



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201021859 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098129636

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl.：

A61L31/10 (2006.01)

C08G64/02 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/04 歐洲專利局 08015574.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：卡席爾 喬根 KOECHER, JUERGEN (DE)；維普契 克里斯丁 WAMPRECHT,
CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

以 T C D 為基礎之親水性聚胺基甲酸酯溶液

TCD-BASED HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

(57)摘要

本發明有關新穎聚胺基甲酸酯脲溶液，其可在非常廣泛多樣化基材上被用於製造親水性塗層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201021859 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098129636

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl.：

A61L31/10 (2006.01)

C08G64/02 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/04 歐洲專利局 08015574.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：卡席爾 喬根 KOECHER, JUERGEN (DE)；維普契 克里斯丁 WAMPRECHT,
CHRISTIAN (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

以 T C D 為基礎之親水性聚胺基甲酸酯溶液

TCD-BASED HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

(57)摘要

本發明有關新穎聚胺基甲酸酯脲溶液，其可在非常廣泛多樣化基材上被用於製造親水性塗層。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關新穎聚胺基甲酸酯脲溶液，其可在非常廣泛多樣化基材上被用於製造親水性塗層。

【先前技術】

特別在醫療部門，醫療裝置表面上之親水性塗料係重要者，因為其等使用可非常改善結果。藉由與血或尿接觸之親水性表面吸附水膜的事實，使插入及置換泌尿或血管導管變容易。此減少導管表面與管壁間之摩擦，所以導管更容易插入及移動。亦可在處置前執行裝置之直接灑水，以便透過形成均質水膜減少摩擦。由該措施減少病患掛慮較少疼痛及對管壁的傷害風險之經驗。再者，當導管正被使用時，總有形成血栓的風險。關於此點，通常考量親水性塗料為有用於抗凝血塗層。

原則上適合於製造該表面係從對應聚胺基甲酸酯的溶液或分散體開始製造之聚胺基甲酸酯塗層。

例如，US 5,589,563 敘述將具有經表面改質端基之塗料用於生物醫學部門中使用之聚合物，此等塗料亦可用於塗布醫療裝置。所得塗料從溶液或分散體開始製造，聚合塗料包括不同端基，其選自胺、經氟化的烷醇、聚二甲基矽氧烷、及胺終端的聚環氧乙烷。然而，作為醫療裝置用之塗料，此等聚合物不具有令人滿意性質，特別有關所需之親水性。

再者，在刊物（包含 US 5,589,563）中所述種類之水性分散體的缺點為經分散的顆粒尺寸使塗層相對粗糙。再者，

來自水性分散體之所得塗層通常缺乏充分穩定性。因此，有需要展現傑出親水性連同相對平滑表面及高穩定性之親水性塗層系統。

聚胺基甲酸酯溶液本身為先前技藝已知，但尚未被用於塗布醫療裝置，US 5,589,563 之前述聚胺基甲酸酯溶液例外。

如此，例如，DE 22 21 798 A 敘述在低極性溶劑中從具終端異氰酸酯基及二胺之預聚物製備穩定及耐光聚胺基甲酸酯脲的溶液之方法，其係藉由使下列預聚物

- a) 具有分子量約 500 至 5000 之大體上線形多羥基化合物，
- b) 若想要，低分子量之二羥基化合物，及
- c) 脂族及/或環脂族二異氰酸酯，羥基與異氰酸酯基之莫耳率係介於約 1 : 1.5 至 1 : 5，

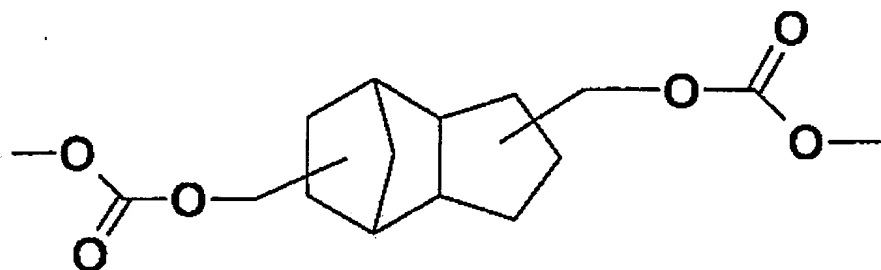
在視情況經氯化的芳香族及/或經氯化的脂族烴及一級、二級及/或三級脂族及/或環脂族醇之溶液（混合物）中與作為鏈伸長劑之二胺反應，至少 80 莫耳%鏈伸長劑為具順/反異構物比率介於 10/90 至 60/40 之 1,4-二胺基環己烷。此等聚胺基甲酸酯脲溶液係用於製造耐光膜及塗層。

再者，DE 22 52 280A 敘述一種塗布紡織基材之方法，其係藉由具黏著塗層及頂部塗層之反向方法，該頂部塗層包括含聚碳酸酯之脂族鏈段聚胺基甲酸酯彈性體。

再者，EP 0 125 466 A 敘述一種自至少一種頂部塗層溶液及至少一種黏著塗層溶液，其以聚胺基甲酸酯為基礎，製造合成皮革用的多重反向塗布紡織基底（較好呈網狀形式）之方法。

在本說明書的優先權日期尚未公開之歐洲申請案號 08153055.2 揭示聚胺基甲酸酯脲之親水性塗料，其係以聚碳酸酯多元醇作為合成成分及環氧乙烷與環氧丙烷的共聚物作為端基之特定組合為基礎。

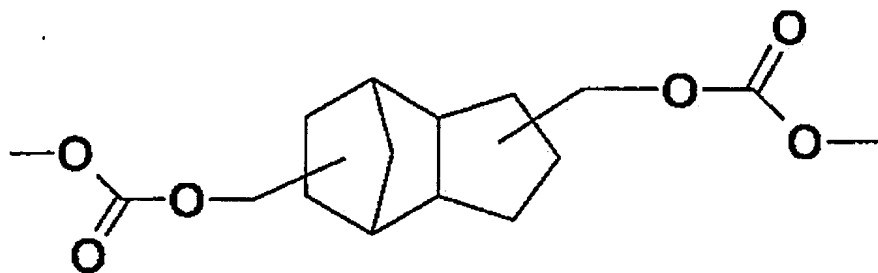
目前已發現此等塗料之機械性質可藉由使用根據歐洲申請案號 08153055.2（在本說明書的優先權日期尚未公開）之聚碳酸酯多元醇成分而改良，聚碳酸酯多元醇具有式 (I) 結構單元



式 (I)

【發明內容】

本發明因此提供一種聚胺基甲酸酯脲溶液，其包括具有式 (I) 結構單元之至少一種聚胺基甲酸酯脲



式 (I)

