



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046685 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980119370. 4

C08G 18/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 19

C08G 18/66 (2006. 01)

C08G 18/72 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008025614. 5 2008. 05. 28 DE

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 26

CN 1434729 A, 2003. 08. 06, 说明书第 14 页第 6-15 行, 第 16 页第 3-4 行, 第 18 页第 4-16 行.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/003544 2009. 05. 19

CN 1800232 A, 2006. 07. 12, 实施例 5, 说明书第 7 页第 15-20 行, 第 12 页第 24 行 - 第 13 页第 4-7 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/143978 DE 2009. 12. 03

US 5177141 A, 1993. 01. 05, 实施例 4.

DE 102006002156 A1, 2007. 07. 19, 实施例 5.

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

CN 1434729 A, 2003. 08. 06, 说明书第 14 页第 6-15 行, 第 16 页第 3-4 行, 第 18 页第 4-16 行.

(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

审查员 唐勇

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/44 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/75 (2006. 01)

C08G 18/80 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

亲水性聚氨酯涂料

(57) 摘要

本发明涉及特定的聚氨酯脲涂料的用途, 其中聚氨酯脲被聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元封端。

1. 含有被聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元封端的至少一种聚氨酯脲的、呈现溶液形式的涂料组合物在涂覆基材中的用途,其中所述聚氨酯脲不具有离子改性,且所述聚氨酯脲至少由下列扩链组分构成:

a) 平均分子量在 400g/mol 和 6000g/mol 之间和羟基官能度在 1.7-2.3 之间的至少一种聚碳酸酯多元醇,或该聚碳酸酯多元醇的混合物;

b) 用量为 1.0-3.5mol/ 摩尔聚碳酸酯多元醇的至少一种脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯,或该多异氰酸酯的混合物;

c) 平均分子量在 500g/mol 和 5000g/mol 之间和用量为 0.01-0.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的至少一种单官能的、聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元;

d) 用量为 0.1-1.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的作为所谓扩链剂的至少一种脂族或脂环族二胺或至少一种氨基醇,或此类化合物的混合物;

e) 任选地,分子量在 62g/mol 和 500g/mol 之间和用量为 0.05-1.0mol/mol 聚碳酸酯多元醇的一种或多种短链脂族多元醇。

2. 根据权利要求 1 的用途,包括以下步骤:

A) 通过以下步骤制备涂料组合物:

(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在熔化状态下或在溶液中有溶剂存在下进行反应,直至全部的羟基已经消耗为止;

(II) 添加附加的溶剂和任选地添加已溶解的二胺或任选已溶解的氨基醇;和

(III) 任选地利用单官能脂族胺封闭在已经达到目标粘度之后仍然存在的残留 NCO 基团,和

B) 用根据 (A) 获得的涂料组合物涂覆基材。

3. 根据权利要求 2 的用途,其特征在于所述溶剂选自二甲基甲酰胺,N-甲基乙酰胺,四甲基脲,N-甲基吡咯烷酮,芳族溶剂,线性和环状酯、醚、酮、醇和它们的混合物。

4. 根据权利要求 3 的用途,其特征在于所述溶剂是 γ -丁内酯。

5. 根据权利要求 2-4 之一的用途,其特征在于聚氨酯溶液的固体含量是 5-60 重量%。

6. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆至少一种医用设备。

7. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆非医用领域中的工业基材。

8. 根据权利要求 1 的用途,用于易于清洁或自清洁的表面的生产中。

9. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆玻璃和透镜。

10. 根据权利要求 9 的用途,用于涂覆光学玻璃。

11. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆卫生领域中的基材。

12. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆包装材料。

13. 根据权利要求 1 的用途,用于减少经涂覆的表面上的积垢。

14. 根据权利要求 1 的用途,用于涂覆在水面以上或在吃水线以下的基材以减少基材对水的摩擦阻力。

15. 根据权利要求 1 的用途,用于制备基材用于印刷。

16. 根据权利要求 1 的用途,用于化妆品应用的配制剂的生产中。

17. 根据权利要求 1 的用途,用于生产用于涂覆种子的活性成分释放体系。

亲水性聚氨酯涂料

[0001] 本发明涉及聚氨酯分散体形式的涂料组合物在亲水性涂料的生产中的用途,尤其涉及涂料组合物用于涂覆设备、尤其医用设备中的用途。另外,根据本发明的亲水性涂覆材料也能够用于保护表面以避免生雾,用于生产易于清洁或自清洁的表面,和用于减少污物被此类表面吸附。根据本发明的亲水性涂覆材料另外能够减少或避免在表面上水斑的形成。

[0002] 用本发明的聚氨酯溶液还有可能生产亲水性表面,在该表面上不再显著生长生活在水中的生物体(防污垢性能)。根据本发明的涂覆材料的其它应用领域是在印刷工业中的应用,用于化妆品配制剂以及用于能够释放活性成分的非医用的体系中。

[0003] 医用设备例如导管的使用能够通过为它们提供亲水性表面而大大地得到改进。泌尿导管或血管导管易于插入和置换,因为与血液或尿接触的亲水性表面吸附水膜。结果,导管表面与血管壁的摩擦被减少,因此该导管更容易插入和移动。在手术之前也能够进行设备的直接润湿,以便通过均匀水膜的形成来减少摩擦。所牵涉的患者有更低的疼痛,并且对于血管壁的损害风险因此减少。另外,当使用导管时,总有形成血凝块的风险。在这里,亲水性涂料一般被认为对于抗血栓形成的涂层是有帮助的。

[0004] 从相应聚氨酯的溶液或分散体制备的聚氨酯涂料原则上适合于相应表面的生产。

[0005] 因此,US-A 5,589,563 描述了具有表面改性端基的涂料用于在生物医学领域中使用的聚合物的用途,该聚合物也能够用于涂覆医用设备。所得涂层是从溶液或分散体生产的,并且该聚合物涂层包括选自胺、氟化链烷醇、聚二甲基硅氧烷和胺终端的聚环氧乙烷中的不同端基。然而,这些聚合物作为医用设备的涂料不具有令人满意的性能,尤其对于所需亲水性而言。

[0006] 尤其描述在 US-A 5,589,563 中的水分散体的缺点另外是,由于分散粒子的尺寸,涂层是相对粗糙的。另外,从水分散体得到的涂层一般不是足够稳定的。因此需要亲水性涂料体系,其具有突出的亲水性和同时具有相对光滑的表面和高的稳定性。

[0007] 但现有技术中本身已知的聚氨酯溶液 - 根据早已提到的 US-A 5,589,563 的聚氨酯溶液例外 - 还没有用于医用设备的涂覆中。

[0008] 因此,例如 DE-A 22 21 798 描述了从在相对非极性溶剂中的具有末端异氰酸酯基的预聚物和二胺制备聚氨酯脲的稳定和耐光溶液的方法,其中以下组分的预聚物:

[0009] a) 具有大约 500 到 5000 的分子量的基本上线性多羟基化合物,

[0010] b) 任选的低分子量二羟基化合物,和

[0011] c) 脂族或脂环族二异氰酸酯,其中羟基与异氰酸酯基的摩尔比率大约是 1 : 1.5 到 1 : 5,

[0012] 在任选氯化的芳族和 / 或氯化的脂族烃以及伯、仲和 / 或叔脂族和 / 或脂环族醇的溶剂(混合物)中,与作为扩链剂的二胺进行反应,其中至少 80mol% 的该扩链剂是具有 10/90 到 60/40 的顺 / 反异构体比率的 1,4-二氨基环己烷。这些聚氨酯脲溶液用于光稳定膜和涂层的生产中。

[0013] 此外,DE-A 22 52 280 描述了通过反转方法,用由含有聚碳酸酯的脂族、链段化聚

氨酯弹性体的溶液构成的粘合剂和顶涂料来涂覆纺织品基材的方法。

[0014] 此外, EP-A 0 125 466 描述了纺织品基材(优选片状)的多层反转涂覆的方法, 以便从至少一种面漆溶液和基于聚氨酯的至少一种粘合涂料溶液生产合成皮革。

[0015] 这些出版物都没有描述用于涂覆医用设备的目的并且满足以前所定义的要求的亲水性聚氨酯树脂溶液。

[0016] 因此, 本发明的目的是提供组合物, 其适合于为医用设备涂覆亲水性表面。因为这些表面常常用于与血液接触, 所以这些材料的表面也应该具有良好的血液相容性和尤其减少血凝块形成的风险。所得涂层还应该是光滑的和具有高的稳定性。

[0017] 本发明提供特定聚氨酯溶液形式的涂料组合物。

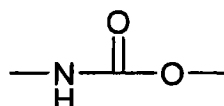
[0018] 根据本发明所用的聚氨酯溶液包括被聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物单元终端的至少一种聚氨酯脲。

[0019] 根据本发明已经发现, 在溶液中由这些特定聚氨酯脲组成的组合物突出地适合于在医用设备上生产涂层, 为这些设备提供优异的亲水性涂层, 形成光滑的表面, 具有高稳定性和同时减少在用医用设备治疗的过程中血凝块形成的风险。

[0020] 在本发明范围内的聚氨酯脲是包括以下重复单元的聚合物:

[0021] (a) 具有下列通式结构的至少两种含有尿烷基团的重复单元

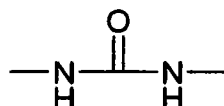
[0022]



[0023] 和

[0024] (b) 至少一种含脲基团的重复单元

[0025]



[0026] 根据本发明所用的溶液形式的涂料组合物是以基本上没有离子改性的聚氨酯脲为基础的。在本发明的范围内, 这可以理解为指根据本发明所用的聚氨酯脲基本上不含离子基团, 如尤其没有磺酸根, 羧酸根, 磷酸根或膦酸根基团。

[0027] 在本发明的范围内, “基本上没有离子基团”被理解为指所得到的聚氨酯脲涂料含有一般不超过 2.50 重量%、尤其不超过 2.00 重量%、优选不超过 1.50 重量%, 特别优选不超过 1.00 重量%, 特别是不超过 0.50 重量%的离子基团, 更尤其不包含离子基团。特别优选, 聚氨酯脲不含离子基团, 因为在有机溶液中高浓度的离子导致以下结果: 聚合物不再是足够可溶的并且因此不能获得稳定的溶液。如果根据本发明使用的聚氨酯含有离子基团, 它们优选是羧酸根。

[0028] 根据本发明以溶液形式使用的涂料组合物包括聚氨酯, 后者优选是基本上线型分子, 但是也可以是支化的。在本发明中, “基本上线型分子”被理解为易于交联的体系, 其含有具有优选 1.7 到 2.3, 尤其 1.8 到 2.2, 特别优选 1.9 到 2.1 的平均羟基官能度的多元醇组分。

[0029] 根据本发明优选使用的聚氨酯脲的数均分子量优选是 1000 到 200000, 特别优选

5000 到 100000。该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℃ 下测量的。

[0030] 聚氨酯脲

[0031] 下面详细描述根据本发明所用的以聚氨酯脲为基础的涂料体系。

[0032] 溶液形式的本发明的含聚氨酯的涂料组合物是通过包括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地另一种多元醇组分的扩链组分的反应来制备的。

[0033] 下面详细描述各扩链组分。

[0034] (a) 聚碳酸酯多元醇

[0035] 根据本发明的溶液形式的基于聚氨酯脲的涂料组合物包括以至少一种含羟基的聚碳酸酯为基础的单元。

[0036] 对于以含羟基的聚碳酸酯为基础的单元的引入,原则上合适的是具有 1.7 到 2.3, 优选 1.8 到 2.2, 特别优选 1.9 到 2.1 的平均羟基官能度的多羟基化合物。

[0037] 合适的含羟基的聚碳酸酯是分子量(通过 OH 值测定)优选 400-6000g/mol, 特别优选 500-5000g/mol, 特别 600-3000g/mol 的聚碳酸酯, 其例如可通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)的反应来获得。合适的此类二醇例如是乙二醇, 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-或四甘醇, 二丙二醇, 聚丙二醇, 二丁二醇, 聚丁二醇, 双酚 A, 四溴双酚 A, 以及内酯改性二醇。

[0038] 该二醇组分优选含有 40-100 重量%的己二醇, 优选 1,6- 己二醇和 / 或己二醇衍生物, 优选除了含有末端 OH 基团之外还含有醚或酯基团的那些二醇衍生物, 例子是通过 1mol 的己二醇与至少 1mol, 优选 1-2mol 的己内酯的反应或通过己二醇本身的醚化成二-或三己二醇所获得的产物。聚醚聚碳酸酯二醇也能够使用。该羟基聚碳酸酯应该是基本上线性的。然而, 它们也能够任选地通过多官能组分、尤其低分子量多元醇的引入而稍微支化。适合于此目的是例如甘油, 三羟甲基丙烷, 1,2,6- 己三醇, 1,2,4- 丁三醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 对环己二醇, 甘露糖醇, 山梨糖醇, 甲基糖苷或 1,3,4,6- 二脱水己糖醇。优选的是以 1,6- 己二醇和具有改性作用的辅助二醇例如 1,4- 丁二醇为基础的聚碳酸酯, 或以 ϵ -己内酯为基础的聚碳酸酯。进一步优选的聚碳酸酯二醇是以 1,6- 己二醇和 1,4- 丁二醇的混合物为基础的那些。

[0039] 聚碳酸酯优选是基本上线性的并且具有仅仅轻微的三维交联, 以便形成具有上述规格的聚氨酯。

[0040] (b) 多异氰酸酯

[0041] 根据本发明的以聚氨酯脲为基础的涂料组合物包括作为扩链组分的以至少一种多异氰酸酯为基础的单元。

[0042] 作为多异氰酸酯 (b) 能够使用单独或以彼此的任何混合物形式使用的具有 ≥ 1 、优选 ≥ 2 的平均 NCO 官能度的、本领域技术人员已知的任何芳族、芳脂族、脂族和脂环族异氰酸酯, 至于它们是否通过光气方法或无光气的方法所制备的则都不重要。它们还可含有亚氨基、噁二嗪二酮, 异氰脲酸酯, 脲二酮, 尿烷, 脲基甲酸酯, 缩二脲, 脲, 二噁嗪三酮, 噁唑烷酮, 酰脲和 / 或碳二亚胺结构。多异氰酸酯能够单独或以彼此的任何混合物形式使用。

