



(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 201000578 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098108844

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C09D175/02 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

A61L29/06 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/20 歐洲專利局 08153055.2

(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：柯爾 約爾根 KOECHER, JUERGEN (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：14 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

親水性聚胺基甲酸酯溶液

HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

(57)摘要

提供一種塗料組成物之說明，該組成物包含至少一種以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物單元終端之聚胺基甲酸酯脲。



(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 201000578 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098108844

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C09D175/02 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

A61L29/06 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/20 歐洲專利局 08153055.2

(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：柯爾 約爾根 KOECHER, JUERGEN (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：14 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

親水性聚胺基甲酸酯溶液

HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

(57)摘要

提供一種塗料組成物之說明，該組成物包含至少一種以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物單元終端之聚胺基甲酸酯脲。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可使用以製造親水性塗膜之於聚胺基甲酸酯溶液之形式之塗料組成物。本發明之另外之標的係一種用於製備此種塗料組成物之方法、及該塗料組成物之用途，更特定地用於醫療裝置之塗布之用途。

【先前技術】

醫療裝置(例如)導管之利用，可係經由於該裝置裝備親水性表面而大大地改良。尿或血管導管之插入及替代係經由於與血液或尿接觸中之親水性表面吸附水薄膜之事實而變成較容易。此降低於導管表面與脈管壁之間之磨擦，如此使導管較容易插入及移出。亦可於裝置介入前進行該裝置之直接水供應，俾能經由均勻之水薄膜之形成而降低磨擦。相關之病患具有較輕之疼痛，及結果降低對於脈管壁之傷害之危險。此外，當使用導管時，經常具有血凝塊形成之危險。

原則上，聚胺基甲酸酯塗料係適合用於產生此等表面，其係自對應之聚胺基甲酸酯之溶液或分散液開始而製造。

因此美國專利 US 5,589,563 敘述具有用於聚合物之表面改質之端基之塗料之用途，其等係使用於生物醫療領域，及其亦可用於醫療裝置之塗布。生成之塗料係以溶液或分散液為基礎製造，及聚合之塗料包含自胺類、經氟化

之烷醇類、聚二甲基矽氧烷類及以胺封端之聚環氧乙烷選出之不同之端基。然而，作為用於醫療裝置之塗料，此等聚合物不具有令人滿意之性質，更特定地關於所需要之親水性之性質。

再者，於美國專利 US 5,589,563 中敘述之水性分散液之類型之一種缺點，尤其係由於分散之粒子之尺寸而導致塗料係相對地粗糙之事實。此外，來自水性分散液之生成之塗料通常係以不適合之安定性形成。因此對於顯示顯著之親水性及於同時相對地平滑之表面及高安定性之親水性塗料系統，具有需要。聚胺基甲酸酯溶液本身係自先前技藝而已為吾人所知的，但尚未 - 除了前述之美國專利 US 5,589,563 之聚胺基甲酸酯溶液以外 - 使用於醫療裝置之塗布。

因此，例如，德國專利 DE 22 21 798 A 敘述一種用於自於低極性溶劑中之具有末端異氰酸酯基之預聚合物與二胺製造聚胺基甲酸酯脲之安定及對於光安定之溶液之方法，其中由下列組成之族群生成之預聚合物

- a) 具有約 500 至 5,000 之分子量之實質上線性 (substantially linear) 之多羥基化合物類，
- b) 倘若適合，則低分子質量之二羥基化合物類及
- c) 脂族及/或環脂族二異氰酸酯類，其等之羥基與異氰酸酯基之莫耳比係於約 1：1.5 與 1：5 之間，

係於包含（倘若適合）經氯化之芳族及/或經氯化之脂族烴類及第一級、第二級及/或第三級脂族及/或環脂族醇類之溶

劑（混合物）中，與作為增鏈劑之二胺類反應，其中至少80莫耳％之該增鏈劑係具有於10/90與60/40之間之順式/反式異構物比率之1,4-二胺基環己烷。此等聚胺基甲酸酯脲溶液係使用於製造不因光而褪色之薄膜及塗膜。

此外，德國專利DE 22 52 280 A敘述一種用於織物底材經由逆方法而塗布之方法，其具有包含脂族、分段之聚胺基甲酸酯彈性物（其係含聚碳酸酯的）之溶液之黏著塗層及面塗層（topcoat）。

此外，歐洲專利EP 0 125 466 A敘述一種用於織物底材（較佳地於網狀物形式）之多塗層逆塗布，用於人造皮革之製造之方法，該塗料係由至少一種面塗溶液及至少一種以聚胺基甲酸酯為基礎之黏著塗層溶液所組成。

該等公開文件均無敘述使用於醫療裝置上之塗布之目的、及滿足以上定義之需求之親水性聚胺基甲酸酯樹脂溶液。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種適合於以親水性表面塗布醫療裝置之組成物。因為此等表面時常係使用於血液接觸，所以此等材料之表面亦應具有良好之血液相容性及更特定地應降低血凝塊生成之危險。此外，所生成之塗膜應係平滑的及具有高安定性。

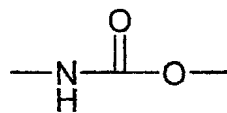
本發明提供於特殊之聚胺基甲酸酯溶液之形式之塗料組成物。

本發明之聚胺基甲酸酯溶液包含至少一種聚胺基甲酸酯脲，其係以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物單元終端。

根據本發明，已發現，於溶液中包含此等特殊聚胺基甲酸酯脲之組成物係顯著地適合於製造於醫療裝置上之塗料、對於該等裝置提供顯著之親水性塗膜、形成平滑之表面、具有高安定性、及於同時降低於以該醫療裝置治療之期間血凝塊生成之危險。

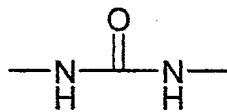
用於本發明之目的之聚胺基甲酸酯脲係聚合之化合物，其具有：

- a) 包含至少兩個下列一般結構之胺基甲酸酯基之重複單元



及

- b) 至少一個包含脲基之重複單元



對於根據本發明之使用，於溶液之形式之塗料組成物係以實質上無離子改質作用之聚胺基甲酸酯脲為基礎。此意表，於本發明之情況中，根據本發明使用之聚胺基甲酸酯脲基本上無離子基，諸如，更特定地，無磺酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽及膦酸鹽基。

對於本發明之目的，術語“基本上無離子基”意表聚

胺基甲酸酯脲之生成之塗料以通常不超過 2.50% 重量比（更佳地不超過 2.00% 重量比，較佳地不超過 1.50% 重量比，更佳地不超過 1.00% 重量比，及特別地不超過 0.5% 重量比）之分率包含離子基，及再更特別地不包含離子基。因為於有機溶液中之高濃度之離子致使聚合物不再充分地可溶解及因而於其中不可能獲得安定之溶液，所以聚胺基甲酸酯脲不包含離子基係特別較佳的。倘若根據本發明使用之聚胺基甲酸酯包含離子基，則所述物種較佳地係羧酸鹽類(carboxylates)。

