(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 23 日(23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/047680 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 230/02 (2006.01)　*C08F 220/36* (2006.01)
A61L 33/00 (2006.01)　*C08J 7/18* (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)　*C09D 143/02* (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077210

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-183258 2015 年 9 月 16 日(16.09.2015) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP). 日油株式会社(NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目２０番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石原　一彦(ISHIHARA, Kazuhiko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号　国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 深澤　今日子(FUKAZAWA, Kyoko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号　国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 松田　将(MATSUDA, Masaru); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３　日油株式会社内 Kanagawa (JP). 野田　朋澄(NODA, Tomozumi); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３　日油株式会社内 Kanagawa (JP). 山田　智(YAMADA, Satoshi); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３　日油株式会社内 Kanagawa (JP). 坂元　伸行(SAKAMOTO, Nobuyuki); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町３－３　日油株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 庄司　隆, 外(SHOJI, Takashi et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島五丁目６番１３号　御幸ビル３０７号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/047680 A1

(54) **Title**: COPOLYMER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 共重合体およびその製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a photoreactive azide-containing copolymer having sufficient biocompatibility for use in medical material applications. Further provided is a production method that enables the photoreactive azide-containing copolymer to be stably supplied on an industrial scale. It has been discovered that a photoreactive azide-containing copolymer can be synthesized according to a method that enables a stable supply on an industrial scale as a result of utilizing a polymer reaction between a glycidyl-containing copolymer and azidobenzoic acid, leading to the completion of the present invention.

(57) 要約: 医療材料用途に用いられるに十分な生体適合性を有する光反応性アジド基含有共重合体を提供することである。さらには、該光反応性アジド基含有共重合体を工業スケールにおいても安定に供給可能な製造方法で提供することである。　グリシジル基含有共重合体とアジド安息香酸の高分子反応を用いることで、工業スケールにおいても安定に供給可能な方法で光反応性アジド基を有する共重合体を合成可能であることを見出し、本発明を完成した。

明　細　書

発明の名称 ： 共重合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体および該共重合体の製造方法と用途に関する。

本出願は、参照によりここに援用されるところの日本出願特願2015-183258号優先権を請求する。

背景技術

[0002] ホスホリルコリン基含有共重合体は、血液適合性に代表される優れた生体適合性を有する。そのために、ホスホリルコリン基含有重合体により生体適合性に乏しい基材表面を被膜形成することで生体適合化させる用途に利用されている。具体的には、例えば、人工心臓、人工肺、人工血管、コンタクトレンズ等の各種医療機器への表面処理剤に応用されている（非特許文献１）。

[0003] 上記応用の多くは、共重合体を、生体適合性を付与すべき基材表面に対して物理結合あるいは化学結合にて基材表面に結合し、含水被膜ゲルを形成することで用いている。物理結合を基材表面に行うには、ホスホリルコリン基を有する重合体（ポリマー）に疎水基を有する単量体（モノマー）を導入して物理結合する方法やイオン性基を導入してイオン結合する方法が挙げられる。

[0004] しかしこれらの方法は、共重合体の構造の一部を別の官能基で置き換える必要があり、ホスホリルコリン基の機能を十分に発揮できない。さらには基材との親和性が不十分であれば耐久性が不十分となりはがれてしまうこととなる。一方、化学結合性基を導入したホスホリルコリン基含有共重合体は基材表面と化学結合するため、少ない官能基の導入で基材と結合し、比較的耐久性の高い被膜を形成することができる（特許文献１）。しかしこの場合には、基材表面に官能基があることが必須要件となり、またホスホリルコリン基含有共重合体同士の結合は一般的にないため、耐久性も十分ではなかった

。さらには、化学結合時の未反応官能基を後処理で不活性化する工程についても必要であり実用上の多くの課題を有していた。

[0005] そこで、光反応性を有するホスホリルコリン基含有共重合体が提案されている（特許文献２）。この重合体は、基材の選択において化学結合性官能基がなくても基材表面に結合することができ、且つ被膜形成性にも優れている。しかし、基材表面へ光反応性アジド基を有する単量体（重合体）を合成する際に酸塩化物やハロゲン溶媒を使用することから、製造時の安全性確保には十分な管理が必要であり、工業スケールでの製造には課題を有していた。生体適合性化すべき基材表面を被覆するための安定な架橋体を基材表面に形成するための基材表面への光反応性アジド基を有する共重合体を工業スケールで安定に供給を可能にする製造方法に関しては十分な追求がなされていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許６０９０９０１号明細書

特許文献2：特開２０１０－０５９３６７号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：石原一彦，ＭＭＪ the Mainichi medical journal誌，「医療の森：明日への展望（２）：医療用新素材『ＭＰＣ共重合体』」，２０１０年，第６巻，第２号，ｐ．６８－７０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記の通り、本発明の課題は、医療材料用途に用いられるに十分な生体適合性を有する光反応性アジド基含有共重合体を提供することである。さらには、該光反応性アジド基含有共重合体を工業スケールにおいても安定に供給可能な製造方法で提供することである。

