

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502119

(P2012-502119A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 G 18/44 (2006.01)</b>	C O 8 G 18/44 Z	4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-525440 (P2011-525440)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成21年8月22日 (2009. 8. 22)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月6日 (2011. 5. 6)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/006102		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02010/025841	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成22年3月11日 (2010. 3. 11)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	08015574.0	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成20年9月4日 (2008. 9. 4)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 T C D系親水性ポリウレタン分散体

## (57) 【要約】

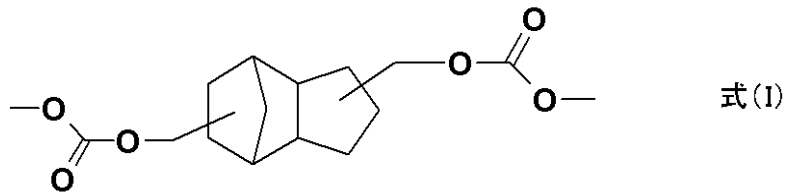
本発明は、種々の基材上に親水性被覆物を製造するのに用いることができる新規なポリウレタンウレア水溶液に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) :

## 【化 1】



10

で示される構造単位を有し、および少なくとも 1 つのポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのコポリマー単位で末端化された少なくとも 1 つのポリウレタンウレアを含むポリウレタンウレア溶液。

## 【請求項 2】

存在するポリウレタンウレアは、イオン基またはイオノゲン性基を含まないことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタンウレア溶液。

## 【請求項 3】

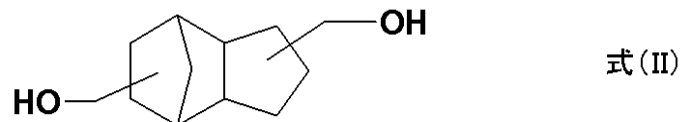
存在するポリウレタンウレアは、好ましくは 1 . 7 ~ 2 . 3 の平均ヒドロキシル官能価を有するポリカーボネートポリオール成分をベースとすることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリウレタンウレア溶液。

20

## 【請求項 4】

ポリカーボネートポリオール成分は、炭酸誘導体と、式 (II) :

## 【化 2】



30

で示される 2 官能性アルコールとを反応させることにより得られるポリカーボネートポリオール a 1 ) を有することを特徴とする、請求項 3 に記載のポリウレタンウレア溶液。

## 【請求項 5】

ポリカーボネートポリオール成分は、ポリカーボネートポリオール a 1 ) だけでなくさらなるポリカーボネートポリオール a 2 ) をも有することを特徴とする、請求項 4 に記載のポリウレタンウレア溶液。

## 【請求項 6】

ポリカーボネートポリオール a 2 ) は、1 . 7 ~ 2 . 3 の平均ヒドロキシル官能価および 400 ~ 6000 g / mol の OH 価により決定された分子量を有し、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオールまたはこれらの混合物をベースとする化合物であることを特徴とする、請求項 5 に記載のポリウレタンウレア溶液。

40

## 【請求項 7】

連鎖停止に用いるポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのコポリマー単位は、アルキレンオキシド単位の全画分を基準として少なくとも 40 mol % エチレンオキシド単位および 60 mol % 以下プロピレンオキシド単位をベースとする、500 g / mol ~ 5000 g / mol の数平均分子量を有するモノヒドロキシ官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルをベースとすることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液。

## 【請求項 8】

存在するポリウレタンウレアは、ジメチルアセトアミド中において 30 で計測された 5

50

000 ~ 100000 g/mol の数平均分子量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液。

【請求項 9】

溶媒として、ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、テトラメチルウレア、N - メチルピロリドン、トルエン、直鎖および環式エステル、エーテル、ケトンおよびアルコールまたはこれらの混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液。

【請求項 10】

溶媒として、トルエンおよびエタノール、n - プロパノール、イソプロパノールおよび / または 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの混合物を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載のポリウレタンウレア溶液。

10

【請求項 11】

医薬活性剤を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液。

【請求項 12】

ポリカーボネートポリオール成分 a)、少なくとも 1 つのポリイソシアネート成分 b)、少なくとも 1 つのポリオキシアルキレンエーテル成分 c)、少なくとも 1 つのジアミンおよび / またはアミノアルコール成分 d) および必要に応じてさらなるポリオール成分を互いに反応させる、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポリウレタンウレア溶液から得られるポリウレタンウレア。

20

【請求項 14】

請求項 13 に記載のポリウレタンウレアを用いて得られる被覆物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の被覆物で被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、極めて幅広い種類の基材上で親水性被覆物を製造するのに用いることができる革新的なポリウレタンウレア水溶液に関する。

30

【背景技術】

【0002】

特に医療分野において、メディカルデバイスの表面上の親水性被覆物は、その使用が結果として著しく向上させることができるので非常に重要である。導尿カテーテルまたは血管拡張用カテーテルの挿入および置き換えは、親水性表面が血液および尿との接触において水の膜を吸着させることにより容易になる。これにより、カテーテル表面と血管壁との間の摩擦が低減するので、カテーテルの挿入および移動が容易である。介入前に装置に直接水を供給することはまた、均質の水膜の形成により摩擦を低減させるために行うことができる。憂慮する患者は、あまり痛みを経験することなく、血管壁への負傷の危険性は、

40

【0003】

このような表面を製造するのに原則として適しているのは、相当するポリウレタンの溶液または分散体から出発して製造されるポリウレタン被覆物である。

【0004】

例えば、US 5589563 には、バイオメディカル分野に用いられるポリマーのための表面変性末端基を有する被覆物の使用が記載され、これら被覆物はまた、メディカルデバイスを被覆するために用いることもできる。得られる被覆物は、溶液または分散体から出発して製造され、ポリマー被覆物は、アミン、フッ素化アルコール、ポリジメチルシロキ

50

サンおよびアミン末端ポリエチレンオキシドから選択される異なった末端基を含む。しかしながら、医療デバイス用被覆物として、特性、特に要求される親水性について十分ではない。

【0005】

さらに、US 5 589 563を含む出版物に記載の種類の水生分散体の欠点は、分散粒子のサイズが被覆物を比較的粗くすることである。

【0006】

さらに、水性分散体からの得られる被覆物は、通常、十分な安定性を欠く。その結果、比較的滑らかな表面および高い安定性と共に顕著な親水性を示す親水性被覆物系の要求が存在する。

10

【0007】

ポリウレタン溶液はそれ自体先行技術から既知であるが、上記のUS 5 589 563ポリウレタン溶液を除いて、医療デバイスを被覆するために用いられていない。

【0008】

従って、例えば、DE 2 221 798 Aは、末端イソシアネート基を有するプレポリマーおよびジアミンからポリウレタンウレアの安定性および耐光性溶液を、低極性の溶媒中で、

a) 約500～5000の分子量を有する実質的に直鎖のポリヒドロキシル化合物、

b) 必要に応じて、低分子量のジヒドロキシ化合物、および

c) 脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート

20

のプレポリマー（ヒドロキシルとイソシアネートとのモル比は約1：1.5および1：5の間である）を、

必要に応じて鎖延長剤としての塩素化芳香族および/または塩素化脂肪族炭化水素および第1級、第2級および/または第3級脂肪族および/または脂環式アルコールとジアミンの溶媒混合物中において（鎖延長剤の少なくとも80mol%が10/90および60/40の間のシス/トランス異性体比を有する1,4-ジアミノ-シクロヘキサンである）反応させることにより製造するための方法を記載する。

【0009】

これらのポリウレタンウレア溶液を耐光性および被覆物を製造するのに用いる。

【0010】

30

さらに、DE 2 252 280 Aは、ポリカーボネートを含む脂肪族セグメント化ポリウレタンエラストマーの溶液を含む接着コートおよびトップコートによる逆の方法により繊維製品基材を被覆するための方法を記載する。

