



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977956 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200980109968. 5

C09D 175/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 16

C08G 18/44 (2006. 01)

(30) 优先权数据

A61L 29/06 (2006. 01)

08153055. 2 2008. 03. 20 EP

审查员 薛海蛟

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/001899 2009. 03. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/115264 DE 2009. 09. 24

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J·克歇尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

C09D 175/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

亲水性聚氨酯溶液

(57) 摘要

本发明涉及一种含有至少一种聚氨酯脲的涂料组合物,所述聚氨酯脲用聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元封端。

1. 含有至少一种聚氨酯脲的溶液形式的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲用聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元封端,其中所述聚氨酯脲至少由以下结构组分合成:

a) 至少一种平均分子量为 400g/mol 至 6000g/mol 并且羟基官能度为 1.7 至 2.3 的聚碳酸酯多元醇或者由这些聚碳酸酯多元醇形成的混合物;

b) 至少一种脂族,脂环族或芳族的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物,其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 1.0 至 3.5mol;

c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚或这些聚醚的混合物,其平均摩尔量为 500g/mol 至 5000g/mol,其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.01 至 0.5mol;

d) 至少一种脂族或脂环族的二胺或者至少一种氨基醇作为人们所说的增链剂或者这些化合物的混合物,其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.1 至 1.5mol;和

e) 任选的一种或多种短链脂族多元醇,其摩尔量为 62g/mol 至 500g/mol,其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.05 至 1.0mol。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲含有源于含有至少一个羟基的聚碳酸酯的单元。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲含有源于脂族或脂环族多异氰酸酯的单元。

4. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲含有源于至少一种多元醇的单元。

5. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲含有源于至少一种二胺或氨基醇的单元。

6. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲含有源于其它含羟基和/或胺的结构组分的单元。

7. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其特征在于,所述聚氨酯脲额外含有由 e) 至少一种多元醇形成的结构组分。

8. 用于制备根据权利要求 1 至 7 之一的涂料组合物的方法,其特征在于以下方法步骤:

(I) 使聚碳酸酯多元醇,多异氰酸酯和单官能的聚氧化烯醚和任选的多元醇以熔体形式或在溶剂存在条件下在溶液中进行反应,直至消耗掉所有羟基;

(II) 加入其它溶剂并任选加入溶解的二胺或任选溶解的氨基醇;和

(III) 任选在达到目标粘度后通过单官能的脂族胺封闭尚保留的剩余 NCO 基团。

9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于,所述溶剂选自芳族溶剂,线型和环状酯,醚,酮,醇及其混合物。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于,所述溶剂选自 N- 乙基吡咯烷酮,二甲基甲酰胺, N- 甲基乙酰胺,四甲基脲, N- 甲基吡咯烷酮, γ - 丁内酯及其混合物。

11. 根据权利要求 8 或 9 的方法,其特征在于,所述聚氨酯脲溶液的固含量为 5 至 60 重量%。

12. 能根据权利要求 8 至 11 之一获得的溶液形式的涂料组合物。

13. 根据权利要求 1 至 7 或 12 之一的涂料组合物用于涂覆至少一种医疗器械的用途。

亲水性聚氨酯溶液

[0001] 本发明涉及可以用于制造亲水性涂层的聚氨酯溶液形式的涂料组合物。本发明另外的主题为制备此类涂料组合物的方法,以及所述涂料组合物的用途,更特别地是用于涂覆医疗器械的用途。

[0002] 医疗器械如导管的利用能够通过对其配备亲水性表面而大大改进。尿或血管导管(Katheter)的插入和更换通过与血液或尿接触的亲水性表面吸附水膜的事实变得更容易。这降低了导管表面和血管壁之间的摩擦,因而使得导管更容易插入和移动。还能够插入之前对器械直接进行湿水(Wässerung),以便通过形成均匀水膜降低摩擦。结果是相关患者具有较少疼痛,并降低了血管壁损伤的风险。另外,当应用导管时,总是存在血凝块形成的风险。

[0003] 对产生此类表面适合的是原则上从对应的聚氨酯溶液或分散体起始制造的聚氨酯涂料。

[0004] 例如,US 5,589,563 描述了具有表面改性的端基的涂料用于生物医学领域的用途,且其还能够用于涂覆医疗器械。所得涂料由溶液或分散体出发制造,且所述聚合物涂料包含不同端基,所述端基选自胺、氟化链烷醇、聚二甲基硅氧烷和胺封端的聚环氧乙烷。但是,这些聚合物作为医疗器械的涂料时并不具有令人满意的性能,更特别地是在所需的亲水性方面。

[0005] 如尤其是US 5,589,563 中描述的那样,水性分散体的缺点还在于,由于分散颗粒尺寸的关系,涂层比较粗糙(rau)。另外,由水性分散体得到的涂料一般不能足够稳定地形成。因此需要亲水性涂料体系,其具有突出的亲水性,同时具有比较光滑的表面和高稳定性。不过,现有技术已知的聚氨酯溶液,US 5,589,563 已经提到的聚氨酯溶液除外,不能用于涂覆医疗器械。

[0006] 例如DE 22 21 798 A 描述一种由具有异氰酸酯端基的预聚物和二胺在低极性溶剂中制备比较稳定且比较耐光的聚氨酯溶液的方法,其中,由以下物质形成的预聚物

[0007] a) 基本上线型的多羟基化合物,其摩尔量为约 500 至 5000,

[0008] b) 任选的低分子量的二羟基化合物,和

[0009] c) 脂族或脂环族的二异氰酸酯,其中,羟基和异氰酸酯基的摩尔比为约 1 : 1.5 至 1 : 5,

[0010] 在任选氯化的芳族和 / 或氯化的脂族烃和伯,仲和 / 或叔脂族和 / 或脂环族醇的溶剂(混合物)中,与作为增链剂的二胺反应,其中,至少 80 摩尔%的增链剂是顺 / 反 - 异构体比例为 10/90 至 60/40 的 1,4- 二氨基环己烷。该聚氨酯溶液用于制备耐晒的膜和覆层。

[0011] DE 22 52 280 A 还描述一种按照反转法(Umkehrverfahren),用由含有聚碳酸酯的脂族、链段聚氨酯弹性体的溶液形成的粘合涂料和面漆涂料来涂覆织物基底(Unterlage)的方法。

[0012] EP 0 125 466 A 还描述一种由至少一种面漆涂料溶液和至少一种基于聚氨酯的粘合涂料溶液多层反转涂覆织物基底,优选带状的织物基底,以制备人造革的方法。

[0013] 这些出版物都没有描述一种亲水性聚氨酯树脂溶液,其用于医疗器械的涂覆目的并且满足以上定义的要求。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种适合用于涂覆具有亲水性表面的医疗器械的组合物。由于这样的表面常常用在接触血液情况下,因此该材料的表面还应具有良好的血液相容性,尤其是降低形成血凝块的危险。另外所得到的涂层还应是光滑的并具有高稳定性。

[0015] 本发明的主题是特别的聚氨酯溶液形式的涂料组合物。

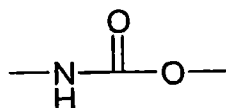
[0016] 本发明的聚氨酯溶液包含至少一种用聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元封端的聚氨酯脲。