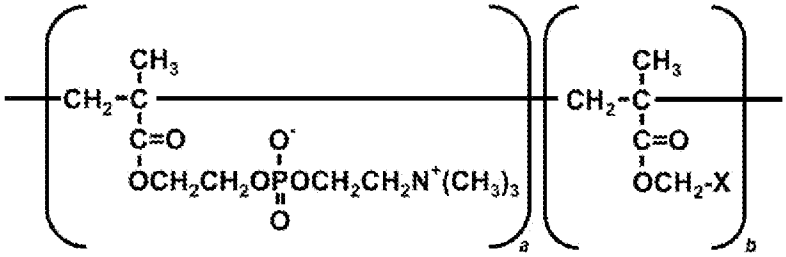
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、グリシジル基含有共重合体とアジド安息香酸の高分子反応を用いることで、工業スケールにおいても安定に供給可能な方法で光反応性アジド基を有する共重合体を合成可能であることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は次の〔１〕～〔７〕である。

〔１〕下記の式（１）で表される構造を有し、重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体。

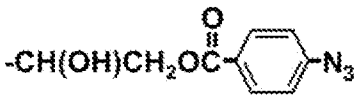
[化1]



・・・（１）

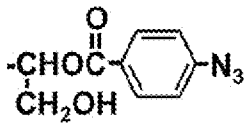
［式（１）中、ａ、ｂはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ）＝０．７５～０．９９、ｂ／（ａ＋ｂ）＝０．０１～０．２５、式中Ｘは、下記の式（２ａ）または（２ｂ）で示される基を示す。］

[化2]



・・・（２ａ）

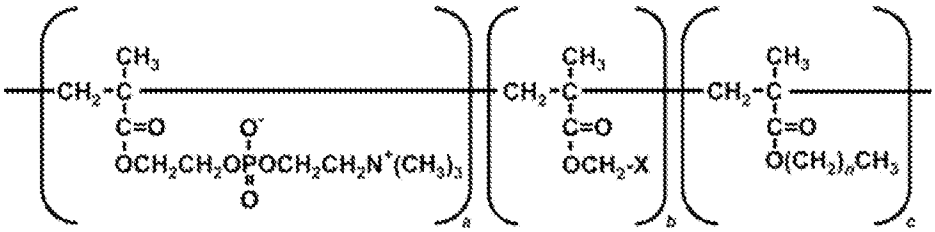
[化3]



・・・（２ｂ）

〔２〕下記の式（３）で表される構造を有し、重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体。

[化4]



・・・（３）

［式（３）中、ａ、ｂ、ｃはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．３０～０．９０、ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．２０、ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．６９、ｎは３～１７、式中Ｘは、上記の式（２ａ）または（２ｂ）で示される基を示す。］

〔３〕２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位とを有する、前項〔１〕に記載の共重合体。

〔４〕２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位と、メタクリル酸ブチルに基づく構成単位とを有する、前項〔２〕に記載の共重合体。

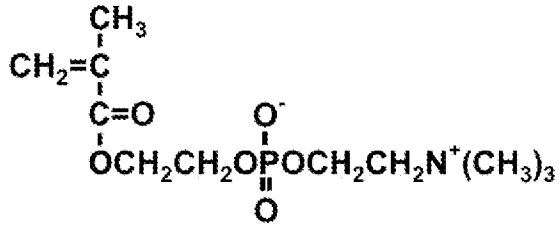
〔５〕２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位と、メタクリル酸ステアリルに基づく構成単位とを有する、前項〔２〕に記載の共重合体。

〔６〕式（４）で示される２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートと、式（５）で示されるメタクリル酸グリシジルを重合してなる共重合体前駆体、又は式（４）で示される２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートと、式（５）で示されるメタクリル酸グリシジルと、式（６）で示されるメタクリル酸エステル（ｎは３～１７）を重合してなる共重合体前駆体と

、

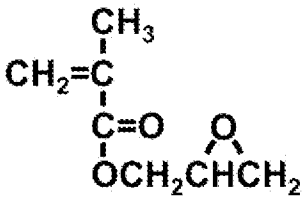
式（７）で示されるアジド安息香酸を反応させることを特徴とする前項〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[化5]



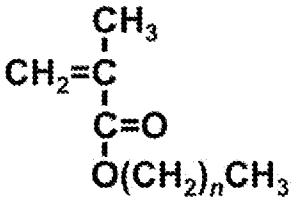
・・・（４）

[化6]



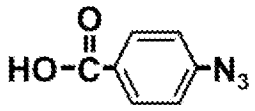
・・・（５）

[化7]



・・・（６）

[化8]



