammen gefasst:

	Desmophen C 2 2 0 0 (mol)	Polyetherdiol PW 56 (mol)	Polyether L B 2 5 (mol)	Butylglykol (mol)	1- Octanol (mol)	Cyclohexan- dimethanol (mol)	Isophoron- diisocyanat (mol)	Kenn- zahl
Bsp. 1	0,2443		0,0333			0,3419	0,6261	1,04
Bsp. 2	0,2443			0,0333		0,3419	0,6261	1,04
Bsp. 3	0,2103	0,034			0,0330	0,3419	0,6261	1,01

Tabelle 1: Zusammenfassung der Stöchiometrie der Versuchsbeispiele 1-3

10

Beispiel 4: Physikalische Charakterisierung

Von den Granulaten der Beispiele 1-3 wurden Pressplatten gemäß der eingangs beschriebenen Methode hergestellt und auf seine physikalischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Die folgende Tabelle 2 fasst die Versuchsergebnisse zusammen:

15

Beispiel	Lösungs- viskosität (Rel)	100%-Modul (MPa)	Reißfestigkeit (MPa)	Reißdehnung (%)	Wasserrand- Winkel (°)
1	1,246	5,4	14,4	644	43
2	1,276	6,0	13,9	625	69
3	1,248	8,9	27	509	78

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften der thermoplastischen Polyurethane der Beispiele 1-3

Wie Tabelle 2 verdeutlicht, sind die physikalischen Eigenschaften des erfinderischen Produktes mit den Eigenschaften der beiden Vergleichsprodukte ebenbürtig. Das erfinderische Produkt des Beispiels 1 zeigt jedoch einen relativ niedrigen Wasserrandwinkel, ist somit wesentlich besser wasserbenetzbar als die Vergleichsprodukte. Die Interpretation der Ergebnisse verdeutlicht auch, dass als Endgruppe eine längere Polyethergruppe im Molekül eingebaut sein muss. Butylglykol kann als kurzketziger Polyetherbaustein angesehen werden. Hier ist der Wasserrandwinkel deutlich höher.

Im Beispiel 3 wurde mit 1-Octanol eine hydrophobe Endgruppe im Polyurethan verwendet. Die Hydrophilie wurde durch Ersatz eines Teils des Desmophens C 2200 durch den hydrophilen Polyetherdiol PW 56 eingestellt. Aufgrund der Diolstruktur wird dieses hydrophile Produkt in die Polymerkette eingebaut, während das erfindungsgemäße Material den hydrophilen Polyether als Endgruppe enthält. Der Vergleich der Wasserrandwinkel zeigt deutlich, dass der Einbau der hydrophilen Gruppe in die Polymerkette wie im Beispiel 3 keinen positiven Effekt auf den Wasserrandwinkel hat. Beispiel 1 zeigt deutlich, dass nur das erfinderische Material mit einem hydrophilen Polyether als Endgruppe aufgrund des niedrigen Wasserrandwinkels gut benetzbar ist.

Beispiele 5-8: Produkte mit Diaminen als Kettenverlängerer

Beispiel 5 (erfinderisch)

488,5 g Desmophen C 2200, 75,0 g LB 25 und 139,5 g Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei 110 °C bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 4,2 % umgesetzt. Man ließ abkühlen und verdünnte mit 875,0 g Toluol und 500 g iso-Propanol. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 58,1 g Isophorondiamin in 263,0 g 1-Methoxypropanol-2 zugegeben. Nach beendetem Aufbau des Molgewichtes, was durch das Ende des Viskositätsaufbaus des Ansatzes erkannt werden konnte, wurde für weitere 20 Stunden gerührt, um die verbliebenen freien Isocyanatgruppen mit iso-Propanol zu blockieren. Man erhielt 2399,1 g einer 32,2%igen Polyurethanharnstofflösung in Toluol/iso-Propanol/1-Methoxypropanol-2 mit einer Viskosität von 48200 mPas bei 23 °C. 2000 g der erhaltenen Lösung wurden in Aluminiumschalen ausgegossen und getrocknet, danach das erhaltene Polyurethan granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,04.

Beispiel 6 (Vergleich)

Im Vergleich zum erfinderischen Beispiel 5 enthält dieses Produkt als Endgruppe der Polymerkette das kurzkettige Butylglykol anstelle des langkettigen Polyethers LB 25. Der beim Einbau entstehende kurzkettige Monoether-Baustein führt zu einem insgesamt weniger hydrophilen Polymer im Vergleich zu Beispiel 5.