[0017] 根据本发明发现,由这种特别的聚氨酯脲在溶液中形成的组合物特别适合用于制备医疗器械上的涂层,该医疗器械配备有特别亲水的涂层,形成光滑的表面,具有高稳定性,同时降低了在用该医疗器械处理过程中形成血凝块的危险。

[0018] 本发明意义上的聚氨酯脲是聚合物化合物,该化合物含有

[0019] (a) 至少两个含有以下一般结构的重复单元的氨基甲酸酯基

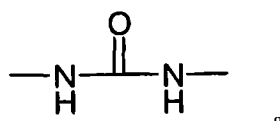
[0020]



[0021] 和

[0022] (b) 至少一个含有以下重复单元的脲基

[0023]



[0024] 本发明有待使用的溶液形式的涂料组合物基于聚氨酯脲,其基本上不含离子型变体 (Modifizierung)。在本发明意义上,基本上不含离子型变体是指,本发明有待使用的聚氨酯脲基本上不含有离子性基团,比如尤其是不含有磺酸基 (Sulfonat-)、羧酸基 (Carboxylat-)、磷酸基 (Phosphat-) 和膦酸基 (Phosphonatgruppe)。

[0025] 术语“基本上没有离子性基团”在本发明范围内是指,所得到的聚氨酯脲涂料含有份额一般为至多 2.50 重量%,尤其是至多 2.00 重量%,优选至多 1.50 重量%,特别优选至多 1.00 重量%,特别是至多 0.50 重量%的离子性基团,更特别是不含有离子性基团。因此尤其优选所述聚氨酯脲不含有离子性基团,因为有机溶液中高离子浓度导致聚合物不再是足够溶解的,因此不能得到稳定溶液。如果本发明使用的聚氨酯含有离子性基团,则其优选是羧酸基。

[0026] 本发明溶液形式的涂料组合物含有聚氨酯,其优选基本上是线型分子,不过也可以是支化的,不过这是次优选的。本发明范围内,基本上线型分子是指稍微初始交联的体系,其平均羟基官能度优选为 1.7 至 2.3,尤其是 1.8 至 2.2,特别优选为 1.9 至 2.1 的多元醇组分。

[0027] 本发明优选使用的聚氨酯脲的数均分子量优选为 1000 至 200000,特别优选为 5000 至 100000。本文中,所述数均分子量是相对于作为标准物的聚苯乙烯在二甲基乙酰胺中在 30°C 测量的。

[0028] 聚氨酯脲

[0029] 以下更详细地描述本发明有待使用的基于聚氨酯脲的涂料体系。

[0030] 本发明溶液形式的含聚氨酯的涂料组合物是通过以下结构组分 (Aufbaukomponent) 进行反应制得的, 所述结构组分含有至少一种聚碳酸酯多元醇组分, 至少一种多异氰酸酯组分, 至少一种聚氧化烯醚组分, 至少一种二胺和 / 或氨基醇组分和任选另一种多元醇组分。

[0031] 以下更详细描述各结构组分。

[0032] (a) 聚碳酸酯多元醇

[0033] 本发明溶液形式的基于聚氨酯脲的涂料组合物含有源于含有至少一个羟基的聚碳酸酯的单元。

[0034] 原则上, 平均羟基官能度为 1.7 至 2.3, 优选 1.8 至 2.2, 特别优选 1.9 至 2.1 的多羟基化合物适合于引入基于含有羟基的聚碳酸酯的单元。

[0035] 适合的含羟基的聚碳酸酯是分子量经由 OH 值测定优选为 400-6000 克 / 摩尔, 更优选 500-5000 克 / 摩尔, 更特别地 600-3000 克 / 摩尔的聚碳酸酯, 其能够例如经过碳酸衍生物如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇, 优选二醇的反应获得。适合的此类二醇的实例包括乙二醇, 1,2- 和 1,3- 丙二醇, 1,3- 和 1,4- 丁二醇, 1,6- 己二醇, 1,8- 辛二醇, 新戊二醇, 1,4- 双羟基甲基环己烷, 2- 甲基-1,3- 丙二醇, 2,2,4- 三甲基戊烷-1,3- 二醇, 二、三或四乙二醇, 二丙二醇, 多丙二醇, 二丁二醇, 多丁二醇, 双酚 A, 四溴双酚 A, 以及内酯-改性的二醇。

[0036] 所述二醇组分优选包含 40% -100 重量% 己二醇, 优选 1,6- 己二醇和 / 或己二醇衍生物, 优选除了末端 OH 基团之外还含有醚或酯基团的那些, 实例是通过 1 摩尔己二醇与至少 1 摩尔、优选 1-2 摩尔己内酯的反应获得的产品或经过己二醇由自身醚化以产生二或三己二醇。也可以使用聚醚-聚碳酸酯二醇。所述羟基聚碳酸酯应当是基本上直链的。但是, 如果需要的话, 它们可以由于引入多官能组分 (更特别地低分子量多元醇) 而是略微支链的。适合该目的的那些实例包括甘油、三羟甲基丙烷、己烷-1,2,6 三醇、丁烷-1,2,4 三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基糖苷或 1,3,4,6- 二无水己糖醇。优选的聚碳酸酯是基于 1,6- 己二醇的那些, 以及基于具有改性作用的共聚-二醇的那些, 例如 1,4- 丁二醇, 例如, 或者基于 ϵ - 己内酯的那些。另外优选的聚碳酸酯二醇是基于 1,6- 己二醇和 1,4- 丁二醇的混合物的那些。

[0037] 聚碳酸酯优选基本上形成线型的, 并且仅有微不足道的三维交联, 因此形成以上所述规格的聚氨酯。

[0038] (b) 多异氰酸酯

[0039] 本发明基于聚氨酯脲的涂料组合物含有源于至少一种多异氰酸酯作为结构组分的单元。

[0040] 作为多异氰酸酯 (b), 可以使用本领域技术人员公知并具有 ≥ 1 , 优选 ≥ 2 的平均 NCO 官能度的所有芳族、芳脂族、脂族和脂环族异氰酸酯, 单独地或在彼此的任何合意混合物中, 而不管它们是否已经通过光气或不含光气的方法制备。它们也可以含有亚氨基氧杂二嗪二酮、异氰脲酸酯、异氰酸酯二聚体、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲、氧杂二嗪三酮、噁唑烷酮、酰基脲和 / 或碳二亚胺结构。所述多异氰酸酯可以单独地使用或者在彼此的

任何合意混合物中使用。

[0041] 优选使用一系列脂族或脂环族的代表性异氰酸酯,其具有含 3-30(优选 4-20)个碳原子的碳主链(不计所含的 NCO 基团)。

[0042] 组分 (b) 的特别优选的化合物符合以上指定的类型,具有脂族和 / 或脂环族连接的 NCO 基团,例如,双(异氰酸根合烷基)醚、双和三(异氰酸根合烷基)苯、-甲苯、和 -二甲苯、丙烷二异氰酸酯、丁烷二异氰酸酯、戊烷二异氰酸酯、己烷二异氰酸酯(例如 1,6-己二异氰酸酯、HDI)、庚烷二异氰酸酯、辛烷二异氰酸酯、壬烷二异氰酸酯(例如三甲基-HDI(TMDI)、通常作为所述 2,4,4 和 2,2,4 异构体的混合物)、壬烷三异氰酸酯(例如 4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯)、癸烷二异氰酸酯、癸烷三异氰酸酯、十一烷二异氰酸酯、十一烷三异氰酸酯、十二烷二异氰酸酯、十二烷三异氰酸酯、1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI)、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、双(4-异氰酸根合己基)甲烷(H₁₂MDI)或双(异氰酸根合甲基)降冰片烷(NBDI)。