・・・（７）

〔７〕前項〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の共重合体を含む表面処理剤。

〔８〕前項〔７〕に記載の表面処理剤を、基材表面にコーティングした後、該基材表面に光照射して、該基材表面に架橋体を形成することを特徴とする架橋体の形成方法。

〔９〕前項〔７〕に記載の表面処理剤をコーティングされた基材表面に、光照射して形成された架橋体。

〔１０〕以下を含む架橋体：

（１）前項〔７〕に記載の表面処理剤；及び

（２）（１）に記載の表面処理剤が表面にコーティングされており、さらに該コーティング表面に光照射を受けている基材。

〔１１〕前項〔９〕又は前項〔１０〕に記載の架橋体を含む医療用具。

発明の効果

[0011] 本発明によって、医療材料用途に用いられるに十分な生体適合性を有する光反応性アジド基含有共重合体を提供することができる。

また、本発明の製造方法を用いることで、メタクリル酸グリシジルとアジド安息香酸を用いて同様な骨格を有する単量体を合成する際に併発するメタクリル酸グリシジルのオレフィンとアジド安息香酸のアジド基との１，３－双極子付加反応による副反応が実質的になく、アジドフェニル基を定量的に導入することができるので、光反応性アジド基含有共重合体を工業スケールにおいても安定に供給することができる。

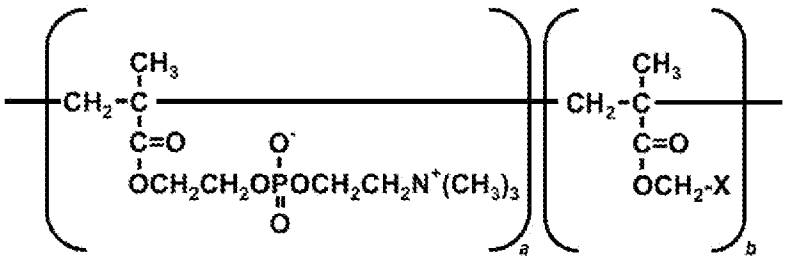
さらに、本発明の共重合体を基材にコーティングし、さらに該基材に光照射を行うことで、該基材を生体適合性に改変した生体適合性材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の共重合体は、下記式（１）で表される構造を有し、ホスホリルコリン構成単位、光反応性構成単位からなる共重合体、又は下記式（３）で表される構造を有し、ホスホリルコリン構成単位、光反応性構成単位、および疎水性構成単位からなる共重合体である。

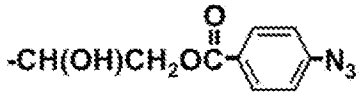
[0013] [化9]



・・・（１）

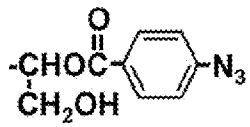
[式（１）中、ａ、ｂはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ）＝０．７５～０．９９、ｂ／（ａ＋ｂ）＝０．０１～０．２５、式中Ｘは、下記式（２a）と（２ｂ）で示される基を示す。]

[0014] [化10]



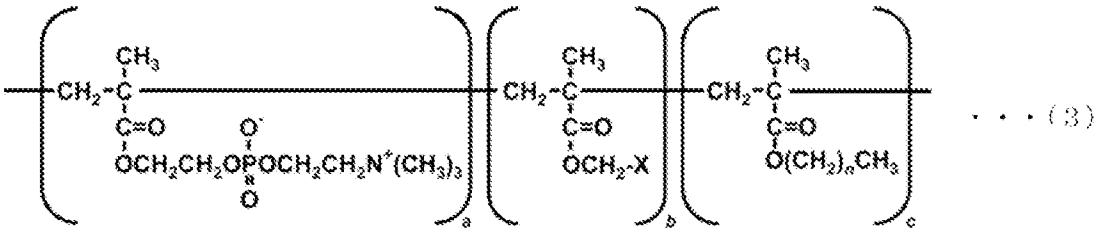
・・・（２ａ）

[0015] [化11]



・・・（２ｂ）

[0016] [化12]



・・・（３）

[式（３）中、ａ、ｂ、ｃはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．３０～０．９０、ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．２０、ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．６９、ｎは３～１７、式中Ｘは、上記式（２ａ）と（２ｂ）で示される基を示す。]

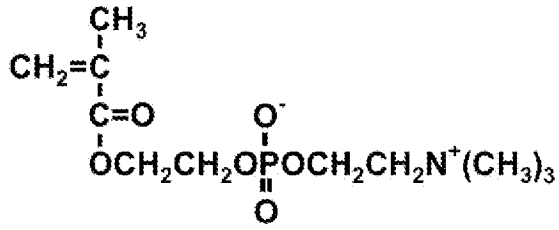
[0017] 本発明の共重合体は、下記の方法で製造することができる。

例えば、式（１）で表される構造を有する２元共重合体においては、下記の式（４）で示される２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート（以下、ＭＰＣと略す場合がある）と、式（５）で示されるメタクリル酸グリシジル（以下、ＧＭＡと略す場合がある）とを重合した後、式（７）で示されるアジド安息香酸（以下、ＡＢＡと略す場合がある）を反応させることで得られる。

また、式（３）で表される構造を有する３元共重合体においては、上記重合反応に式（６）で示されるメタクリル酸エステル（ｎは３～１７）を加え

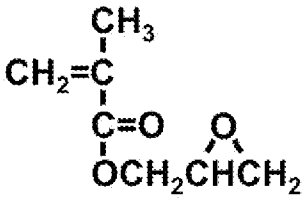
ればよい。

[0018] [化13]