【0011】

さらに、EP 0 125 466 Aは、ポリウレタンに基づく少なくとも1つのトップコート溶液および少なくとも1つの接着コート溶液から、合成皮革を製造するための、好ましくは網状形態で、繊維製品基材の多重背面被覆のための方法を記載する。

【0012】

本明細書の優先日に未公開の欧州特許第0 815 305 5.2は、合成成分としてのポリカーボネートポリオールと、末端基としてのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとの特定の組み合わせに基づくポリウレタンウレアの親水性被覆物を記載する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許第5 589 563号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第2 221 798号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第2 252 280号明細書

【特許文献4】欧州特許第0 125 466号明細書

【特許文献5】欧州特許第0 815 305 5号明細書

【発明の概要】

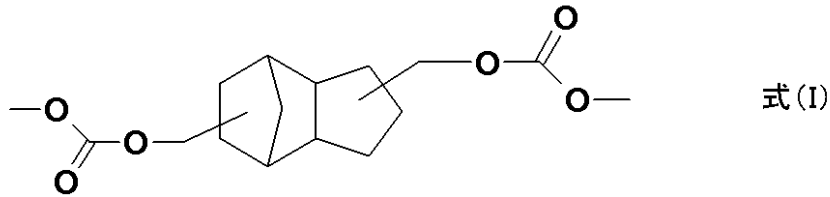
50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0014】

これら被覆物の機械特性を、本明細書の優先日に未公開の欧州特許第0853053.7号に記載のポリカーボネートポリオール成分において、式(I)：

【化1】



10

で示される構造単位を有するポリカーボネートポリオールを用いることにより向上させることができることを見出した。

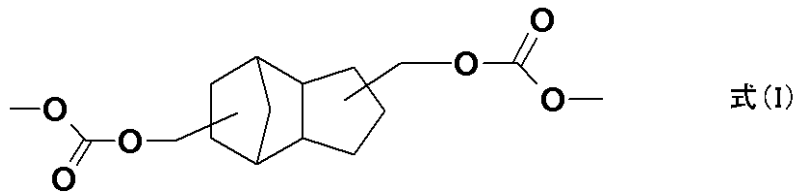
## 【課題を解決するための手段】

【0015】

従って、本発明は、

式(I)：

【化2】



20

で示されるポリカーボネートポリオール系単位を有し、および少なくとも1つのポリエチレンオキシド - およびポリプロピレンオキシドのコポリマー単位で末端化された少なくとも1つのポリウレタンウレアを含むポリウレタンウレア溶液を提供する。

【0016】

30

本発明による溶液により得られる表面被覆物は、高い親水性、滑らかな表面および高い安定性が際立っているので、血栓の形成を医療デバイスによる処置中に低減させることができる。

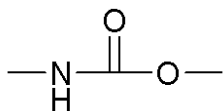
## 【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の目的のためのポリウレタンウレアは、

a) 以下の一般構造：

【化3】

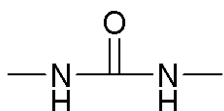


40

で示されるウレタン基を含有する少なくとも2つの反復単位、および

b)

【化4】



で示されるウレア基を含有する少なくとも1つの反復単位

50

を有するポリマー化合物である。

【0018】

本発明による溶液は、実質的に非イオン変性またはイオノゲン性変性のない上記の種類のポリウレタンウレアをベースとする。これは、本発明では、本発明に従って使用するためのポリウレタンウレアは、実質的に、イオン基、特に、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスフェート基およびホスホネート基を有さないことを意味する。

【0019】

用語「実質的にイオン変性がない」とは、本発明において、得られるポリウレタンウレアの被覆物が通常、2.50重量%以下、特に2.00重量%以下、好ましくは1.50重量%以下、より好ましくは1.00重量%以下、とりわけ0.50重量%以下の割合でイオン基を有し、最も好ましくはイオン基を有さないことを意味する。従って、とりわけ、有機溶液中のイオンの高い濃度は、ポリマーがもはや十分に可溶性ではないので安定性溶液が得られないことを意味するので、ポリウレタンウレアはイオン基を有さないことが好ましい。本発明に従って用いるポリウレタンがイオン基を有する場合、当該基は、好ましくはカルボキシレートおよびスルホネートである。

10

【0020】

本発明に必要な上記の種類のポリウレタンウレアは、好ましくは実質上直鎖分子であるが、あまり好ましくはないが分枝してもよい。実質上直鎖分子とは、本発明では、初期架橋の低水準を有する系であり、親ポリカーボネートポリオール成分は、好ましくは1.7~2.3、より好ましくは1.8~2.2、特に好ましくは1.9~2.1の平均ヒドロキシ官能価を有する。

20

【0021】

本発明に必要なポリウレタンウレアの数平均分子量は、好ましくは1000~200,000 g/mol、より好ましくは5000~100,000 g/molである。この数平均分子量は、30 で、ジメチルアセトアミド中、標準としてのポリスチレンに対して測定される。

【0022】

本発明による溶液は、少なくともポリオール成分a)、少なくとも1つのポリイソシアネート成分b)、少なくとも1つのポリオキシアルキレンエーテル成分c)、少なくとも1つのジアミンおよび/またはアミノアルコール成分d)および必要に応じて、さらなるポリオール成分を含む合成成分を反応させることにより調製される。

30

【0023】

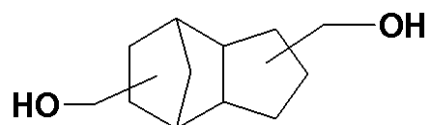
従って、本発明はまた、ポリカーボネートポリオール成分a)、少なくとも1つのポリイソシアネート成分b)、少なくとも1つのポリオキシアルキレンエーテル成分c)、少なくとも1つのジアミンおよび/またはアミノアルコール成分d)および必要に応じてさらなる成分を互いに反応させる、本発明による溶液を製造するための方法を提供する。

【0024】

成分a)は、少なくとも1つの、炭酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲン等と、式(II)：

【化5】

40



式(II)

で示される2官能性アルコールとの反応により得られるポリカーボネートa1)を有する。

【0025】

圧力反応器において、および高温での製造のために、TCDAアルコールDM[3(4), 8(9)-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ(5.2.1.0/2.6)デカン/ト

50

リシクロデカンジメタノール]をジフェニルカーボネートと反応させる。ジメチルカーボネートとの反応が好ましい。ジメチルカーボネートを用いる場合、メタノール排除生成物は、過剰のジメチルカーボネートとの混合物中での蒸留により取り出される。

#### 【0026】

式(II)で示されるジオールをベースとするポリカーボネートポリオールa1)は、好ましくは200~10000g/mol、好ましくは300~8000g/molおよびより好ましくは400~6000g/molの、OH価により決定される分子量を有する。

#### 【0027】

成分a)は好ましくは、式(II)で示されるジオールをベースとする上記のポリカーボネートポリオールa1)およびさらなるポリカーボネートポリオールa2)の混合物である。

10

#### 【0028】

このようなさらなるポリカーボネートポリオールa2)は好ましくは、1.7~2.3、より好ましくは1.8~2.2、より好ましくは1.9~2.1の平均ヒドロキシル官能価を有する。

#### 【0029】

さらに、ポリカーボネートポリオールa2)は、好ましくは400~6000g/mol、より好ましくは500~5000g/mol、特に600~3000g/molの、OH価により決定される分子量を有し、これは、例えば、カルボン酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲン等とポリオール、好ましくはジオールとの反応により得られる。このようなジオールの好ましいものとしては、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ジ-、トリ-またはテトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAならびにラクトン変性ジオールが挙げられる。