[0043] 组分 (b) 的非常特别优选的化合物是 1,6-己二异氰酸酯(HDI),三甲基-HDI(TMDI),2-甲基戊烷 1,5-二异氰酸酯(MPDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),1,3-和 1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI),双(异氰酸根合甲基)降冰片烷(NBDI),3(4)-异氰酸根合甲基-1-甲基环己基异氰酸酯(IMCI)和 / 或 4,4'-双(异氰酸根合己基)甲烷(H₁₂MDI)或这些异氰酸酯的混合物。其它实例是上述二异氰酸酯与异氰酸酯二聚体、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基氧杂二嗪二酮和 / 或氧杂二嗪三酮结构并具有多于两个 NCO 基团的衍生物。

[0044] 本发明有待使用的涂料组合物中成分 (b) 的量优选为 1.0 至 3.5mol,特别优选为 1.0 至 3.3mol,尤其是 1.0 至 3.0mol,分别基于本发明有待使用的涂料组合物中成分 (a) 计。

[0045] (c) 聚氧化烯醚

[0046] 在本发明中使用的聚氨酯脲含有源于由聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物作为结构组分的单元。该共聚物单元作为端基存在于聚氨酯脲中,并且起到使本发明的涂料组合物亲水化的作用。

[0047] 非离子型的亲水化化合物 (c) 是例如单官能的聚环氧烷聚醚醇,其每分子统计平均含有 5-70,优选 7-55 个环氧乙烷单元,该类别可以常规方式经过适当起始物分子的烷氧基化获得(例如在 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第四版,第 19 卷,Verlag Chemie,Weinheim 第 31-38 页)中。

[0048] 适当起始物分子的实例是饱和一元醇例如甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,仲丁醇,异构的戊醇,己醇,辛醇和壬醇,正癸醇,正十二醇,正十四醇,正十六醇,正十八醇,环己醇,异构的甲基环己醇或羟甲基环己烷,3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇,二乙二醇一烷基醚,例如二甘醇一丁醚,例如,不饱和醇如烯丙醇,1,1-二甲基烯丙醇或油醇,芳族醇类例如苯酚,异构的甲酚或甲氧基苯酚,芳脂族醇类例如苯甲醇,茴香醇或肉桂醇,仲一元胺例如二甲胺,二乙胺,二丙胺,二异丙胺,二丁胺,双(2-乙基己基)胺,N-甲基-和 N-乙基环己胺或二环己胺,以及杂环仲胺例如吗啉,吡咯烷,哌啶或 1H-吡唑。优选的起始物分子是饱和一元醇。特别优选使用二甘醇一丁醚作为起始物分子。

[0049] 烯化氧,即环氧乙烷和环氧丙烷可以在烷氧基化反应中以任何次序或者在混合物中使用。

[0050] 聚环氧烷聚醚醇是环氧乙烷和环氧丙烷的混合聚环氧烷聚醚,其烯化氧单元的优选至少 30mol%,更优选至少 40mol%由环氧乙烷单元组成。优选的非离子化合物是单官能的混合聚环氧烷聚醚,其含有至少 40mol%环氧乙烷单元和不超过 60mol%环氧丙烷单元。

[0051] 所述聚氧化烯醚的平均分子量优选为 500 克/摩尔-5000 克/摩尔,更优选 1000 克/摩尔-4000 克/摩尔,更优选 1000-3000 克/摩尔。

[0052] 根据本发明有待使用的涂料组合物中成分 (c) 的量优选为 0.01-0.5 摩尔,更优选 0.02-0.4 摩尔,更特别地 0.04-0.3 摩尔,在每一情况下基于根据本发明有待使用的涂料组合物的成分 (a)。

[0053] 根据本发明,已经可以说明,具有基于混合聚氧化烯醚(其由聚环氧乙烷和聚环氧丙烷构成)的端基的聚氨酯脲尤其适用于制造具有高亲水性的涂层。如将以后在下说明的,与仅仅由聚环氧乙烷封端的聚氨酯脲相比,本发明的涂层产生明显低的接触角并因此更加亲水。

[0054] (d) 二胺或氨基醇

[0055] 本发明聚氨酯脲溶液具有这样的单元,其源于至少一种二胺或氨基醇作为结构组分并用作人们所说的增链剂 (d)。

[0056] 这种增链剂例如是二胺或多胺以及酰肼,例如肼,乙二胺,1,2-和 1,3-二氨基丙烷,1,4-二氨基丁烷,1,6-二氨基己烷,异佛尔酮二胺,2,2,4-和 2,4,4-三甲基己二胺的异构体混合物,2-甲基戊二胺,二亚乙基三胺,1,3-和 1,4-苯二甲胺, α , α , α' , α' -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和 4,4'-二氨基二环己基甲烷,二甲基乙二胺,肼,己二酸二酰肼,1,4-双(氨基甲基)环己烷,4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷和其它(C₁-C₄)-二-和四烷基二环-己基甲烷,例如 4,4'-二氨基-3,5-二乙基-3',5'-二异丙基二环己基甲烷。

[0057] 适合的二胺或氨基醇通常是低分子量二胺或氨基醇,其含有对 NCO 基团具有不同反应性的活性氢,例如除了伯氨基外还含有仲氨基或者除了(伯或仲)氨基外还含有 OH 基团的化合物。此类化合物的实例是伯和仲胺,例如 3-氨基-1-甲基氨基丙烷,3-氨基-1-乙基氨基丙烷,3-氨基-1-环己基氨基丙烷,3-氨基-1-甲基氨基丁烷,以及氨基醇,例如 N-氨基乙基乙醇胺,乙醇胺,3-氨基丙醇,新戊醇胺和,特别优选地,二乙醇胺。

[0058] 本发明有待使用的涂料组合物的成分 (d) 在该组合物制备中可以用作增链剂。

[0059] 成分 (d) 在本发明涂料组合物的溶液中的量优选为 0.1 至 1.5mol,特别优选 0.2 至 1.3mol,尤其是 0.3 至 1.2mol,分别基于本发明有待使用的涂料组合物的成分 (a) 计。

[0060] (e) 多元醇

[0061] 在另一实施方案中,作为溶液形成的本发明涂料组合物额外含有源于至少一种其它多元醇作为结构组分的单元。

[0062] 用来构造所述聚氨酯脲的其它低分子量多元醇 (e) 通常具有使聚合物链硬化和/或支化的效果。分子量优选为 62-500 克/摩尔,更优选 62-400 克/摩尔,更特别地 62-200 克/摩尔。