於溶液之形式之本發明之塗料組成物包含聚胺基甲酸酯，其等較佳地係實質上線性之分子，雖然分枝之聚胺基甲酸酯係較不佳的，但是其等亦可係分枝的。於本發明之情況中，實質上線性之分子意表具有低程度之初期之交聯，包含具有較佳地 1.7 至 2.3（更特定地 1.8 至 2.2，更佳地 1.9 至 2.1）之平均羥基官能度之多元醇成分之系統。

根據本發明較佳地使用之聚胺基甲酸酯脲之數目平均分子量較佳地係 1,000 至 200,000，更佳地 5,000 至 100,000。此處數目平均分子量係對照作為標準之於二甲基乙醯胺中於 30°C 測量之聚苯乙烯。

聚胺基甲酸酯脲

根據本發明使用及以聚胺基甲酸酯脲為基礎之塗料系統係於以下較詳細地敘述。

於溶液之形式及包含聚胺基甲酸酯之本發明之塗料組

成物係經由合成成分之反應而製備，該等合成成分包含至少一種聚碳酸酯多元醇成分、至少一種聚異氰酸酯成分、至少一種聚氧伸烷基醚成分、至少一種二胺及/或胺基醇成分及，若須要，則另外之多元醇成分。

現在於以下較詳細地說明個別之合成成分。

(a) 聚碳酸酯多元醇

以聚胺基甲酸酯脲為基礎及於溶液之形式之本發明之塗料組成物具有自至少一種含羥基之聚碳酸酯起始之單元。

原則上適合於以含羥基之聚碳酸酯為基礎之單元之引進者係具有 1.7 至 2.3(較佳地 1.8 至 2.2, 更佳地 1.9 至 2.1) 之平均羥基官能度之多羥基化合物。

適合之含羥基之聚碳酸酯係較佳地 400 至 6,000 克/莫耳(更佳地 500 至 5,000 克/莫耳, 更特定地 600 至 3,000 克/莫耳)之藉由 OH 數而測定之分子量之聚碳酸酯, 其等係, 例如, 經由碳酸衍生物(諸如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣)與多元醇(較佳地二醇)之反應而可獲得。適合之此等二醇之實例包括乙二醇、1,2-及 1,3-丙二醇、1,3-及 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-雙羥基甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇、二丙二醇、聚丙二醇類、二丁二醇、聚丁二醇類、雙酚 A、四溴雙酚 A、及以內酯改質之二醇類。

該二醇成分較佳地包含 40% 至 100% 重量比之己二醇，較佳地 1,6-己二醇及/或己二醇衍生物，較佳地其除了末端之 OH 基外亦包含醚或酯基者，實例係經由 1 莫耳之己二醇與至少 1 莫耳（較佳地 1 至 2 莫耳）之己內酯之反應或經由己二醇與本身之醚化作用以生成二己二醇或三己二醇而獲得之產物。亦可使用聚醚聚碳酸酯多元醇。該羥基聚碳酸酯應係實質上線性的。然而，若須要，則彼等可係由於多官能成分（更特定地低分子量多元醇）之結合之結果而略微分枝的。此等適合於此種目的之實例包括丙三醇、三羥甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、對環己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基糖苷或 1,3,4,6-二去水己糖醇。較佳之聚碳酸酯係以 1,6-己二醇、及以具有改質之作用之共-二醇類(co-diols)（諸如，例如 1,4-丁二醇）、或者以 ϵ -己內酯為基礎者。另外之較佳聚碳酸酯二醇係以 1,6-己二醇與 1,4-丁二醇之混合物為基礎者。

該聚碳酸酯較佳地係於形式中實質上線性的及包含僅略微立體交聯者，意表生成具有以上陳述之規格之聚胺基甲酸酯。

(b) 聚異氰酸酯

以聚胺基甲酸酯脲為基礎及於溶液之形式之本發明之塗料組成物具有自至少一種作為合成成分之聚異氰酸酯起始之單元。

作為聚異氰酸酯(b)，可使用已為熟諳之人士所知及具有 ≥ 1 （較佳地 ≥ 2 ）之平均NCO官能度之所有之芳族、芳脂族、脂族及環脂族異氰酸酯，個別地或於與互相之任何合適之混合物中，不論彼等係已經由光氣或不含光氣之方法而製備。彼等亦可包含胺基嘮二吡二酮、異三聚氰酸酯、縮脲二酮、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、尿素、嘮二吡三酮、嘮唑啉酮、醯基脲及/或碳二亞胺結構。該等聚異氰酸酯可係個別地或於與互相之任何合適之混合物中使用。

較佳者係使用來自脂族或環脂族代表之系列之異氰酸酯，其等具有3至30個（較佳地4至20個）碳原子之碳主鏈（不含存在之NCO基）。

成分(b)之特別較佳之化合物符合具有以脂族之方式及/或以環脂族之方式連結之NCO基之以上載明之類型，諸如，例如，雙(異氰酸基烷基)醚類、雙-及參(異氰酸基烷基)苯類、-甲苯類、及-二甲苯類、丙烷二異氰酸酯類、丁烷二異氰酸酯類、戊烷二異氰酸酯類、己烷二異氰酸酯類（例如二異氰酸六亞甲酯，HDI）、庚烷二異氰酸酯類、辛烷二異氰酸酯類、壬烷二異氰酸酯類（例如三甲基-HDI（TMDI），通常如2,4,4及2,2,4異構物之混合物）、壬烷三異氰酸酯類（例如4-異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯）、癸烷二異氰酸酯類、癸烷三異氰酸酯類、十一烷二異氰酸酯類、十一烷三異氰酸酯類、十二烷二異氰酸酯類、十二烷三異氰酸酯類、1,3-及1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷類

(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)。

成分(b)之很特別較佳之化合物係二異氰酸六亞甲酯(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-及1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(H₆XDI)、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(H₁₂MDI)或此等異氰酸酯之混合物。另外之實例係具有縮脲二酮、異三聚氰酸酯、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、胺基喹二吡二酮及/或喹二吡三酮結構及具有超過兩個NCO基之以上二異氰酸酯之衍生物。

於根據本發明使用之塗料組成物中，於每種案例中以根據本發明使用之塗料組成物之成分(a)計，成分(b)之數量較佳地係 1.0 至 3.5 莫耳，更佳地 1.0 至 3.3 莫耳，更特定地 1.0 至 3.0 莫耳。

(c) 聚氧伸烷基醚

於本發明中使用之聚胺基甲酸酯脲具有自包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物起始之單元，作為合成成分。此等共聚物單元係以端基之形式存在於聚胺基甲酸酯脲中及致使本發明之塗料組成物之親水化作用發生。

以非離子之方式親水化之化合物(c)係，例如，以習用

之方法經由適合之起始物分子（例如於 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38 中）之烷氧基化作用而可獲得之種類之每分子包含平均 5 至 70 個（較佳地 7 至 55 個）環氧乙烷單元之單官能之聚環氧烷烴聚醚醇類。