[0043] 优选的是使用脂族或脂环族代表物系列中的异氰酸酯,这些优选具有含 3-30 个,优选 4-20 个碳原子的碳骨架结构(没有计算所包含的 NCO 基团)。

[0044] 组分 (b) 的特别优选的化合物对应于具有脂族基和 / 或脂环族基连接的 NCO 基团的以上所述类型,例如双(异氰酸根烷基)醚,双-和三(异氰酸酯根烷基)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(例如六亚甲基二异氰酸酯, 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),一般作为 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(异氰酸根甲基)环己烷 (H_6XDI),3-异氰酸根甲基-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-异氰酸根环己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 或双(异氰酸根甲基)降冰片烷 (NBDI)。

[0045] 组分 (b) 的最特别优选的化合物是六亚甲基二异氰酸酯 (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(异氰酸根甲基)环己烷 (H_6XDI),双(异氰酸根甲基)降冰片烷 (NBDI),3(4)-异氰酸根甲基-1-甲基-环己基异氰酸酯 (IMCI) 和 / 或 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 ($H_{12}MDI$) 或这些异氰酸酯的混合物。其它例子是以上二异氰酸酯的具有脲二酮,异氰脲酸酯,尿烷,脲基甲酸酯,缩二脲,亚氨基噁二嗪二酮和 / 或噁二嗪三酮结构和具有超过两个 NCO 基团的衍生物。

[0046] 在根据本发明所用的涂料组合物中成分 (b) 的量优选是 1.0-3.5mol,特别优选 1.0-3.3mol,尤其 1.0-3.0mol,在各情况下以根据本发明所用的涂料组合物的成分 (a) 为基础计。

[0047] (c) 聚氧化烯醚

[0048] 用于本发明中的聚氨酯脲包括作为扩链组分的以聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物为基础的单元。这些共聚物单元作为端基存在于该聚氨酯脲中并且影响着根据本发明的涂料组合物的亲水化。

[0049] 非离子的起亲水化作用的化合物例如是每分子含有统计平均 5 到 70 个、优选 7 到 55 个环氧乙烷单元的单羟基聚环氧烷聚醚醇,如按照本身已知的方式通过合适起始剂分子的烷氧基化可获得(例如见于 Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第 4 版,Volume 19,Verlag Chemie,Weinheim,第 31-38 页)。

[0050] 合适起始剂分子是,例如,饱和一元醇,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,月桂醇,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基甲基环己烷,3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇,二甘醇单烷基醚,例如二甘醇单丁醚,不饱和醇类,如烯丙基醇,1,1-二甲基烯丙基醇或油醇,芳醇类如苯酚,异构的甲酚或甲氧基苯酚,芳脂族醇如苄醇,茴香醇或肉桂醇,仲单胺如二甲胺,二乙基胺,二丙基胺,二异丙基胺,二丁基胺,双(2-乙基己基)胺,N-甲基-和 N-乙基环己基胺或二环己基胺,以及杂环族仲胺如吗啉,吡咯烷,哌啶或 1H-吡唑。优选的起始剂分子是饱和一元醇。二甘醇单丁醚特别优选用作起始剂分子。

[0051] 环氧烷类的环氧乙烷和环氧丙烷能够按任何顺序或以混合物形式用于烷氧基化

反应中。

[0052] 该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，其环氧烷单元优选至少 30mol%，特别优选至少 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氧化烯聚醚，其含有至少 40mol% 的环氧乙烷单元和不大于 60mol% 的环氧丙烷单元。

[0053] 聚氧化烯醚的平均分子量优选是 500g/mol 到 5000g/mol，特别优选 1000g/mol 到 4000g/mol，尤其 1000 到 3000g/mol。

[0054] 在根据本发明所用的涂料组合物中成分 (c) 的量优选是 0.01-0.5mol，特别优选 0.02-0.4mol，尤其 0.04-0.3mol，在各情况下以根据本发明所用的涂料组合物的成分 (a) 为基础计。

[0055] 根据本发明可表明，具有以聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的混合聚氧化烯醚为基础的端基的聚氨酯脲特别适合于生产具有高亲水性的涂料。下面与仅仅由聚环氧乙烷终端的聚氨酯脲相比可以看出，根据本发明的涂料导致明显更小的接触角并且因此是更亲水性的。

[0056] (d) 二胺或氨基醇

[0057] 根据本发明的聚氨酯脲溶液包括作为扩链组分的以至少一种二胺或氨基醇为基础的并且用作所谓扩链剂 (d) 的单元。

[0058] 此类扩链剂是，例如，二胺类或多胺类以及酰肼类，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- 三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物，2- 甲基五亚甲基二胺，二亚乙基三胺，1,3- 和 1,4- 二甲苯二胺， $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3- 和 -1,4- 二甲苯二胺和 4,4'- 二氨基二环己基甲烷，二甲基乙二胺，肼，己二酰二肼，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 (C_1-C_4) 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。

[0059] 认为合适的二胺或氨基醇一般是含有对 NCO 基团有不同反应活性的活性氢的低分子量二胺或氨基醇，如除了含有伯氨基之外还含有仲氨基的化合物或除了含有氨基(伯或仲)之外还含有 OH 基团的化合物。此类化合物的例子是伯和仲胺，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，如 N- 氨基乙基乙醇胺，乙醇胺，3- 氨基丙醇，新戊醇胺和，特别是二乙醇胺。

[0060] 根据本发明所用的涂料组合物的成分 (d) 能够作为扩链剂用于该涂料组合物的制备中。

[0061] 在本发明涂料组合物的溶液中成分 (d) 的量优选是 0.1 到 1.5mol，特别优选 0.2 到 1.3mol，尤其 0.3 到 1.2mol，在各情况下以根据本发明所用的涂料组合物的成分 (a) 为基础计。

[0062] (e) 多元醇

[0063] 在再一个实施方案中，溶液形式的本发明涂料组合物另外包括作为扩链组分的以至少一种其它多元醇为基础的单元。

[0064] 用于聚氨酯脲的合成中的其它低分子量多元醇 (e) 一般会影响聚合物链的变硬和 / 或支化。分子量优选是 62-500g/mol，特别优选 62-400g/mol，尤其 62-200g/mol。

[0065] 合适多元醇能含有脂族,脂环族或芳族基团。这里能够提到的例子包括每分子具有至多约 20 个碳原子的低分子量多元醇,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,环己烷二醇,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),还有三羟甲基丙烷,甘油或季戊四醇,以及这些和任选的其它低分子量多元醇的混合物。还有可能使用酯二醇,例如 α -羟基丁基- ϵ -羟基-己酸酯, ω -羟基己基- γ -羟基-丁酸酯,己二酸(β -羟基乙基)酯或对苯二甲酸双(β -羟基乙基)酯。