[0063] 合适的多元醇可含有脂族、脂环族或者芳族基团。在本文中提及,例如,每

分子具有至多大约 20 个碳原子的低分子量多元醇,例如,乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,1,2- 丙二醇,1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,1,3- 丁二醇,环己二醇,1,4- 环己烷二甲醇,1,6- 己二醇,新戊二醇,氢醌二羟基乙基醚,双酚 A(2,2- 双(4- 羟基苯基) 丙烷),氢化双酚 A(2,2- 双(4- 羟基环己基) 丙烷),以及三羟甲基丙烷,甘油或者季戊四醇,以及这些和如果需要的其它低分子量多元醇的混合物。也可以使用酯二醇,例如 α - 羟丁基 - ϵ - 羟基己酸酯, ω - 羟己基 - γ - 羟基丁酸酯,己二酸(β - 羟乙基) 酯或对苯二甲酸双(β - 羟乙基) 酯。

[0064] 本发明有待使用的涂料组合物中成分(e) 的量优选为 0.05 至 1.0mol,特别优选为 0.05 至 0.5mol,尤其是 0.1 至 0.5mol,分别基于本发明有待使用的涂料组合物的成分(a) 计。

[0065] (f) 其它含有胺和 / 或羟基的结构单元 (Baustein) (结构组分)

[0066] 含异氰酸酯的成分(b) 与羟基或胺官能的化合物(a), (c), (d) 和任选的(e) 的反应通常在保持 NCO 相对于反应性羟基或胺化合物而言略微过量的情况下进行。在反应终点,通过达到目标粘度而仍旧保持有剩余的反应性异氰酸酯。这些基团必须被封闭(blockieren),因此不发生与大聚合物链的反应。这种反应导致批料三维交联并凝胶化。不再能够对这种涂料溶液进行加工。通常所述批料含有大量的醇。在室温下,在批料静止或搅拌的数小时内,这些醇封闭尚保留的异氰酸酯基团。

[0067] 但是若想快速封闭尚保留的剩余含量的异氰酸酯,本发明提供的溶液形式的聚氨酯涂料组合物还可以含有单体(f) 作为结构组分,其总是位于链端部并将其封闭。

[0068] 该结构组分衍生出单官能的、与 NCO- 基团反应性的化合物,如一元胺,尤其是一元仲胺或一元醇。本文可提到例如乙醇,正丁醇,乙二醇单丁基醚,2- 乙基己醇,1- 辛醇,1- 十二醇,1- 十六醇,甲胺,乙胺,丙胺,丁胺,辛基胺,月桂基胺,硬脂基胺,异壬氧基丙基胺,二甲胺,二乙胺,二丙胺,二丁胺,N- 甲基氨基丙基胺,二乙基(甲基) 氨基丙基胺,吗啉,哌啶和它们适当取代的衍生物。

[0069] 由于结构单元(f) 在溶液形式的本发明涂料组合物中基本用于消除 NCO- 过量,因此所需量基本取决于 NCO- 过量的量,一般不能具体指明。

[0070] 优选在合成过程中省略该结构单元。尚未反应的异氰酸酯在此优选通过以很大浓度含有的溶剂醇而反应成封端的氨基甲酸酯。

[0071] (g) 其它成分

[0072] 本发明提供的聚氨酯脲- 涂料组合物溶液还可以含有对于所追求的目的而言常见的其它成分和添加剂。这方面的实例是药学上的活性成分,药物和释放药学上活性成分所需的添加剂(“ 药物 - 洗脱 - 添加剂”)。

[0073] 可以用于医疗器械上的本发明涂层中,因而可以包含于本发明溶液中的药学上活性成分或药物例如是抗血栓形成剂、抗生素、抗肿瘤剂、生长激素、抗病毒剂、抗血管生成剂、血管生成剂、抗有丝分裂剂、消炎剂、细胞周期调节剂、遗传物质 (genetische Mittel)、激素,以及它们的同系物、衍生物、片段、药物盐、和其组合。。

[0074] 此类药学活性成分或药物的具体实例因此包括抗血栓形成(非凝血酶原的) 剂和用于抑制动脉的急性血栓形成、狭窄或后再狭窄的其它药剂,实例为肝素、链激酶、尿激酶、组织纤溶酶原活化剂、抗血栓烷-B₂ 剂;抗-B- 血小板球蛋白、前列腺素-E、阿司匹林、双嘧达莫 (Dipyridamol)、抗血栓烷 (Anti-Thromboxan)-A₂ 剂、鼠科动物单克隆抗体 7E3、三

唑并嘧啶、西前列烯、水蛭素、噻氯匹定、尼可地尔,等等。生长因子也能够用作药物以便在动脉狭窄位置抑制内膜下的纤维肌性增生,或者任何其它细胞生长抑制剂能够用在狭窄位置。

[0075] 所述药学活性成分或药物还可以由血管舒张剂组成,以便抵抗血管痉挛,例如抗痉挛剂如罂粟碱。所述药物可以是血管作用剂本身,例如钙拮抗剂,或者 α -和 β -肾上腺素能激动剂或拮抗剂。另外,治疗剂可以是生物粘合剂如医学级的氰基丙烯酸酯,或纤维蛋白,其例如用于将组织瓣 (Gewebeklappe) 粘结至冠状动脉的壁。

[0076] 所述治疗剂还可以为抗肿瘤剂如 5- 氟尿嘧啶,优选具有用于该药剂的控制释放载体 (例如,用于在肿瘤位点不间断地控制释放抗肿瘤剂)。

[0077] 所述治疗剂可以是抗生素,优选结合控制释放载体用于在体内的局部化感染灶从医疗器械的涂层不间断地释放。类似地,所述治疗剂可以包含甾族化合物以便在局部化组织中抑制发炎,或用于其它原因。

[0078] 适当药物的具体实例包括:

[0079] (a) 肝素、硫酸肝素、水蛭素、透明质酸、硫酸软骨素、硫酸皮肤素、硫酸角质素、溶解剂,包括尿激酶以及链激酶,它们的同系物、类似物、片段、衍生物和其药物盐;

[0080] (b) 抗生素剂如青霉素、头孢菌素、万古霉素 (Vacomycin)、氨基糖苷、2- 羟基喹啉、多粘菌素、红霉素;四环素、氯霉素、克林霉素、林可霉素、磺酰胺,它们的同系物、类似物、衍生物、药物盐和它们的混合物;

[0081] (c) 紫杉醇、多西他赛、免疫抑制剂如西罗莫司或依维莫司、烷基化剂、包括氮芥、苯丁酸氮芥、环磷酰胺、美法仑 (Melfalan) 和异环磷酰胺;抗代谢物,包括甲氨蝶呤、6- 巯基嘌呤、5- 氟尿嘧啶和阿糖胞苷;植物生物碱,包括长春碱 (Vinblastin);长春新碱和依托泊苷;抗生素,包括多柔比星、柔红霉素、博来霉素和丝裂霉素;亚硝基脲 (Nitrosourea),包括卡莫司汀和洛莫司汀;无机离子,包括顺铂;生物反应改性剂,包括干扰素;血管生长抑素 (angiostatinisch) 和内皮生长抑素 (endostatinisch) 剂;酶,包括天门冬酰胺酶;以及激素,包括他莫昔芬和氟他胺,它们的同系物、类似物、片段、衍生物、药物盐和它们的混合物;