適合之起始物分子之實例係飽和之單醇類（諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構之戊醇類、己醇類、辛醇類及壬醇類、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、異構之甲基環己醇類或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基環氧丙烷或四氫糠醇）、二甘醇單烷基醚類（諸如，例如，二甘醇單丁基醚）、不飽和之醇類（諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇）、芳族醇類（諸如酚、異構之甲酚類或甲氧基酚類）、芳脂族醇類（諸如苻醇、大茴香醇或桂皮醇）、第二級單胺類（諸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-及 N-乙基環己基胺或二環己基胺）、及雜環之第二級胺類（諸如嗎福林、吡咯啉、哌啉或 1H-吡啶）。較佳之起始物分子係飽和之單醇類。特別較佳者係使用二甘醇單丁基醚作為起始物分子。

於烷氧基化反應中，可以任何次序或者於混合物中使用環氧烷烴類，環氧乙烷及環氧丙烷。

聚環氧烷烴聚醚醇類係環氧乙烷與環氧丙烷之混合之聚環氧烷烴聚醚類，其等之環氧烷烴單元較佳地係由至少 30 莫耳%（更佳地至少 40 莫耳%）之範圍之環氧乙烷單

元組成。較佳之非離子型化合物係單官能混合之聚環氧烷烴聚醚類，其等包含至少 40 莫耳%之環氧乙烷單元及不超過 60 莫耳%之環氧丙烷單元。

聚氧伸烷基醚之平均分子量較佳地係 500 克/莫耳至 5,000 克/莫耳，更佳地 1,000 克/莫耳至 4,000 克/莫耳，更佳地 1,000 至 3,000 克/莫耳。

於根據本發明使用之塗料組成物中，於每種案例中以根據本發明使用之塗料組成物之成分(a)計，成分(c)之數量較佳地係 0.01 至 0.5 莫耳，更佳地 0.02 至 0.4 莫耳，更特定地 0.04 至 0.3 莫耳。

根據本發明，顯示具有以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之混合之聚氧伸烷基醚類為基礎之端基之聚胺基甲酸酯脲係特別適合於製造具有高親水性之塗料，已係可能的。如今後於以下將顯示，於與僅由聚環氧乙烷終端之聚胺基甲酸酯脲之比較中，本發明之塗料實現值得注意地低之接觸角及因此係於較親水性之形式。

(d) 二胺或胺基醇

本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液具有自至少一種二胺或胺基醇作為合成成分起始並且充當稱為增鏈劑(d)之單元。

此等增鏈劑之實例係二胺類或多胺類及醯肼類，(例如)肼、1,2-伸乙二胺、1,2-及 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-及 2,4,4-三甲基六亞甲二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲二胺、二伸乙三

胺、1,3-及 1,4-伸二甲苯二胺、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-及-1,4-伸二甲苯二胺及 4,4'-二胺基二環己基甲烷、二甲基伸乙二胺、肼、己二肼、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-及四烷基二環己基甲烷類(例如 4,4'-二胺基-3,5-二乙基-3',5'-二異丙基二環己基甲烷)。

適合之二胺或胺基醇通常係低分子量二胺或胺基醇，其等包含對於 NCO 基具有不同之反應性之活性氫，諸如除了第一級胺基外亦包含第二級胺基、或者除了胺基(第一級或第二級)外亦包含 OH 基之化合物。此等化合物之實例係第一級及第二級胺類(諸如 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)、及胺基醇類(諸如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺及，特別較佳者，二乙醇胺)。

根據本發明使用之塗料組成物之成分(d)可係使用於該組成物之製備之情況中，作為增鏈劑。

於本發明之塗料組成物溶液中，於每種案例中以根據本發明使用之塗料組成物之成分(a)計，成分(d)之數量較佳地係 0.1 至 1.5 莫耳，更佳地 0.2 至 1.3 莫耳，更特定地 0.3 至 1.2 莫耳。

(e) 多元醇

於另一種具體實施例中，於溶液之形式之本發明之塗

料組成物包含自作為合成成分之至少一種另外之多元醇起始之另外之單元。

使用以合成聚胺基甲酸酯脲之另外之低分子量多元醇(e)通常具有致使聚合物鏈硬化及/或分枝之效應。分子量較佳地係 62 至 500 克/莫耳，更佳地 62 至 400 克/莫耳，更特定地 62 至 200 克/莫耳。

適合之多元醇可包含脂族、脂環族或芳族基。此處可提及，例如，每分子具有至多約 20 個碳原子之低分子量多元醇，諸如，例如，乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚 A (2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)、水合之雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、及三羥甲基丙烷、丙三醇或新戊四醇、及此等之混合物及，若須要，亦其他低分子量多元醇。亦可使用醚二醇類，諸如，例如， α -羥基丁基- ϵ -羥基己酸酯、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯、己二酸(β -羥基乙基)酯或對酞酸雙(β -羥基乙基)酯。

於根據本發明使用之塗料組成物中，於每種案例中以根據本發明使用之塗料組成物之成分(a)計，成分(e)之數量較佳地係 0.05 至 1.0 莫耳，更佳地 0.05 至 0.5 莫耳，更特定地 0.1 至 0.5 莫耳。

(f) 另外之含胺及/或羥基之單元 (合成成分)

觀察到，含異氰酸酯之成分(b)與羥基官能或胺官能之

化合物(a)、(c)、(d)及，倘若使用，(e)之反應通常以超過反應性之羥基或胺化合物之略微過量 NCO 發生。於該反應之終點，經由目標黏度之達成，總是仍然留下活性異氰酸酯之殘基。必須封閉此等殘基，致使不與大聚合物鏈反應。此種反應導致立體之交聯及批料之膠化(gelling of the batch)。此種塗料溶液之加工不再係可能的。習用地，批料包含大數量之醇。於室溫，於該批料之靜置或攪拌之數小時之內，此等醇封閉仍然留下之異氰酸酯基。然而，倘若期望進行仍然留下之殘餘異氰酸酯含量之快速之封閉，則根據本發明於溶液之形式供應之聚胺基甲酸酯脲塗料組成物亦可包含單體(f)作為合成成分，其等於每種案例中係位於鏈末端及覆蓋該等末端。

此等合成成分一方面衍生自對於 NCO 基具反應性之單官能化合物，諸如單胺類（更特定地單-第二級胺類）、或單醇類。於此處可提及，例如，乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、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、異壬基氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙胺、二乙基(甲基)胺基丙胺、嗎福林、哌啶及其等之適合之經取代之衍生物。

由於單元(f)基本上係以溶液之形式使用於本發明之塗料組成物中以破壞 NCO 過量，因此需要之數量基本上係視 NCO 過量之數量而定，及通常不能指定。

較佳地，於合成之期間不使用此等單元。未反應之異

氰酸酯較佳地係由於以很高濃度存在之溶劑醇類而轉化成為末端之胺基甲酸酯。

(g) 另外成分

此外，根據本發明供應之聚胺基甲酸酯脲塗料組成物之溶液可包含通常用於計畫之目的之另外之成分及添加劑。此等之實例係活性藥理學之物質、藥物、及促進活性藥理學之物質之釋出之添加劑（溶析藥物之添加劑）。