20

#### 【0030】

ポリカーボネートポリオールa2)は、好ましくは40~100重量%のヘキサジオール、好適には1,6-ヘキサジオールおよび/またはヘキサジオール誘導体、好ましくは末端OH基の他にエーテル基またはエステル基も有するヘキサジオールを含有し、その例は、1molのヘキサジオールと少なくとも1mol、好ましくは1~2molのカプロラクトンとの反応によって、或いは合成成分として、ジヘキシレングリコールまたはトリヘキシレングリコールを与えるヘキサジオール同士のエーテル化により得られる生成物である。ポリエーテル-ポリカーボネートジオールも使用することができる。ヒドロキシルポリカーボネートは、実質上直鎖であるべきである。しかしながら適切な場合には、ヒドロキシルポリカーボネートは、多官能性成分、特に低分子量ポリオールの配合の結果として、やや分枝してよい。この目的に適したポリオールの例として、グリセロール、ヘキサン-1,2,6-トリオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシドまたは1,3,4,6-ジアンヒドロヘキシトールが挙げられる。好ましいポリカーボネートは、ヘキサン-1,6-ジオールをベースとするポリカーボネートa2)ならびに例えばブタン-1,4-ジオールのような変性性コジオールに基づくポリカーボネート、または-カプロラクトンに基づくポリカーボネートである。更に好ましいポリカーボネートジオールa2)は、ヘキサン-1,6-ジオールおよびブタン-1,4-ジオールの混合物に基づくポリカーボネートジオールである。

30

40

#### 【0031】

好ましい1つの実施態様では、ポリカーボネートポリオールa1)と、ヘキサン-1,6

50

- ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオールまたはこれらの混合物に基づくポリカーボネートポリオール a 2 ) との混合物を a ) に用いる。

【 0 0 3 2 】

成分 a 1 ) および a 2 ) の混合物の場合には、混合物の 1 部として a 1 ) の部分は、ポリカーボネートの全モル量を基準として好ましくは少なくとも 5 m o l %、より好ましくは少なくとも 1 0 m o l % である。

【 0 0 3 3 】

本発明に必要なポリウレタンウレア、合成成分 b ) としての少なくとも 1 つのポリイソシアネートから誘導される単位をさらに有する。

【 0 0 3 4 】

ポリイソシアネート ( b ) として、当業者に知られており、1 以上、好ましくは 2 以上の平均 N C O 官能価を有する、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族および脂環式イソシアネートの全てを、それらがホスゲン法またはホスゲンフリー法のどちらによって調製されたかに関係なく、単独でまたは互いの所望の混合物として使用することができる。これらは、イミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレトジオン、ウレタン、アロファネート、ピウレット、ウレア、オキサジアジントリオン、オキサゾリジノン、アシルウレアおよび / またはカルボジイミド構造を含有してもよい。ポリイソシアネートは、単独でまたは互いの所望の混合物として使用してよい。

10

【 0 0 3 5 】

3 ~ 3 0 個、好ましくは 4 ~ 2 0 個の炭素原子の ( 存在する N C O 基を除く ) 炭素骨格を有する、一連の脂肪族または脂環式の例からのイソシアネートを使用することが好ましい。

20

【 0 0 3 6 】

成分 b ) の特に好ましい化合物は、脂肪族的および / または脂環式的に結合した N C O 基を有する上記した種類、例えばビス ( イソシアナトアルキル ) エーテル、ビス - およびトリス ( イソシアナトアルキル ) ベンゼン、- トルエン、および - キシレン、プロパンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート ( 例えばヘキサメチレンジイソシアネート、H D I )、ヘプタンジイソシアネート、オクタンジイソシアネート、ノナンジイソシアネート ( 例えば一般に 2, 4, 4 および 2, 2, 4 異性体の混合物の形態でのトリメチル - H D I ( T M D I ) )、ノナントリイソシアネート ( 例えば 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタンジイソシアネート )、デカンジイソシアネート、デカントリイソシアネート、ウンデカンジイソシアネート、ウンデカントリイソシアネート、ドデカンジイソシアネート、ドデカントリイソシアネート、1, 3 - および 1, 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) シクロヘキサン ( H<sub>6</sub> X D I )、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート ( イソホロンジイソシアネート、I P D I )、ビス ( 4 - イソシアナトシクロヘキシル ) メタン ( H<sub>12</sub> M D I ) またはビス ( イソシアナトメチル ) ノルボルナン ( N B D I ) に相当する。

30

【 0 0 3 7 】

成分 ( b ) の極めて特に好ましい化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネート ( H D I )、トリメチル - H D I ( T M D I )、2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジイソシアネート ( M P D I )、イソホロンジイソシアネート ( I P D I )、1, 3 - および 1, 4 - ビス ( イソシアナトメチル ) シクロヘキサン ( H<sub>6</sub> X D I )、ビス ( イソシアナトメチル ) ノルボルナン ( N B D I )、3 ( 4 ) - イソシアナトメチル - 1 - メチルシクロヘキシルイソシアネート ( I M C I ) および / または 4, 4' - ビス ( イソシアナトシクロヘキシル ) メタン ( H<sub>12</sub> M D I ) 或いはこれらイソシアネートの混合物である。更なる例は、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび / またはオキサジアジントリオン構造および 2 つ以上の N C O 基を有する、上記ジイソシアネートの誘導体である。

40

【 0 0 3 8 】

50



本発明に必要なポリウレタンの製造に抗生物質 b) の量は、いずれの場合にも成分 a) の化合物の量に基づいて、好ましくは  $1.0 \sim 3.5 \text{ mol}$ 、より好ましくは  $1.0 \sim 3.3 \text{ mol}$ 、特に  $1.0 \sim 3.0 \text{ mol}$  である。

【0039】

本発明に必要なポリウレタンウレアは、合成成分 c) としてポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのコポリマーから誘導される単位を有する。コポリマー単位は、ポリウレタンウレア中に末端基の形態で存在し、特に有利な親水性化の作用を有する。

【0040】

上記の種類の非イオン性親水化合物 c) は、例えば、適当なスターター分子のアルコキシ化により常套法で得られる種類の、一分子あたり平均  $5 \sim 70$ 、好ましくは  $7 \sim 55$  のエチレンオキシド単位を有する単官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールである（例えば、Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、第4版、第19巻、Verlag Chemie、ヴァインハイム、第31頁～第38頁）。

10

【0041】

適当なスターター分子は、例えば飽和モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、異性体のペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体のメチルシクロヘキサノールまたはヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンまたはテトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、不飽和アルコール、例えばアリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコールまたはオレイルアルコール等、芳香族アルコール、例えばフェノール、異性体のクレゾールまたはメトキシフェノール等、芳香脂肪族アルコール、例えばベンジルアルコール、アニスアルコールまたは桂皮アルコール等、第2級モノアミン、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、*N*-メチル-および*N*-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミン、並びに複素環式第2級アミン、例えばモルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1*H*-ピラゾール等である。好ましいスターター分子は、飽和モノアルコールである。スターター分子として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを使用することが特に好ましい。

20

30

【0042】

アルキレンオキシド、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドは、アルコキシ化反応において、任意の順でまたは混合物として使用できる。

【0043】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、アルキレンオキシド単位が好ましくは少なくとも  $30 \text{ mol}\%$ 、より好ましくは少なくとも  $40 \text{ mol}\%$  の範囲のエチレンオキシド単位で構成される、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。好ましい非イオン性化合物は、アルキレンオキシド単位の全画分を基準として少なくとも  $40 \text{ mol}\%$  のエチレンオキシド単位および  $60 \text{ mol}\%$  以下のプロピレンオキシド単位を有する単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

40

【0044】

ポリオキシアルキレンエーテルの平均数分子量は、好ましくは  $500 \text{ g/mol} \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは  $1000 \text{ g/mol} \sim 4000 \text{ g/mol}$ 、特に  $1000 \text{ g/mol} \sim 3000 \text{ g/mol}$  である。