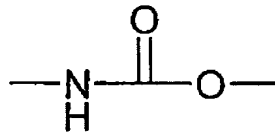
且以至少一種聚環氧乙烷及聚環氧丙烷之共聚物單元為終端。

由本發明溶液可獲得之表面塗層著名於高親水性、平滑表面及高穩定性，所以能夠減少例如血栓形成於醫療裝置治

療期間。

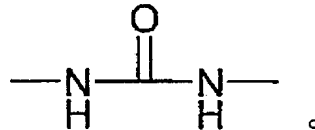
為了本發明目的之聚胺基甲酸酯脲為聚合化合物，其具有

(a) 下列一般結構含有胺基甲酸酯基之至少兩個重複單元：



及

(b) 含有脲基之至少一個重複單元：



根據本發明溶液係以前述種類大體上不具有離子或離子化(ionogenic)改質之聚胺基甲酸酯脲為基礎。關於本發明方面，此意指根據本發明使用之聚胺基甲酸酯脲大體上不具有離子基，例如特別是無磺酸根(sulphonate)、羧酸根(carboxylate)、磷酸根(phosphate)及磷酸根(phosphonate)基。

關於本發明方面，術語「大體上不具有離子基」意指所得聚胺基甲酸酯脲塗料具有離子基分率一般不超過 2.50 重量%，特別不超過 2.00 重量%，較好不超過 1.50 重量%，更好不超過 1.00 重量%，特別不超過 0.50 重量%，更特別無離子基。因此較好特別是聚胺基甲酸酯脲不具有離子基，因為高濃度離子於有機溶液中意指聚合物不再充分可溶解，且因此意指不可獲得穩定溶液。若根據本發明使用之聚胺基甲酸酯具有離子基，所討論的基團較好為羧酸根及磺酸

根。

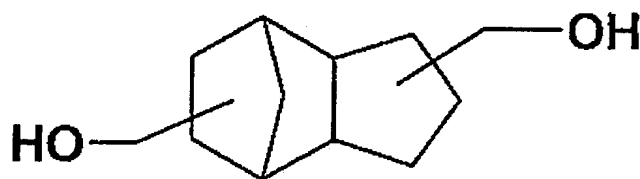
對本發明必要之前述種類聚胺基甲酸酯脲大體上較好為線形分子，但亦可為分支，此較不偏好。關於本發明方面，大體上線形分子為系統具低水平的起初交聯，母聚碳酸酯多元醇成分具有平均羥基官能度較好為 1.7 至 2.3，更好為 1.8 至 2.2，非常好為 1.9 至 2.1。

對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲之數量平均分子量較好為 1000 至 200,000g/mol，更好為 5000 至 100,000g/mol。此數量平均分子量係在 30°C 對聚苯乙烯作為標準於二甲基乙醯胺中測量。

根據本發明溶液之製備係藉由使合成成分反應，其包括至少一種聚碳酸酯多元醇成分 a)、至少一種聚異氰酸酯成分 b)、至少一種聚氧伸烷基醚 c)、至少一種二胺及/或胺基醇成分 d) 及視情況進一步多元醇成分。

本發明因此同樣地提供製備根據本發明溶液之方法，其中使聚碳酸酯多元醇成分 a)、至少一種聚異氰酸酯成分 b)、至少一種聚氧伸烷基醚成分 c)、至少一種二胺及/或胺基醇成分 d) 及 (若想要) 進一步多元醇成分相互反應。

成分 a) 包括至少一種聚碳酸酯多元醇 a1)，其係藉由使碳酸衍生物 (例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣) 與式 (II) 二官能的醇反應而獲得



式 (II)。

針對在壓力反應器中及於升溫下製備，TCD 醇 DM [3(4),8(9)-雙(羥甲基)三環(5.2.1.0/2.6)癸烷/三環癸烷二甲醇] 係與碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣反應。與碳酸二甲酯之反應為較佳。當使用碳酸二甲酯，甲醇脫去產物 (methanol elimination product) 係於具過剩碳酸二甲酯的混合物中藉由蒸餾移除。

此等以式 (II) 二醇為基礎之聚碳酸酯多元醇 a1) 具有透過 OH 數決定之分子量較好為 200 至 10,000g/mol，更好為 300 至 8000g/mol，非常好為 400 至 6000g/mol。

成分 a) 較好為前述以式 (II) 二醇為基礎之聚碳酸酯多元醇 a1) 及進一步聚碳酸酯多元醇 a2) 之混合物。

該進一步聚碳酸酯多元醇 a2) 較好具有平均羥基官能度為 1.7 至 2.3，更好為 1.8 至 2.2，非常好為 1.9 至 2.1。

再者，聚碳酸酯多元醇 a2) 具有透過 OH 數決定之分子量較好為 400 至 6000g/mol，更好為 500 至 5000g/mol，特別為 600 至 3000g/mol，其係例如可藉由碳酸衍生物（例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣）與多元醇（較好為二醇）之反應獲得。適合該二醇包含例如乙二醇、1,2-與 1,3-丙烷二醇、1,3-與 1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇、1,8-辛烷二醇、新戊二醇、1,4-雙羥甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙烷二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二-、三-或四-乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A、四溴雙酚 A、及亦經內酯改質之二醇。

此等聚碳酸酯多元醇 a2) 較好含有 40 重量%至 100 重

量%己烷二醇，較好為1,6-己烷二醇及/或己烷二醇衍生物，較好為不但具有終端OH基而且具有醚基或酯基者，實例為藉由1莫耳己烷二醇與至少1莫耳（較好1至2莫耳）己內酯反應或藉由己烷二醇與其本身醚化以產生二己二醇或三己二醇獲得之產物作為合成成分。亦可使用聚醚-聚碳酸酯二醇。羥基聚碳酸酯應該為大體上線形。然而，若適當，由於併入多官能的成分（特別是低分子量多元醇）的結果，其等可些微分支。適合於此目的之多元醇實例包含甘油、己烷-1,2,6-三醇、丁烷-1,2,4-三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、1,4-環己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基糖苷或1,3,4,6-二去水己糖醇。較佳者給予為該聚碳酸酯 a2) 以己烷-1,6-二醇為基礎及亦以改質共-二醇（例如丁烷-1,4-二醇）為基礎或其他以 ϵ -己內酯為基礎。進一步較好聚碳酸酯二醇 a2) 為以己烷-1,6-二醇及丁烷-1,4-二醇之混合物為基礎者。

在一個較好具體實例中，混合物係用於聚碳酸酯多元醇 a1) 及彼等以己烷-1,6-二醇、丁烷-1,4-二醇或其混合物為基礎的聚碳酸酯多元醇 a2) 之 a) 。

在組份 a1) 及 a2) 之混合物情況下，a1) 作為混合物比例之分率較好為至少5莫耳%，更好為至少10莫耳%，以聚碳酸酯總莫耳量為基礎。

對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲額外具有從至少一種聚異氰酸酯衍生之單元作為合成成分 b) 。