可使用於醫療裝置上之本發明之塗料中及因此可包含於本發明之溶液中之藥理學之物質或藥物係，例如，抗血栓形成劑、抗生物劑、抗腫瘤劑、生長激素、抗病毒劑、抗血管生成劑、血管生成劑、抗有絲分裂劑、消炎劑、細胞週期調節劑、基因劑、激素、及彼等之同系物、衍生物、片段、製藥之鹽、及其等之組合。

此等藥理學之物質或藥物之特定之實例因此包括抗血栓形成（不形成血栓（non-thrombogenic））劑及用於壓制急性血栓形成、動脈之狹窄通道或晚期重新狹窄之其他藥劑，實例係肝素、鏈激酶、尿激酶、組織血漿素原活化劑、抗-血栓烷-B₂ 劑、抗-B-血栓球蛋白、前列腺素-E、阿斯匹林、雙吡大莫、抗-血栓烷-A₂ 劑、鼠單細胞抗體 7E3、三唑酮吡啶、西前列烯(ciprostene)、水蛭素、氯吡格雷、菸鹼胺硝酸酯、及其他。亦可使用生長因子作為藥物，俾能於動脈狹窄位置壓制血管內膜下肌纖維增生，或於狹窄位置可使用任何其他細胞生長抑制劑。

藥理學之物質或藥物亦可係由血管擴張藥組成，俾能反制血管痙攣，例如，一種抗痙攣劑諸如罌粟鹼。藥物本身可係一種血管舒縮劑，諸如鈣拮抗劑、或 α -及 β -腎上腺素激動劑或拮抗劑。此外，醫療劑可係生物之黏著劑諸如醫藥級之氰基丙烯酸酯、或纖維蛋白，其係，例如，使用於將組織瓣黏合於冠狀動脈之壁。

治療劑亦可係一種抗腫瘤劑諸如 5-氟尿嘧啶，較佳地連同用於該劑之控制釋出之媒劑（例如，對於腫瘤位置之進行之受控制之釋出之抗腫瘤劑之使用）。

治療劑可係抗生素，較佳地於與用於自身體內之感染之局部之焦點之醫療裝置之塗膜進行釋出之控制釋出之媒劑組合。相似地，治療劑可包含用於壓制於局部之組織中之發炎之目的、或為了其他原因之類固醇。

適合之藥物之特定實例包括：

- (a) 肝素、硫酸肝素、水蛭素、透明質酸、硫酸軟骨素、硫酸皮膚素、硫酸角質素、溶解劑（包括尿酸酶及鏈激酶）、彼等之同系物、類似物、片段、衍生物及其等之製藥之鹽；
- (b) 抗生物劑諸如青黴素、頭孢菌素類、萬古黴素、胺基糖苷、喹諾酮、多黏桿菌素、紅黴素、四環黴素、氯黴素、氯林黴素、林可黴素、氯苯磺胺類、彼等之同系物、類似物、衍生物、製藥之鹽及其等之混合物；
- (c) 紫杉醇、多西他賽、免疫抑制劑諸如西羅莫司或

艾諾莉茛斯、烷化劑（包括氮芥、苯丁酸氮芥、環磷醯胺、苯丙氨酸氮芥及異磷醯胺）、抗代謝物類（包括氨基甲基葉酸、6-氫硫基嘌呤、5-氟尿嘧啶及阿拉伯糖苷）、植物生長鹼（包括長春花鹼、長春新鹼及鬼臼乙叉苷）、抗生素（包括阿黴素、柔紅黴素、博萊黴素及絲裂黴素）、硝基脲（包括卡氮芥及羅氮芥）、無機之離子（包括順氯氮鉑）、生物反應調節劑（包括干擾素）、增血壓素及內皮生長抑制素、酶（包括天冬醯胺酶）、及激素（包括他莫昔芬及氟塔乙醯胺）、彼等之同系物、類似物、片段、衍生物、製藥之鹽及其等之混合物；

- (d) 抗病毒劑諸如三環癸胺 (amantadine)、金剛烷胺、利巴衛林、碘苷、阿糖腺苷、三氟脲苷、無環鳥苷、羥甲基無環鳥苷、疊氮胸腺嘧啶核苷、膦甲酸酯、干擾素、彼等之同系物、類似物、片段、衍生物、製藥之鹽及其等之混合物；及
- (e) 消炎劑諸如，例如，異丁苯丙酸、地塞米松或甲基去氫氧化可的松。

於一種較佳具體實施例中，於溶液之形式之本發明之塗料組成物包含一種聚胺基甲酸酯脲，其係至少由下列合成

- a) 至少一種聚碳酸酯多元醇；

- b) 至少一種聚異氰酸酯；
- c) 至少一種單官能之聚氧伸烷基醚；及
- d) 至少一種二胺或胺基醇。

於本發明之另一種較佳具體實施例中，於溶液之形式之本發明之塗料組成物包含一種聚胺基甲酸酯脲，其係至少由下列合成

- a) 至少一種聚碳酸酯多元醇；
- b) 至少一種聚異氰酸酯；
- c) 至少一種單官能之聚氧伸烷基醚；
- d) 至少一種二胺或胺基醇；及
- e) 至少一種多元醇。

於本發明之另一種較佳具體實施例中，於溶液之形式之本發明之塗料組成物包含一種聚胺基甲酸酯脲，其係至少由下列合成

- a) 至少一種聚碳酸酯多元醇；
- b) 至少一種聚異氰酸酯；
- c) 至少一種單官能之聚氧伸烷基醚；
- d) 至少一種二胺或胺基醇；
- e) 至少一種多元醇；及
- f) 至少一種另外之含胺及/或羥基之單元。

於溶液之形式之本發明之塗料組成物較佳地包含聚胺

基甲酸酯脲，其等係至少由下列合成

- a) 至少一種具有於400克/莫耳與6,000克/莫耳之間之平均分子量及1.7至2.3之羥基官能度之聚碳酸酯多元醇、或此等聚碳酸酯多元醇之混合物；
- b) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於1.0至3.5莫耳之數量之至少一種脂族、環脂族或芳族聚異氰酸酯或此等聚異氰酸酯之混合物；
- c) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.01至0.5莫耳之數量之至少一種具有於500克/莫耳與5,000克/莫耳之間之平均分子量之單官能之聚氧伸烷基醚或此等聚醚之混合物；
- d) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇之數量於0.1至1.5莫耳之至少一種脂族或環脂族二胺或至少一種胺基醇（如所謂增鏈劑）、或此等化合物之混合物；
- e) 若須要，則每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.05至1莫耳之數量之一種或一種以上具有於62克/莫耳與500克/莫耳之間之分子量之短鏈脂族多元醇；及
- f) 若須要，則含胺或OH之單元，其等係位於聚合物鏈末端、及覆蓋該等末端。