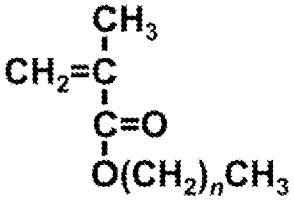
・・・(4)

[0019] [化14]



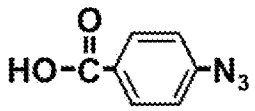
・・・(5)

[0020] [化15]



・・・(6)

[0021] [化16]



・・・(7)

[0022] 本発明の対象の表面処理剤は、本発明の共重合体を含む。

本発明の対象の架橋体の形成方法は、本発明の共重合体または本発明の表面処理剤を基材表面にコーティングした後、該基材表面（コーティングした表面）に光照射して、該基材表面に架橋体を形成することを特徴とする。

本発明の対象の架橋体は、本発明の架橋体の形成方法により得られる、または、本発明の共重合体または本発明の表面処理剤に光照射して得られる。

本発明の対象の医療用具は、本発明の架橋体を含む。

[0023] 本発明の共重合体の各構成単位について、下記に説明する。

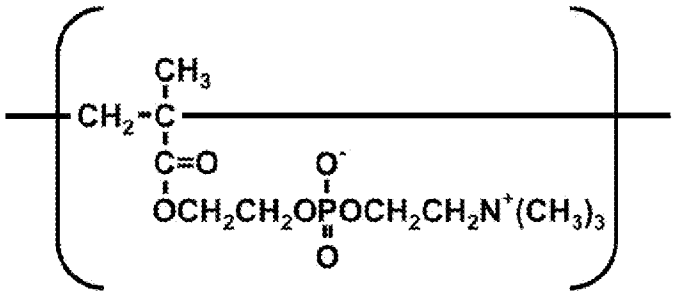
[0024] 〔ホスホリルコリン構成単位〕

本発明の共重合体は、ホスホリルコリン（ＰＣ）基含有単量体に基づく構成単位（参照：式（８））を共重合体構造中に含む。共重合体構造中、ホスホリルコリン基は、生体膜の主成分であるリン脂質と同様の構造を有する極性基である。ホスホリルコリン基を共重合体中に導入することで、蛋白質吸着抑制、細胞接着抑制、抗血栓性、親水性などの生体適合性を共重合体に付与することができる。

さらに、該共重合体を基材表面上で光処理等することで基材に生体適合性を付与できる。

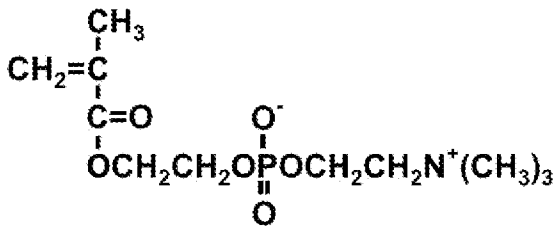
前記ＰＣ基含有単量体としては、２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート（参照：式（４））が挙げられる。

[0025] [化17]



・・・(8)

[0026] [化18]



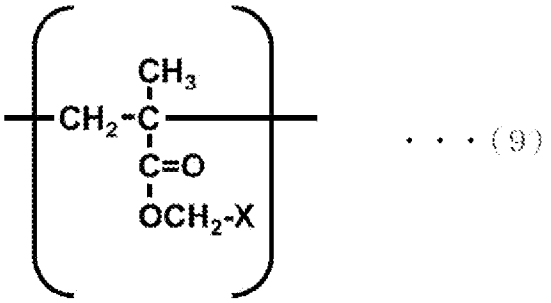
・・・(4)

[0027] 〔光反応性構成単位〕

本発明の共重合体は、光反応性アジドフェニル基を含有する構成単位（参照：式（９））を共重合体構造中に含む。アジドフェニル基は、光照射により反応性に富むニトレンを生成し、基材あるいは共重合体から水素原子を引き抜くことで結合し得るものである。該アジドフェニル基を含有する構成単

位としては、式（５）に示されるＧＭＡを重合後、ＧＭＡのグリシジル基に式（７）に示されるＡＢＡを反応させることで、アジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位（以下、ＧＭＡ-Ａｚと略す場合がある）を得ることができる。

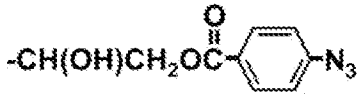
[0028] [化19]



・・・（９）

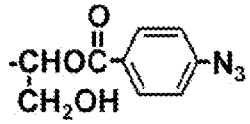
なお、上記式中のＸは、下記式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す。

[0029] [化20]



・・・（２ａ）

[0030] [化21]



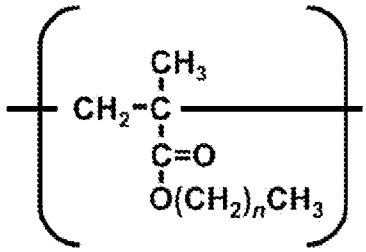
・・・（２ｂ）

[0031] 〔疎水性構成単位〕

本発明の共重合体は、疎水性基含有単量体に基づく構成単位（参照：式（１０））を共重合体構造中に含む。疎水性基は、疎水性基材表面への物理吸着により、当該共重合体の塗布性を向上させることができる。