【0045】

構成物質 c) の量は、本発明に必要なポリウレタンウレアの調製において、いずれの場合にも成分 a) の化合物の量を基準として、好ましくは  $0.01 \sim 0.5 \text{ mol}$ 、より好ま

50

しくは  $0.02 \sim 0.4 \text{ mol}$ 、特に  $0.04 \sim 0.3 \text{ mol}$  である。

【0046】

本発明に従えば、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドの混合ポリアルキレンエーテルをベースとする末端基を有するポリウレタンウレアが高い親水性を有する被覆物を製造するのに特に適していることを示すことが可能であった。

【0047】

本発明に必要なポリウレタンウレアは、合成成分としての少なくとも1つのジアミンまたはアミノアルコールに由来する単位を有し、いわゆる鎖延長剤 d) として働く。

【0048】

そのような鎖延長剤は、例えばジアミンまたはポリアミンならびにヒドラジド、例えばヒドラジン、エチレンジアミン、1, 2 - および 1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2 - メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 3 - および 1, 4 - キシリレンジアミン、  
, , , - テトラメチル - 1, 3 - および - 1, 4 - キシリレンジアミンおよび 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルエチレンジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタンおよび他の ( $C_1 \sim C_4$ ) ジ - およびテトラアルキルジシクロヘキシルメタン、例えば 4, 4' - ジアミノ - 3, 5 - ジエチル - 3', 5' - ジイソプロピルジシクロヘキシルメタンである。

10

20

【0049】

適当なジアミンまたはアミノアルコールは、通常、NCO基に対して反応性が異なった活性水素を含有する低分子量のジアミンまたはアミノアルコール、例えば第1級アミノ基の他に第2級アミノ基も含有するか、或いはアミノ基(第1級または第2級)の他にOH基も有する化合物等である。このような化合物の例は、第1級および第2級アミン、例えば 3 - アミノ - 1 - メチルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - エチルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - シクロヘキシルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - メチルアミノブタン、ならびにアミノアルコール、例えば N - アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3 - アミノプロパノール、ネオペンタノールアミン、特に好ましくはジエタノールアミンである。

30

【0050】

本発明に必要なポリウレタンウレアの構成物質 d) は、その調製において、鎖延長剤として使用することができる。

【0051】

構成物質 d) の量は、本発明に必要なポリウレタンウレアの調製において、いずれの場合にも成分 a) の量を基準として、好ましくは  $0.1 \sim 1.5 \text{ mol}$ 、より好ましくは  $0.2 \sim 1.3 \text{ mol}$ 、特に  $0.3 \sim 1.2 \text{ mol}$  である。

【0052】

他の実施態様では、本発明に必要なポリウレタンウレアは、合成成分として少なくとも1つのさらなるポリオールに由来するさらなる単位を含んでなる。

40

【0053】

ポリウレタンウレアを合成するために使用されるさらなる低分子量ポリオール(e)は、通常、ポリマー鎖を剛直および/または分枝する効果を有する。分子量は、好ましくは  $62 \sim 500 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは  $62 \sim 400 \text{ g/mol}$ 、特に  $62 \sim 200 \text{ g/mol}$  である。

【0054】

適当なポリオールは、脂肪族基、脂環式基または芳香族基を包含し得る。その例として、本発明では、1分子あたり約20個までの炭素原子を有する低分子量ポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブチレング

50

リコール、シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、およびトリメチロールプロパン、グリセロールまたはペンタエリトリールおよびこれらと適切な場合には他の低分子量ポリオールとの混合物を挙げることができる。例えば - ヒドロキシブチル - - ヒドロキシカプロン酸エステル、 - ヒドロキシヘキシル - - ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸 - ヒドロキシエチルエステルまたはテレフタル酸ビス( - ヒドロキシエチル)エステルのようなエステルジオールを使用してもよい。

【0055】

構成物質e)の量は、本発明に必要なポリウレタンの製造において、いずれの場合にも成分a)の量を基準として、好ましくは0.05~1.0mol、より好ましくは0.05~0.5mol、特に0.1~0.5molである。

【0056】

イソシアネート含有成分b)とヒドロキシ-またはアミン-官能性化合物a)、c)、d)および適切な場合には、e)との反応は、通常、反応性ヒドロキシまたはアミン化合物を超えてわずかにNCO過剰を観測しながら行う。反応の終了時点で、目標粘度の到達の結果、常に、残存する活性イソシアネートの残基が存在する。この基を、大きいポリマー鎖と反応しないように、ブロックしなければならない。このような反応は、バッチの三元架橋およびゲル化を招く。この種の溶液は、処理はもはや不可能である。通常、バッチはアルコールの多くの量を含有する。これらアルコールは、残存イソシアネート基を、室温でバッチの数時間の放置または攪拌でブロックする。

【0057】

残留イソシアネート含有量が本発明に必要なポリウレタンウレアの製造中にブロックされた場合、残留イソシアネート含量はまた、合成成分として、いずれの場合にも鎖末端に位置し、キャップするモノマー(f)を有してもよい。

【0058】

これらの合成成分は、一方で、NCO基に対して反応性の単官能性化合物、例えばモノアミン、特に第2級モノアミン、またはモノアルコールに由来する。本発明では、その例としては、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジンおよびそれらの適当な置換誘導体を挙げることができる。

【0059】

構成成分f)は、NCO過剰を解消するため、本発明に必要なポリウレタンウレアに使用されるので、要求される量は、本質的にNCO過剰量に依存し、一般的用語により規定することができない。

【0060】

好ましくは、これらの構成成分は、合成中に含ませない。この場合、未反応イソシアネートは、好ましくは、極めて高い濃度で存在する溶媒アルコールにより末端ウレタンに変換させる。

【0061】

本発明のポリウレタン溶液を調製するために、ポリカーボネートポリオール成分a)、ポリイソシアネート、単官能性ポリエーテルアルコール、および適切な場合には、ポリオールを、互いに、溶融物中でまたは溶液中で、ヒドロキシル基の全てが消費されるまで反応させる。この場合、反応に参加する個々の合成成分間に用いる化学量論は、上記の割合の生成物である。

10

20

30

40

50

## 【0062】

反応は、好ましくは60～110、より好ましくは75～110、特に90～110の温度で行い、好ましいのは、反応速度のため、約110の温度である。同様により高い温度を用いることができるが、次いで、特定の場合には、個々の用いる成分に依存して、得られたポリマー中に生じる分解事象の危険性および変色の事例が存在する。

## 【0063】

イソシアネートおよびヒドロキシル基を有する成分の全てのプレポリマーの場合には、溶融物中での反応が、完全反応混合物の一部について過度の粘度の危険性が伴うにも拘らず好ましい。このような場合には、溶媒を添加することも適当である。しかしながら、他の希釈は反応速度を顕著に遅らせるので、可能な限り、存在する溶媒の約50重量%以下であるのが良い。

10

## 【0064】

イソシアネートおよびヒドロキシル基を有するイソシアネートの反応の場合には、該反応は、1時間～24時間の間に溶融物中で行うことができる。溶媒の少しの添加は、遅延を生じさせるが、反応時間は、同じ期間内である。

## 【0065】

個々の成分の添加および/または反応の順序は、上記の順序から外れてよい。これは、得られる被覆物の機械特性を変性させる場合には特に有利であり得る。例えば、ヒドロキシル基を有する成分の全てを同時に反応させる場合には、硬質セグメントおよび軟質セグメントの混合物を製造する。例えば、低分子量ポリオールをポリカーボネート成分の後に添加する場合には、規定のブロックが得られ、これは得られる被覆物中において異なった特性を生じさせ得る。従って、本発明は、ポリウレタン被覆物の個々の成分の添加および/または反応の任意の順序に制限されない。