此外，根據本發明使用於溶液之形式之塗料組成物中之聚胺基甲酸酯脲係較佳的，該等聚胺基甲酸酯脲係至少由下列合成

- a) 至少一種具有於500克/莫耳與5,000克/莫耳之間

之平均分子量及1.8至2.2之羥基官能度之聚碳酸酯多元醇或此等聚碳酸酯多元醇之混合物；

- b) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於1.0至3.3莫耳之數量之至少一種脂族、環脂族或芳族聚異氰酸酯或此等聚異氰酸酯之混合物；
- c) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.02至0.4莫耳之數量之至少一種具有於1,000克/莫耳與4,000克/莫耳之間之平均分子量之單官能之聚氧伸烷基醚或此等聚醚之混合物；
- d) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.2至1.3莫耳之數量之至少一種脂族或環脂族二胺或至少一種胺基醇（如所謂增鏈劑）、或此等化合物之混合物；
- e) 若須要，則每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.05至0.5莫耳之數量之一種或一種以上具有於62克/莫耳與400克/莫耳之間之分子量之短鏈脂族多元醇；及
- f) 若須要，則含胺或OH之單元，其等係位於聚合物鏈末端、及覆蓋該等末端。

亦另外，根據本發明使用於塗料溶液中之聚胺基甲酸酯脲係較佳的，該等聚胺基甲酸酯脲係至少由下列合成

- a) 至少一種具有於600克/莫耳與3,000克/莫耳之間之平均分子量及1.9至2.1之羥基官能度之聚碳酸酯多元醇或此等聚碳酸酯多元醇之混合物；

- b) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於1.0至3.0莫耳之數量之至少一種脂族、環脂族或芳族聚異氰酸酯或此等聚異氰酸酯之混合物；
- c) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.04至0.3莫耳之數量之至少一種具有於1,000克/莫耳與3,000克/莫耳之間之平均分子量之單官能之聚氧伸烷基醚或此等聚醚之混合物，更特別較佳地係聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之混合物；
- d) 每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.3至1.2莫耳之數量之至少一種脂族或環脂族二胺或至少一種胺基醇（如所謂增鏈劑）、或此等化合物之混合物；及
- e) 若須要，則每莫耳之聚碳酸酯多元醇於0.1至0.5莫耳之數量之一種或一種以上具有於62克/莫耳與400克/莫耳之間之分子量之短鏈脂族多元醇。

於溶液之形式之本發明之塗料組成物之用途

可使用於溶液之形式之本發明之塗料組成物，以於醫療裝置上形成塗膜。

於本發明之情況中，術語“醫療裝置”係廣泛地瞭解。醫療裝置（包括儀器）之適合、非限制之實例係隱形眼鏡；插管；導管，例如泌尿科導管諸如導尿管或輸尿管導管；中心靜脈導管；靜脈導管或入口或出口導管；擴大舒張球；用於血管成形術修補及活組織檢查之導管；使用於引進移植片、栓塞濾菌器或腔靜脈濾菌器之導管；汽球

導管或其他可膨脹之醫療裝置；內視鏡；喉鏡；氣管之裝置諸如經過氣管之管、人工呼吸器及其他氣管之呼吸裝置；枝氣管肺泡之灌洗導管；於冠狀動脈血管成形術修補中使用之導管；導引桿、插入桿及其類似物；脈管塞；起搏器組件；耳蝸植入物；用於進料之牙植入物管；引流管；及導引線。

此外，本發明之塗料溶液可係使用於製造保護塗膜，例如用於手套、移植片及其他植入物；外部（體外）血液管線（帶有血液之管）；薄膜，例如用於血液透析者；血液濾菌器；用於循環支持之裝置；用於創傷處理之敷料；尿袋及瘻口袋。亦包括者係包含醫療活性劑之植入物，諸如用於移植片或用於汽球表面或用於避孕器之醫療活性劑。

通常，醫療裝置係自導管、內視鏡、喉鏡、氣管內之管、進料管、導引桿、移植片、及其他植入物形成。

具有許多適合作為受塗布之表面之底材之材料，諸如金屬、織物、陶瓷或塑膠，對於醫療裝置之製造，塑膠之使用係較佳的。

根據本發明，已發現，經由使用以上敘述之類型之水性、以非離子之方式安定化之聚胺基甲酸酯分散液以塗布醫療裝置而製造具有很親水性及因此平滑，與血液相容之表面之醫療裝置，係可能的。以上敘述之塗料組合物較佳地係如有機溶液獲得，及係塗敷至醫療裝置之表面。

關於此點，較佳者係，更特定地，由聚碳酸酯多元醇與單官能之聚環氧丙烷-聚環氧乙烷醇之混合物合成之塗

料溶液。

塗料溶液之製備

於本發明之情況中，自以上較詳細地敘述之塗料組合物之溶液開始製造於醫療裝置上之塗膜，係更特別較佳的。

根據本發明，已發現，根據自分散液或自溶液開始製備之以上敘述之塗料組合物，於醫療裝置上之生成之塗膜不同。

關於此點，當於醫療裝置上之本發明之塗膜係自以上敘述之塗料組合物之溶液開始而獲得時，彼等具有優點。

不希望束縛於任何一種理論，依然根據本發明假設，由於在水性分散液中之聚胺基甲酸酯之粒子結構，因此聚合物形成之薄膜係不完全的。於薄膜中，通常仍然可觀察到粒子結構，如例如經由原子力顯微術（AFM）而觀察到。來自溶液之聚胺基甲酸酯產生較平滑之塗膜。由於聚胺基甲酸酯分子於有機溶液中之內部之互相連結及互相圍繞（interlooping）之結果，已乾燥之薄膜亦具有較高之抗張強度及對於水中之儲存係較具抵抗性的。

本發明之醫療裝置可係藉由多種之方法而以親水性聚胺基甲酸酯溶液塗布。對於此種目的，適合之塗布技術之實例包括刮刀塗布、印刷、轉移塗布、噴霧、旋轉塗布或浸漬。

有機之聚胺基甲酸酯溶液可係經由任何合適之方法而製備。

然而，已發現係較佳之一種程序係如下：

對於根據本發明使用於塗料之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備，較佳地將聚碳酸酯多元醇、聚異氰酸酯、單官能之聚醚醇及，若須要，則多元醇於熔體中或於溶液中互相反應，直到已消耗所有之羥基為止。

於此種情況中，於該反應中包含之個別合成成分之間使用之化學計量係前述之比例之結果。

反應較佳地於 60 與 110°C 之間之溫度發生，更佳地 75 至 110°C，更特定地 90 至 110°C，而由於反應之速率，因此約 110°C 之溫度係較佳的。亦可使用較高之溫度，雖然於該情況中有危險，於某些情況中及由於使用之個別成分之功能，分解作用進行及於生成之聚合物中將出現變色之實例。

於異氰酸酯與所有含羥基之成分之預聚合物之情況中，於熔體中之反應雖然具有於已完全反應之混合物中之高黏度之危險，但是於熔體中之反應係較佳的。於此等情況中將溶劑加入係適當的。然而，應存在儘可能不超過約 50% 重量比之溶劑，此由於否則該稀釋作用使反應速率值得注意地變慢之緣故。

