



(10) **DE 101 16 177 B4** 2014.11.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 16 177.8**
(22) Anmeldetag: **28.03.2001**
(43) Offenlegungstag: **31.10.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.11.2014**

(51) Int Cl.: **C08F 265/00** (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
**Rauschenbach, Marion, Dipl.-Ing., 01187 Dresden,
DE**

(72) Erfinder:
**Steinert, Volker, Dr., 01099 Dresden, DE; Voit,
Brigitte, Prof. Dr., 01187 Dresden, DE; Hilke,
Haike, 01279 Dresden, DE; Meier-Haack, Jochen,
Dr., 01259 Dresden, DE; Werner, Carsten, Dr.,
01187 Dresden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	000002427607	A1
DE	198 09 042	A1
JP	H06- 108 362	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Beschichtung von polymeren Substraten mit Polyvinylcarbonsäuren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Beschichtung von polymeren Substraten mit Polyvinylcarbonsäuren und/oder Polyvinylcarbonsäurecopolymerisaten, bei dem ohne Einsatz von Initiatoren ein Substrat aus einem Polyamid oder Polyester in eine Monomere enthaltende Gasphase eingebracht wird, wobei die Monomere Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischungen sind, eine Reaktionstemperatur zwischen 30 und 150°C eingestellt und bei 20°C ein Druck von maximal 0,133 MPa über dem Dampfdruck oder der Summe der Dampfdrücke aller bei dieser Temperatur flüssigen Komponenten eingestellt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von polymeren Substraten mit Polyvinylcarbonsäuren und/oder Polyvinylcarbonsäurecopolymerisaten, die beispielsweise im medizinischen und biotechnischen Bereich eingesetzt werden.

[0002] Die Modifizierung von Polymeroberflächen durch Polymeraufbaureaktionen ist eines der bekannten Verfahren, um gewünschte Eigenschaften, die das Basispolymer nicht oder nur unzureichend besitzt, im Finalprodukt verfügbar zu machen. Die gewünschten Eigenschaften können dabei sowohl hydrophobere als auch hydrophilere Oberflächen im Vergleich zum Ausgangspolymer sein.

[0003] Hydrophile Oberflächen sind z. B. erwünscht für die Verbesserung der Anfärbbarkeit, Zur Verbesserung von Leistungsparametern für Trennmembranen, zur Verringerung von elektrostatischen Aufladungen sowie zur Fixierung oder kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen. Ein breites Anwendungsfeld ist im medizinischen Bereich gegeben (R. J. LaPorte, Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Basel, 1993).

[0004] Für hydrophile Beschichtungen sind Polykondensations-, Polyadditions- sowie Radialkettenreaktionen beschrieben. Bei letzteren sind die Vinylcarbonsäuren eine bevorzugte Substanzklasse und es sind eine ganze Reihe von unterschiedlichen Verfahren zur Polymerbildung auf Substraten unter Beteiligung dieser Monomere bekannt.

[0005] Grolle Unterschiede bestehen dabei in den verwendeten Methoden für die Initiierung der Polymeraufbaureaktion.

[0006] UV-, Gamma- oder Elektronenbestrahlung sowie Plasmabehandlung der Oberflächen sind Beispiele für die strahlenchemische Generierung der für die Polymerisation genutzten Starzentren auf der Oberfläche. Wegen der für diese Reaktionen notwendigen relativ hohen Energien treten bei diesen Verfahren unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere Vernetzungs- und Abbaureaktionen auf, die zu berücksichtigen sind. Die Polymerisation kann dabei mit dem Bestrahlungsvorgang verbunden sein oder in einem nachträglichen Reaktionsschritt durchgeführt werden. Bei getrennter Durchführung von Bestrahlung und Polymerisation ist der Anteil an Homopolymerisat geringer (M. J. B. Huglin, J. Smith; Eur. Polym. J. (1981) 17(4), 389).