20

## 【0066】

さらなる溶媒を添加し、鎖延長剤ジアミンおよび/または溶解鎖延長剤アミノアルコール（合成成分（d））を、適切な場合には、溶液中に添加する。溶媒のさらなる添加は、例えば、溶媒の全体量を、反応の開始時に添加する場合に生じるように、反応を不必要に遅延させないために好ましく段階的に実施する。さらに、反応の開始時の高い溶媒含量は、比較低い温度を要求し、これは溶媒の性質により少なくとも共に決定される。目標粘度を得る場合には、残存するNCOの残基を単官能性脂肪族アミンによりブロックすることができる。残存するイソシアネート基は、溶媒混合物中に存在するアルコールとの反応により好ましくブロックされる。

30

## 【0067】

本発明のポリウレタンウレア溶液の製造および塗布のために適する溶媒としては、全ての考えられる溶媒および溶媒混合物、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、芳香族溶媒、例えばトルエン、直鎖および環式エステル、エーテル、ケトンおよびアルコール等が挙げられる。エステルおよびケトンの例は、例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、アセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンである。

## 【0068】

アルコールとトルエンとの混合物が好ましい。トルエンと共に用いるアルコールの例は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールおよび1-メトキシ-2-プロパノールである。

40

## 【0069】

通常、反応に用いる溶媒の量は、約10～50重量%濃度溶液、より好ましくは約15～45重量%濃度溶液、特に好ましくは約20～40重量%濃度溶液を生じさせるような量である。

## 【0070】

ポリウレタン溶液の固形分は、通常、5～60重量%、好ましくは10～40重量%の範囲である。被覆実験については、ポリウレタン溶液は、被覆物の厚みの様々な調節を可

50

能とするために、トルエン/アルコール混合物で任意に希釈することができる。1～60重量%の全濃度が可能であり、1～40重量%の範囲の濃度が好ましい。

【0071】

本発明では、例えば数百nm～数百μmまでのような任意の所望の被覆厚みを達成することが可能であり、より高いおよびより低い厚みも本発明では可能である。

【0072】

本発明のポリウレタン分散体は、特定の最終製品について典型的である添加剤および成分をさらに含み得る。

【0073】

このような1つの例は、薬理学的活性剤、薬剤および薬理学的活性剤の放出を促進する添加剤（「薬剤溶出添加剤」）である。

10

【0074】

メディカルデバイス上の本発明の被覆物に使用することができ、従って本発明による溶液に存在し得る薬理活性物および薬剤は、例えば抗血栓剤、抗生物質、抗腫瘍剤、成長ホルモン、抗ウイルス剤、抗血管形成剤、血管形成剤、抗有糸分裂剤、抗炎症剤、細胞周期調節剤、遺伝因子、ホルモン、およびそれらの同族体、誘導体、断片、薬物塩、並びにそれらの組み合わせである。

【0075】

従って、そのような薬理活性剤および薬剤の特定例として、抗血栓剤（非血栓形成剤）、および動脈の急性血栓症、狭窄症または晩発性再狭窄症を抑制するための他の製剤が挙げられ、その例は、ヘパリン、ストレプトキナーゼ、ウロキナーゼ、組織プラスミノゲン活性化因子、抗トロンボキサン- $B_2$ 剤；抗-B-トロンボグロブリン、プロスタグランジン-E、アスピリン、ジピリジモール、抗トロンボキサン- $A_2$ 剤、マウス・モノクローナル抗体7E3、トリアゾロピリミジン、シプロステン、ヒルジン、チクロピジン、ニコランジルなどである。成長因子も同様に、動脈狭窄部位での内膜下線維筋過形成を抑制するために薬剤として使用でき、或いは、狭窄部位では、他のあらゆる細胞増殖阻害剤を使用できる。

20

【0076】

薬理活性剤または薬剤は、血管痙攣を防ぐために、血管拡張剤、例えばババベリン等のような鎮痙剤から構成され得る。薬剤は、カルシウム拮抗薬のような血管作用剤自体、或いは - および - アドレナリン作動薬または拮抗薬であり得る。また、治療薬は、例えば生体弁を冠動脈壁に結合するために使用される、医療グレードのシアノアクリレートのような生物接着剤、または線維素であり得る。

30

【0077】

治療薬は、更に、好ましくは薬剤のための制御放出賦形剤（例えば腫瘍部位における抗新生物薬の継続した制御放出の使用のために）を伴った、5-フルオロウラシルのような抗新生物薬であってよい。

【0078】

治療薬は、好ましくは、体内の感染の局所病巣でメディカルデバイスの被覆物から継続放出するための制御放出賦形剤と組み合わせた、抗生物質であってよい。同様に治療薬は、局所組織における炎症を抑制する目的または他の理由のためにステロイドを含み得る。

40

【0079】

適当な薬剤の特定例は、以下を包含する：

（a）ヘパリン、ヘパリン硫酸、ヒルジン、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、デルマトン硫酸、ケラチン硫酸、ウロキナーゼおよびストレプトキナーゼを包含する細胞溶解物質、それらの同族体、類似体、断片、誘導体および薬物塩；

（b）抗生物質、例えば、ペニシリン、セファロsporin、バンコマイシン、アミノグリコシド、キノロン、ポリミキシン、エリスロマイシン；テトラサイクリン、クロラムフェニコール、クリンダマイシン、リンコマイシン、スルホンアミド、それらの同族体、類似体、誘導体、薬物塩およびそれらの混合物；

50

(c) パクリタキセル、ドセタキセル、シロリムスまたはエベロリムスのような免疫抑制剤、メクロレタミン、クロラムブシル、シクロホスファミド、メルファランおよびイホスファミドを包含するアルキル化剤；メトトレキサート、6-メルカプトプリン、5-フルオロウラシルおよびシタラピンを包含する代謝拮抗物質；ビンブラスチンを包含する植物性アルカロイド；ビンクリスチンおよびエトポシド；ドキソルビシン、ダウノマイシン、ブレオマイシンおよびマイトマイシンを包含する抗生物質；カルムスチンおよびロムスチンを包含するニトロソウレア；シスプラチンを包含する無機イオン；インターフェロンを包含する生体反応修飾物質；アンギオスタチンおよびエンドスタチン；アスパラギナーゼを包含する酵素；およびタモキシフェンおよびフルタミドを包含するホルモン、それらの同族体、類似体、断片、誘導体、薬物塩並びにそれらの混合物；

10

(d) 抗ウイルス剤、例えば、アマンタジン、リマンタジン、リバビリン、イドクスウリジン、ビダラビン、トリフルリジン、アシクロビル、ガンシクロビル、ジドブジン、ホスホノホルメート、インターフェロン、それらの同族体、類似体、断片、誘導体、薬物塩並びにそれらの混合物、および

(e) 抗炎症薬、例えばイブプロフェン、デキサメタゾンまたはメチルプレドニゾロン。

【0080】

侵入抑制特性を有する表面を生成するために、本発明の被覆組成物は、先行技術から既知の活性表面抑制剤を含み得る。その存在は、通常、本発明の被覆組成物自体で製造された、既に際立った表面の侵入抑制特性を高める。

【0081】

20

さらなる添加剤、例えば抗酸化剤または含量を同様に用い得る。さらに、適切な場合には、さらなる添加剤、例えば風合い助剤、染料、艶消剤、紫外線安定剤、光安定剤、疎水性化剤および/または流れ制御剤を用いることもできる。