[0082] (d) 抗病毒药如金刚烷胺,金刚乙胺,利巴韦林 (Rabavirin),碘苷,阿糖腺苷 (Vidarabin),曲氟尿苷,阿昔洛韦,更昔洛韦,齐多夫定,磷酸甲酸盐,干扰素,它们的同系物、类似物、片段、衍生物、药物盐和它们的混合物;和

[0083] (e) 抗炎剂,例如布洛芬、地塞米松或甲泼尼龙。

[0084] 在优选的实施方案中,溶液形式的本发明的涂料组合物包含至少由以下物质合成的聚氨酯脲:

[0085] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇;

[0086] b) 至少一种多异氰酸酯;

[0087] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚;

[0088] d) 至少一种二胺或氨基醇。

[0089] 在本发明另一优选的实施方案中,溶液形式的本发明的涂料组合物包含至少由以下物质合成的聚氨酯脲

[0090] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇;

[0091] b) 至少一种多异氰酸酯；

[0092] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚；

[0093] d) 至少一种二胺或氨基醇；和

[0094] e) 至少一种多元醇。

[0095] 在本发明另一优选的实施方案中，溶液形式的本发明的涂料组合物包含至少由以下物质合成的聚氨酯脲：

[0096] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇；

[0097] b) 至少一种多异氰酸酯；

[0098] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚；

[0099] d) 至少一种二胺或氨基醇；

[0100] e) 至少一种多元醇；

[0101] f) 至少一种其它的含有胺和 / 或羟基的结构单元。

[0102] 溶液形式的本发明的涂料组合物优选包含至少由以下物质合成的聚氨酯脲：

[0103] a) 至少一种平均分子量为 400g/mol 至 6000g/mol 并且羟基官能度为 1.7 至 2.3 的聚碳酸酯多元醇或者由这些聚碳酸酯多元醇形成的混合物；

[0104] b) 至少一种脂族，脂环族或芳族的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇为 1.0 至 3.5mol；

[0105] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚或这些聚醚的混合物，其平均摩尔量为 500g/mol 至 5000g/mol，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.01 至 0.5mol；

[0106] d) 至少一种脂族或脂环族的二胺或者至少一种氨基醇作为人们所说的增链剂或者这些化合物的混合物，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.1 至 1.5mol；

[0107] e) 任选的一种或多种短链脂族多元醇，其摩尔量为 62g/mol 至 500g/mol，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.05 至 1mol；和

[0108] f) 任选的含有胺或 OH 的结构单元，其位于聚合物链端部，并将其封闭。

[0109] 根据本发明还优选在溶液形式的涂料组合物中使用至少由以下物质合成的聚氨酯脲：

[0110] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇，其平均摩尔量为 500g/mol 至 5000g/mol，并且其羟基官能度为 1.8 至 2.2，或者由这些聚碳酸酯多元醇形成的混合物；

[0111] b) 至少一种脂族，脂环族或芳族多异氰酸酯或者这些多异氰酸酯的混合物，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 1.0 至 3.3mol；

[0112] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚或这些聚醚的混合物，其平均摩尔量为 1000g/mol 至 4000g/mol，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.02 至 0.4mol；

[0113] d) 至少一种脂族或脂环族二胺或者至少一种氨基醇作为所谓的增链剂或者这些化合物的混合物，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.2 至 1.3mol；

[0114] e) 任选的一种或多种短链的脂族多元醇，其摩尔量为 62g/mol 至 400g/mol，其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.05 至 0.5mol；和

[0115] f) 任选的含氨基或 OH 的结构单元，其位于聚合物链端部，并将其封闭。

[0116] 本发明还优选在涂料溶液中使用至少由以下物质合成的聚氨酯脲

[0117] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇，其平均摩尔量为 600g/mol 至 3000g/mol，并且其羟

基官能度为 1.9 至 2.1, 或者这些聚碳酸酯多元醇的混合物;

[0118] b) 至少一种脂族, 脂环族或芳族多异氰酸酯或由这些多异氰酸酯的混合物, 其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 1.0 至 3.0mol;

[0119] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚或者由聚醚的混合物, 其平均摩尔量为 1000g/mol 至 3000g/mol, 其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.04 至 0.3mol, 在此尤其优选由聚环氧乙烷和聚环氧丙烷形成的混合物; 和

[0120] d) 至少一种脂族或脂环族二胺或者至少一种氨基醇作为所谓的增链剂或者这些化合物的混合物, 其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.3 至 1.2mol; 和

[0121] e) 任选的一种或多种短链的脂族多元醇, 其摩尔量为 62g/mol 至 400g/mol, 其量为每 mol 聚碳酸酯多元醇 0.1 至 0.5mol。

[0122] 以溶液的形式应用本发明涂料组合物

[0123] 溶液形式的本发明涂料组合物可用于在医疗器械上形成涂层。

[0124] 术语“医疗器械”在本发明的上下文中宽范围地理解。医疗器械(包括仪器)的适当、非限制性实例是隐形眼镜(Kontaktlinse); 套管; 导管(Katheter), 例如泌尿科学导管如导尿管(Blasenkatheeter)或输尿管导管(Harnleiterkatheter); 中央静脉导管; 静脉导管或者出口或入口导管; 扩张气囊(Dilationsballon); 用于血管成形术和活组织检查的导管; 用于引入支架、栓塞过滤器或腔静脉的过滤器的导管; 气囊导管或其它可膨胀的医疗器械; 内窥镜; 喉镜; 气管装置如气管内软管, 呼吸器和其它气管抽吸器械(**Trachealabsauggeräte**); 支气管肺泡灌洗导管; 在冠状动脉血管成形术中使用的导管; 导杆, 插入引导器等; 血管塞; 起搏器部件; 耳蜗植入物; 用于喂食的牙齿植入软管(**Zahnimplantatschläuche für die Nahrungszufuhr**), 引流软管(**Dränageschläuche**); 和导丝。

[0125] 本发明的涂覆溶液可以另外用于制造保护涂层, 例如用于手套、支架和其它植入物; 外部(身体外的)血液软管(运载血液的管道); 膜, 例如用于透析的膜; 血液过滤器; 用于辅助循环的器械; 用于伤口护理的绷扎材料; 尿袋和造口袋。还包括包含医学活性剂的植入物, 例如用于支架或用于气囊表面或用于避孕用品的医学活性剂。

[0126] 通常, 所述医疗器械由导管、内窥镜、喉镜、气管内软管、饲管、导杆、支架和其它植入物形成。

[0127] 有许多材料适合作为待涂覆表面的基材, 例如金属、纺织品、陶瓷或塑料, 优选使用塑料用于制造医疗器械。

[0128] 根据本发明, 已经发现可以通过使用以上所述类型的含水的非离子型稳定聚氨酯分散体涂覆医疗器械而制造具有非常亲水性的并因此光滑的、血液相容性表面的医疗器械。以上所述的涂料组合物优选以含水溶液的形式获得并施加到医疗器械表面。