[0032] 該疎水性基含有単量体としては、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル等の疎水性置換基を有するメタクリル酸エステル（参照：式（６））が挙げられるが、特に限定されない。

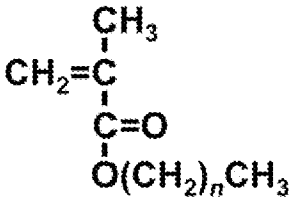
[0033] [化22]



・・・（１０）

［式（１０）中、ｎ＝３～１７である。］

[0034] [化23]



・・・（６）

［式（６）中、ｎ＝３～１７である。］

[0035] 本発明の共重合体の重量平均分子量が２０，０００未満の場合は、共重合体の精製が困難であり、５００，０００を超える場合は、製造時の粘性が高くなりすぎ取り扱いが困難となるおそれがある。

式（３）中、ａ、ｂおよびｃは、式（８）、（９）および（１０）の３つの構成単位の構成比、すなわち対応する単量体のモル比率を表す。

[0036] ここで、ａ、ｂおよびｃは、当該構成単位の構成比を表しているのみであって、本発明の共重合体が式（８）で表されるブロックと、式（９）で表されるブロックと、式（１０）で表されるブロックからなる、ブロック共重合体のみを意味するものではない。本発明の共重合体は、式（８）と式（９）と式（１０）の単量体がランダムに共重合されたランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよく、あるいは、ランダム部とブロック部が混在する共重合体であってもよい。また、交互共重合体部が存在してもよい。

また、当該構成単位の構成比を表すａ、ｂおよびｃの比は、任意に調製可能であり、水性媒体に可溶な共重合体であればよい。

[0037] 本発明の共重合体のホスホリルコリン構成単位、光反応性構成単位、およ

び疎水性構成単位の組合せは、以下の通りであるが、特に限定されない（左がホスホリルコリン構成単位、中が光反応性構成単位、および右が疎水性構成単位を示す）。

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸ブチル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸ヘキシル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸２－エチルヘキシル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸デシル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸ドデシル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸トリデシル

ＭＰＣ－ＧＭＡ-Ａｚ－メタクリル酸ステアリル（ステアリルメタクリレート）

[0038] 次に、本発明の共重合体の製造方法例について説明する。

式（１）で表される構造を有する２元共重合体においては、式（４）で示されるＭＰＣと、式（５）で示されるＧＭＡとを重合した後、式（７）で示されるＡＢＡを反応させることで得られる。

また、式（３）で表される構造を有する３元共重合体においては、上記重合反応に式（６）で示されるメタクリル酸エステル（ｎは３～１７）を加えればよい。

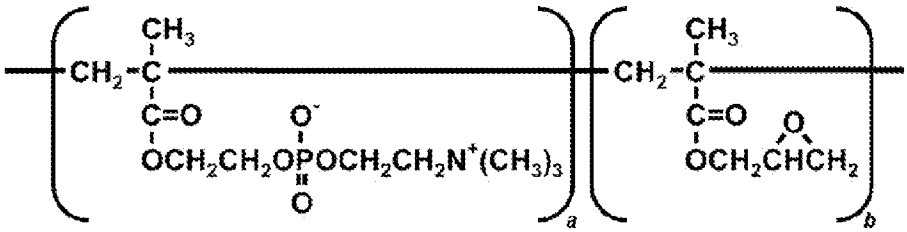
以下に詳しく説明する。

[0039] 〔２元共重合体〕

式（４）で示されるＭＰＣと、式（５）で示されるＧＭＡを、ＭＰＣとＧＭＡの合計量に対して、ＭＰＣをモル比率で０．７５～０．９９、ＧＭＡをモル比率で０．０１～０．２５の割合で含む単量体組成物を重合させて、下記式（１１）に示される共重合体前駆体を得た後、式（７）で示されるＡＢＡを反応させることにより式（１）に示される２元共重合体を得ることができる。

[0040]

[化24]

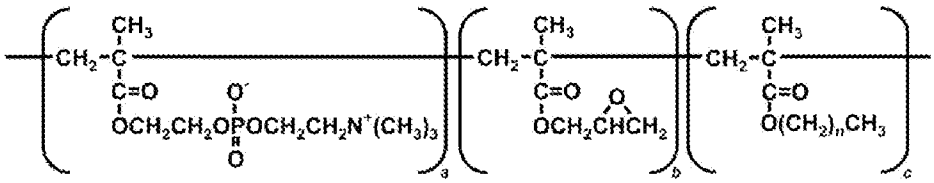


・・・（１１）

[0041] 〔３元共重合体〕

式（３）に示される３元共重合体を得るには、上記２元共重合体の重合反応系中に式（６）で示されるメタクリル酸エステル（ｎは３～１７）を加えればよい。例えば、式（４）で示されるＭＰＣと、式（５）で示されるＧＭＡと、式（６：ｎ＝３）で示されるメタクリル酸ブチル（以下、ＢＭＡと略す場合がある）を、ＭＰＣ、ＧＭＡおよびＢＭＡの合計量に対して、ＭＰＣをモル比率で０．３０～０．９０、ＧＭＡをモル比率で０．０１～０．２０、ＢＭＡをモル比率で０．０１～０．６９の割合で含む単量体組成物を重合させて、下記式（１２）に示される共重合体前駆体を得た後、式（７）で示されるＡＢＡを反応させることにより式（３）に示される３元共重合体を得ることができる。