[0066] 在本发明所用的涂料组合物中成分(e)的量优选是 0.05 到 1.0mol,特别优选 0.05 到 0.5mol,尤其 0.1 到 0.5mol,在各情况下以根据本发明所用的涂料组合物的成分(a)为基础计。

[0067] (f) 其它含胺-和含羟基的结构单元(扩链组分)

[0068] 含异氰酸酯的组分(b)与羟基官能或胺官能化合物(a)、(c)、(d)和任选地(e)的反应通常在保持相对于反应性羟基或胺化合物有稍微的 NCO 过量下进行。通过达到目标粘度而达到反应终点时,仍总会剩余活性异氰酸酯的残基。这些残基必须封闭,这样不会发生与大的聚合物链之间的反应。此类反应导致该批料的三维交联和凝胶化。不再可能加工该涂料溶液。该批料通常含有大量的醇类。如果该批料被静置或在室温下搅拌,则醇类会在几个小时内封闭剩余异氰酸酯基团。

[0069] 然而,如果希望快速地封闭仍剩余的残留异氰酸酯含量,则根据本发明所提供的溶液形式的聚氨酯脲涂料组合物也可包括作为扩链组分的单体(f),这些单体在各情况下位于链端并封端该链。

[0070] 这些结构单元一方面从可与 NCO 基团反应的单官能化合物如单胺,特别是单仲胺,或一元醇衍生。这里例如可提及的例子包括乙醇,正丁醇,乙二醇一丁醚,2-乙基己醇,1-辛醇,1-十二醇,1-十六醇,甲基胺,乙基胺,丙基胺,丁基胺,辛基胺,月桂基胺,硬脂基胺,异壬基氧基丙基胺,二甲基胺,二乙基胺,二丙基胺,二丁基胺,N-甲基氨基丙基胺,二乙基(甲基)氨基丙基胺,吗啉,哌啶和它们的合适取代的衍生物。

[0071] 因为该结构单元(f)主要用于溶液形式的本发明涂料组合物中以消除 NCO 过量,所需要的量主要取决于 NCO 过量的量并且一般无法具体规定。

[0072] 优选,在合成过程中,这些结构单元被省略。还没有反应的异氰酸酯优选通过以非常高的浓度存在的溶剂醇类被转化成末端尿烷。

[0073] (g) 其它成分

[0074] 根据本发明提供的聚氨酯脲涂料组合物的溶液能够另外包括为预计的目的所使用的其它常用添加剂。它们的例子是药理活性成分,药物和促进药理活性成分的释放的添加剂(“药物洗脱添加剂”)。

[0075] 能够用于在医用设备上的本发明涂层中并且因此可存在于本发明的溶液中的药理学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,抗病毒药,抗血管生成药,血管生成剂,抗有丝分裂剂,消炎药,细胞周期调节剂,遗传试剂,激素,以及它们的同系物,衍生物,片段,药用盐和它们的结合。

[0076] 此类药理学活性成分或药物的具体例子因此包括抗血栓剂(非形成血栓剂)和抑制急性血栓形成、动脉的狭窄或后再狭窄的其它药物,例如肝素,链激酶,尿激酶,组织

纤溶酶原激活物,抗凝血噻烷-B₂-剂;抗B-血小板球蛋白,前列腺素-E,阿斯匹林,双嘧达莫,抗凝血噻烷-A₂-剂,鼠单克隆抗体7E3,三唑并嘧啶,西前列烯,水蛭素,噻氯匹定(ticlopidine),尼可地尔(nicorandil),等等。生长因子能够同样地用作药物以便在动脉狭窄位置上抑制血管内膜下的纤维肌性增生,或任何其它所需细胞生长抑制剂能够在狭窄位置上使用。

[0077] 药理学活性成分或药物也能够由血管舒张药组成,以便抑制血管痉挛-例如解痉挛剂,如罂粟碱。该药物可以是血管活性剂本身,如钙拮抗剂,或 α -和 β -肾上腺素能激动剂或拮抗剂。另外,该治疗剂能够是生物粘合剂如医学级氰基丙烯酸酯或纤维蛋白,它们例如用于将组织翼片粘结到冠状动脉的壁上。

[0078] 该治疗剂也可以是抗肿瘤剂如5-氟尿嘧啶,优选有该药物的控释载体(例如对于抗肿瘤剂的应用,它在肿瘤位点上以控制方式连续释放)。

[0079] 该治疗剂能够是抗生素,优选与控释载体相结合,以便在身体内的局部感染源处从医用设备的涂层中连续释放。类似地,该治疗剂可包括用于抑制在局部组织中的炎症或用于其它原因的甾类。

[0080] 合适药物的具体例子包括:

[0081] (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,溶解剂类(其中包括尿激酶和链激酶),它们的同系物,类似物,片段,衍生物和它们的药用盐;

[0082] (b) 抗生素剂比如青霉素,头孢菌素,万古霉素,氨基糖苷,喹诺酮,多粘菌素,红霉素;四环素,氯霉素,氯林肯霉素,林肯霉素,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;

[0083] (c) 紫杉醇,多烯紫杉醇,免疫抑制剂如西罗莫司或依维莫司,烷基化剂(其中包括二氯甲二乙胺),苯丁酸氮芥,环磷酰胺,美法仑和异环磷酰胺;抗代谢药(其中包括氨甲喋呤),6-巯基嘌呤,5-氟尿嘧啶和阿糖胞苷,植物碱(其中包括长春花碱),长春新碱和表鬼臼毒素吡喃葡萄糖苷;抗生素,其中包括亚德利亚霉素(doxonibicin),柔红霉素,博来霉素和丝裂霉素;硝脲类,其中包括亚硝脲氮芥和环己亚硝脲;无机离子,其中包括顺氯氨铂;生物反应改性剂,其中包括干扰素;血管阻断剂和内皮抑制剂;酶,其中包括天冬酰胺酶;和激素,其中包括三苯氧胺和氟他胺,它们的同系物,类似物,片段,衍生物,药物盐和它们的混合物;

[0084] (d) 抗病毒药如氨基三环癸烷,金刚烷乙胺,利巴韦林,碘苷,阿糖腺苷,曲氟尿苷,无环鸟苷,更昔洛韦,叠氮胸苷,膦酰基甲酸酯(phosphonoformates),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

[0085] (e) 消炎药,例如异丁苯丙酸,地塞米松或甲基强的松龙。

[0086] 在优选的实施方案中,溶液形式的本发明所用涂料组合物包括至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0087] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇;

[0088] b) 至少一种多异氰酸酯;

[0089] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚;和

[0090] d) 至少一种二胺或氨基醇。

[0091] 在本发明的进一步优选的实施方案中,溶液形式的本发明所用涂料组合物包括至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0092] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇;

[0093] b) 至少一种多异氰酸酯;

[0094] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚;

[0095] d) 至少一种二胺或氨基醇;和

[0096] e) 至少一种多元醇。

[0097] 在本发明的进一步优选的实施方案中,溶液形式的本发明所用涂料组合物包括至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0098] a) 至少一种聚碳酸酯多元醇;