488,5 g Desmophen C 2200, 4 g Butylglykol und 139,0 g Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei 110 °C bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 4,7 % umgesetzt. Man ließ abkühlen und verdünnte mit 875,0 g Toluol und 500 g iso-Propanol. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 58,1 g Isophorondiamin in 263,0 g 1-Methoxypropanol-2 zugegeben. Nach beendetem Aufbau des Molgewichtes und Erreichen des gewünschten Viskositätsbereiches rührte man weitere 20 Stunden, um die verbliebenen freien Isocyanatgruppen mit iso-Propanol zu blockieren. Man erhielt 2327,6 g einer 30,1%igen Polyurethanharnstofflösung in Toluol/iso-Propanol/1-Methoxypropanol-2 mit einer Viskosität von 16800 mPas bei 23 °C. 2000 g der erhaltenen Lösung wurden in Aluminiumschalen ausgegossen und getrocknet, danach das erhaltene Polyurethan granuliert.

15

Die Kennzahl beträgt 1,01.

Beispiel 7 (Vergleich)

Im Vergleich zum erfinderischen Beispiel 5 enthält dieses Produkt als Endgruppe das hydrophobe 1-Octanol. Ein Teil des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200 wurde durch den hydrophilen Polyether PW 56 ausgetauscht. Durch diesen teilweisen Austausch von Desmophen C 2200 durch den Polyether PW 56 wird insgesamt die Hydrophilie des erhaltenen Polymers gesteigert, wobei die Hydrophilie nur insgesamt steigt, nicht hingegen in der Endgruppe. Dieser Versuch zeigt also den Einfluss der Hydrophilie der Endgruppe im Vergleich zu Beispiel 5.

420,6 g Desmophen C 2200, 68,0 g Polyether PW 56, 4,3 g 1-Octanol und 139,0 g Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei 110 °C bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 4,8 % umgesetzt. Man ließ abkühlen und verdünnte mit 875,0 g Toluol und 500 g iso-Propanol. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 58,1 g Isophorondiamin in 263,0 g 1-Methoxypropanol-2 zugegeben. Nach beendetem Aufbau des Molgewichtes und Erreichen des gewünschten Viskositätsbereiches rührte man weitere 20 Stunden, um die verbliebenen freien Isocyanatgruppen mit iso-Propanol zu blockieren. Man erhielt 2328,0 g einer 30,0%igen Polyurethanharnstofflösung in Toluol/iso-Propanol/1-Methoxypropanol-2 mit einer Viskosität von 680 mPas bei 23 °C. 2000 g der erhaltenen Lösung

30

wurden in Aluminiumschalen ausgegossen und getrocknet, danach das erhaltene Polyurethan granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,04.

- 5 In der folgenden Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen der Beispiele 5-7 sowie die sich ergebenden Kennzahlen nochmals zusammen gefasst:

	Desmophen C 2 2 0 0 (mol)	Polyetherdiol PW 56 (mol)	Polyether L B 2 5 (mol)	Butylglykol (mol)	1- Octanol (mol)	Isophorondi- amin (mol)	Isophoron- diisocyanat (mol)	Kenn- zahl
Bsp. 5	0,2443		0,0333			0,3418	0,6261	1,04
Bsp. 6	0,2443			0,0339		0,3418	0,6261	1,01
Bsp. 7	0,2103	0,034			0,0330	0,3418	0,6261	1,04

Tabelle 3: Zusammenfassung der Stöchiometrie der Versuchsbeispiele 5-7

Beispiel 8: Physikalische Charakterisierung

- 10 Von den Granulaten der Beispiele 5-7 wurden Pressplatten gemäß der eingangs beschriebenen Methode hergestellt und auf seine physikalischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Die folgende Tabelle 4 fasst die Versuchsergebnisse zusammen:

Beispiel / Ver- gleichsbeispiel	Lösungs- viskosität (Rel)	100%- Modul (MPa)	Reißfestigkeit (MPa)	Reißdehnung (%)	Wasserrand- Winkel (°)
5	1,235	7,6	18,9	459	<10
6	1,288	6,1	27	401	76
7	1,153		7,1	14	24

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften der thermoplastischen Polyurethane der Beispiele 5-7

- 15 Wie Tabelle 4 verdeutlicht, sind die mechanischen Eigenschaften des erfinderischen Produktes mit den Eigenschaften der beiden Vergleichsprodukte ebenbürtig. Das erfinderische Produkt des Beispiels 5 zeigt jedoch einen relativ niedrigen Wasserrandwinkel und ist somit wesentlich besser wasserbenetzbar als die Vergleichsprodukte. Die Auswertung der Ergebnisse verdeutlicht auch, dass

vorteilhaft ist, als Endgruppe eine längere Polyethergruppe in das Molekül einzubauen. So bewirkt das als eher kurzketziger Polyetherbaustein anzusehende Butylglykol, dass ein Polyurethan mit deutlich höherem Wasserrandwinkel erhalten wird.