[0042] [化25]



・・・（１２）

[0043] 上記製造方法を用いることで、メタクリル酸グリシジルとアジド安息香酸を用いて同様な骨格を有する単量体を合成する際に併発するメタクリル酸グリシジルのオレフィンとアジド安息香酸のアジド基との１，３－双極子付加反応による副反応なく、アジドフェニル基を定量的に導入することができる。

[0044] 上記単量体組成物の重合反応は、例えば、ラジカル重合開始剤の存在下、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスで反応系内を置換し

て、または当該雰囲気において、ラジカル重合、例えば、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の公知の方法により行うことができる。

得られる重合体の精製等の観点から、溶液重合が好ましい。これらの重合反応により、式（１）あるいは（３）で示される構成単位を有する共重合体が得られる。なお、式（１）あるいは（３）の共重合体は、上記の通り、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよく、あるいは、ランダム部とブロック部が混在する共重合体であってもよい。また、交互共重合体部が存在してもよい。

加えて、式（１）で表される構造を有する２元共重合体においては、ａ／（ａ＋ｂ）＝０．７５～０．９９、好ましくは０．８０～０．９９、ｂ／（ａ＋ｂ）＝０．０１～０．２５、好ましくは０．０１～０．２０を満たすものである。

また、ａが１００質量部に対して、ｂが１～３４重量部であっても良い。

[0045] また、式（３）で表される構造を有する３元共重合体においては、ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．３０～０．９０、好ましくは０．３０～０．８０、ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．２０、好ましくは０．０１～０．１９、ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．６９、好ましくは０．０１～０．６５を満たすものである。

また、aが１００質量部に対して、ｂが１～６９重量部、ｃが０．５～２６４重量部であっても良い。

本発明の共重合体を精製する場合、その精製は、再沈殿法、透析法、限外濾過法等の一般的な精製方法により行うことができる。

[0046] ラジカル重合開始剤としては、アゾ系ラジカル重合開始剤、有機過酸化物、過硫酸化物が挙げられる。

アゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば、２，２－アゾビス（２－アミノプロピル）二塩酸塩、２，２－アゾビス（２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）二塩酸塩、４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２－アゾビスイソブチルアミド二水和物、２，２－アゾビス

（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチレート、１－（（１－シアノ－１－メチルエチル）アゾ）ホルムアミド、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－フェニルプロピオンアミヂン）ジハイドロクロライド、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－プロピオンアミド）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミド）ジハイドレート、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２’－アゾビス（２－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル）等が挙げられる。

[0047] 有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、ｔ－ブチルペルオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、ｔ－ブチルペルオキシネオデカノエート、コハク酸ペルオキシド（＝サクシニルペルオキシド）、グルタルペルオキシド、サクシニルペルオキシグルタレート、ｔ－ブチルペルオキシマレート、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、ジ－２－エトキシエチルペルオキシカーボネート、３－ヒドロキシ－１，１－ジメチルブチルペルオキシピバレート等が挙げられる。

過硫酸化物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0048] これらのラジカル重合開始剤は、単独で用いても混合物で用いてもよい。重合開始剤の使用量は、単量体組成物１００質量部に対して通常０．００１～１０質量部、好ましくは０．０１～５．０質量部である。

[0049] 上記単量体組成物の重合反応は、溶媒の存在下で行うことができる。該溶媒としては、単量体組成物を溶解し、単量体組成物と重合開始剤添加前に反応しないものが使用できる。例えば、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、含窒素系溶媒が挙げられる。アルコール系溶媒としてはメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール等、ケトン系溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等、エステル系溶媒としては酢酸エチル等、エーテル系溶媒としては

エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン等、含窒素系溶媒としてはアセトニトリル、ニトロメタン、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。好ましくは、水、アルコールまたはそれらの混合溶媒が挙げられる。

重合反応時の温度は、使用する重合開始剤や溶媒の種類によって、また所望の分子量によって適宜適した温度を選択すればよいが、４０～１００℃の範囲が好ましい。

[0050] 上記重合反応は、必要に応じて、アジド安息香酸がエポキシ基へ付加する反応促進剤を添加しても良い。該反応促進剤は、アジド安息香酸アニオンを生成させることで、該アジド安息香酸がエポキシ基へ付加する反応を促進する。該反応促進剤としては、第３級アミン類としてトリアルキルアミン類（例えば、トリエチルアミン）、ジアルキルベンジルアミン類、およびＮ－アルキルピロリジン、Ｎ－アルキルモルホリンおよびＮ，Ｎ－ジアルキルピペリジン等の環状アミン類、ピリジン、ルチジン等のピリジン類、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等のアミジン類が挙げられる。