[0099] b) 至少一种多异氰酸酯;

[0100] c) 至少一种单官能的聚氧化烯醚;

[0101] d) 至少一种二胺或氨基醇;

[0102] e) 至少一种多元醇;

[0103] f) 至少一种其它含胺和/或含羟基的结构单元。

[0104] 溶液形式的根据本发明所用的涂料组合物优选包括至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0105] a) 平均分子量在 400g/mol 和 6000g/mol 之间和羟基官能度在 1.7-2.3 之间的至少一种聚碳酸酯多元醇,或这种聚碳酸酯多元醇的混合物;

[0106] b) 1.0-3.5mol/摩尔聚碳酸酯多元醇的用量的至少一种脂族,脂环族或芳族多异氰酸酯,或该多异氰酸酯的混合物;

[0107] c) 平均分子量在 500g/mol 和 5000g/mol 之间和用量为 0.01-0.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的至少一种单官能的聚氧化烯醚,或此类聚醚的混合物;

[0108] d) 0.1-1.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的用量的作为所谓的扩链剂的至少一种脂族或脂环族二胺或至少一种氨基醇,或此类化合物的混合物;

[0109] e) 任选地,分子量在 62g/mol 和 500g/mol 之间和用量为 0.05-1mol/mol 聚碳酸酯多元醇的一种或多种短链脂族多元醇;和

[0110] f) 任选地,位于聚合物链的末端上并且封闭该聚合物链的含胺或含 OH 的结构单元。

[0111] 根据本发明进一步优选的是在溶液形式的涂料组合物中使用至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0112] a) 平均分子量在 500g/mol 和 5000g/mol 之间和羟基官能度在 1.8-2.2 之间的至少一种聚碳酸酯多元醇,或该聚碳酸酯多元醇的混合物;

[0113] b) 1.0-3.3mol/摩尔聚碳酸酯多元醇的用量的至少一种脂族,脂环族或芳族多异氰酸酯,或该多异氰酸酯的混合物;

[0114] c) 平均分子量在 1000g/mol 和 4000g/mol 之间和用量为 0.02-0.4mol/mol 聚碳酸酯多元醇的至少一种单官能的聚氧化烯醚,或此类聚醚的混合物;

[0115] d) 0.2-1.3mol/mol 聚碳酸酯多元醇的用量的作为所谓的扩链剂的至少一种脂族或脂环族二胺或至少一种氨基醇,或此类化合物的混合物;

[0116] e) 任选地,分子量在 62g/mol 和 400g/mol 之间和用量为 0.05-0.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的一种或多种短链脂族多元醇;和

[0117] f) 任选地,位于聚合物链的末端上并且封闭该聚合物链的含胺或含 OH 的结构单元。

[0118] 根据本发明再进一步优选的是在涂料溶液中使用至少由以下组分组成的聚氨酯脲:

[0119] a) 平均分子量在 600g/mol 和 3000g/mol 之间和羟基官能度在 1.9-2.1 之间的至少一种聚碳酸酯多元醇,或该聚碳酸酯多元醇的混合物;

[0120] b) 1.0-3.0mol/摩尔聚碳酸酯多元醇的用量的至少一种脂族,脂环族或芳族多异氰酸酯,或该多异氰酸酯的混合物;

[0121] c) 平均分子量在 1000g/mol 和 3000g/mol 之间和用量为 0.04-0.3mol/mol 聚碳酸酯多元醇的至少一种单官能的聚氧化烯醚,或此类聚醚的混合物;其中聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的混合物是特别优选的;

[0122] d) 0.3-1.2mol/mol 聚碳酸酯多元醇的用量的作为所谓的扩链剂的至少一种脂族或脂环族二胺或至少一种氨基醇,或此类化合物的混合物;和

[0123] e) 任选地,分子量在 62g/mol 和 400g/mol 之间和用量为 0.1-0.5mol/mol 聚碳酸酯多元醇的一种或多种短链脂族多元醇。

[0124] 为了生产具有防垢性能的表面,根据本发明所用的涂料组合物能够包括现有技术中已知的防垢活性成分。它们的存在一般会增强用本发明涂料组合物本身生产的表面的早已突出的防垢性能。

[0125] 溶液形式的根据本发明所用的涂料组合物能够用于在医用设备上形成涂层。

[0126] 术语“医用设备”在本发明范围内应宽泛理解。医用设备(包括仪器)的合适的非限制性例子是隐形眼镜;套管;导管,例如泌尿科导管如导尿管或输尿管导管;中心静脉导管;静脉导管或出口或入口导管;扩张气球;血管成形术和活组织切片检查用的导管;用于插入移植片固定模、移植植物或腔过滤器的导管;气囊导管或其它的可膨胀的医用设备,内窥镜;喉镜;气管设备如气管内导管,呼吸设备和其它气管吸痰设备;支气管肺泡灌洗导管;用于冠状动脉血管成形术的导管;引导棒条,插入导管等等;血管移植植物;起搏器组件;耳蜗植入物;进给食物用的牙科植入管,引流管;和导丝钩。

[0127] 根据本发明所用的涂料溶液能够另外用来生产保护涂层,例如用于手套、移植片固定模和其它植入物,体外血道(血液导管),膜(例如透析膜),血液过滤器,辅助循环的设备,伤口护理用绷带材料,尿袋和气孔袋的涂层。也包括的是含有医学活性剂的植入物,如用于移植片固定模或用于气囊表面或用于避孕用品的医学活性剂。

[0128] 医用设备通常是由导管,内窥镜,喉镜,气管内导管,人工哺乳器,引导棒,移植片固定模,和其它植入物构成的。

[0129] 有许多材料适合作为所要涂覆的表面的基材,如金属、纺织品、陶瓷或塑料,其中塑料的使用对于医用设备的生产是优选的。

[0130] 根据本发明已经发现,具有非常亲水性的并且因此能够滑移的血液相容表面的医用设备能够通过使用上述类型的非离子稳定化的聚氨酯水分散体涂覆该医用设备而生产。上述涂料组合物优选是以有机溶液的形式获得的并且施涂于医用设备的表面上。

[0131] 除了用作医用设备的涂层,上述涂料组合物还能够用于在非医用领域中的其它技术应用。

[0132] 除医用涂层之外的施涂基材例如是金属,塑料,陶瓷,纺织品,皮革,木材,纸,全部所述基材的有涂层的表面,和玻璃。涂覆材料能够直接施涂到基材上或另外施涂到预先已施涂于基材上的底涂层之上。

[0133] 因此,根据本发明生产的涂料能够用于保护表面以避免因湿气而起雾,生产易于清洁或自净的表面。亲水性涂层也减少污物的吸附以及防止水斑的形成。在外部区域中的可能应用是,例如,窗玻璃和天窗,玻璃面或有机玻璃屋顶。在内部区域中,此类材料可用于涂覆在卫生领域中的表面。其它应用是光学玻璃和透镜的涂层,例如,眼镜玻璃,望远镜目镜和物镜以及照相机的物镜,或包装材料如食品包装材料的涂层,为的是避免湿气凝聚或冷凝水引起的液滴形成。