作為聚異氰酸酯 b)，有可能使用所有芳香族、芳脂族、脂族及環脂族異氰酸酯，其為熟習技藝人士已知且具有平均NCO官能度 ≥ 1 ，較好 ≥ 2 ，單獨或呈任何想要的彼此混合

物，其為無形(immaterial)無論其等是否已藉由光氣法或無光氣法製備。其等亦可具有亞胺基喹二吡二酮、三聚異氰酸酯、脲二酮(uretdione)、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、脲、喹二吡三酮、喹唑啉酮(oxazolidinone)、醯脲(acylurea)及/或碳二醯亞胺結構。聚異氰酸酯亦可單獨或呈任何想要的彼此混合物使用。

較佳者給予使用來自脂族或環脂族代表物系列之異氰酸酯，其具有碳骨幹（無 NCO 基存在）3 至 30 個、較好 4 至 20 個碳原子。

特別好成分 b) 化合物符合於以上所提類型具脂族及/或環脂族附接的 NCO 基，例如雙(異氰酸基烷基)醚、雙-與叁(異氰酸基烷基)苯、-甲苯與-二甲苯、丙烷二異氰酸酯、丁烷二異氰酸酯、戊烷二異氰酸酯、己烷二異氰酸酯（如六亞甲基二異氰酸酯，HDI）、庚烷二異氰酸酯、辛烷二異氰酸酯、壬烷二異氰酸酯（如三甲基-HDI (TMDI)，通常呈 2,4,4,-與 2,2,4-異構物之混合物形式）、壬烷三異氰酸酯（如 4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯）、癸烷二異氰酸酯、癸烷三異氰酸酯、十一烷二異氰酸酯、十一烷三異氰酸酯、十二烷二異氰酸酯、十二烷三異氰酸酯、1,3-與 1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷 (H₆XDI)、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯（異佛酮二異氰酸酯，IPDI）、雙(4-異氰酸基環己基)甲烷 (H₁₂MDI) 或雙(異氰酸基甲基)降莖烷 (NBDI)。

非常特別好成分 b) 化合物為六亞甲基二異氰酸酯 (HDI)、三甲基-HDI (TMDI)、2-甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯 (MPDI)、異佛酮二異氰酸酯 (IPDI)、1,3-與 1,4-雙(異

氰酸基甲基)環己烷 (H_6XDI)、雙(異氰酸基甲基)降莖烷 ($NBDI$)、3(4)-異氰酸基甲基-1-甲基環己基異氰酸酯 ($IMCI$) 及/或 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 或此等異氰酸酯之混合物。進一步實例為前述二異氰酸酯具脲二酮、三聚異氰酸酯、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基喹二吡二酮及/或喹二吡三酮結構且具超過兩個 NCO 基之衍生物。

在製備對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲中，組份 b) 用量較好為 1.0 至 3.5 莫耳，更好為 1.0 至 3.3 莫耳，特別為 1.0 至 3.0 莫耳，以各個案中成分 a) 化合物用量為基礎。

對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲具有從聚環氧乙烷及聚環氧丙烷的共聚物衍生之單元作為合成成分 c)。此等共聚物單元係呈端基形式存在於聚胺基甲酸酯脲且具有特別有利親水化作用的效果。

此種類非離子親水化化合物 c) 為例如每分子具有平均 5 至 70 (較好 7 至 55) 環氧乙烷單元之單官能的聚環氧烷聚醚醇，種類可以本身已知方式使適合起始物分子烷氧化獲得 (如於 *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 第 4 版, 第 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim, 第 31 至 38 頁)。

適合起始物分子為例如飽和單醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構戊醇、己醇、辛醇與壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構甲基環己醇或羥甲基環己烷、3-乙基-3-羥甲基氧代環丁烷 (3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) 或四

氫糠醇；二乙二醇單烷醚，如二乙二醇單丁醚；不飽和醇，如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳香族醇，如酚、異構甲酚或甲氧基酚；芳脂族醇，如苜醇、茴香醇或桂皮醇；二級單胺，如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-與 N-乙基-環己基胺或二環己基胺；及亦雜環二級胺，如嗎啉、吡咯啉、哌啉或 1H-吡唑。較好起始物分子為飽和單醇。特別佳者給予使用二乙二醇單丁醚作為起始物分子。

環氧烷（環氧乙烷及環氧丙烷）可以任何順序或其他呈混合物被用於烷氧化反應。

聚環氧烷聚醚醇為環氧乙烷及環氧丙烷之混合聚環氧烷聚醚，較好至少 30 莫耳%（更好至少 40 莫耳%）其等環氧烷單元係由環氧乙烷單元組成。較好非離子化合物為單官能的混合聚環氧烷聚醚，其具有至少 40 莫耳%環氧乙烷單元及不超過 60 莫耳%環氧丙烷單元，以環氧烷單元之總分率為基礎。

聚氧伸烷基醚之數量平均分子量較好為 500g/mol 至 5000g/mol，更好為 1000g/mol 至 4000g/mol，特別為 1000g/mol 至 3000g/mol。

在製備對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲中，組份 c) 用量較好為 0.01 至 0.5 莫耳，更好為 0.02 至 0.4 莫耳，特別為 0.04 至 0.3 莫耳，以各個案中成分 a) 化合物用量為基礎。

根據本發明，已可能顯示以環氧乙烷及環氧丙烷之混合聚氧伸烷基醚為基礎之具端基的聚胺基甲酸酯脲係特別適

合於製造具有高親水性之塗料。

對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲具有從至少一種二胺或胺基醇衍生之單元作為合成單元，且擔任已知為鏈伸長劑 d)。

該鏈伸長劑為例如二胺或多胺及亦醯肼，實例為肼、伸乙二胺、1,2-與 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二伸乙三胺、1,3-與 1,4-伸萘基二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-伸萘基二胺及 4,4'-二胺基二環己基甲烷、二甲基伸乙二胺、肼、己二醯肼、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、及其他(C₁-C₄)-二-與四烷基二環己基甲烷如 4,4'-二胺基-3,5-二乙基-3',5'-二異丙基二環己基甲烷。

適合二胺或胺基醇通常為低分子量二胺或胺基醇，其含有對 NCO 基的反應性不同之活性氫，例如不但具有一級胺基亦具有二級胺基或不但具有胺基（一級或二級）亦具有 OH 基之化合物。該化合物實例為一級與二級胺，例如 3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷；及亦胺基醇，例如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺，特別好為二乙醇胺。

對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲的組份 d) 可於其等製備中使用作為鏈伸長劑。

在製備對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲中，組份 d) 用

量較好為 0.1 至 1.5 莫耳，更好為 0.2 至 1.3 莫耳，特別為 0.3 至 1.2 莫耳，以各個案中成分 a) 化合物用量為基礎。

在進一步具體實例中，對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲包括從至少一種進一步多元醇衍生之額外單元作為合成成分。