[0007] Zur besseren Steuerung des Schichtaufbaus können gemäß US 5,805,264 auch die durch Bestrahlung primär gebildeten Radikale durch Umsetzung mit Sauerstoff in Hydroperoxide überführt werden. Die Polymerisation erfolgt anschließend durch Lagerung der so vorbehandelten Substrate in einer Monomerlösung gewünschter Zusammensetzung.

[0008] Wird längerwelliges ($\lambda > 300$ nm) UV-Licht benutzt, treten keine Strahlungsschädigungen des Substrates auf. Allerdings muss dann in Gegenwart von Sensibilisatoren (z. B. Benzophenon, Anthrachinon, Diacetyl, Xanthon) gearbeitet werden, was wiederum zusätzlichen Aufwand erfordert. Gewöhnlich wird das Substrat durch Tauchverfahren mit dem Sensibilisator beschichtet, wobei zu dessen Fixierung und homogen Verteilung auf der Substratoberfläche auch Polymere zugesetzt werden können (H. Kubota u. a.: J. M. S. Pure Appl. Chem. (1995) A32(7), 1263). Die Fixierung des Sensibilisators auf der Polymeroberfläche ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, wie von H. L. Needles und M. J. Park (J. Appl. Sci. (1996) 59(11), 1683) gezeigt worden ist, die einen Sensibilisator (Diacetyl) und ein Monomer (Acrylsäuremethylester) kontinuierlich im Trägergasstrom (N_2) dem Photoreaktor zuführten bzw. das mit Monomer (Acrylsäure) gequollene Substrat (Polyester) in einer den Sensibilisator enthaltenden Lösung bestrahlten.

[0009] Eine strahlenchemische Initiierung ist für die Beschichtung innerer Oberflächen von Formkörpern nicht oder nur bedingt geeignet. Hierfür können übliche Initiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt werden und die Polymerisation wird durch die thermische Zersetzung des Initiators ausgelöst. Die Geometrie der Substrate kann beliebig sein und der apparative Aufwand ist deutlich geringer als bei den strahlenchemischen Initiierungsmethoden, wo neben der Strahlenquelle oft auch leistungsfähige Vakuumanlagen zur Ausrüstung gehören. Allerdings bedingt der Einsatz von Initiatoren oft eine zusätzlichen Verfahrensschritt für die Fixierung des Initiators auf dem Substrat. Neben Rezepturen für die Initiatorlösung und die Art der Aufbringung (Monomer als Lösungsmittel, Quellung des Substrates mit dieser Lösung) wird auch die Art des Energieeintrages (Mikrowelle, Infrarotstrahlung) in der DE 197 54 565 A1 genannt.

[0010] Soll ein Substrat in Lösung beschichtet werden, ist es besonders vorteilhaft, wenn der auf diesem befindliche Initiator in dem Lösungsmittel unlöslich ist. Dieser Anforderung entsprechen zum Beispiel Makroinitiatoren (Maleinsäureanhydridcopolymer mit lateralen radikalbildenden Gruppen), die für die Hydrophilierung von Polymeroberflächen beschrieben sind (EP 0 887 369).

[0011] Beschichtungen werden auch mit in der Monomerlösung löslichen Initiatoren erhalten. So zum Beispiel bei der Pfpfropfung von Polyamid mit Acrylsäure (Initiator: H_2O_2), allerdings ist der Anteil an Homopolymerisat erheblich und deshalb ist dieses Verfahren für eine technische Nutzung weniger geeignet (N. M. Langer u. a., Polym. Adv. Technol. (1998), 9 (5), 290).

[0012] Beschichtungsreaktionen werden unabhängig von der gewählten Initiierungsmethode sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase durchgeführt. Der Anteil an Homopolymerisat ist bei Gasphasenreaktionen deutlich geringer als bei Beschichtungsverfahren aus Monomerlösungen. Allerdings können bei der Gasphasenpolymerisation nur Monomere mit hinreichendem Dampfdruck eingesetzt werden, was die Anwendbarkeit einschränkt.