Im Beispiel 7 wurde mit 1-Octanol eine hydrophobe Endgruppe in das Polyurethan eingebaut. Die notwendige Hydrophilie wurde durch Ersatz eines Teils des Desmophens C 2200 durch das hydrophile Polyetherdiol PW 56 eingestellt. Aufgrund seiner Diolstruktur wird diese Verbindung in die Polymerkette eingebaut, wohingegen das erfindungsgemäße Material hydrophile Polyether als Endgruppe aufweist. Der Vergleich der Wasserrandwinkel zeigt deutlich, dass der Einbau hydrophiler Gruppen in die Polymerkette wie im Beispiel 7 keinen positiven Effekt auf den Wasserrandwinkel hat. Beispiel 5 belegt hingegen, dass das erfinderische Material mit einem hydrophilen Polyether als Endgruppe einen niedrigen Wasserrandwinkel aufweist und damit gut benetzbar ist.

Beispiel 9 (erfinderisch)

488,5 g Desmophen C 2200, 75,0 g LB 25 und 139,5 g Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden bei 110 °C bis zu einem konstanten NCO-Gehalt von 4,3 % umgesetzt. Man ließ abkühlen und verdünnte mit 875,0 g Toluol und 500 g iso-Propanol. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 58,1 g Isophorondiamin in 263,0 g 1-Methoxypropanol-2 zugegeben. Nach beendetem Aufbau des Molekulargewichtes und Erreichen des gewünschten Viskositätsbereiches rührte man weitere 5 Stunden, um den restlichen Isocyanatgehalt mit iso-Propanol zu blockieren. Man erhielt 2399,1 g einer 32,3%igen Polyurethanharnstofflösung in Toluol/iso-Propanol/1-Methoxypropanol-2 mit einer Viskosität von 20400 mPas bei 23 °C. 2000 g der erhaltenen Lösung wurden in Aluminiumschalen ausgegossen und getrocknet, danach das erhaltene Polyurethan granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,04.

25

Beispiel 10: Physikalische Charakterisierung des erfinderischen Materials des Beispiels 9 und Vergleich mit zwei handelsüblichen thermoplastischen Polyurethanen

Von dem Polyurethan des Beispiels 9 wurde die Schmelzviskosität (MVR) sowie die relative Lösungsviskosität der Granulate sowie des Stranges, der aus der Untersuchung der Schmelzviskosität resultiert, bestimmt. Zusätzlich wurden Pressplatten wie eingangs beschrieben bei 230 °C hergestellt, um hiermit Zugversuche durchzuführen. Als Vergleich wurden dieselben Untersuchungen mit den

30

Handelsprodukten Desmopan 6580 A und Impranil ELH der BayerMaterialScience AG durchgeführt. Die folgende Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen:

		Produkt Beispiel 9	Desmopan 6580 A	Impranil ELH
Lösungsviskosität	Granulat	1,271	1,622	1,259
Lösungsviskosität	MVR-Strang	1,244	1,429	1,259
Lösungsviskosität	Pressplatte 230 °C	1,224	1,339	1,233
MVR (ml/10 min)	5 min; 10 kg; 190 °C	7,79	19,6	
MVR (ml/10 min)	5 min; 10 kg; 200 °C	23		
MVR (ml/10 min)	5 min; 10 kg; 220 °C			10
Reissdehnung (%)	Pressplatte 230 °C	414	596	351
Reissfestigkeit (MPa)	Pressplatte 230 °C	20,4	14,7	30,5
Spannung 100 % (MPa)	Pressplatte	2,94	3,7	8,4

	230 °C			
Spannung 300 % (MPa)	Pressplatte 230 °C	11,9	6,4	26,5
Kontaktwinkel		< 10	75	72

Tabelle 5

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das erfinderische Material thermoplastisch verarbeitbar ist und dass die gefundenen Eigenschaften in den Bereich handelsüblicher thermoplastischer Polyurethane fallen.

5 **Beispiel 11 (Vergleich)**

277,2 g Desmophen C 2200, 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 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. 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 39,1 % und einer mittleren Teilchengröße von 143 nm erhalten. 220 g der erhaltenen Dispersion wurden in Aluminiumschalen ausgegossen und getrocknet, danach das erhaltene Polyurethan granuliert.

Die Kennzahl beträgt 1,12.