用於合成聚胺基甲酸酯脲之進一步低分子量多元醇 e) 通常具有硬化及/或分支聚合物鏈之效果。分子量較好為 62 至 500g/mol，更好為 62 至 400g/mol，特別為 62 至 200g/mol。

適合多元醇可含有脂族、脂環族或芳香族基。此處可做成提及例如每分子具有高至約 20 個碳原子之低分子量多元醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,3-丁二醇、環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己烷二醇、新戊二醇、氫醌二羥乙醚、雙酚 A (2,2-雙(4-羥苯基)丙烷)、氫化的雙酚 A (2,2-雙(4-羥環己基)丙烷)、及亦三羥甲基丙烷、甘油或新戊四醇及其混合物；及亦若適當進一步低分子量多元醇。亦可使用酯二醇，例如 α -羥丁基- ϵ -羥己酸酯、 ω -羥己基- γ -羥丁酸酯、己二酸(β -羥乙基)酯或對酞酸雙(β -羥乙基)酯。

在製備對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲中，組份 e) 用量較好為 0.05 至 1.0 莫耳，更好為 0.05 至 0.5 莫耳，特別為 0.1 至 0.5 莫耳，以各個案中成分 a) 化合物用量為基礎。

含異氰酸酯的成分 b) 與羥基-或胺-官能的化合物 a)、c)、d) 及若適當 e) 之反應係典型地完成於觀察到有些微 NCO 過剩超過反應性羥基或胺化合物時。在反應結束點，由

於達到目標黏度的結果，總有活性異氰酸酯殘餘物剩餘。此等殘餘物必須被阻隔以致沒有與大聚合物鏈之反應。該反應導致批料之三維交聯及膠化。那種溶液不再可被加工。批料典型地含有高量醇。此等醇在室溫於若干小時內靜置或攪拌批料可阻隔殘留的異氰酸酯基。

若殘留異氰酸酯含量於製備對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲期間已被阻隔，其等亦具有單體 f) 作為合成成分，該單體在各個案中位於鏈末端且封鎖 (cap) 其等。

此等合成成分一方面從與 NCO 基反應性之單官能的化合物衍生，例如單胺 (特別是單-二級胺) 或單醇。此處可提及之實例包含乙醇、正丁醇、乙二醇單丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、異壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎啉、哌啶及其適合經取代的衍生物。

因為建構嵌段 (building block) f) 係用於對本發明必要之聚胺基甲酸酯脲實質上以便破壞 NCO 過剩，所需用量係實質上取決於 NCO 過剩之用量且無法以一般術語載明。

較好省略此等建構嵌段於合成期間。該情況下，未反應的異氰酸酯係藉由以非常高濃度存在之溶劑醇較好轉換成終端胺基甲酸酯。

針對製備本發明聚胺基甲酸酯溶液，聚碳酸酯多元醇成分 a)、聚異氰酸酯、單官能的聚醚醇、及若適當多元醇係相互反應於熔體或於溶液，直到所有羥基已被耗盡。

用於此個案在參與反應的個別合成成分間之化學計量為以上所提比例之產物。

反應發生於溫度較好為 60 至 110°C，更好為 75 至 110°C，特別為 90 至 110°C，基於反應速率較佳者給予為溫度大約 110°C。更高溫度可同樣地使用，但然後於若干個案中取決於所用之個別組份，有分解後果之風險及出現於所得聚合物之變色情況。

在異氰酸酯與具有羥基之所有成分的預聚物情況下，儘管在部分完全反應的混合物上有過度黏度風險，但反應於熔體為較佳。在該情況中，添加溶劑亦為明智者。然而，應盡可能不超過大約 50 重量%存在的溶劑，因為在其他方面稀釋顯著地延遲反應速率。

在異氰酸酯與具有羥基之成分的反應情況下，反應可發生於熔體為期 1 小時至 24 小時。小添加溶劑導致延遲作用，但反應時間係於相同時間周期內。

個別組份之添加及/或反應順序可脫離以上指明的順序。此可為有利者，特別當所得塗料之機械性質欲被改質時。當例如具有羥基之所有成分係同時反應，製造硬鏈段與軟鏈段之混合物。當例如低分子量多元醇係於聚碳酸酯多元醇成分後添加，獲得可在所得塗料中造成不同性質之定義嵌段。本發明因此並非限定於聚胺基甲酸酯塗料個別組份之添加及/或反應的獨斷順序。

添加進一步溶劑，且添加若適當呈溶液之鏈伸長劑二胺及/或溶解的鏈伸長劑胺基醇（合成成分（d））。

進一步添加溶劑較好發生於不延遲不必要反應之步驟，若例如反應開始時添加溶劑全部用量，該事實會發生。再者，在反應開始時高溶劑含量支配相對低溫，其係至少由溶劑本質共同決定。此亦導致延遲反應。

當已獲得目標黏度時，NCO 剩餘殘餘物可被單官能的脂族胺阻隔。剩餘之異氰酸酯基係較好藉由與溶劑混合物中存在之醇反應而阻隔。

製備及塗敷本發明聚胺基甲酸酯脲溶液用之適合溶劑包含所有可想到的溶劑及溶劑混合物，例如二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、四甲基脲、N-甲基吡咯啉酮、芳香族溶劑如甲苯、線形與環狀酯、醚、酮及醇。酯及酮實例為例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、 γ -丁內酯、甲基乙基酮及甲基異丁基酮。

較佳者給予為醇與甲苯之混合物。與甲苯一起使用之醇實例為乙醇、正丙醇、異丙醇及 1-甲氧基-2-丙醇。

一般而言，用於反應之溶劑用量係如此以致給予大約 10% 至 50% 重量比濃度溶液，更好大約 15% 至 45% 重量比濃度溶液，特別好大約 20% 至 40% 重量比濃度溶液。

聚胺基甲酸酯溶液之固體含量通常範圍為 5 至 60 重量%，較好為 10 至 40 重量%。針對塗布實驗，聚胺基甲酸酯溶液可以甲苯/醇混合物任意地稀釋，以便允許塗層厚度之可變調整。有可能為所有濃度 1 重量% 至 60 重量%，濃度於 1 重量% 至 40 重量% 範圍為較佳。

關於此點，有可能達到任何想要的塗布厚度，例如數百

nm 高至數 100 μ m，關於本發明方面亦有可能更高及更低厚度。

本發明聚胺基甲酸酯脲溶液可進一步包括特別最終用途之慣常添加劑及組份。

該等實例為藥理活性物、藥劑及促進釋放藥理活性物之添加劑（「溶析藥品之添加劑」）。

可在醫療裝置上用於本發明塗料且因此可存在於根據本發明溶液中之藥理活性物及藥劑為例如抗血栓劑、抗生素、抗腫瘤劑、生長激素、抗病毒劑、抗血管新生劑、血管新生劑、抗有絲分裂劑、消炎劑、細胞循環調節劑、基因劑、激素及亦其等同系物、衍生物、碎體、醫藥鹽及其組合。