【0082】

本発明のポリウレタン分散体は、例えばメディカルデバイス上で被覆物を形成するために用いることができる。

【0083】

用語「メディカルデバイス」は、本発明において広く理解される。メディカルデバイス（機器も含む）の適当な非限定例は、以下である：コンタクトレンズ；カニューレ；カテーテル、例えば、導尿カテーテルまたは尿管カテーテルのような泌尿器カテーテル；中心静脈カテーテル；静脈カテーテル或いは入口または出口カテーテル；拡張バルーン；血管形成および生検のためのカテーテル；ステント、塞栓症フィルターまたは大静脈フィルターを導入するために使用されるカテーテル；バルーンカテーテルまたは他の拡張メディカルデバイス；内視鏡；喉頭鏡；気管内チューブ、レスピレータおよび他の気管吸引デバイスのような気管デバイス；気管支肺胞洗浄カテーテル；冠動脈血管形成術で使用されるカテーテル；ガイドワイヤー、挿入ガイドなど；血管プラグ；ペースメーカー構成要素；人工内耳；栄養補給のための歯科インプラントチューブ、ドレナージ管；およびガイドワイヤー。

30

【0084】

また、本発明による溶液は、保護被覆物、例えば手袋、ステントおよび他のインプラント；外部（体外）血液ライン（血液運搬パイプ）；膜；例えば透析のための膜；血液フィルター；循環支援のためのデバイス；創傷処置のための処置材料；蓄尿袋および蓄便袋を製造するために使用され得る。医学上の有効成分、例えば、ステント、バルーン表面または避妊具のための医学上の有効成分等を含むインプラントも包含される。

40

【0085】

典型的には、メディカルデバイスは、カテーテル、内視鏡、喉頭鏡、気管内チューブ、栄養管、ガイドロッド、ステントおよび他のインプラントからなる。

【0086】

滑らかさを向上させる親水性の特性に加えて、本発明に従って提供される被覆組成物は血液相溶性の高い水準についても注目すべきである。これは、特に、これらの被覆物による

50

作用を血液接触に有利にする。該材料は、先行技術のポリマーと比べて低減した凝固傾向を血液接触において示す。

【 0 0 8 7 】

活性物質を放出し、本発明の親水性被覆材料に基づく系はまた、考えられる外部医療技術、例えば薬剤のためのキャリア材料として作物保護における用途等である。全被覆物は、この場合、活性放出系と考えられ、例えば種子（種子の粒）を被覆するために用い得る。被覆物の親水性特性の結果、それが含む活性は、発芽する種子の能力に悪影響を及ぼすことなく、湿った土中で発現することが可能であり、目的とする効果を展開する。しかしながら、乾燥状態においては、被覆組成物は、活性を種子にしっかりと結びつけるので、例えば活性は、種子の粒を散布機により土中へ発射する際に分離せず、このような分離として、活性は、例えば存在する動物への望ましくない効果（昆虫の攻撃を種子の粒上で土中において妨げることをそれ自体目的とする殺虫剤によりハナバチを脅かすこと）を展開することがある。

10

【 0 0 8 8 】

メディカルデバイスのための被覆物として本発明によるポリウレタン溶液は、さらなる技術用途以外に、非医療分野において用いることもできる。

【 0 0 8 9 】

従って、本発明によるポリウレタン溶液は、湿気による曇りに対する表面の保護として被覆物を製造するために、清掃容易性または自己清掃表面の製造のために働く。これら親水性被覆物はまた、汚れの収集を低減し、ウォータースポットの形成を防止する。外部分野における考えられる用途は、例えば窓および天窗、ガラス表面またはプレキシガラス製屋根である。考えられる内部分野では、この種の材料は、衛生設備の表面の被覆のために用いることができる。さらなる用途は、メガネレンズ、または物質の包装、例えば水分の曇りまたは凝縮水による液滴の形成を防止するための食物包装等の被覆物である。

20

【 0 0 9 0 】

本発明によるポリウレタン溶液はまた、水との接触において侵入を低減するために表面を処理するのに適している。この効果は、防汚効果とも称される。ある極めて重要な防汚効果の用途は、船の船殻上の水中被覆物の分野にある。防汚性処理のない船の船殻は、摩擦を増加させ、従って可能性のある速度の減少および燃料のより多い消費をもたらす海洋生物が極めて早く蔓延し始める。本発明の被覆材料は、海洋生物の蔓延を低減または防止し、上記の蔓延の欠点を防止する。防汚性被覆物の分野におけるさらなる用途は、釣り、例えば釣り用網ならびに水中で用いる全ての金属基材、例えばパイプライン、海上石油掘削基地、錠前および水門等のための物品である。本発明の被覆材料により生成した表面を有する船殻は、特に水位線未満で、減少した摩擦抵抗も有するので、船は減少した燃料消費を有し、またはより早い速度が得られる。これは、スポーツボート分野およびヨット建造において重要である。

30

【 0 0 9 1 】

上記の親水性被覆材料の用途についてのさらなる重要な分野は、印刷工業である。本発明の被覆物により、疎水性表面を親水性表面にすることができ、その結果、極性印刷インクで印刷することができ、またはインクジェット技術を用いて印刷することができる。

40

【 0 0 9 2 】

本発明の親水性被覆物の用途のためのさらなる分野は、化粧品用途のための処方物である。

【 0 0 9 3 】

本発明のポリウレタン溶液の被覆は、種々の方法により適用することができる。これらの溶液のための適当な被覆技術の例として、ナイフコーティング法、印刷法、転写法、噴霧法、スピンコーティング法または浸漬法が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

幅広い種類の基材は、金属、繊維製品、セラミックおよびプラスチックであってよい。好ましいのは、プラスチックまたは金属から製造されたメディカルデバイスを被覆すること

50

である。挙げることができる金属の例として、以下のものがある：メディカルステンレススチール、チタン合金。メディカルデバイスを構成し得る多くのポリマー材料が考えられ、その例は、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、天然ゴムおよび合成ゴム、スチレンおよび不飽和化合物、例えばエチレン、ブチレンおよびイソブレン等のブロックコポリマー、ポリエチレンまたはポリエチレンおよびポリプロピレンのコポリマー、シリコン、ポリ塩化ビニル（PVC）およびポリウレタンである。親水性ポリウレタンの、メディカルデバイスへのより良好な接着のために、さらなる適当な被覆物を、これらの親水性被覆材料を適用する前にベースとして適用し得る。

#### 【実施例】

#### 【0095】

本発明の実施例および比較例に記載されている樹脂のNCO含有量は、DIN EN ISO 11909に従って滴定により決定した。

#### 【0096】

固形分は、DIN EN ISO 3251に従って決定した。ポリウレタン分散体（1g）を、赤外線乾燥機を用いて、115℃にて一定重量で乾燥した（15～20分）。

#### 【0097】

ポリウレタン分散体の平均粒度は、Malvern Instruments製の高性能粒度測定器（HPPS 3.3）を用いて測定した。

#### 【0098】

特に記載のない限り、%で記載した量は重量%と理解されるべきであり、得られる水性分散体に関する。

#### 【0099】

引張強度は、DIN 53504に従って決定した。

#### 【0100】

粘度測定機は、Anton Paar GmbH（オストフィルデルン、ドイツ）製Physics MCR 51 Rheometerを用いて行った。

#### 【0101】

用いた物質と略語：

#### 〔Desmophen C2200〕

ポリカーボネートポリオール、OH価56mg KOH/g、数平均分子量2000g/mol（Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独国）

#### 〔Desmophen C1200〕

ポリカーボネートポリオール、OH価56mg KOH/g、数平均分子量2000g/mol（Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独国）

#### 〔Desmophen XP2613〕

ポリカーボネートポリオール、OH価56mg KOH/g、数平均分子量2000g/mol（Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独国）

#### 〔Polyether LB 25〕

エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく単官能性ポリエーテル、数平均分子量2250g/mol、OH価25mg KOH/g（Bayer Material Science AG、レーフェルクーゼン、独国）