該反応促進剤は、単独で用いても混合物で用いてもよい。

[0051] 本発明の表面処理剤に含有する本発明の共重合体の配合量は、当該共重合体を表面処理剤全体に対して、０．００１～５．０ｗｔ％であり、より好ましくは、０．０１～５．０ｗｔ％であり、さらに好ましくは０．１０～５．０ｗｔ％である。配合量が０．００１ｗｔ％未満であると、生体適合性付与効果が得られない恐れがあり、配合量が５．０ｗｔ％以上であっても、添加量に見合った効果が得られない。

[0052] 次に、本発明の共重合体を用いて、生体適合性化すべき基材表面上に架橋体を形成する方法について説明する。

本発明の共重合体で基材上に架橋体を形成する場合、本発明の共重合体を溶解可能な適当な溶媒、例えば、水、生理食塩水、各種緩衝液（リン酸緩衝液や炭酸緩衝液など）、エタノール、メタノール、プロパノール、イソプロパノール、もしくはこれらを混合したものに溶解し、本発明の共重合体を含む溶媒を目的の基材上に塗布すればよい。さらに好ましくは共重合体を０．

０１　ｍｇ／ｃｍ^{2}以上存在させるのがよい。

[0053] 架橋体を基材表面上に形成させるため、共重合体が塗布された基材に２００ｎｍ～３６０ｎｍの紫外光を照射すればよい。さらに好ましくは、約２５４ｎｍの光を照射するのがよい。

架橋体を基材表面上に形成させるための光照射時間は、特に限定されないが、１０秒～２時間照射すればよい。より好ましくは、１分間～３０分間照射すればよく、さらに好ましくは、１分間～１５分間照射すればよい。

ここで用いられる基材としては、プロトンを引き抜くことができるものが好ましく、例えば、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、環状ポリオレフィン、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル、ポリウレタンなどの各種プラスチック素材がよい。さらに、これら基材の形状は、その使用目的に応じた形状を有する。例えば、チューブ状、板状、シャーレ形状、多数の穴を持つ形状、精密な流路が形成された形状といった形状を持つ。

[0054] 本発明の共重合体から形成された架橋体は、高分子鎖間が架橋された三次元網目構造を有し、生体適合性、親水性、含水性、構造柔軟性、物質吸収性等に優れており、特に生体適合性に優れる。

従って、本発明の共重合体から形成された架橋体を基材表面に形成させることにより、生体適合性を該基材に付与することができる。一般的に、ホスホリルコリン基が示す生体適合性は血液適合性であり、これは基材表面に蛋白質や細胞が吸着・接着しないことを特長としている。

そして、これらの性質を利用することで、架橋体の薬物の徐放担体や細胞の足場、表面修飾材料や、止血剤等の創傷治癒促進剤などの医療用具への展開が可能である。

[0055] 本発明の医療用具の具体例としては、例えば、人工心臓、人工肺、人工血管、コンタクトレンズ、移植細胞の足場として機能する基材、創傷部被覆剤、創傷治癒促進剤、止血剤、薬物除放材、表面修飾材料、止血剤等、イムノクロマトやＥＬＩＳＡなどの診断薬用基材、シャーレやマイクロプレート、

フラスコ、バッグなどといった細胞培養用基材、マイクロ流路等を例示することができる。

[0056] 本発明は、表面処理剤用である式（１）又は式（３）で表される構造を有し重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体も対象とする。

本発明は、式（１）又は式（３）で表される構造を有し重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体を表面処理剤の製造としての使用も対象とする。

本発明は、式（１）又は式（３）で表される構造を有し重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体を表面処理剤としての使用も対象とする。

本発明は、式（１）又は式（３）で表される構造を有し重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体を使用する表面処理方法も対象とする。

実施例

[0057] 以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、合成例中の各種測定は以下に示す方法に従って実施した。

＜重量平均分量の測定＞

〔実施例の共重合体〕

得られた共重合体５ｍｇを、ｐＨ７．４の２０ｍＭリン酸緩衝液１ｇへ溶解し、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により重量平均分子量を測定した。測定条件は以下の通りである。

装置：ＲＩ－８０２０、ＤＰ－８０２０、ＳＤ－８０２２、ＡＳ－８０２０（以上東ソー（株）製）、８６５－ＣＯ（日本分光（株）製）、カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０２．５ＨＱ、ＯＨＰａｋ　ＳＢ－８０２．５Ｍ　ＨＱ（昭和電工（株）製）、移動相：ｐＨ７．４の２０ｍＭリン酸緩衝液、標準物質：ポリエチレングリコール、検出：視差屈折率計、重

量平均分子量（Ｍｗ）の算出：分子量計プログラム（ＳＣ－８０２０用ＧＰＣプログラム）、流速：０．５ｍｌ／分、カラム温度：４５℃、試料溶液注入量：１０μＬ、測定時間：３０分間。

[0058] 〔比較合成例の共重合体〕

得られた共重合体５ｍｇを、０．１ｍｏｌ／Ｌ硫酸ナトリウム水溶液１ｇへ溶解し、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）により重量平均分量を測定した。測定条件は以下の通りである。