[0134] 根据本发明所用的涂覆材料同样地适合于施涂于与水接触的表面上以防止结垢。这一作用也称为防垢作用。该防垢作用的非常重要的应用是在船身的防水漆领域中。没有防污性能的船身很快会长满海洋生物,由于增加的摩擦作用,导致可能速度的降低和导致更高的燃料消耗。根据本发明的涂料减少或防止被海洋生物形成结垢并且防止该结垢的上述缺点(出现)。在防污涂料的领域中的其它应用是打鱼用的制品,如鱼网,以及在水中使用的金属基材,如管道,钻井平台,船闸室和闸门,等等。具有使用本发明的涂料所生产的表面的船身,尤其在该吃水线之下,也具有降低的摩擦阻力,这样具有该性能的船舶将或者具有减少的燃料消耗或者实现更高的速度。这在休闲船和游艇建造领域中是特别有益的。

[0135] 上述亲水性涂覆材料的另一重要应用领域是印刷工业。疏水性表面能够通过本发明的涂料来亲水化并且因此能够用极性印刷油墨进行印刷或能够借助于喷墨打印技术来施涂。

[0136] 根据本发明使用的亲水性涂料的另一应用领域是化妆品应用的配制剂。

[0137] 以本发明的亲水性涂覆材料为基础的活性成分释放体系也可以在医学技术之外使用,例如作为活性成分的载体材料用于作物保护。整个涂层被认为是活性成分释放体系并且能够例如用于涂覆种子(谷粒)。由于涂料的亲水性能,所含的活性成分能够在湿的土地中出现并且在种子的发芽能力不受损害的情况下发挥它的预期作用。然而,在干燥状态下,涂料组合物将活性成分牢固地粘结于种子上,这样例如当谷种通过播种机被注入到土地中时活性成分不会溶解,从而能够对于例如所存在的动物群产生不希望有的作用(蜜蜂被应防止在土地中的种子被昆虫侵蚀的杀虫剂危害)。

[0138] 特别优选的是由聚碳酸酯多元醇和单官能聚环氧丙烷-聚环氧乙烷醇的混合物组成的涂料溶液。

[0139] 涂料溶液的制备

[0140] 在本发明的范围内,特别优选的是医用设备的涂料是从上面详细描述涂料组合物的溶液生产的。

[0141] 根据本发明已经发现,在医用设备上的所得涂层将根据上述涂料组合物是从分散体制备的还是从溶液制备的而不同。

[0142] 在医用设备上的本发明涂层具有一些优点,当它们从上述涂料组合物的溶液形成

时。

[0143] 不希望受理论束缚,根据本发明可以认为,由于在水分散体中聚氨酯的颗粒结构,聚合物的膜形成是不完全的。在膜中的颗粒结构一般仍然是可检测的,例如通过原子力显微镜检查法 (AFM)。来自溶液的聚氨酯将形成更光滑的涂层。因为在有机溶液中聚氨酯分子的紧密缠结,即使干膜也具有更高的拉伸强度并且更耐在水中的贮存。

[0144] 根据本发明的医用设备能够利用各种方法来涂覆亲水性聚氨酯溶液。用于此目的的合适涂覆技术是,例如,刮刀涂布,印刷涂,转移涂布,喷涂,旋涂或浸渍。

[0145] 有机聚氨酯溶液能够通过任何所需方法来制备。

[0146] 然而,下列程序已经发现是优选的:

[0147] 为了制备用于根据本发明的涂覆用的聚氨酯脲溶液,聚碳酸酯多元醇、多异氰酸酯、单官能聚醚醇和任选的多元醇优选彼此在熔化状态下或在溶液中进行反应,直至全部的羟基已经消耗为止。

[0148] 在反应中所牵涉的各扩链组分之间所使用的化学计量是由以上提及的用量比例得出的。

[0149] 反应是在优选 60-110°C,特别优选 75-110°C,尤其 90-110°C 的温度下进行的,约 110°C 的温度因为反应速率而是优选的。同样能够使用更高的温度,但是在个别情况下并且取决于所使用的各成分将有风险:即在所得聚合物中发生分解过程和变色。

[0150] 对于由异氰酸酯和所有含羟基组分构成的预聚物,在熔化状态下的反应是优选的,但是有风险,即完全反应的混合物的粘度将是太高的。在此情况下,也推荐添加溶剂。然而,如有可能,应该存在不超过约 50 重量%溶剂,因为否则该稀释显著地减慢反应速率。

[0151] 在异氰酸酯和含羟基的组分的反应中,在熔化状态下的反应能够在 1 小时到 24 小时的时间内进行。少量溶剂的添加导致减慢的反应,但是反应时间是在同一时间内。

[0152] 各成分的添加或反应的顺序能够与前面指定的顺序不同。当所得涂层的机械性能需要改变时,这尤其是有利的。如果,例如,全部的含羟基的组分同时进行反应,则形成了硬和软链段的混合物。如果,例如,在聚碳酸酯多元醇组分之后添加低分子量多元醇,则获得限定的嵌段,其可导致所得涂层的不同性能。本发明因此不限于聚氨酯涂料的各成分的任何添加或反应的顺序。

[0153] 然后进一步添加溶剂,并且添加任选溶解的扩链用二胺或溶解的扩链用氨基醇(扩链组分(d))。

[0154] 溶剂的进一步添加优选是逐步进行,以便不致于不必要地减慢反应,如果添加全部的溶剂,这(减慢反应)将会发生,例如在反应开始时。此外,在反应开始时高含量的溶剂意味着温度(它至少部分地由溶剂的性质所决定)必须相应保持较低。这也会导致反应的减慢。

[0155] 当已经达到目标粘度时, NCO 的剩余残基能够被单官能的脂族胺封闭。剩下的异氰酸酯基团优选通过与在溶剂混合物中所含的醇反应来封闭。

[0156] 用于本发明聚氨酯脲溶液的制备中的以及为本发明聚氨酯脲溶液的使用所采用的合适溶剂是全部可以想到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, 线性和环状酯、醚、酮和醇。酯和酮的例子是, 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。

[0157] 优选的是醇与甲苯的混合物。与甲苯一起使用的醇类的例子是乙醇,正丙醇,异丙醇和 1-甲氧基-2-丙醇。

[0158] 一般,在反应中使用的溶剂量应使得获得约 10-50 重量%溶液,特别优选大约 15-45 重量%溶液,特别优选大约 20-40 重量%溶液。

[0159] 聚氨酯溶液的固体含量一般是 5-60 重量%,优选 10-40 重量%。对于涂覆试验,聚氨酯溶液能够根据需要用甲苯/醇混合物稀释,以便可变地调节涂层的厚度。1-60 重量%的全部浓度是可能的;在 1-40 重量%范围内的浓度是优选的。

[0160] 能够获得任何所需层厚度,例如,几百 nm 到几百 μm ,在本发明的范围内更大或更小的厚度也是可能的。

[0161] 也能够使用其它添加剂,例如抗氧化剂或颜料。另外,还能够任选地使用其它添加剂,如操作助剂,着色剂,消光剂,UV 稳定剂,光稳定剂,亲水化剂和/或流动助剂。