[0129] 在此尤其优选由聚碳酸酯多元醇和单官能的聚环氧丙烷-聚环氧乙烷-醇的混合物形成的涂料溶液。

[0130] 涂料溶液的制备

[0131] 在本发明中尤其优选, 医疗器械的涂层由以上详细描述涂料组合物的溶液出发而制得。

[0132] 根据本发明证实, 在医疗器械上所得到的涂层视以上描述的涂料组合物是否由分

散体或溶液出发而制得而有所不同。

[0133] 在此情况下,医疗器械上的本发明涂层当其是由以上描述的涂料组合物的溶液出发而获得时,其具有优点。

[0134] 并不打算受理论的束缚,根据本发明认为,由于水性分散体中聚氨酯粒状结构的原因,所述聚合物没有完全成膜。在膜中通常还能看到颗粒结构,例如通过原子力显微镜 (AFM) 识别。来自溶液的聚氨酯提供光滑的涂层。由于聚氨酯分子在有机溶液中紧密勾挂 (Verhakung) 并缠绕 (Verschlaufung),所以干燥的膜也是耐拉伸的,并且对于贮存于水中也是有抵抗力的。

[0135] 本文中可以通过各种方法为本发明的医疗器械涂覆亲水性聚氨酯溶液。本文中合适的涂覆技术例如为刮涂,印刷,移膜涂饰 (Transferbeschichten),喷涂,旋涂或浸涂。

[0136] 所述有机聚氨酯溶液可以按照任何方法制备。

[0137] 不过经证实以下做法是优选的:

[0138] 为了制备根据本发明要用于涂覆的聚氨酯脲溶液,优选使聚碳酸酯多元醇,多异氰酸酯,单官能的聚醚醇和任选的多元醇以熔体形式或在溶液中相互反应,直至消耗掉所有羟基。

[0139] 本文使用的参与反应各结构组分之间的化学计量由以上提到的量比例得到。

[0140] 所述反应在优选为 60 至 110°C,特别优选 75 至 110°C,尤其是 90 至 110°C 的温度下进行,其中,由于反应速度的原因,110°C 左右的温度是优选的。同样可以采用更高温度,不过这样在个别情况下并取决于所使用的各成分存在以下危险,所形成的聚合物出现分解过程并变色。

[0141] 对于由异氰酸酯和所有含有羟基的组分形成的预聚物而言,所述反应优选以熔体形式进行,不过存在着起反应的混合物粘度太高的危险。在此情况下还推荐向其中加入溶剂。但应含有尽可能不多于约 50 重量%的溶剂,因为若非如此,稀释会使反应速度明显变慢。

[0142] 对于异氰酸酯和含有羟基的组分的反应而言,该反应在熔体中可以进行 1 小时至 24 小时的时间段。少量加入溶剂导致变慢,不过反应时间范围也在同样的时间范围内。

[0143] 各成分的加入或反应顺序可以不同于以上给出的顺序。这点尤其是当要改变所得到的涂层的机械性质时会是有利的。例如当所有含有羟基的成分同时反应时,形成硬链段和软链段的混合物。例如当在聚碳酸酯多元醇组分之后加入低分子量多元醇时,获得界定的嵌段,这可以赋予所得到的涂层别的性质。因此本发明不受限于聚氨酯涂料各成分添加或反应的任意顺序。

[0144] 然后加入其它溶剂,并加入任选溶解的链延长二胺或溶解的链延长氨基醇 (结构组分 (d))。

[0145] 再添加溶剂优选分步进行,从而使反应不用不必要地变慢,在加入全部量溶剂时,例如在开始反应时,就会发生这种情况。另外,开始反应时,溶剂含量高也伴随着温度比较低,这至少由溶剂类型决定。这也导致反应变慢。

[0146] 达到目标粘度后,尚保留的残余 NCO 可以被单官能的脂族胺封闭。优选通过与溶剂混合物中含有的醇进行反应来封闭尚保留的异氰酸酯 (Isocyanat) 基。

[0147] 作为用于制备和应用本发明聚氨酯脲-溶液的溶剂,可以考虑所有可考虑的溶剂

和溶剂混合物,如二甲基甲酰胺,N-甲基乙酰胺,四甲基脲,N-甲基吡咯烷酮,芳族溶剂,如甲苯,线型和环状酯,醚,酮和醇。酯和酮的实例是例如乙酸乙酯,乙酸丁酯,丙酮, γ -丁内酯,甲基乙基酮和甲基异丁基酮。

[0148] 优选醇与甲苯的混合物。与甲苯一起使用的醇的实例是乙醇,正丙醇,异丙醇和1-甲氧基-2-丙醇。

[0149] 通常在该反应中使用这么多的溶剂,以致于获得约10至50重量%的溶液,特别优选约15至45重量%的溶液,特别优选约20至40重量%的溶液。

[0150] 聚氨酯溶液的固含量一般为5至60重量%,优选10至40重量%。对于涂覆实验,可以用甲苯/醇-混合物来任意稀释该聚氨酯溶液,从而可以可变地调节涂层厚度。1至60重量%的所有浓度都是可行的,优选浓度为1至40重量%。

[0151] 本文可以达到任意的层厚度,例如几百纳米至几百微米,在本发明中还可以是更大和更小的厚度。

[0152] 同样可以使用其它添加剂,例如抗氧化剂或颜料。另外任选还可以使用其它添加剂,如处理助剂(Griffhilfsmittel),染料,消光剂,UV-稳定剂,光稳定剂,疏水剂和/或流动控制助剂。

[0153] 由该溶液出发,通过以上描述的方法制备医用涂层。

[0154] 可以涂覆多种多样的基材,如金属,织物,陶瓷和塑料。优选涂料由塑料或金属制成的医疗器械。作为金属,例如可以提到:医用不锈钢和镍-钛-合金。可考虑多种聚合物材料,由这些材料可以制成医疗器械,例如聚酰胺;聚苯乙烯;聚碳酸酯;聚醚;聚酯;聚乙酸乙烯酯;天然和合成橡胶;由苯乙烯和不饱和化合物如乙烯,丁烯和异戊二烯形成的嵌段共聚物;聚乙烯或由聚乙烯和聚丙烯形成的共聚物;硅酮;聚氯乙烯(PVC)和聚氨酯。为了使所述亲水性聚氨酯更好地粘合在医疗器械上,在涂布该亲水性涂覆材料之前,还可以涂布其它合适的涂料作为底漆。

[0155] 可以通过多种方法为医疗器械涂覆所述亲水性聚氨酯分散体。合适涂覆技术是刮涂,印刷,移膜涂饰,喷涂,旋涂或浸涂。

[0156] 除了改善滑动能力的亲水质性外,本发明提供的涂料组合物的特征还在于高血液相容性。因此,特别是在血液接触情况下,用该涂料工作也是有利的。与现有技术的聚合物相比,该材料在血液接触情况下表现出降低的凝结倾向。

[0157] 通过以下实施例中的对比实验来说明带有亲水性聚氨酯涂层的本发明导管的优点。

实施例

[0158] 本发明实施例和对比例中描述的树脂的NCO含量通过根据DIN EN ISO 11909滴定而测定。

[0159] 固体含量根据DIN-EN ISO 3251测定。使用红外线干燥器,将1克聚氨酯分散体在115°C干燥至恒重(15-20分钟)。

[0160] 使用来自Malvern Instruments的High Performance Particle Sizer(HPPS 3.3)测量聚氨酯分散体的平均颗粒尺寸。