於異氰酸酯與含羥基之成分之反應之情況中，反應可於熔體中於 1 小時至 24 小時之期間內發生。溶劑之數量之低水準之添加導致變緩慢，但反應時間係於相同之期間內。

個別成分之添加或反應之順序可不同於以上表示之順序。當企圖改變所生成之塗膜之機械性質時，此可係更特

別有利的。倘若，例如，於同時反應所有含羥基之成分，則產物係硬與軟之片段之混合物。倘若，例如，於聚碳酸酯多元醇成分之後將低分子質量多元醇加入，則獲得清楚之嵌段，及此可係拌隨著於生成之塗料中之不同之性質。本發明因此不受限於聚胺基甲酸酯塗料之個別成分之添加或反應之隨機順序。

然後將另外之溶劑加入，及將增鏈劑二胺（若須要，則於溶液中）、或已溶解之增鏈劑胺基醇（合成成分(d)）加入。

溶劑之進一步之添加較佳地分階段進行，以求不使反應不必要地變緩慢，例如，於反應之開始將溶劑之數量完全加入之情況中將發生此種情形。此外，於反應之開始之高含量之溶劑之情況中，受限於相對低之溫度，其係至少由溶劑之本性共同決定。此亦導致反應變緩慢。

當已達到目標黏度時，仍然留下之 NCO 之殘基可係藉由單官能之脂族胺而封閉。留下之異氰酸酯基較佳地係經由與存在於溶劑混合物中之醇類之反應而封閉。

對於本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備及應用，適合之溶劑包括所有可想像之溶劑及溶劑混合物諸如二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、四甲基脲、N-甲基吡咯啉酮、芳族溶劑諸如甲苯、線性及環狀酯類、醚類、酮類及醇類。酯類及酮類之實例係，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。

較佳者係醇與甲苯之混合物。與甲苯一起使用之醇之

實例係乙醇、正丙醇、異丙醇及 1-甲氧基-2-丙醇。

就大體而論，於該反應中，使用之溶劑之數量係致使產生約 10% 至 50% 強度重量比之溶液者，更佳地約 15% 至 45% 強度重量比之溶液，特別較佳者約 20% 至 40% 強度重量比之溶液。

聚胺基甲酸酯溶液之固體含量通常係於 5% 至 60% 重量比之間，較佳地 10% 至 40% 重量比。用於塗布實驗，聚胺基甲酸酯溶液可係如須要以甲苯/醇混合物稀釋，以求容許變動塗膜之厚度。自 1% 至 60% 重量比之濃度係可能的，而較佳之濃度係於 1% 至 40% 重量比範圍之內。

關於此點，雖然於本發明之情況中較高及較低之厚度亦係可能的，但是達成任何合適之塗膜厚度係可能的，諸如，例如，數百奈米直到數百微米。

亦可使用另外之添加，例如，諸如抗氧化劑或顏料。此外，若須要，則使用另外之添加諸如手部助劑(hand assistants)、染料、消光劑、紫外線安定劑、光安定劑、疏水化劑、親水化劑及/或流動控制助劑。

然後，自此等溶液開始，經由以上敘述之方法製造醫療之塗料。

可塗布寬廣種類之底材，諸如金屬、織物、陶瓷及塑膠。較佳者係塗布自金屬或自塑膠製造之醫療裝置。金屬之實例包括下列：醫療之不鏽鋼或鎳鈦合金。對於可自其建造醫療裝置，許多聚合物材料係可想像的，實例係聚醯胺、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚醚、聚酯、聚乙酸乙烯酯、

天然及合成橡膠、苯乙烯與不飽和之化合物（諸如乙烯、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。為了親水性聚胺基甲酸酯對於醫療裝置之較佳之黏著，於塗敷此等親水性塗布材料之前，可塗敷另外適合之塗料，作為底層。

醫療裝置可係經由多種之方法而以親水性聚胺基甲酸酯分散液塗佈。適合之塗布技術係刮刀塗布、印刷、轉移塗布、噴霧、旋轉塗布或浸漬。

除了潤滑性之改良之親水性之性質外，根據本發明提供之塗料組成物亦係以高水準之血液相容性區別。結果，以此等塗料之作業亦係有利的，特別地於血液接觸中。於與先前技藝之聚合物比較中，於血液接觸中該等材料顯示降低之凝聚作用傾向。

具有本發明之親水性聚胺基甲酸酯塗膜之導管之優點係藉由於以下實例中之比較實驗解釋。

【實施方式】

實例

於本發明及比較實例中敘述之樹脂之 NCO 含量係經由根據 DIN EN ISO 11909 之滴定而測定。

固體含量係根據 DIN-EN ISO 3251 測定。使用紅外線乾燥器，於 115°C 乾燥 1 克之聚胺基甲酸酯分散液至固定之

重量（15 至 20 分鐘）。

使用來自 Malvern Instruments 之高性能粒度分析儀（HPPS 3.3），測量聚胺基甲酸酯分散液之平均粒度。

除非不同地表示，否則以％表示之數量係％重量比及係關於獲得之水性分散液。

使用來自 Anton Paar GmbH, Ostfildern, Germany 之 Physics MCR 51 流變計，進行黏度測量。

使用之物質及縮語：

Desmophen C 2200：聚碳酸酯多元醇，OH數56毫克 KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳（Bayer, MaterialScience AG, Leverkusen, DE）

Desmophen C 1200：聚碳酸酯多元醇，OH數56毫克 KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳（Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE）

Desmophen XP 2613：聚碳酸酯多元醇，OH數56毫克 KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳（Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE）

PolyTHF[®] 2000：聚伸丁二醇多元醇，OH數56毫克 KOH/克，數目平均分子量2,000克/莫耳（BASF AG, Ludwigshafen, DE）

Polyether LB 25 : 以環氧乙烷/環氧丙烷為基礎之單官能之聚醚，數目平均分子量2,250克/莫耳，OH數25毫克KOH/克（Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE）

實例 1：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。

於 110°C 於熔體中反應 198.6 克之 Desmophen C 2200、23.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H₁₂MDI) 至 2.4% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 12.5 克之異佛酮二胺於 95.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍（經由取出之樣本之黏度之測量而試驗，使用於以上引述之流變計）之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 927 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.4% 強度溶液，其具有於 22°C 之 19,600 毫帕秒(mPas)之黏度。

實例 2：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。

於 110°C 反應 195.4 克之 Desmophen C 2200、30.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)至 2.3%之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 12.7 克之異佛酮二胺於 94.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 930 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.7%強度溶液，其具有於 22°C 之 38,600 毫帕秒之黏度。

實例 3：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。

於 110°C 反應 195.4 克之 Desmophen XP 2613、30.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)至 2.4%之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 12.7 克之異佛酮二胺於 95.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 931 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.7%強度溶液，其具有於 22°C 之 26,500 毫帕秒之黏度。

實例 4：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。

於 110°C 反應 198.6 克之 Desmophen C 1200、23.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)至 2.4%之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 13.2 克之異佛酮二胺於 100.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 933 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.3%強度溶液，其具有於 22°C 之 17,800 毫帕秒之黏度。

實例 5：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。

於 110°C 反應 195.4 克之 Desmophen C 1200、30.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷(H_{12} MDI)至 2.4%之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 11.8 克之異佛酮二胺於 94.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該