該藥理活性物及藥劑之特定實例因此包含抗血栓（非形成血栓）劑及抑制急性血栓、動脈狹窄或後期再狹窄用之其他試劑，實例為肝素、鏈球菌激酶、尿激酶、組織血纖維蛋白溶酶原活化劑、抗凝血脂素-B₂ 劑、抗-B-血小板球蛋白、前列腺素-E、阿斯匹靈、雙嘧啶胺醇(dipyridimol)、抗凝血脂素 -A₂ 劑、鼠類單株抗體 7E3、三唑并嘧啶(triazolopyrimidine)、西前列烯(ciprostene)、水蛭素、梯可比定(ticlopidine)、喜必諾(nicorandil)等。生長因子同樣地可被利用作為藥劑以便抑制動脈狹窄部位之內膜下纖維性及肌性增殖(subintimal fibromuscular hyperplasia)，或任何其他細胞生長抑制劑可於狹窄部位被利用。

藥理活性物或藥劑亦可由血管舒張劑組成以便對抗血管痙攣，例如鎮痙劑如罌粟鹼。藥劑可為激脈劑(vasoactive

agent)本身(例如鈣拮抗劑)或 α -與 β -腎上腺素促效劑或拮抗劑。此外,治療劑可為生物黏著劑例如呈醫療等級之氰基丙烯酸酯,或用於例如將組織瓣鍵結至冠狀動脈壁之血纖維蛋白。

治療劑可進一步為抗癌劑例如5-氟尿嘧啶,較好具試劑之控制釋放載劑(例如在腫瘤部位使用進行控制釋放的抗癌劑)。

治療劑可為抗生素,較好與控制釋放載劑組合,以從醫療裝置塗層進行釋放於身體內感染之局部化焦點。類似地,治療劑可包括類固醇以為了在局部化組織中抑制發炎之目的或為了其他原因。

適合藥劑之特定實例包含下列:

- (a) 肝素、肝素硫酸鹽、水蛭素、玻尿酸、軟骨素硫酸鹽、硫酸皮膚素、角蛋白硫酸鹽、溶解劑(lytic agent)(包含尿激酶及鏈球菌激酶),其等同系物、類似物、碎體、衍生物及其醫藥鹽;
- (b) 抗生素,例如青黴素、頭孢菌素、萬古黴素、胺基糖苷、醌酮、多黏菌素、紅黴素、四環黴素、氯黴素、克林達黴素、林可黴素、磺醯胺,其等同系物、類似物、衍生物、其醫藥鹽及混合物;
- (c) 紫杉醇、歐洲紫杉醇(docetaxel);免疫抑制劑,例如斥消靈(sirrolimus)或艾諾莉萊斯(everolimus);烷基化劑,包含二氯甲基二乙胺(mechlorethamine)、苯丁酸氮芥、環磷醯胺、黴法蘭(melphalane)與依弗醯胺

(ifosfamide)；抗代謝物，包含胺基甲基葉酸、6-巯基嘌呤、5-氟尿嘧啶與阿拉伯糖基胞嘧啶(cytarabine)；植物鹼，包含長春鹼、長春新鹼與伊妥普賽(etoposide)；抗生素，包含艾黴素、道諾梅素(daunomycin)、博來黴素與絲裂黴素；類煙基化劑(nitrosurea)，包含亞硝尿氮芥(carmustine)與環己亞硝(lomustine)；無機離子，包含二氯二胺鉑；生物反應改質劑，包含干擾素；血管靜止蛋白(angiostatin)與血管內皮抑素(endostatin)；酶，包含天冬醯胺酸酶；及激素，包含它莫西芬(tamoxifen)與氟塔醯胺(flutamide)；其等同系物、類似物、碎體、衍生物、其醫藥鹽及混合物；

(d) 抗病毒劑，例如金剛烷胺、金剛乙胺、利巴衛林(rabavirin)、碘去氧尿苷(idoxuridine)、阿糖腺苷(vidarabin)、三氟胸腺嘧啶核苷(trifluridine)、阿塞維爾(acyclovir)、更昔洛韋(ganciclovir)、奇弗定(zidovudine)、膦甲酸鹽、干擾素，其等同系物、類似物、碎體、衍生物、其醫藥鹽及混合物；

(e) 消炎劑，例如伊布洛芬(ibuprofen)、地塞米松(dexamethasone)或甲基培尼皮質醇(methylprednisolone)。

為了產生具有抑制寄生蟲感染性質之表面，本發明塗料組成物可包括先前技藝已知之活性寄生蟲感染抑制劑。其等存在通常促進以本發明塗料組成物本身所製造表面之已傑

出的抑制寄生蟲感染性質。

可同樣地使用進一步添加物，例如抗氧化劑或顏料。此外，有可能（若適當）亦使用進一步添加物，例如手劑（hand agent）、染料、消光劑、UV 穩定劑、光穩定劑、疏水劑及/或流動控制助劑。

本發明聚胺基甲酸酯脲溶液可用於例如在醫療裝置上形成塗層。

關於本發明方面欲廣泛地瞭解術語「醫療裝置」。醫療裝置（包含儀器）之適合非限定實例為隱形眼鏡；套管；導管，例如泌尿道導管如泌尿導管或輸尿管；中央靜脈導管；靜脈導管或進口或出口導管；擴張球；血管成形術與生檢用之導管；用於導入支架、栓塞濾器或靜脈腔靜脈濾器之導管；球導管或其他可擴展醫療裝置；內視鏡；喉鏡；氣管裝置，例如氣管內管、呼吸器與其他氣管吸入裝置；支氣管肺泡灌洗導管；用於冠狀血管成形術之導管；導桿、插入導件等；血管栓；節律器零件；耳蝸植入物；餵食用之牙齒植入管；排水管；及導線。

再者，根據本發明溶液可用於對下列製造保護性塗層：例如手套、支架及其他植入物；外用（身體外面）血統（攜血的管）；例如透析用之膜；血液濾器；循環支撐體用之裝置；傷口管理用之包紮材料；尿袋及呼吸袋。亦包含者為包括醫療活性劑之植入物，例如支架用或球表面用或避孕用之

醫療活性劑。

醫療裝置係典型地由導管、內視鏡、喉鏡、氣管內管、餵食管、導桿、支架、及其他植入物形成。

除了改良潤滑性之親水性質外，根據本發明提供之塗料組成物亦顯著於高水平的血液相容性。此使得以此等塗料操作特別有利於血液接觸。相較於先前技藝之聚合物，材料在血液接觸中展現減少凝聚趨勢。