[0161] 除非另外注明,否则以%给出的量的数据是重量%并基于所得含水分散体。

[0162] 粘度测量是用 Anton Paar GmbH, Ostfildern, Deutschland 的 Physics MCR 51 流变仪来实施的。

[0163] 使用的物质和缩写：

[0164] Desmophen C2200：聚碳酸酯多元醇，OH 值 56 毫克 KOH/ 克，数均分子量 2000 克 / 摩尔 (Bayer, MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0165] Desmophen C1200：聚碳酸酯多元醇，OH 值 56 毫克 KOH/ 克，数均分子量 2000 克 / 摩尔 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0166] Desmophen XP 2613 聚碳酸酯多元醇，OH 值 56 毫克 KOH/ 克，数均分子量 2000 克 / 摩尔 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0167] **PolyTHF[®] 2000**：聚丁二醇多元醇，OH 值 56 毫克 KOH/ 克，数均分子量 2000 克 / 摩尔 (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

[0168] 聚醚 LB 25：(基于环氧乙烷 / 环氧丙烷的单官能聚醚，数均分子量 2250 克 / 摩尔，OH 值 25 毫克 KOH/ 克 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0169] 实施例 1：

[0170] 该实施例描述本发明聚氨酯脲溶液的制备。

[0171] 198.6g Desmophen C 2200, 23.0g LB 25 和 47.8g 4,4' - 双 (异氰酸根合环己基) 甲烷 (H_{12} MDI) 在 110°C 下在熔体中反应直至达到 2.4% 的恒定 NCO- 含量。使其冷却，并用 350.0g 甲苯和 200g 异丙醇稀释。在室温下加入 12.5g 异佛尔酮二胺在 95.0g 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围 (通过用以上提过的流变仪测量相关样品的粘度来检查) 后，再搅拌 4 小时，以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到 927g 30.4% 的聚氨酯脲在甲苯 / 异丙醇 / 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液，其 22°C 下的粘度为 19600mPas。

[0172] 实施例 2：

[0173] 该实施例描述本发明聚氨酯脲溶液的制备。

[0174] 195.4g Desmophen C 2200, 30.0g LB 25 和 47.8g 4,4' - 双 (异氰酸根合环己基) 甲烷 (H_{12} MDI) 在 110°C 下反应直至达到 2.3% 的恒定 NCO- 含量。使其冷却，并用 350.0g 甲苯和 200g 异丙醇稀释。在室温下加入 12.7g 异佛尔酮二胺在 94.0g 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后，再搅拌 4 小时，以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到 930g 30.7% 的聚氨酯脲在甲苯 / 异丙醇 / 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液，其 22°C 下的粘度为 38600mPas。

[0175] 实施例 3：

[0176] 该实施例描述本发明聚氨酯脲溶液的制备。

[0177] 195.4g Desmophen XP 2613, 30.0g LB 25 和 47.8g 4,4' - 双 (异氰酸根合环己基) 甲烷 (H_{12} MDI) 在 110°C 下反应直至达到 2.4% 的恒定 NCO- 含量。使其冷却，并用 350.0g 甲苯和 200g 异丙醇稀释。在室温下加入 12.7g 异佛尔酮二胺在 95.0g 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后，再搅拌 4 小时，以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到 931g 30.7% 的聚氨酯脲在甲苯 / 异丙醇 / 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液，其 22°C 下的粘度为 26500mPas。

[0178] 实施例 4：

[0179] 该实施例描述本发明聚氨酯脲溶液的制备。

[0180] 198.6g Desmophen C 1200, 23.0g LB 25 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI)在110℃下反应直至达到2.4%的恒定NCO-含量。使其冷却,并用350.0g甲苯和200g异丙醇稀释。在室温下加入13.2g异佛尔酮二胺在100.0g 1-甲氧基丙-2-醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后,再搅拌4小时,以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到933g 30.3%的聚氨酯脲在甲苯/异丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中的溶液,其22℃下的粘度为17800mPas。

[0181] 实施例 5:

[0182] 该实施例描述本发明聚氨酯脲溶液的制备。

[0183] 195.4g Desmophen C 1200, 30.0g LB 25 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI)在110℃下反应直至达到2.4%的恒定NCO-含量。使其冷却,并用350.0g甲苯和200g异丙醇稀释。在室温下加入11.8g异佛尔酮二胺在94.0g 1-甲氧基丙-2-醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后,再搅拌4小时,以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到931g 30.7%的聚氨酯脲在甲苯/异丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中的溶液,其22℃下的粘度为23700mPas。

[0184] 实施例 6:

[0185] 该实施例描述作为与本发明实施例1的对比产物的聚氨酯脲溶液的制备。Desmophen C2200 被 PolyTHF 2000 替换。

[0186] 194.0g PolyTHF 2000, 22.6g LB 25 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI)在110℃下反应直至达到2.3%的恒定NCO-含量。使其冷却,并用350.0g甲苯和200g异丙醇稀释。在室温下加入12.1g异佛尔酮二胺在89.0g 1-甲氧基丙-2-醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后,再搅拌4小时,以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到916g 30.2%的聚氨酯脲在甲苯/异丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中的溶液,其22℃下的粘度为15200mPas。

[0187] 实施例 7:

[0188] 该实施例描述作为与本发明实施例2的对比产物的聚氨酯脲溶液的制备。Desmophen C2200 被 PolyTHF 2000 替换。

[0189] 190.6g PolyTHF 2000, 30.0g LB 25 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷(H_{12} MDI)在110℃下反应直至达到2.3%的恒定NCO-含量。使其冷却,并用350.0g甲苯和200g异丙醇稀释。在室温下加入12.1g异佛尔酮二胺在89.0g 1-甲氧基丙-2-醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后,再搅拌4小时,以使剩余含量的异氰酸酯被异丙醇封闭。得到919g 30.5%的聚氨酯脲在甲苯/异丙醇/1-甲氧基丙-2-醇中的溶液,其22℃下的粘度为21000mPas。

[0190] 实施例 8:涂层的制备和静态接触角的测量

[0191] 为了测量静态接触角,用旋涂机(RC5 Gyrset 5, Karl Süss, Garching, 德国)在尺寸为25×75mm的载玻片上制备涂层。为此,将载片夹在旋涂机的样品盘上,并用约2.5-3g 15%的有机聚氨酯溶液均匀覆盖。用65重量%甲苯和35重量%异丙醇的溶剂混合物将所有有机聚氨酯溶液稀释到聚合物含量为15重量%。通过使样品盘在1300转/分钟下旋转20秒而获得均匀涂层,在100℃干燥1h,然后在50℃干燥24h。对所得到的涂覆的载片直接

进行接触角测量。

[0192] 对所得到的在载片上的涂层进行静态接触角测量。通过 Dataphysics 公司带有计算机控制的注射器的 Video 接触角测量仪 OCA20, 在样本上放 10 滴 Millipore 水, 并测量其静态润湿接触角 (Benetzungswinkel)。事先通过抗静电吹风机消除样品表面上的静电 (如果存在的话)。

[0193] 表 1: 静态接触角测量

[0194]