批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 931 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.7% 強度溶液，其具有於 22°C 之 23,700 毫帕秒之黏度。

實例 6：

此實例敘述作為本發明之實例 1 之比較產物之一種聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。以 PolyTHF 2000 取代 Desmophen C 2200。

於 110°C 反應 194.0 克之 PolyTHF 2000、22.6 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 至 2.3% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 12.1 克之異佛酮二胺於 89.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 916 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.2% 強度溶液，其具有於 22°C 之 15,200 毫帕秒之黏度。

實例 7：

此實例敘述作為本發明之實例 2 之比較產物之一種聚胺基甲酸酯脲溶液之製備。以 PolyTHF 2000 取代 Desmophen C 2200。

於 110°C 反應 190.6 克之 PolyTHF 2000、30.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 至 2.3% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 350.0 克之甲苯及 200 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 12.1 克之異佛酮二胺於 89.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 919 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 30.5% 強度溶液，其具有於 22°C 之 21,000 毫帕秒之黏度。

實例 8：塗膜之製造及靜接觸角之測量

用於靜接觸角之測量之塗膜係使用旋轉塗布器 (RC5 Gyrset 5, Karl Süss, Garching, Germany) 而於具有 25×75 毫米之尺寸之玻璃載片上製造。對於此目的，將一載片以夾子夾於旋轉塗布器之樣本板上及以約 2.5 至 3 克之有機之 15% 強度聚胺基甲酸酯溶液均勻地覆蓋。以由 65% 重量比之甲苯與 35% 重量比之異丙醇組成之溶劑混合物稀釋所有之有機聚胺基甲酸酯溶液至 15% 重量比之聚合物含量。樣本板於 1,300 旋轉每分鐘速率之旋轉歷時 20 秒鐘產生均勻之塗膜，於 100°C 乾燥該塗膜歷時 1 小時，然後於 50°C 乾燥歷時 24 小時。將獲得之已塗布之載片直接經歷接觸角測量。

對於該等載片上生成之塗膜進行靜接觸角測量。使用

來自 Dataphysics 具有以電腦控制之注射之影像接觸角測量儀器 OCA20，將 10 滴之微孔過濾水(Millipore water)置於樣本上，及測量彼等之靜潤濕角。預先，使用抗靜電之乾燥機，移除於樣本表面上之靜電（倘若存在）。

表 1：靜接觸角測量

聚胺基甲酸酯薄膜	接觸角[°]
本發明之實例 1	32
本發明之實例 2	21
本發明之實例 3	38
本發明之實例 4	25
本發明之實例 5	25
比較實例 6	83
比較實例 7	82

如表 1 表示，本發明之實例 1-5 之含聚碳酸酯之塗料產生具有靜接觸角 $\leq 40^\circ$ 之極親水性之塗膜。對照地，儘管含 PolyTHF 之塗料 7-9 之組成於其他方面係與實例 1 及 2 之組成完全相同之事實，但是此等塗料實質上係較低極性的。

實例 9：

此比較實例敘述一種聚胺基甲酸酯脲聚合物之合成，其取代混合之單官能之聚環氧乙烷-聚環氧丙烷醇 LB 25，包含相同莫耳分率之一種純粹單官能之聚環氧乙烷醇。除

了包含不同之端基外，該聚合物係與實例 1 之聚合物完全相同。當使用此種醇時，如於實例 1-7 中敘述之於甲苯與醇中之合成無法實現。因此該合成係於純粹之二甲基甲醯胺（DMF）中完成。

於 110°C 於熔體中反應 198.6 克之 Desmophen C 2200、20.4 克之聚乙二醇 2000 單甲基醚（來源：Fluka，物件號碼 81321）及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷（H₁₂MDI）至 2.4% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 550 克之二甲基甲醯胺稀釋該產物。於室溫將 10.5 克之異佛酮二胺於 100 克之二甲基甲醯胺中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍（經由取出之樣本之黏度之測量而試驗，使用於以上引述之流變計）之獲得後，將 1.0 克之正丁胺加入，俾能封閉留下之小量之異氰酸酯含量。此產生 927 克之聚胺基甲酸酯脲於二甲基甲醯胺中之 29.8% 強度溶液，其具有於 23°C 之 22,700 毫帕秒之黏度。

實例 10：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯脲聚合物於作為溶劑之二甲基甲醯胺中之合成。該聚合物係與實例 1 之聚合物完全相同，但係於二甲基甲醯胺中製備俾能與實例 9 之聚合物比較其物理性質。

於 110°C 於熔體中反應 198.6 克之 Desmophen C 2200、23.0 克之 LB 25 及 47.8 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷（H₁₂MDI）至 2.4% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以

550 克之二甲基甲醯胺稀釋該產物。於室溫將 10.5 克之異佛酮二胺於 100 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍（經由取出之樣本之黏度之測量而試驗，使用於以上引述之流變計）之獲得後，將 0.5 克之正丁胺加入，俾能連同異丙醇封閉留下之小量之異氰酸酯含量。此產生 930 克之聚胺基甲酸酯脲於二甲基甲醯胺中之 30.6% 強度溶液，其具有於 23°C 之 16,800 毫帕秒之黏度。

實例 11：

如於實例 8 中敘述，以實例 9 及 10 之聚胺基甲酸酯溶液製造於玻璃上之薄膜，及測量彼等之靜接觸角。

表 2：靜接觸角，如使用之單官能之聚醚之函數

聚胺基甲酸酯薄膜	接觸角[°]
實例 9（比較實例）	55
實例 10（本發明之實例）	36

以混合之（聚環氧乙烷/聚環氧丙烷）單官能之聚醚醇製造之實例 10 之薄膜（36°）顯示出比包含純粹聚環氧乙烷單元之實例 9 之薄膜（55°）具有值得注意地較低之靜接觸角。

實例 12：

此實例敘述一種本發明之聚胺基甲酸酯於有機溶劑中之合成。比較此種產物與實例 13 之對應地於水性分散液中製備之聚胺基甲酸酯（見實例 14）。

於 110°C 反應 277.2 克之 Desmophen C 2200、33.1 克之 LB 25、6.7 克之新戊二醇、71.3 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 及 11.9 克之異佛酮二異氰酸酯至 2.4% 之固定之 NCO 含量。冷卻該產物及以 500.0 克之甲苯及 350.0 克之異丙醇稀釋該產物。於室溫將 6.2 克之異佛酮二胺於 186.0 克之 1-甲氧基丙-2-醇中之溶液加入。於分子量中之增加之結束及合適之黏度範圍之獲得後，攪拌該批料歷時另外 4 小時，俾能以異丙醇封閉留下之異氰酸酯含量。此產生 1,442 克之聚胺基甲酸酯脲於甲苯/異丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中之 28.6% 強度溶液，其具有於 23°C 之 17,500 毫帕秒之黏度。