釋放活性物質且以本發明親水性塗布材料為基礎之系統亦可想到於醫療技術外，例如應用於作物保護作為活性物之載體材料。全部塗料於彼個案可被視為釋放活性物的系統且可被用於例如塗布種子（種子穀物）。由於塗料親水性質的結果，在無不利地影響種子發芽的能力下，其含有之活性物能夠暴露於潮濕陸地並發展其意欲效果。然而，在乾燥狀態中，塗料組成物使活性物牢固地結合於種子，所以例如當種子穀物被播種機器烘製於土壤中時，活性物不會分離；由於該分離的結果，活性物可對例如存在之動物群發展不需要的效果（由本身意欲防止昆蟲對土壤中種子穀物攻擊之殺蟲劑危及蜜蜂）。

除其等應用作為醫療裝置之塗層外，根據本發明聚胺基甲酸酯溶液亦可利用於非醫療部門中進一步技術應用。

如此，根據本發明聚胺基甲酸酯溶液用來製造塗層作為保護表面防備濕氣壟罩成霧以製造容易清潔或自身清潔表面。此等親水性塗層亦減少拾起灰塵並防止形成水漬。外用部門中可想到的應用為例如窗戶與屋頂燈、玻璃外觀或

Plexiglas 屋頂。在內用部門中，此種材料可利用於公共衛生設備表面之塗層。進一部應用為眼鏡鏡片或包裝材料（例如食品包裝）之塗層，以為了防止由於凝結水而濕氣壟罩成霧或小滴形成。

根據本發明聚胺基甲酸酯溶液亦適合於處理與水接觸之表面以為了減少寄生蟲感染。此效果亦稱為抗附著（antifouling）效果。此抗附著效果之非常重要應用為船殼上水面下塗料的領域。無抗附著處理之船殼非常迅速被海洋有機體變得感染，導致增加摩擦及因此減少可能速度與更高燃料消耗。本發明塗布材料減少或防止被海洋有機體感染，並預防此感染之上述缺點。抗附著塗料領域之進一步應用為捕魚的物件（例如魚網）及亦水面下用途中所有金屬基材（例如輸油管、近海鑽井臺、鎖與水閘等）。具有以本發明塗布材料產生之表面的殼（特別是低於吃水線）亦擁有減少的抗摩擦性，所以如此裝備的船具有減少燃料消耗或達到更高速。此感興趣特別於體育運動船部門及快艇建築物。

上述親水性塗布材料應用之進一步重要領域為印刷工業。藉助於本發明塗料，疏水性表面可成為親水性，結果可以極性印刷墨印刷或可使用噴墨技術印刷。

本發明親水性塗料應用之進一步領域係於化妝品應用之調配物中。

根據本發明聚胺基甲酸酯溶液之塗料可藉助於各種方法塗敷。此等溶液用之適合塗布技術實例包含刮刀塗布、印刷、轉移塗布、噴覆、旋轉塗布或浸塗。

可塗布廣範各種基材，例如金屬、紡織物、陶瓷及塑膠。較佳者給予為塗布由塑膠或金屬製造之醫療裝置。可提及之金屬實例包含下列：醫療不銹鋼及鎳鈦合金。可建構醫療裝置之許多聚合物材料為可想到者，實例為聚醯胺；聚苯乙烯；聚碳酸酯；聚醚；聚酯；聚乙酸乙烯酯；天然與合成橡膠；苯乙烯與不飽和化合物如乙烯、丁烯及異戊二烯之嵌段共聚物；聚乙烯或聚乙烯與聚丙烯之共聚物；聚矽氧；聚氯乙烯（PVC）及聚胺基甲酸酯。針對親水性聚胺基甲酸酯更好黏著於醫療裝置，在塗敷此等親水性塗布材料前，可塗敷進一步適合塗料作為基質。

【實施方式】

實施例

發明及比較實施例中所敘述樹脂之 NCO 含量係根據 DIN EN ISO 11909 藉由滴定法決定。

固體含量係根據 DIN-EN ISO 3251 決定。聚胺基甲酸酯分散體（1g）係使用紅外線乾燥器於 115°C 乾燥至固定重量（15 至 20 分鐘）。

聚胺基甲酸酯分散體之平均粒徑係使用來自 Malvern Instrument 之高效能粒徑儀（HPPS 3.3）測量。

除非在其他方面表明，否則欲瞭解呈 % 記錄之用量為重量 % 且有關獲得之水性分散體。

抗張強度係根據 DIN 53504 決定。

黏度測量係來自 Anton Paar Germany GmbH，Ostfildern，德國之 Physics MCR 51 Rheometer 進行。

使用之物質及縮寫：

Desmophen C2200：聚碳酸酯多元醇，OH 數 56mg KOH/g，數量平均分子量 2000g/mol
(Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，德國)

Desmophen C1200：聚碳酸酯多元醇，OH 數 56mg KOH/g，數量平均分子量 2000g/mol
(Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，德國)

Desmophen XP 2613：聚碳酸酯多元醇，OH 數 56mg KOH/g，數量平均分子量 2000g/mol (Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，德國)

聚醚 LB 25：以環氧乙烷/環氧丙烷為基礎之單官能的聚醚，數量平均分子量 2250g/mol，OH 數 25mg KOH/g(Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，德國)

TCD 醇 DM：來自 Celanese Corp.，Dallas，美國之 3(4),8(9)-雙(羥甲基)三環(5.2.1.0/2.6)癸烷/三環癸烷二甲醇

實施例 1：

製備以 TCD 醇 DM 為基礎具數量平均分子量 1300g/mol 之環脂族聚碳酸酯二醇

具頂部架置的蒸餾附屬裝置、攪拌器及接收器之 16 公升壓力反應器於 80°C 裝填有 5436g TCD 醇 DM 與 1.2g 乙醯丙酮鈮 (III) 及亦 3810g 碳酸二甲酯。隨後，於氮氬圍下，反應混合物在 2 小時期間加熱至 135°C 並以攪拌保持 24 小時，此期間壓力攀升至 6.3 巴 (絕對)。然後冷卻至 60°C 且允許進入空氣。甲醇脫去產物然後在具碳酸二甲酯之混合物中藉由蒸餾移除，溫度於步驟中上升至 150°C。混合物然後於 150°C 攪拌進一步 4 小時，隨後加熱至 180°C，然後於 180°C 攪拌進一步 4 小時。然後降低溫度至 90°C，使氮流 (5 公升/小時) 通過反應混合物，此期間壓力減低至 20 毫巴。其後在 4 小時期間增加溫度至 180°C 並保持 6 小時。在此操作過程中，在具碳酸二甲酯之混合物中進一步從反應混合物移除甲醇。