[0013] Die Morphologie der aufgetragenen Polymerschicht ist ebenfalls deutlich abhängig vom Aggregatzustand des Monomers bei der Polymerisation sowie von dem verwendeten Substrat. Bei der Pfpfropfung von Methacrylsäure mit Polyolefinen aus der Gasphase werden glatte Oberflächen erhalten. Dagegen sind die aus Lösung gebildeten Oberflächen deutlich strukturiert (Y. Ogiwara u. a., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. (1985) 23(7), 365).

[0014] Für Pfpfropfpolymerisate von Acrylsäure auf Silikonkautschuk wird bei der Reaktion aus der Gasphase ein Kontaktwinkel von 35° und ein Reibungskoeffizient von 0,08 angegeben. Aus der Flüssigphase betragen die Werte 10° und 0,01; die Daten für das unbeschichtete Material sind 107° und 1,4 (T. Suzuki u. a., Mem. Fac. Eng. Tokyo Metropol. Univ. (1995), 45, 235).

[0015] Die für biomedizinische Anwendungen gewünschten Eigenschaften werden häufig erst durch Umsetzungen an diesen polymergebundene Carboxylgruppen enthaltenden Oberflächen erreicht: Silbersalze der Polyacrylsäure, hergestellt durch Reaktion mit $AgNO_3$ (US 6,030,632) oder mit $AgNO_2$ (J. S. Park u. a., J. Appl. Polym. Sci. (1998), 69(11), 2213) verhindern vollständig die Bakterienadhäsion.

[0016] Eine breite Palette bioaktiver Moleküle kann durch Umsetzung von Polyacrylsäureschichten bei pH-Werten unterhalb des pK_s -Wertes der Polysäure bevorzugt in den äußeren Bereichen der Polysäureschicht kovalent gebunden werden (US 5,866,114).

[0017] Die Fixierung von Wirkstoffen kann auch deren Eigenschaften beeinflussen. So nimmt die Aktivität von Invertase (A. de Queiroz, u. a., Radiat. Phys. Chem. (1996), 47(6), 873) und Glucoseoxidase (Z. F. Li u. a., Biomaterials (1998), 19(1-3), 45) bei chemischer Bindung an Polyacrylsäure auf Trägermaterialien zwar ab, für die thermische Stabilität wird in beiden Fällen jedoch eine deutliche Zunahme festgestellt.

[0018] Aus der DE 24 27 607 A1 ist ein Verfahren zur Pfpfropfpolymerisation von Textilien aus Polyesterfaserstoffen bekannt, bei dem mittels ionisierender Strahlen vorbestrahlte Polyesterfaserstoffe bei Siedetemperatur gepfropft werden, wobei die vorbestrahlten Polyesterfaserstoffe mit wässriger Acrylsäure getränkt und anschließend durch den Dampf siedender wässriger Acrylsäure geführt werden.

[0019] Gemäß der DE 198 09 042 A1 ist ein Verfahren zur bioaktiven Bestimmung der Oberfläche von Substraten bekannt, bei dem ein Vinylmonomer strahlenchemisch oder thermisch auf eine Substratoberfläche pfpfropfpolymerisiert wird, die zuvor mit einem Makroinitiator mit Radikalen bildenden Gruppen in Seitenketten des Polymergerüsts behandelt wurde, mit der Maßgabe, dass ein Monomer mit einer Carboxylgruppe oder einem Salz einer Carboxylgruppe einen weiteren Rest enthält oder mit einem weiteren Monomer mit einem anderen Rest verwendet wird.

[0020] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einem einfachen einstufigen Verfahren ohne Verwendung von Initiatoren Polyvinylcarbonsäure- und/oder Polyvinylcarbonsäurecopolymerisat-enthaltende Schichten auf polymeren Substraten zu erzeugen.