實例 13：

此實例敘述實例 12 之聚胺基甲酸酯於水性分散液中之合成。其係由如於實例 12 中敘述之相同之聚合物組成。於實例 14 中互相比較兩種聚合物。

將 277.2 克之 Desmophen C 2200、33.1 克之 Polyether LB 25 及 6.7 克之新戊二醇於 65°C 引進，及經由攪拌歷時 5 分鐘而將其等均質化。於 65°C 及於 1 分鐘之過程中，首先，將 71.3 克之 4,4'-雙(異氰酸基環己基)甲烷 (H_{12} MDI) 加入

此混合物中及其後將 11.9 克之異佛酮二異氰酸酯加入。於 110°C 加熱該混合物，直到 2.4% 之固定之 NCO 值達到為止。將已完成之預聚合物於 50°C 溶解於 711 克之丙酮中，然後於 10 分鐘之過程中於 40°C 將 4.8 克之伸乙二胺於 16 克之水中之溶液計量入。隨後之攪拌時間係 5 分鐘。隨後，該產物係於 15 分鐘之過程中經由 590 克之水之添加而分散。此接著溶劑經由真空蒸餾之移出。此產生具有 40.7% 之固體含量及 136 奈米之平均粒度之儲存安定之聚胺基甲酸酯分散液。此分散液之 pH 係 6.7。

實例 14：

使用 200 微米刮刀，將實例 12 及 13 之兩種塗料塗敷至剝離紙。實例 12 之塗料係以未稀釋之形式塗敷；該水性分散液，於薄膜之產生之前，係與 2% 重量比之一種增稠劑（Borchi Gel A LA, Borchers, Langenfeld, Germany）摻和及經由於室溫之攪拌歷時 30 分鐘而均質化。於 100°C 乾燥該等濕薄膜歷時 15 分鐘。

測量之參數係於乾燥狀態中、及於薄膜曝露於水 24 小時之後之抗張強度及斷裂延伸。調查係根據 DIN 53504 實行。

表3：對於來自有機溶液及水性分散液之聚胺基甲酸酯之抗張強度結果之比較

薄膜	裂斷應力 (牛頓/毫米 ²) 乾薄膜	裂斷應力 (牛頓/毫米 ²) 24 小時水	裂斷延伸 (%) 乾薄膜	裂斷延伸 (%) 24 小時水
實例 12	25.3	24.9	700	700
實例 13	24.8	18.3	550	450

該表之結果顯示，於實驗之精確度之範圍內，不論已乾燥之薄膜之製備如溶液或如水性分散液，已乾燥之薄膜之裂斷應力符合於兩種聚胺基甲酸酯。然而，自有機溶液製造之實例 12 之薄膜具有較高之彈性（700%之裂斷延伸，如與來自水性分散液之聚合物之 550%比較）。此外，於測量精確度之範圍內，對於自有機溶液製造之薄膜，裂斷應力及裂斷延伸不改變，而自水性分散液製造之薄膜裂斷應力及裂斷延伸值得注意地降低。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

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：98108844

C09D 17/2 (2006.01)

※ 申請日：98.3.19

※IPC 分類：C09D 17/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08G 18/2 (2006.01)

親水性聚胺基甲酸酯溶液

C08G 18/28 (2006.01)

HYDROPHILIC POLYURETHANE SOLUTIONS

C08G 18/44 (2006.01)

二、中文發明摘要：

A61L 29/06 (2006.01)

提供一種塗料組成物之說明，該組成物包含至少一種以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物單元終端之聚胺基甲酸酯脲。

三、英文發明摘要：

A description is given of a coating composition comprising at least one polyurethaneurea which is terminated with a copolymer unit comprising polyethylene oxide and polypropylene oxide.

七、申請專利範圍：

1. 一種以溶液之形式包含至少一種聚胺基甲酸酯脲之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲係以包含聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚物單元為終端。
2. 如請求項 1 之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲包含自至少一種含羥基之聚碳酸酯起始之單元。
3. 如請求項 1 或 2 之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲包含自脂族或環脂族聚異氰酸酯起始之單元。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲包含自至少一種多元醇起始之單元。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲包含自至少一種二胺或胺基醇起始之單元。
6. 如請求項 1 至 5 中任一項之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲包含自另外之含羥基及/或胺基之合成成分起始之單元。
7. 如請求項 1 至 6 中任一項之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲係至少由下列之合成成分組成：
 - a) 至少一種聚碳酸酯多元醇；
 - b) 至少一種聚異氰酸酯；
 - c) 至少一種單官能之聚氧伸烷基醚；及
 - d) 至少一種二胺或胺基醇。
8. 如請求項 7 之塗料組成物，其特徵為組成該聚胺基甲酸酯脲之合成成分另外包含：

- e) 至少一種多元醇。
9. 如請求項 1 至 8 中任一項之塗料組成物，其特徵為該聚胺基甲酸酯脲係至少由下列之合成成分組成：
- a) 至少一種具有於400克/莫耳與6000克/莫耳之間之平均分子量及1.7至2.3之羥基官能度之聚碳酸酯多元醇、或此等聚碳酸酯多元醇之混合物；
 - b) 每莫耳之該聚碳酸酯多元醇於1.0至3.5莫耳之數量之至少一種脂族、環脂族或芳族聚異氰酸酯或此等聚異氰酸酯之混合物；
 - c) 每莫耳之該聚碳酸酯多元醇於0.01至0.5莫耳之數量之至少一種具有於500克/莫耳與5,000克/莫耳之間之平均分子量之單官能之聚氧伸烷基醚或此等聚醚之混合物；
 - d) 每莫耳之該聚碳酸酯多元醇於0.1至1.5莫耳之數量之至少一種脂族或環脂族二胺或至少一種胺基醇（如所謂增鏈劑）、或此等化合物之混合物；
 - e) 如果需要，每莫耳之該聚碳酸酯多元醇於0.05至1.0莫耳之數量之一種或一種以上具有於62克/莫耳與500克/莫耳之間之分子量之短鏈脂族多元醇。
10. 一種用於製備如請求項 1 至 9 中任一項之聚胺基甲酸酯脲溶液之方法，其以下列步驟為特徵：

- (i) 於熔體中或於溶劑之存在下於溶液中反應該聚碳酸酯多元醇、該聚異氰酸酯及該單官能之聚氧伸烷基醚，如果需要，以及該多元醇，直到已消耗所有之羥基為止；
 - (ii) 於溶液中加入另外之溶劑，如果適合的話，並加入已溶解之二胺或胺基醇；及
 - (iii) 如果需要，於已達到目標黏度後，經由單官能之脂族胺而封閉仍然留下之殘餘之NCO基。
11. 如請求項 10 之方法，其特徵為該溶劑係由 N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、四甲基脲、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、芳族溶劑類、線性及環狀酯類、醚類、酮類、醇類及其等混合物組成之群中選出。
12. 如請求項 10 或 11 之方法，其特徵為該聚胺基甲酸酯溶液之固體含量係於 5% 至 60% 重量比之間。
13. 一種以溶液之形式而可經由如請求項 10 至 12 中任一項獲得之塗料組成物。
14. 如請求項 1 至 9 或 13 中任一項之塗料溶液用於塗布至少一種醫療裝置之用途。

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。