已允許進入空氣且反應混合物冷卻至室溫後，獲得具有下列特徵之淡黃色固體聚碳酸酯二醇：

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

實施例 2：

製備以 TCD 醇 DM 為基礎具數量平均分子量 1000g/mol 之環脂族聚碳酸酯二醇

如實施例 1 程序，使用 5436g TCD 醇 DM、1.2g 乙醯丙酮鈮 (III) 及 2931g 碳酸二甲酯。

此產生具有下列特徵之高黏度淡黃色固體聚碳酸酯二醇： $M_n=1000\text{g/mol}$ ；OH 數=112mg KOH/g。

實施例 3：

製備以 TCD 醇 DM 為基礎具數量平均分子量約 500g/mol 之環脂族聚碳酸酯二醇

如實施例 1 程序，使用 7790g TCD 醇 DM、1.68g 乙醯丙酮鈮 (III) 及 3096g 碳酸二甲酯。

此產生具有下列特徵之高黏度淡黃色固體聚碳酸酯二醇： $M_n=496\text{g/mol}$ ；OH 數=226mg KOH/g；於 75°C 黏度=138,400mPas。

實施例 4：

製備以 TCD 醇 DM 與 1,4-丁烷二醇為基礎具數量平均分子量約 1000g/mol 之（環）脂族聚碳酸酯二醇

如實施例 1 程序，使用 5951g TCD 醇 DM、2732g 1,4-丁烷二醇、2.0g 乙醯丙酮鈮 (III) 及 6842g 碳酸二甲酯。

此產生具有下列特徵之無色聚碳酸酯二醇： $M_n=943\text{g/mol}$ ；OH 數=119mg KOH/g；於 75°C 黏度=15,130mPas。

實施例 5：（比較）

將 195.4g Desmophen C2200、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.4%。使混合物冷卻並以 350.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 11.8g 異佛酮二胺於 94.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 5 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 929g 31.9%濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 37,100mPas。

實施例 6：（發明）

將 175.8g Desmophen C2200、12.7g 實施例 1 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.5%。使混合物冷卻並以 340.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.4g 異佛酮二胺於 93.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 912g 30.8% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 28,500mPas。

實施例 7：（發明）

將 146.6g Desmophen C2200、31.7g 實施例 1 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.5%。使混合物冷卻並以 330.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.5g 異佛酮二胺於 98.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 897g 30.4% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 20,600mPas。

實施例 8：（發明）

將 97.8g Desmophen C2200、63.6g 實施例 1 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.7%。使混合物

冷卻並以 335.0g 甲苯及 185g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.7g 異佛酮二胺於 99.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 2 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 871g 29.3% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 17,000mPas。

實施例 9：（發明）

將 175.8g Desmophen C2200、9.8g 實施例 4 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.5%。使混合物冷卻並以 350.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.3g 異佛酮二胺於 98.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 5 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 924g 30.1% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 18,900mPas。

實施例 10：（發明）

將 146.6g Desmophen C2200、24.4g 實施例 4 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.6%。使混合物冷卻並以 335.0g 甲苯及 190g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.5g 異佛酮二胺於 100.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 886g 30.1% 濃度的聚

胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22 °C 具黏度為 20,600mPas。

實施例 11：（發明）

將 97.8g Desmophen C2200、48.9g 實施例 4 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H₁₂MDI) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.8%。使混合物冷卻並以 325.0g 甲苯及 175g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.7g 異佛酮二胺於 98.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 835g 29.0% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22 °C 具黏度為 27,400mPas。

實施例 12：比較實施例 4 對照發明實施例 5 至 10 之接觸角及 100% 模數

1. 製造塗層以於測量靜態接觸角

測量靜態接觸角之塗層係使用旋轉塗布器 (RC5 Gyrset 5, Karl Süß, Garching, 德國) 於測量為 25x75mm 之載玻璃片上製造。為此目的，載片係鉗於旋轉塗布器之樣品盤上，並以約 2.5 至 3g 有機 15% 濃度的聚胺基甲酸酯溶液均質地覆蓋。所有有機聚胺基甲酸酯溶液使用 65 重量% 甲苯及 35 重量% 異丙醇之溶劑混合物稀釋至聚合物含量為 15%。以每分鐘 1300 迴轉數旋轉樣品盤 20 秒產生均質塗層，該塗層於 100°C 乾燥 1 小時且然後於 50°C 乾燥 24 小時。獲得之塗布載片直接授以接觸角測量。

靜態接觸角測量係於載片之所得塗層上執行。使用來自 Dataphysics 之錄影接觸角測量儀器 OCA20 (具電腦控制的注射)，塗敷 10 滴微孔 (Millipore) 水於樣本，測量其等靜態潮濕接觸角。事先使用抗靜電乾燥器，移除樣品表面上之靜電 (若存在)。

2. 製造塗層以於測量 100% 模數

使用 200 μ m 刮刀片在離型紙 (release paper) 上製造膜，並於 100°C 乾燥 15 分鐘。此繼之於 100°C 乾燥 15 分鐘。根據 DIN 53504 調查打孔外形。

3. 調查結果

表 1：實施例 5 至 11 的材料膜之接觸角與 100% 模數

實施例號	接觸角 (°)	100% 模數 (N/mm ²)
比較實施例 5	21	2.3
實施例 6	33	2.5
實施例 7	33	2.6
實施例 8	24	6.4
實施例 9	30	2.5
實施例 10	30	2.9
實施例 11	41	4.3

相較於比較實施例 5，發明實施例 6 至 11 不同在於有些聚碳酸酯二醇 Desmophen C2200 係由對本發明必要之聚碳酸酯二醇取代。以塗層形式，材料具有類似於比較實施例 5 之親水性質。100% 模數皆高於比較實施例 5 者。

實施例 13：(比較)

將 195.4g Desmophen C2200、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.4%。使混合物冷卻並以 350.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 13.3g 異佛酮二胺於 100g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4.5 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 936g 30.6% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 10,200mPas。

實施例 14：（發明）

將 97.8g Desmophen C1200、24.5g 實施例 3 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 3.3%。使混合物冷卻並以 250.0g 甲苯及 150g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 13.1g 異佛酮二胺於 100g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 3 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 713g 30.4% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 29,200mPas。

實施例 15：（發明）

將 130.2g Desmophen C1200、16.3g 實施例 3 之聚碳酸酯二醇、30.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.9%。使混合物冷卻並以 320.0g 甲苯及 170g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 13.2g 異佛酮二胺於 99g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳

重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 3 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 827g 29.0% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 31,900mPas。

實施例 16：比較實施例 13 對發明實施例 14 及 15 之接觸角及 100% 模數

如實施例 12 所述舉行製造塗層及亦決定接觸角與 100% 模數。

表 2：實施例 13、14 及 15 的材料膜之接觸角與 100% 模數

實施例號	接觸角 (°)	100% 模數 (N/mm ²)
比較實施例 13	11	1.8
實施例 14	18	6.1
實施例 15	18	5.0

相較於比較實施例 13，發明實施例 14 及 15 包含對本發明必要之聚碳酸酯二醇分率。塗層表面持續非常親水性，同時 100% 模數增長大約三倍。

實施例 17：（比較）

將 195.4g Desmophen C2200、40.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H₁₂MDI)於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.2%。使混合物冷卻並以 350.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.0g 異佛酮二胺於 100.0g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 945g 31.6% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲

氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 19,300mPas。

實施例 18：（發明）

將 97.8g Desmophen C2200、48.9g 實施例 4 之聚碳酸酯二醇、40.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.7%。使混合物冷卻並以 320.0g 甲苯及 180g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.3g 異佛酮二胺於 100g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 847g 29.6% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 9600mPas。

實施例 19：（發明）

將 97.8g Desmophen C2200、24.5g 實施例 3 之聚碳酸酯二醇、40.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 3.0%。使混合物冷卻並以 300.0g 甲苯及 180g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.5g 異佛酮二胺於 100g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 4.5 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 803g 28.4% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 3250mPas。

實施例 20：（發明）

將 97.8g Desmophen C2200、48.9g 實施例 2 之聚碳酸酯二醇、40.0g LB 25 及 47.8g 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷

(H₁₂MDI) 於 110°C 反應至恆定 NCO 含量 2.7%。使混合物冷卻並以 320.0g 甲苯及 200g 異丙醇稀釋。在室溫，添加 12.3g 異佛酮二胺於 100g 1-甲氧基丙-2-醇之溶液。在終了增加莫耳重量及達到想要黏度範圍後，持續攪拌 3.5 小時以便以異丙醇阻隔殘留的異氰酸酯含量。此產生 867g 28.9% 濃度的聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇之溶液，於 22°C 具黏度為 6200mPas。

實施例 21：比較實施例 17 對發明實施例 18、19 及 20 之接觸角及 100% 模數

如實施例 12 所述舉行製造塗層及亦決定接觸角與 100% 模數。

表 2：實施例 17、18、19 及 20 的材料膜之接觸角與 100% 模數

實施例號	接觸角 (°)	100% 模數 (N/mm ²)
比較實施例 17	14	2.7
實施例 18	20	4.6
實施例 19	21	6.0
實施例 20	18	6.3

相較於比較實施例 17，發明實施例 18、19 及 20 包含對本發明必要之聚碳酸酯二醇分率。塗層表面持續非常親水性，同時 100% 模數增長大約三倍。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98129636 A61L 31/10 (2006.01)

※申請日： 98.9.3 ※IPC 分類： C08G 64/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C09D 175/04 (2006.01)

以 TCD 為基礎之親水性聚胺基甲酸酯溶液

TCD-BASED HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

二、中文發明摘要：

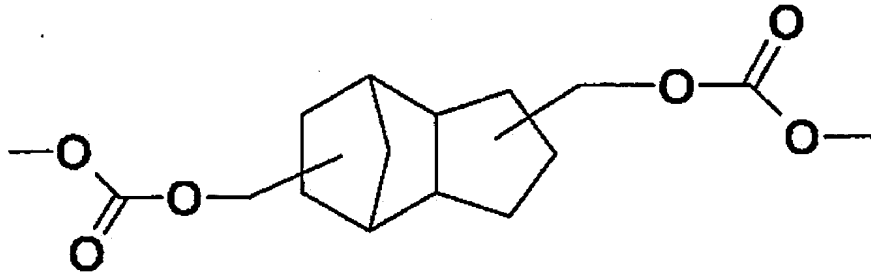
本發明有關新穎聚胺基甲酸酯脲溶液，其可在非常廣泛多樣化基材上被用於製造親水性塗層。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to innovative polyurethaneurea solutions which can be used for producing hydrophilic coatings on a very wide variety of substrates.

七、申請專利範圍：

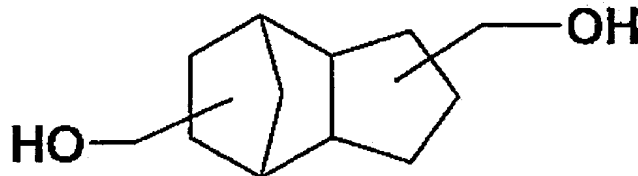
1. 一種聚胺基甲酸酯脲溶液，其包括具有式 (I) 結構單元之至少一種聚胺基甲酸酯脲



式 (I)

且以至少一種聚環氧乙烷及聚環氧丙烷之共聚物單元為終端。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於存在其中之聚胺基甲酸酯脲沒有離子基或離子化 (ionogenic) 基。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於存在其中之聚胺基甲酸酯脲係以具有平均羥基官能度較好為 1.7 至 2.3 之聚碳酸酯多元醇成分為基礎。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於聚碳酸酯多元醇成分具有聚碳酸酯多元醇 a1)，其係藉由使碳酸衍生物與式 (II) 二官能的醇反應而獲得



式 (II)。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於聚碳酸酯多元醇成分不僅具有聚碳酸酯多元醇 a1)，

- 亦具有進一步聚碳酸酯多元醇 a2) 。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於聚碳酸酯多元醇 a2) 為具有平均羥基官能度為 1.7 至 2.3 及以 OH 數決定之分子量為 400 至 6000g/mol，以己烷-1,6-二醇、丁烷-1,4-二醇或其混合物為基礎之化合物。
 7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於用於終止作用之聚環氧乙烷及聚環氧丙烷之共聚物單元係以至少 40 莫耳%環氧乙烷單元及不超過 60 莫耳%環氧丙烷單元（以環氧烷單元之總分率為基礎）之單羥基官能的混合聚環氧烷聚醚為基礎，具數量平均分子量為 500g/mol 至 5000g/mol。
 8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於存在其中之聚胺基甲酸酯脲在 30°C 於二甲基乙醯胺中測量具有數量平均分子量為 5000 至 100,000g/mol。
 9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於其等包括二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、四甲基脲、N-甲基吡咯啉酮、甲苯、線形與環狀酯、醚、酮及醇或其混合物作為溶劑。
 10. 根據申請專利範圍第 9 項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於其等包括甲苯與乙醇、正丙醇、異丙醇及/或 1-甲氧基-2-丙醇之混合物作為溶劑。
 11. 根據申請專利範圍第 1 至 10 項任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液，其特徵在於其等包括藥理活性物。

12. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 11 項任一項聚胺基甲酸酯脲溶液之方法，其中使聚碳酸酯多元醇成分 a)、至少一種聚異氰酸酯成分 b)、至少一種聚氧伸烷基醚成分 c)、至少一種二胺及/或胺基醇成分 d) 及 (若想要) 進一步多元醇成分相互反應。
13. 一種聚胺基甲酸酯脲，其可由根據申請專利範圍第 1 至 11 項任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液獲得。
14. 一種塗料，其可使用根據申請專利範圍第 13 項之聚胺基甲酸酯脲獲得。
15. 一種基材，其係以根據申請專利範圍第 14 項之塗料塗布。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無