[0162] 从这些溶液开始,通过前面所述的方法生产医用涂料。

[0163] 许多不同的基材都能够被涂覆,如金属,纺织品,陶瓷和塑料。优选的是由金属或塑料制造的医用设备上的涂料。可提及的金属的例子包括:医用不锈钢和镍-钛合金。现有能够构成医用设备的许多聚合物材料,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;苯乙烯和不饱和化合物如乙烯、丁烯和异戊二烯的嵌段共聚物;聚乙烯,或聚乙烯和聚丙烯的共聚物;硅酮;聚氯乙烯(PVC)和聚氨酯。为了让亲水性聚氨酯更好地粘合于医用设备上,在施涂该亲水性涂覆材料之前其它合适的涂料能够作为底涂层来施涂。

[0164] 该医用设备能够利用各种方法用亲水性聚氨酯分散体涂覆。合适的涂覆技术是刮刀涂布,印刷,转移涂布,喷涂,旋涂或浸渍。

[0165] 除了为了改进滑动能力的亲水性能之外,用根据本发明所用的涂料组合物生产的涂层特征还在于高的血液相容性。因此,特别是在与血液接触时用这些涂料进行处理。与现有技术的聚合物相比,该材料在与血液接触时具有减低的凝固趋势。

[0166] 由本发明的使用所获得的和提供有亲水性聚氨酯涂层的导管的优点将利用对比试验在下面的实施例中进行说明。

实施例

[0167] 在实施例和对比实施例中描述的树脂的 NCO 含量是根据 DIN EN ISO 11909 由滴定法测定的。

[0168] 固体含量是根据 DIN-EN ISO 3251 测定的。1g 的聚氨酯分散体利用红外线干燥机在 115°C 下被干燥至恒重(15-20 分钟)。

[0169] 聚氨酯分散体的平均粒度是借助于从 Malvern Instruments 公司获得的高性能粒度分析仪(High Performance Particle Sizer)(HPPS 3.3)测量的。

[0170] 除非另有说明,否则按%计的量被理解为是重量%并且是以所得水分散体为基础。

[0171] 通过使用从 Anton Paar GmbH, Ostfildern, 德国获得的 Physics MCR51 流变仪进行粘度测量。

[0172] 所使用的物质和缩写:

[0173] Desmophen® C2200 : 聚碳酸酯多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0174] Desmophen® C1200 : 聚碳酸酯多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0175] Desmophen® XP 2613 聚碳酸酯多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0176] PolyTHF^v 2000 : 聚四亚甲基二醇多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

[0177] Polyether® LB 25 : 以环氧乙烷 / 环氧丙烷为基础的单官能化聚醚, 数均分子量 2250g/mol, OH 值 25mg KOH/g (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE)

[0178] 实施例 1:

[0179] 根据本发明的聚氨酯脲溶液的制备:

[0180] 198.6g 的 Desmophen® C 2200, 23.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H₁₂MDI) 在熔化状态下在 110°C 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加 12.5g 的异佛尔酮二胺在 95.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长已经完成并且已经达到所需的粘度范围(通过使用上述流变仪测量所抽出的样品的粘度来检查)后,搅拌进行另外 4 小时,以使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 927g 的在 22°C 下具有 19600mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.4% 聚氨酯脲溶液。

[0181] 实施例 2:

[0182] 根据本发明的聚氨酯脲溶液的制备:

[0183] 195.4g 的 Desmophen® C 2200, 30.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H₁₂MDI) 在 110°C 下反应至 2.3% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 12.7g 的异佛尔酮二胺在 94.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 930g 的在 22°C 下具有 38600mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.7% 聚氨酯脲溶液。

[0184] 实施例 3:

[0185] 根据本发明的聚氨酯脲溶液的制备:

[0186] 195.4g 的 Desmophen® XP 2613, 30.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H₁₂MDI) 在 110°C 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 12.7g 的异佛尔酮二胺在 95.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 931g 的在 22°C 下具有 26500mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.7% 聚氨酯脲溶液。

[0187] 实施例 4:

[0188] 根据本发明的聚氨酯脲溶液的制备:

[0189] 198.6g 的 Desmophen® C 1200, 23.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H₁₂MDI) 在 110°C 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和

200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 13.2g 的异佛尔酮二胺在 100.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以便使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 933g 的在 22℃ 下具有 17800mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.3% 聚氨酯脲溶液。

[0190] 实施例 5:

[0191] 根据本发明的聚氨酯脲溶液的制备:

[0192] 195.4g 的 Desmophen® C 1200, 30.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H_{12} MDI) 在 110℃ 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 11.8g 的异佛尔酮二胺在 94.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以便使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 931g 的在 22℃ 下具有 23700mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.7% 聚氨酯脲溶液。

[0193] 实施例 6:

[0194] 作为本发明实施例 1 的对比产物的聚氨酯脲溶液的制备。Desmophen® C2200 被 PolyTHF 2000 替代。

[0195] 194.0g 的 PolyTHF 2000, 22.6g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H_{12} MDI) 在 110℃ 下反应至 2.3% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 12.1g 的异佛尔酮二胺在 89.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以便使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 916g 的在 22℃ 下具有 15200mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.2% 聚氨酯脲溶液。

[0196] 实施例 7:

[0197] 作为本发明实施例 2 的对比产物的聚氨酯脲溶液的制备。Desmophen® C2200 被 PolyTHF 2000 替代。

[0198] 190.6g 的 PolyTHF 2000, 30.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷 (H_{12} MDI) 在 110℃ 下反应至 2.3% 的恒定 NCO 含量。冷却并用 350.0g 的甲苯和 200g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 12.1g 的异佛尔酮二胺在 89.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以便使用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 919g 的在 22℃ 下具有 21000mPas 的粘度的、在甲苯 / 异丙醇 / 1-甲氧基-2-丙醇中形成的 30.5% 聚氨酯脲溶液。

[0199] 实施例 8: 涂层的生产和静止接触角的测量

[0200] 采用旋涂器 (RC5 Gyrset 5, Karl Süss, Garching, 德国) 在 25×75mm 尺寸的玻璃载片上生产用于测量静止接触角的涂层。为此目的,载片被夹在旋涂器的样品盘上并均匀地覆盖大约 2.5-3g 的 15% 有机聚氨酯溶液。全部的有机聚氨酯溶液用 65 重量% 甲苯和 35 重量% 异丙醇的溶剂混合物稀释至 15 重量% 的聚合物含量。通过将样品盘在 1300 转/分的速度下旋转 20 秒获得均匀涂层,该涂层在 100℃ 下干燥 1 小时,然后在 50℃ 下干燥 24 小时。对所得到的有涂层的载片立即进行接触角测量。

[0201] 在载片上获得的涂层上进行静止接触角测量。采用带有计算机控制的注射器的、从 Dataphysics 公司获得的视频接触角测量设备 OCA20 将 10 滴的 Millipore 水施加于样品