[0021] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, durch ein Verfahren zur Beschichtung von polymeren Substraten mit Polyvinylcarbonsäuren und/oder Polyvinylcarbonsäurecopolymerisaten, bei dem ohne Einsatz von Initiatoren ein Substrat aus einem Polyamid oder Polyester in eine Monomere enthaltende Gasphase einge-

bracht wird, wobei die Monomere Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischungen sind, eine Reaktionstemperatur zwischen 30 und 150°C eingestellt und bei 20°C ein Druck von maximal 0,133 MPa über dem Dampfdruck oder der Summe der Dampfdrücke aller bei dieser Temperatur flüssigen Komponenten eingestellt wird.

[0022] Als Substrate werden Polyamide oder Polyester eingesetzt. Bezüglich der Form bestehen keine Einschränkungen. Das Verfahren ist für Folien, Schläuche, Granulate oder Gewirke gleichermaßen geeignet. Eine Vorbehandlung der Substrate, wie insbesondere bei Strahlungsverfahren zur Beschichtung oft angegeben, ist nicht erforderlich.

[0023] Als Monomer sind Methacrylsäure und Acrylsäure, allein oder in Kombination mit anderen für die Copolymerisation mit diesen Monomeren bekannten Vinylverbindungen mit hinreichendem Dampfdruck einsetzbar. Auch der Zusatz von nichtpolymerisationsfähigen Verbindungen, wie Lösungsmitteln ist möglich.

[0024] Es ist besonders vorteilhaft, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Initiator eingesetzt werden muss.

[0025] Der Druck im System wird so eingestellt, dass bei 20°C ein Druck von maximal 0,133 MPa über dem Dampfdruck oder der Summe der Dampfdrücke aller bei dieser Temperatur flüssigen Komponenten eingestellt wird.

[0026] Vorteilhafterweise wird ein Druck von maximal 0,0133 MPa über der Summe der Dampfdrücke aller bei dieser Temperatur flüssigen Komponenten eingestellt.

[0027] Der Druck P der bei 20°C flüssigen Komponente(n) im Reaktionsgefäß ist vorteilhafterweise kleiner ihrem Dampfdruck P_s bei Reaktionstemperatur. Vorteilhafterweise liegen die Werte für P/P_s kleiner 0,9, bevorzugt bei 0,8–0,5.

[0028] Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwar zu, jedoch steigen auch die Energiekosten. Günstige Arbeitstemperaturen liegen zwischen 70 und 90°C.

[0029] Die erfindungsgemäß gebildeten Schichten sind nach Behandlung mit Lauge durch Wasser benetzbar und sind insbesondere für den Einsatz im biomedizinischen Bereich geeignet.

[0030] Im Weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele:

[0031] Die für die Beschichtung verwendete Apparatur besteht aus einem durch einen Planschliff verbundenen zweiteiligen Glasgefäß mit einem inneren Durchmesser von 48 mm. Der obere Teil (Bauchhöhe 250 mm) ist als Doppelmantelgefäß mit Ein- und Ausgang für den Wärmeträger ausgeführt und dient als Reaktionsgefäß. Zur Fixierung der Substrate ist in dessen oberem Scheitelpunkt ein Haken angebracht. Der untere Teil (Bauhöhe 65 mm) ist mit einem seitlichen, in vertikaler Richtung abgewinkelten Abgangsrohr mit Vakuumhahn und Normschliff NS 14,5 versehen und dient als Vorlage für die Reaktionslösung.

[0032] Das Substrat wird auf einem Glasträger befestigt und dieser in das Reaktionsgefäß eingehängt. Falls nicht anders ausgewiesen, wurde als Monomervorlage 2 g Acrylsäure (stabilisiert) eingesetzt. Anschließend wird die Apparatur über die Planschliffe geschlossen. Nach Anschluß an die Vakuumleitung wird die Reaktionslösung in bekannter Weise entgast. Um einen reproduzierbaren Reaktionsbeginn zu gewährleisten, wird das Reaktionsgefäß 30 min bei der Reaktionstemperatur gehalten. Während dieser Zeit wird die Reaktionslösung in der Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Als Startpunkt der Reaktion wird der Zeitpunkt des Eintauchens der Vorlage in den Thermostaten gesetzt. Der Endpunkt der Reaktion ist mit der Entnahme der Vorlage aus dem Thermostaten gegeben, wobei anschließend sofort mit flüssigem Stickstoff 30 min gekühlt wird. In dieser Zeit wird das Substrat zur Entfernung von Restmonomeren auf Reaktionstemperatur belassen.