PU- 膜	接触角 [°]
实施例 1	32
实施例 2	21
实施例 3	38
实施例 4	25
实施例 5	25
实施例 6 (对比实施例)	83
实施例 7 (对比实施例)	82

[0195] 如表 1 所示, 实施例 1-5 的含聚碳酸酯的涂料产生特别亲水的涂层, 其静态接触角 $\leq 40^\circ$ 。反之, 含 PolyTHF 的涂料 7-9 显著更加非极性, 虽然该涂料的组成其它方面与实施例 1 和 2 的相同。

[0196] 实施例 9:

[0197] 该比较实施例描述一种聚氨酯脲聚合物的合成, 该聚合物不含混合的单官能的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷醇 LB 25 而含有相同摩尔份额的纯单官能的聚环氧乙烷醇。该聚合物与实施例 1 的相同, 只是含有一种别的端基。如实施例 1-7 中所述的在甲苯和醇中这种合成在使用这些醇时不起作用。因此该合成在纯二甲基甲酰胺 (DMF) 中进行。

[0198] 198.6g Desmophen C 2200, 20.4g 聚乙二醇-2000-单甲基醚 (来源: Fluka, 物品号: 81321) 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己基)甲烷 (H_{12} MDI) 在 110°C 下在熔体中反应直至达到 2.4% 的恒定 NCO-含量。使其冷却, 并用 550g DMF 稀释。在室温下加入 10.5g 异佛尔酮二胺在 100g DMF 中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围 (通过用以上提过的流变仪测量相关样品的粘度来检查) 后, 向其中 1.0g 正丁胺, 以使剩下的低含量的异氰酸酯封闭。得到 927g 29.8% 在二甲基甲酰胺中的聚氨酯脲溶液, 其 23°C 下的粘度为 22700mPas。

[0199] 实施例 10:

[0200] 该实施例描述本发明聚氨酯脲聚合物在作为溶剂的 DMF 中的合成。该聚合物与实施例 1 的相同, 但是在 DMF 中制备, 以便其物理性质可以与实施例 9 的聚合物比较。

[0201] 198.6g Desmophen C 2200, 23.0g LB 25 和 47.8g 4,4'-双(异氰酸根合环己

基) 甲烷 (H_{12} MDI) 在 110℃ 下在熔体中反应直至达到 2.4% 的恒定 NCO- 含量。使其冷却, 并用 550g DMF 稀释。在室温下加入 10.5g 异佛尔酮二胺在 100g 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围 (通过用以上提过的流变仪测量相关样品的粘度来检查) 后, 向其中加入 0.5g 正丁胺, 以使剩下的低含量的异氰酸酯封闭。得到 930g 30.6% 的聚氨酯脲在 DMF 中的溶液, 其 23℃ 下的粘度为 16800mPas。

[0202] 实施例 11:

[0203] 如实施例 8 中所述, 用实施例 9 和 10 的聚氨酯溶液在玻璃上制备膜, 并测量静态接触角。

[0204] 表 2: 与使用的单官能的聚醚有关的静态接触角

[0205]

PU- 膜	接触角 [°]
实施例 9 (比较实施例)	55
实施例 10 (本发明实施例)	36

[0206] 用混合的 (聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷) 单官能的聚醚醇制得的实施例 10 的膜以 36° 表现出比含有纯聚环氧乙烷单元的实施 9 的这种膜 (55°) 明显更低的静态接触角。

[0207] 实施例 12:

[0208] 该实施例描述在有机溶液中的本发明聚氨酯的合成。将该产物与实施例 13 相应的在水性分散体中制备的聚氨酯比较 (参见实施例 14)。

[0209] 277.2g Desmophen C 2200, 33.1g LB 25, 6.7g 新戊二醇, 71.3g 4,4' - 双 (异氰酸根合环己基) 甲烷 (H_{12} MDI) 和 11.9g 异佛尔酮二异氰酸酯在 110℃ 下反应直至达到 2.4% 的恒定 NCO- 含量。使其冷却, 并用 500.0g 甲苯和 350.0g 异丙醇稀释。在室温下加入 6.2g 异佛尔酮二胺在 186.0g 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液。摩尔量增加结束并达到所希望的粘度范围后, 再搅拌 4 小时, 以使剩余含量的异氰酸酯用异丙醇封闭。得到 1442g 28.6% 的聚氨酯脲在甲苯 / 异丙醇 / 1- 甲氧基丙 -2- 醇中的溶液, 其 23℃ 下的粘度为 17500mPas。

[0210] 实施例 13:

[0211] 该实施例描述实施例 12 的聚氨酯在水性分散体中的合成。该水性分散体由如实施例 12 中所述的聚合物制成。两种聚合物在实施例 14 中相互比较。

[0212] 在 65℃ 下预先装入 277.2g Desmophen C 2200, 33.1g 聚醚 LB 25 和 6.7g 新戊二醇, 并通过搅拌均匀化 5min。在 65℃ 下在 1min 内, 向该混合物中首先加入 71.3g 4,4' - 双 (异氰酸根合环己基) 甲烷 (H_{12} MDI), 然后加入 11.9g 异佛尔酮二异氰酸酯。升温到 110℃, 直至达到 2.4% 的恒定 NCO- 值。制成的预聚物在 50℃ 中溶于 711g 丙酮中, 接下来在 40℃ 下在 10min 内计量加入 4.8g 乙二胺在 16g 水中的溶液。后续搅拌时间为 5min。接下来在 15min 内通过加入 590g 水进行分散。通过真空蒸馏除去溶剂。获得贮存稳定的聚氨酯分散体, 其固体含量为 40.7% 并且平均粒度为 136nm。该分散体的 pH 值为 6.7。

[0213] 实施例 14:

[0214] 实施例 12 和 13 的这两种涂料用 200 μ m 刮刀施加到离型纸上。实施例 12 的涂料以未稀释的方式施加, 该水性分散体在制备膜之前掺入 2 重量% 的增稠剂 (Borchi Gel A

LA, Borchers, Langenfeld, 德国), 并在室温下通过搅拌均匀化 30min。湿膜在 100℃下干燥 15min。

[0215] 在干燥状态下和在 24h 让该膜浸水后测量抗拉强度和断裂伸长率。按照 DIN 53504 进行该研究。

[0216] 表 3: 比较来自有机溶液和水性分散体的聚氨酯的抗拉强度结果

[0217]

膜	断裂应力 (N/mm ²) 干燥膜	断裂应力 (N/mm ²) 24h 浸水	断裂伸长率 (%) 干燥膜	断裂伸长率 (%) 24h 浸水
实施例 12	25.3	24.9	700	700
实施例 13	24.8	18.3	550	450

[0218] 该表的结果表明, 对于两种聚氨酯而言, 干燥膜的断裂应力, 与以溶液或以水性分散体制备无关, 在实验精度范围内是一致的。但由有机溶液制得的实施例 12 的膜具有较高的弹性 (700% 断裂伸长率, 相比而言, 来自水性分散体的聚合物为 550%)。另外, 对于由有机溶液制得的膜而言, 断裂应力和断裂伸长率在测量精度范围内并不改变, 而由水性分散体制得的膜的断裂应力和断裂伸长率则明显下降。