#### 〔TCDアルコールDM〕

3（4），8（9）-ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ（5.2.1.0/2.6）デカン/トリシクロデカンジメタノール、Celanese Corp.製、ダラス、米国

#### 【0102】



1300 g/mol の数平均分子量を有する TCD アルコール DM をベースとする脂環式ポリカーボネートジオールの調製

【0103】

実施例 1

1300 g/mol の数平均分子量を有する TCD アルコール DM をベースとする脂環式ポリカーボネートジオールの調製

頂上設置蒸留付属品、スターラーおよび受器を有する 16 L 圧力反応器を、5436 g の TCD アルコール DM により 1.2 g のイットリウム (III) と共に充填した。次いで、窒素雰囲気下、反応混合物を 135 °C に 2 時間にわたり加熱し、そこで攪拌しながら 24 時間維持し、その間、圧力を 6.3 bar (絶対) に上げた。次いで、60 °C に冷却し、空気を入れた。次いで、メタノール排除生成物を蒸留により、混合物中でジメチルカーボネートを用いて除去し、温度を次第に 150 °C に上昇させた。次いで、混合物を 150 °C でさらに 4 時間攪拌し、次いで 180 °C に加熱し、次いで 180 °C でさらに 4 時間攪拌した。次いで、温度を 90 °C に低下させ、窒素の流れ (5 L/時間) を反応混合物へ通過させ、その間、圧力を 20 mbar に低下させた。その後、温度を 180 °C に 4 時間にわたり上昇させ、6 時間保持した。この操作の過程で、メタノールを反応混合物から、ジメチルカーボネートとの混合物中でさらに除去した。

【0104】

空気を入れた後、反応混合物を室温に冷却し、以下の特性を有する黄色がかった固体ポリカーボネートジオールを得た：

$M_n = 1290 \text{ g/mol}$ 、OH 価 = 87 mg KOH/g。

【0105】

実施例 2

1000 g/mol の数平均分子量を有する TCD アルコール DM をベースとする脂環式ポリカーボネートジオールの調製

5436 g の TCD アルコール DM、1.2 g のアセチルアセトン酸イットリウム (III) および 2931 g のジメチルカーボネートを用いる実施例 1 の通りの手順

これにより、以下の特性を有する黄色がかったポリカーボネートジオールを得た：

$M_n = 1000 \text{ g/mol}$ 、OH 価 = 112 mg KOH/g。

【0106】

実施例 3

約 500 g/mol の数平均分子量を有する TCD アルコール DM をベースとする脂環式ポリカーボネートジオールの調製

7790 g の TCD アルコール DM、1.68 g のアセチルアセトン酸イットリウム (III) および 3096 g のジメチルカーボネートを用いる実施例 1 としての手順

これにより、以下の特性を有する黄色がかったポリカーボネートジオールを得た：

$M_n = 496 \text{ g/mol}$ 、OH 価 = 226 mg KOH/g、75 °C での粘度 = 13840 mPa·s。

【0107】

実施例 4

約 1000 g/mol の数平均分子量を有する TCD アルコール DM および 1,4-ブタンジオールをベースとする (シクロ) 脂肪族ポリカーボネートジオールの調製

5951 g の TCD アルコール DM、2732 g の 1,4-ブタンジオール、2.0 g のアセチルアセトン酸イットリウム (III) および 6842 g のジメチルカーボネートを用いる実施例 1 としての手順

これにより、以下の特性を有する黄色がかったポリカーボネートジオールを得た：

$M_n = 943 \text{ g/mol}$ 、OH 価 = 119 mg KOH/g、75 °C での粘度 = 15130 mPa·s。

【0108】

実施例 5 (比較例)

10

20

30

40

50

195.4 gのDesmophen C2200、30.0 gのPolyether LB 25および47.8 gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.4%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、350.0 gのトルエンおよび200 gのイソプロパノールで希釈した。室温で、11.8 gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール94.0 g中での溶液を添加した。モル量の増加の終了後に、所望の粘度範囲の到達、攪拌を5時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で37100 mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に929 gのポリウレタンウレアの31.9%濃度溶液を得た。

【0109】

10

実施例6(本発明)

175.8 gのDesmophen C2200、12.7 gの実施例1のポリカーボネートジオール、30.0 gのLB 25および47.8 gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.5%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、340.0 gのトルエンおよび200 gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.4 gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール93.0 g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で28500 mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に912 gのポリウレタンウレアの30.8%濃度溶液を得た。

20

【0110】

実施例7(本発明)

146.6 gのDesmophen C2200、31.7 gの実施例1のポリカーボネートジオール、30.0 gのLB 25および47.8 gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.5%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、330.0 gのトルエンおよび200 gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.5 gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール98.0 g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で20600 mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に897 gのポリウレタンウレアの30.4%濃度溶液を得た。

30

【0111】

実施例8(本発明)

97.8 gのDesmophen C2200、63.3 gの実施例1のポリカーボネートジオール、30.0 gのLB 25および47.8 gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.7%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、335.0 gのトルエンおよび185 gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.7 gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール99.0 g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を2時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で17000 mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に871 gのポリウレタンウレアの29.3%濃度溶液を得た。

40

【0112】

実施例9(本発明)

175.8 gのDesmophen C2200、9.8 gの実施例4のポリカーボネートジオール、30.0 gのLB 25および47.8 gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.5%の一定NCO含量に反

50

応させた。該混合物を冷却し、350.0gのトルエンおよび200gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.3gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール98.0g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を5時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で18900mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に924gのポリウレタンウレアの30.1%濃度溶液を得た。

#### 【0113】

実施例10（本発明）

146.6gのDesmophen C2200、24.4gの実施例4のポリカーボネートジオール、30.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で2.6%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、335.0gのトルエンおよび190gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.5gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール100.0g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で20600mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に886gのポリウレタンウレアの30.1%濃度溶液を得た。

#### 【0114】

実施例11（本発明）

97.8gのDesmophen C2200、48.9gの実施例4のポリカーボネートジオール、30.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で2.8%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、325.0gのトルエンおよび175gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.7gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール98.0g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で27400mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に835gのポリウレタンウレアの29.0%濃度溶液を得た。

実施例12：比較例4对本発明による実施例5乃至10の接触角および100%モジュラス

#### 1. 静的接触角の測定のための被覆物の製造

静的接触角の計測のための被覆物を、スピンコーター(RC5 Gyrset 5、Karlsruhe Sues s、ガルヒング、独国)を用いて25×75mmを計測するスライドガラス上に生成した。この目的のために、スライドをスピンコーターの試料プレート上にクランプし、約2.5~3gの有機15%濃度ポリウレタンで均質に覆った。有機ポリウレタン溶液の全てを、65重量%トルエンおよび35重量%イソプロパノールの溶媒混合物を用いて15%のポリマー含量に希釈した。1分あたり1300回転で20秒間、試料プレートの回転により、均質の被覆物を得、これは100で15分間、次いで50で24時間乾燥させた。得られた被覆スライドを、直接、接触角測定した。

#### 【0115】

静的接触角測定を、スライド上に得られる被覆上で行った。Dataphysics製ビデオ接触角測定装置OCA20を用いて、コンピューター制御射出により、10滴のMillipore水を試料に塗布し、安定性湿潤接触角を計測した。あらかじめ、帯電防止乾燥機を用いて、(存在すれば)静電荷を試料表面上で取り除いた。

#### 【0116】

#### 2. 100%モジュラスの計測のための被覆物の製造

フィルムを、剥離紙上に200μmドクターブレードを用いて生成し、100で15分

間乾燥させる。次いで、100 で15分間乾燥させる。穿孔形状をDIN53504に従って調査する。

【0117】

### 3. 調査の結果

【0118】

【表1】

表1：実施例5～11の物質からのフィルムの接触角および100%モジュラス

実施例番号	接触角 (°)	100%モジュラス (N/mm <sup>2</sup> )
比較例5	21	2.3
実施例6	33	2.5
実施例7	33	2.6
実施例8	24	6.4
実施例9	30	2.5
実施例10	30	2.9
実施例11	41	4.3