20 **Beispiel 12: Physikalische Charakterisierung des Materials nach Beispiel 11**

Für das Polyurethan des Beispiels 11 wurde die Schmelzviskosität (MVR) und die relative Lösungsviskosität der Granulate sowie des Stranges, der aus der Untersuchung der Schmelzviskosität resultiert, bestimmt.

Beispiel	MVR (190 °C)	Rel. Lösungsviskosität (Granulat)	Rel. Lösungsviskosität (MVR-Strang)

11	47	1,614	1,282
----	----	-------	-------

Tabelle 6

Der ermittelte Wert der Lösungsviskosität belegt, dass aufgrund des hohen Kennzahl, die aus einen deutlichen Isocyanatgruppen-Überschuss resultierte, eine unerwünschte dreidimensionale Vernetzung aufgetreten war. Die Lösungsviskosität des MVR-Stanges hatte deutlich abgebaut. Im Ergebnis be-
5 deutete dies, dass sich das Material des Vergleichsbeispiels 11 schlechter thermoplastisch verarbeiten ließ.

Versuch 13 (Vergleich)

494,8 g des Polycarbonatdiols Desmophen C 2200, 75,0 g des Polyethers LB 25, 49,3 g Cyclohexa-
ndimethanol wurden bei 130 °C vorgelegt und 117,0 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Das Reakti-
10 onsgemisch wurde sofort auf 150 °C erwärmt, durch die Exothermie stieg die Reaktionstemperatur auf 175 °C. Es wurde 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt und der Ansatz auf eine auf 80 °C vorgewärmte Aluminiumschale ausgegossen. Das Produkt wurde dann noch 2 h bei 90 °C gelagert. Stücke des ausgegossenen Polyurethans wurden in einer Mühle gemahlen. Aufgrund des gewählten Isocyanatunterschusses bezogen auf die Hydroxylgruppen war das Material so weich, dass es nicht
15 gemahlen werden konnte. Das Produkt begann durch die leicht erhöhten Temperaturen im Mahlwerk zu schmelzen, so dass keine Granulierung zustande kam.

Die Kennzahl beträgt 0,86.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung wenigstens folgender Komponenten:
 - 5 a) ein Polyisocyanat mit zwei Isocyanat-Gruppen,
 - b) ein Polycarbonat mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen,
 - c) ein Kettenverlänger mit zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen,
 - d) ein Polyoxyalkylenether mit einer Isocyanat-reaktiven Gruppe,dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen des Polyisocyanates
10 a) zu der Summe der Isocyanat-reaktiven Gruppen des Polycarbonatdiols b), des Kettenverlängerers c) und des Polyoxyalkylenethers d) im Bereich 0,95 bis 1,05 :1 liegt.
2. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat a) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Hexamethylenendiisocyanat, Trimethylhexamethylenendiisocyanat, 2-Methylpentan-1,5-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3- und / oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan,
15 Bis(isocyanatomethyl)norboman, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat, 4,4'-Bis(isocyanatocyclohexyl)methan oder deren Derivate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und / oder Oxadiazmtrionstruktur mit zwei NCO-Gruppen ist.
- 20 3. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarbonat b) durch Umsetzung wenigstens eines Kohlendioxidderivates insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat, Phosgen und eines Diols insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-
25 Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A erhältlich ist.

4. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarbonat b) ein zahlenmittleres Molgewicht von 400 bis 6000 g/mol, bevorzugt von 500 bis 5000 g/mol und besonders bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol aufweist.
5. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanat-reaktiven Gruppen des Polycarbonats b) und / oder des Kettenverlängerers c) und / oder des Polyoxyalkylenethers d) Aminogruppen und / oder Hydroxygruppen sind.
6. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kettenverlängerer c) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Hydrazin, Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemische von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, a,a,a',a'-Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Dimethylethylendiamin, Adipinsäuredihydrazid, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan,, N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin, Diethanolamin, Ethynglykol, Diethynglykol, Triethynglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) ist.
7. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der monofunktionelle Polyoxyalkylenether d) Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten umfasst.
8. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der monofunktionelle Polyoxyalkylenether d) mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten umfasst.
9. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molgewicht des monofunktionellen Polyoxyalkylenether d) 500 g/mol bis 5000 g/mol, bevorzugt 1000 g/mol bis 4000 g/mol und besonders bevorzugt 1000 bis 3000 g/mol beträgt.

10. Thermoplastisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung der Komponenten a) bis d) zusätzlich ein Katalysator e) mit verwendet wird.
- 5 11. Thermoplastisches Polyurethan nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator e) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der zinnhaltiger, bismuthaltiger, eisenhaltiger, zirkoniumhaltiger oder titanhaltiger Verbindungen und der tertiären Amine ist.
- 10 12. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei dem die Komponenten a) bis d) und gegebenenfalls e) direkt miteinander vermischt und gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich zwischen 80 und 200 °C und bevorzugt zwischen 100 und 180 °C erhitzt werden.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bei dem die Komponenten b) und d) zunächst mit der Komponente a) zu einem Prepolymer umgesetzt werden, welches dann in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, wobei das Prepolymer anschließend mit dem in einem organischen Lösungsmittel gelösten Komponente c) zum Erhalt des thermoplastischen Polyurethans zur Reaktions gebracht wird, wobei die Komponente c) insbesondere ein Diamin ist.
14. Medizinisches Gerät umfassend ein thermoplastisches Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 20 15. Medizinisches Gerät nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es aus dem thermoplastischen Polyurethan besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/28 C08G18/32 C08G18/44 C08G18/75 A61L29/08
 A61L31/10
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
 C08G A61L

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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	EP 2 103 316 AI (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23 September 2009 (2009-09-23) Claims 1-7 -----	1-15
X	WO 2011/032650 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG; KOECHER JUERGEN [DE]; WAMPRECHT CHRISTIAN [D]) 24 March 2011 (2011-03-24) Claims 1-15 -----	1-15
X	WO 2009/143978 AI (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; KOECHER JUERGEN [DE]) 3 December 2009 (2009-12-03) Claims 1-13 ; example 1 -----	1-15

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 September 2012	Date of mailing of the international search report 27/09/2012
---	---

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 Scheuer, Syl vie
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2103316	AI	23-09-2009	AT 528028 T 15-10-2011
		AU 2009226705 AI	24-09-2009
		CA 2718837 AI	24-09-2009
		CN 101977640 A	16-02-2011
		DK 2265295 T3	13-02-2012
		EP 2103316 AI	23-09-2009
		EP 2265295 AI	29-12-2010
		ES 2373424 T3	03-02-2012
		JP 2011515515 A	19-05-2011
		KR 20100134606 A	23-12-2010
		RU 2010142606 A	27-04-2012
		TW 201005052 A	01-02-2010
		US 2011021696 AI	27-01-2011
		WO 2009115263 AI	24-09-2009

WO 2011032650	A2	24-03-2011	CN 102482393 A 30-05-2012
			EP 2478026 A2 25-07-2012
			US 2012178825 AI 12-07-2012
			WO 2011032650 A2 24-03-2011

WO 2009143978	AI	03-12-2009	CN 102046685 A 04-05-2011
			DE 102008025614 AI 03-12-2009
			EP 2285858 AI 23-02-2011
			JP 2011523962 A 25-08-2011
			US 2011077310 AI 31-03-2011
			WO 2009143978 AI 03-12-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066591

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/28 C08G18/32 C08G18/44 C08G18/75 A61L29/08
 A61L31/10
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G A61L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 103 316 AI (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23. September 2009 (2009-09-23) Ansprüche 1-7 -----	1-15
X	WO 2011/032650 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG; KOECHER JUERGEN [DE]; WAMPRECHT CHRISTIAN [D]) 24. März 2011 (2011-03-24) Ansprüche 1-15 -----	1-15
X	WO 2009/143978 AI (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; KOECHER JUERGEN [DE]) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) Ansprüche 1-13; Bei spi el 1 -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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
19. September 2012	27/09/2012

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 Scheuer, Syl vie
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2103316	AI 23-09-2009	AT 528028 T	15-10-2011
		AU 2009226705 AI	24-09-2009
		CA 2718837 AI	24-09-2009
		CN 101977640 A	16-02-2011
		DK 2265295 T3	13-02-2012
		EP 2103316 AI	23-09-2009
		EP 2265295 AI	29-12-2010
		ES 2373424 T3	03-02-2012
		JP 2011515515 A	19-05-2011
		KR 20100134606 A	23-12-2010
		RU 2010142606 A	27-04-2012
		TW 201005052 A	01-02-2010
		US 2011021696 AI	27-01-2011
		WO 2009115263 AI	24-09-2009

WO 2011032650	A2 24-03-2011	CN 102482393 A	30-05-2012
		EP 2478026 A2	25-07-2012
		US 2012178825 AI	12-07-2012
		WO 2011032650 A2	24-03-2011

WO 2009143978	AI 03-12-2009	CN 102046685 A	04-05-2011
		DE 102008025614 AI	03-12-2009
		EP 2285858 AI	23-02-2011
		JP 2011523962 A	25-08-2011
		US 2011077310 AI	31-03-2011
		WO 2009143978 AI	03-12-2009