[0033] Vergleichbare Ergebnisse werden erhalten, wenn die Reaktion durch Belüftung abgebrochen und anschließend das Substrat bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank gelagert wird. Die Bestimmung des Polyacrylsäuregehaltes im Substrat erfolgt gravimetrisch und wird in g/g_{Substrat} angegeben.

Beispiel 1

Substrat: Polyamid-12, Folie, Dicke 100 µm
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C

Zeit in min	10	20	30	45
Polyacrylsäure in g/g	0,4275	0,5376	0,6738	0,7025

Beispiel 2

Substrat: Polyamid-6, Folie, Dicke 100 µm
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C

Zeit in min	10	20	30	45
Polyacrylsäure in g/g	0,3248	0,3926	0,4716	0,5286

Beispiel 3

Substrat: Polyamid-6, Granulat
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C

Zeit in min	30	60	90	150
Polyacrylsäure in g/g	0,0457	0,0553	0,0553	0,0583

Beispiel 4

Substrat: Polyamid-6, Gewirk
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C
 Reaktionszeit: 30 min
 Polyacrylsäuregehalt: 0,1960 g/g

Beispiel 5

Substrat: Polyethylterephthalat, Folie, Dicke 2 µm
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C

Zeit in min	30	26	90	150
Polyacrylsäure in g/g	0,0518	0,0766	0,0980	0,1324

Beispiel 6

Substrat: Polyamid-12, Folie, Dicke 100 µm
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage variabel

P/P _s	0,65	0,41	0,26	0,16	0,08
Polyacrylsäure in g/g	0,6521	0,3270	0,2190	0,1368	0,0844

Zeit in min	30	30	60	60	60
Temperatur der Vorlage in °C	80,0	70,0	60,8	51,2	40,0

P/P_s – Berechnetes Verhältnis des Dampfdruckes von Acrylsäure in der Vorlage (gleich dem Arbeitsdruck im Reaktionsgefäß) zu Dampfdruck Acrylsäure bei Reaktionstemperatur.

Beispiel 7 (nachgereicht am 20.09.2001)

Substrat: Polyamid-12, Folie, Dicke 100 µm
 Temperaturen: Reaktionsgefäß 90°C, Vorlage 80°C
 Reaktionszeit: 30 min
 Vorlage: Gemische Acrylsäure/Wasser

Molenbruch Acrylsäure in Vorlage	0,80	0,60	0,40	0,20
Polyacrylsäure in g/g	0,3992	0,2795	0,2013	0,0545

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von polymeren Substraten mit Polyvinylcarbonsäuren und/oder Polyvinylcarbonsäurecopolymerisaten, bei dem ohne Einsatz von Initiatoren ein Substrat aus einem Polyamid oder Polyester in eine Monomere enthaltende Gasphase eingebracht wird, wobei die Monomere Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischungen sind, eine Reaktionstemperatur zwischen 30 und 150°C eingestellt und bei 20°C ein Druck von maximal 0,133 MPa über dem Dampfdruck oder der Summe der Dampfdrücke aller bei dieser Temperatur flüssigen Komponenten eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Gasphase eingesetzt wird, in der Lösungsmittel für die verwendeten Monomere vorhanden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem bei Reaktionstemperatur die Summe der Dampfdrücke der bei 20°C flüssigen Komponenten unter den Sättigungsdampfdruck dieser Mischung bei Reaktionstemperatur eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem bei Reaktionstemperatur ein Dampfdruck der bei 20°C flüssigen Komponenten kleiner dem 0,9-fachen des Dampfdruckes der Mischung bei Reaktionstemperatur eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das 0,8–0,5-fache des Dampfdruckes eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Reaktionstemperatur zwischen 70 und 95°C eingestellt wird.

Es folgen keine Zeichnungen