10

【0119】

発明による実施例6～11は、比較例5と比べて、ポリカーボネートジオールDesmophen C2200の幾つかを本発明の新規なポリカーボネートジオールに置き換えた。被覆物の形態で、該物質は、比較例5の物質と同様の親水性特性を有する。100%モジュラスは全て、比較例5の100モジュラスより高い。

20

【0120】

実施例13（比較例）

195.4gのDesmophen C2200、30.0gのPolyether LB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.4%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、350.0gのトルエンおよび200gのイソプロパノールで希釈した。室温で、13.3gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール100.0g中での溶液を添加した。モル量の増加の終了後に、所望の粘度範囲の到達、攪拌を4.5時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で10200mPaトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に936gのポリウレタンウレアの30.6%濃度溶液を得た。

30

【0121】

実施例14（本発明）

97.8gのDesmophen C1200、24.5gの実施例3のポリカーボネートジオール、30.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で3.3%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、250.0gのトルエンおよび150gのイソプロパノールで希釈した。室温で、13.1gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール100g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を3時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22 で29200mPaトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に713gのポリウレタンウレアの30.4%濃度溶液を得た。

40

【0122】

実施例15（本発明）

130.2gのDesmophen C1200、16.3gの実施例3のポリカーボネートジオール、30.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110 で2.9%の一定NCO含量に

50

反応させた。該混合物を冷却し、320.0gのトルエンおよび170gのイソプロパノールで希釈した。室温で、13.2gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール99g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を3時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で31900mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に827gのポリウレタンウレアの29.0%濃度溶液を得た。

#### 【0123】

実施例16：比較例13对本発明による実施例14および15の接触角および100%モジュラス

被覆物の製造および接触角および100%モジュラスの決定は、実施例12に記載の通り行う。

#### 【0124】

#### 【表2】

表2：実施例13、14および15の物質のフィルム接触角および100%モジュラス

実施例番号	接触角(°)	100%モジュラス(N/mm <sup>2</sup> )
比較例13	11	1.8
実施例14	18	6.1
実施例15	18	5.0

#### 【0125】

比較例17に比べて、本発明による実施例18、19および20は、本発明のポリカーボネートジオールの画分を含む。被覆物の表面は、継続して極めて親水性であり、100%モジュラスはほぼ3倍である。

#### 【0126】

実施例17（比較例）

195.4gのDesmophen C2200、40.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で2.2%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、350.0gのトルエンおよび200gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.0gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール100.0g中での溶液を添加した。モル量の増加の終了後に、所望の粘度範囲の到達、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で19300mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に945gのポリウレタンウレアの31.6%濃度溶液を得た。

#### 【0127】

実施例18（本発明）

97.8gのDesmophen C2200、48.9gの実施例4のポリカーボネートジオール、40.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で2.7%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、320.0gのトルエンおよび180gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.3gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オール100g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で9600mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に847gのポリウレタンウレアの29.6%濃度溶液を得た。

#### 【0128】

実施例19（本発明）

97.8gのDesmophen C2200、24.5gの実施例3のポリカーボネートジオール、40.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で3.0%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、300.0gのトルエンおよび180gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.5gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オールの100g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を4.5時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で3250mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に803gのポリウレタンウレアの28.4%濃度溶液を得た。

10

## 【0129】

実施例20(本発明)

97.8gのDesmophen C2200、48.9gの実施例2のポリカーボネートジオール、40.0gのLB 25および47.8gの4,4'-ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン(H<sub>12</sub>MDI)を、110で2.7%の一定NCO含量に反応させた。該混合物を冷却し、320.0gのトルエンおよび200gのイソプロパノールで希釈した。室温で、12.3gのイソホロンジアミンの1-メトキシプロパン-2-オールの100g中での溶液を添加した。モル量の増加および所望の粘度範囲の到達の終了後に、攪拌を3.5時間、残留イソシアネート含量をイソプロパノールでブロックするために継続した。これにより、22で6200mPa sトルエン/イソプロパノール/1-メトキシプロパン-2-オール中に867gのポリウレタンウレアの28.9%濃度溶液を得た。

20

## 【0130】

実施例21:比較例17对本発明による実施例18、19および20の接触角および100%モジュラス

被覆物の製造および接触角および100%モジュラスの決定は、実施例10に記載の通り行う。

## 【0131】

## 【表3】

30

表2:実施例17、18、19および20の物質のフィルム接触角および100%モジュラス

実施例番号	接触角(°)	100%モジュラス(N/mm <sup>2</sup> )
比較例17	14	2.7
実施例18	20	4.6
実施例19	21	6.0
実施例20	18	6.3

## 【0132】

比較例17に比べて、本発明による実施例18、19および20は、本発明に必要なポリカーボネートジオールの画分を含む。被覆物の表面は、継続して極めて親水性であり、100%モジュラスは3倍である。

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/006102

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61L31/10 C08G18/44 C08G64/02 C09D175/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61L 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, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/093355 A (SHOWA DENKO KK [JP]; UCHIDA HIROSHI [JP]; KIMURA KAZUYA [JP]; SAKATA Y) 8 September 2006 (2006-09-08) claims 1,3 page 8, line 20 - page 9, line 15 -----	1-15
A	US 5 962 620 A (REICH MURRAY H [US] ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 2, line 60 - column 5, line 67 claim 1 examples 33,34,41 -----	1-15
A	WO 2006/109816 A (SHOWA DENKO KK [JP]; UCHIDA HIROSHI [JP]; HIRAKAWA RITSUKO [JP]) 19 October 2006 (2006-10-19) abstract -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
6 October 2009		13/10/2009
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  West, Nuki

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/006102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006093355 A	08-09-2006	US 2008188625 A1	07-08-2008
US 5962620 A	05-10-1999	US 5993972 A	30-11-1999
WO 2006109816 A	19-10-2006	US 2009030242 A1	29-01-2009



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/006102

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
INV. A61L31/10	C08G18/44	C08G64/02 C09D175/08
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A61L 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, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/093355 A (SHOWA DENKO KK [JP]; UCHIDA HIROSHI [JP]; KIMURA KAZUYA [JP]; SAKATA Y) 8. September 2006 (2006-09-08) Ansprüche 1,3 Seite 8, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 15	1-15
A	US 5 962 620 A (REICH MURRAY H [US] ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 67 Anspruch 1 Beispiele 33,34,41	1-15
A	WO 2006/109816 A (SHOWA DENKO KK [JP]; UCHIDA HIROSHI [JP]; HIRAKAWA RITSUKO [JP]) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) Zusammenfassung	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *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) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *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 *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Oktober 2009		13/10/2009
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  West, Nuki

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/006102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006093355	A	08-09-2006	US	2008188625 A1	07-08-2008
US 5962620	A	05-10-1999	US	5993972 A	30-11-1999
WO 2006109816	A	19-10-2006	US	2009030242 A1	29-01-2009

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(74)代理人 100172605

弁理士 上田 郁子

(72)発明者 ユルゲン・ケッヒャー

ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、ザイデンヴェーバーシュトラッセ 5 番

(72)発明者 クリスティアン・ヴァンプレヒト

ドイツ 4 1 4 7 2 ノイス、レガッタシュトラッセ 2 0 番

F ターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA02 CA04 CA13 CA15 CA16 CB02 CB07 CB08  
DA01 DB03 DB07 DC12 DC39 DF02 DG03 DG04 HA01 HA07  
HA08 HC03 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 KA01  
KB02 KC12 KD08 QA02 QA05 QC05 RA02 RA07