上,然后测量它们的静态润湿角。预先采用抗静电吹发器除去在样品表面上的静电荷(如果存在的话)。

[0202] 表 1:静止接触角测量

[0203]

聚氨酯膜	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(对比例)	83
实施例 7(对比例)	82

[0204] 正如表 1 所显示,实施例 1-5 的含聚碳酸酯的涂料能够生产出具有 $\leq 40^\circ$ 的静止接触角的极其亲水性涂层。相反,含 PolyTHF 的涂层 7-9 是基本上更加非极性的,虽然这些涂层的组成在其它方面与实施例 1 和 2 的组成相同。

[0205] 实施例 9:

[0206] 该对比实施例描述聚氨酯脲聚合物的合成,该聚合物不是含有混合的单官能聚乙烯-聚环氧丙烷醇 LB 25,而是含有相同摩尔量的纯单官能聚环氧乙烷醇。该聚合物与实施例 1 的聚合物相同,只是它含有不同的端基。当使用该醇时,如实施例 1-7 中所述的在甲苯和醇中的合成是不可行的。该合成因此在纯二甲基甲酰胺(DMF)中进行。

[0207] 198.6g 的 Desmophen® C 2200, 20.4g 的聚乙二醇 2000 单甲基醚(来源:Fluka, Article No. 81321) 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷(H_{12} MDI) 在熔化状态下在 110°C 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却,和用 550g 的 DMF 稀释。在室温下添加由 10.5g 的异佛尔酮二胺在 100g 的 DMF 中形成的溶液。当分子量增长已经完成并且已经达到所需的粘度范围(通过使用上述流变仪测量所抽出的样品的粘度来检查)后,向其中添加 1.0g 的正丁胺以便封闭残留的少量异氰酸酯含量。获得了 927g 的在 23°C 下具有 22700mPas 的粘度的、在二甲基甲酰胺中形成的 29.8% 聚氨酯脲溶液。

[0208] 实施例 10:

[0209] 在作为溶剂的 DMF 中根据本发明的聚氨酯脲聚合物的合成。聚合物与实施例 1 的聚合物相同,但是在 DMF 中制备,以便能够将其物理性能与实施例 9 的聚合物相比较。

[0210] 198.6g 的 Desmophen® C 2200, 23.0g 的 LB 25 和 47.8g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷(H_{12} MDI) 在熔化状态下在 110°C 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却,和用 550g 的 DMF 稀释。在室温下添加由 10.5g 的异佛尔酮二胺在 100g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长已经完成并且已经达到所需的粘度范围(通过使用上述流变仪

测量所抽出的样品的粘度来检查)后,添加 0.5g 的正丁胺以便用异丙醇封闭残留的少量异氰酸酯含量。获得了 930g 的在 23℃ 下具有 16800mPas 的粘度的、在 DMF 中形成的 30.6% 聚氨酯脲溶液。

[0211] 实施例 11:

[0212] 按照在实施例 8 中所述,使用实施例 9 和 10 的聚氨酯溶液在玻璃上生产膜,并测量静止接触角。

[0213] 表 2:与所使用的单官能聚醚相关的静止接触角

[0214]

聚氨酯膜	接触角 [°]
实施例 9(对比实施例)	55
实施例 10(根据本发明的实施例)	36

[0215] 与含有纯聚环氧乙烷单元的根据实施例 9 的膜的静止接触角(55°)相比,用混合(聚环氧乙烷/聚环氧丙烷)单官能化聚醚醇生产的实施例 10 的膜显示出 36° 的显著更低的静止接触角。

[0216] 实施例 12:

[0217] 在有机溶液中本发明聚氨酯的合成。该产物与实施例 13 的聚氨酯对比,后者是相应地在水分散体中制备的(参见实施例 14)。

[0218] 277.2g 的 Desmophen® C 2200,33.1g 的 LB 25,6.7g 的新戊二醇,71.3g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷(H₁₂MDI)和 11.9g 的异氟尔酮二异氰酸酯在 110℃ 下反应至 2.4% 的恒定 NCO 含量。冷却,然后用 500.0g 的甲苯和 350.0g 的异丙醇稀释。在室温下添加由 6.2g 的异佛尔酮二胺在 186.0g 的 1-甲氧基-2-丙醇中形成的溶液。当分子量增长完成和已经达到所需的粘度范围后,搅拌进行另外 4 小时,以便用异丙醇封闭残留的异氰酸酯含量。获得了 1442g 的在 23℃ 下具有 17500mPas 的粘度的、在甲苯/异丙醇/1-甲氧基-2-丙醇中形成的 28.6% 聚氨酯脲溶液。

[0219] 实施例 13:

[0220] 在水分散体中实施例 12 的聚氨酯的合成。它由实施例 12 中所述的同一聚合物组成。该两种聚合物彼此在实施例 14 中进行比较。

[0221] 将 277.2g 的 Desmophen® C 2200,33.1g 的聚醚 LB 25 和 6.7g 的新戊二醇在 65℃ 下引入反应容器中并通过搅拌 5 分钟来均化。在 65℃ 下在 1 分钟内向这一混合物中首先添加 71.3g 的 4,4'-双(异氰酸根环己基)甲烷(H₁₂MDI),之后添加 11.9g 的异氟尔酮二异氰酸酯。加热到 110℃,直到达到 2.4% 的恒定 NCO 值为止。将所形成的预聚物在 50℃ 下溶解在 711g 的丙酮中,然后在 40℃ 下在 10 分钟内计量加入由 4.8g 的乙二胺在 16 水中形成的溶液。后搅拌时间是 5 分钟。然后在 15 分钟内通过添加 590g 的水进行分散。随后通过真空蒸馏除去溶剂。获得了具有 40.7% 的固体含量和 136nm 的平均粒度的贮存稳定的聚氨酯分散体。该分散体的 pH 值是 6.7。

[0222] 实施例 14:

[0223] 实施例 12 和 13 的两种涂料用 200 μm 刮刀施涂到防粘纸上。实施例 12 的涂料以

未稀释的形式施涂；在膜的生产之前将 2 重量%的增稠剂 (Borchi Gel® A LA, Borchers 公司, Langenfeld, 德国) 添加到水分散体中, 然后通过室温下搅拌 30 分钟来进行均化。湿膜在 100℃ 下干燥 15 分钟。

[0224] 在干燥状态下以及在膜已经用水润湿 24 小时之后来测量拉伸强度和断裂伸长率。根据 DIN 53504 进行试验。

[0225] 表 3: 从有机溶液和水分散体得到的聚氨酯的拉伸强度结果的对比

[0226]

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

[0227] 表中的结果表明, 在实验精确度的范围内, 对于两种聚氨酯而言干膜的断裂应力都一致, 不论它们是作为溶液还是作为水分散体制备。然而从有机溶液生产的实施例 12 的膜具有更高的弹性 (700% 断裂伸长率, 与从水分散体制备的聚合物的 550% 断裂伸长率比较)。另外, 对于从有机溶液生产的膜, 在测量精度范围内断裂应力和断裂伸长率没有变化, 而从水分散体生产的膜的断裂应力和断裂伸长率有显著的降低。