装置：ＲＩ－８０２０、ＤＰ－８０２０、ＳＤ－８０２２、ＡＳ－８０２０（以上東ソー（株）製）、８６５－ＣＯ（日本分光（株）製）、カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ（昭和電工（株）製）、移動相：０．１ｍｏｌ／Ｌ硫酸ナトリウム水溶液、標準物質：プルラン、検出：視差屈折率計、重量平均分子量（Ｍｗ）の算出：分子量計プログラム（ＳＣ－８０２０用ＧＰＣプログラム）、流速：１．０ｍｌ／分、カラム温度：４０℃、試料溶液注入量：１００μＬ、測定時間：３０分間。

[0059] （１）共重合体合成

〔合成例１〕

２－メタクリロイルオキシエチル－２－トリメチルアンモニオエチルホスフェート（ＭＰＣ）３９．８０６４ｇ（０．１３５ｍｏｌ）、メタクリル酸グリシジル（ＧＭＡ）０．１９３６ｇ（１．３６ｍｍｏｌ）をｎ－プロパノール（ｎＰＡ）１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ　０．３３２８ｇ（２．０４ｍｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、トリエチルアミン（ＴＥＡ）０．０２７５ｇ（０．２７２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0060] ＜合成例１の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－CH_3）、1.60-2.60 ppm（－CH_2－Ｃ）、3.40-3.65 ppm（－Ｎ$^+$（CH_3）$_3$）、3.65-3.85 ppm （－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－CH_2－Ｎ$^+$（CH_3）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－CH_2－CH_2－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（ＡｒＨ）、7.90-8.25ppm（ＡｒＨ）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２２ｃｍ$^{-1}$（－N_3）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２３６ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８５ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣH_2－）、９６８ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$^+$（CH_3）$_3$）

[0061] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．９９、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．０１で、重量平均分子量が１６６，０００の共重合体であることを確認した。

[0062] 〔合成例２〕

ＭＰＣ　３９．０１１２ｇ（０．１３２ｍｏｌ）、ＧＭＡ　０．９８８８ｇ（６．９５ｍｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ　１．７００７ｇ（０．０１０４ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．１４０７ｇ（１．３９ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチ

ルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0063] ＜合成例２の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－ＣＨ$_3$）、1.60-2.60 ppm（－ＣＨ$_2$－Ｃ）、3.40-3.65 ppm（－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$）、3.65-3.85 ppm （－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－ＣＨ$_2$－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＯＨ）－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＯＨ）－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（ＡｒＨ）、7.90-8.25ppm（ＡｒＨ）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$_3$）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２３８ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８６ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣＨ$_2$－）、９６８ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$）

[0064] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．９５、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．０５で、重量平均分子量が１４３，０００の共重合体であることを確認した。

[0065] 〔合成例３〕

ＭＰＣ　３５．７０１６ｇ（０．１２１ｍｏｌ）、ＧＭＡ　４．２９８４ｇ（０．０３０２ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ　７．３９０２ｇ

（０．０４５３ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．６１１２ｇ（６．０４ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0066] ＜合成例３の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－CH_3）、1.60-2.60 ppm（－CH_2－Ｃ）、3.40-3.65 ppm（－$N^+(CH_3)_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－CH_2－$N^+(CH_3)_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－CH_2－CH_2－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（ＡｒＨ）、7.90-8.25ppm（ＡｒＨ）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－N_3）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２３６ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８５ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣＨ$_2$－）、９６７ｃｍ$^{-1}$（－$N^+(CH_3)_3$）

[0067] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．２０で、重量平均分子量が１２５，０００の共重合体であることを確認した。

[0068] 〔合成例４〕

ＭＰＣ　１８．８３４９ｇ（０．０６３８ｍｏｌ）、ＧＭＡ　１．５１１８ｇ（０．０１０６ｍｏｌ）、ＢＭＡ　１９．６５３３ｇ（０．１３８ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０

℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いてこの重合液にＡＢＡ　２．５９３９ｇ（０．０１５９ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．２１４５ｇ（２．１２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0069] ＜合成例４の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－CH_3）、1.60-2.60 ppm（－CH_2－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－CH_2－CH_2－CH_3）、3.40-3.65 ppm（－N^+（CH_3）$_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－CH_2－N^+（CH_3）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－CH_2－CH_2－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（ＡｒＨ）、7.90-8.25ppm（ＡｒＨ）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－N_3）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２４０ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８７ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣＨ$_2$－）、９６７ｃｍ$^{-1}$（－N^+（CH_3）$_3$）

[0070] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．３０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．０５、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．６５で、重量平均分子量が２３，０００の共重合体であることを確認した。

[0071] 〔合成例５〕

ＭＰＣ　３０．２７８７ｇ（０．１０３ｍｏｌ）、ＧＭＡ　２．４３０３ｇ（０．０１７１ｍｏｌ）、ＢＭＡ　７．２９１０ｇ（０．０５１３ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ　４．１８４５ｇ（０．０２５６ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．３４６１ｇ（３．４２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0072] ＜合成例５の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－$\underline{CH_3}$）、1.60-2.60 ppm（－$\underline{CH_2}$－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH_2}$－CH_3）、3.40-3.65 ppm（－N^+（$\underline{CH_3}$）$_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（$\underline{CH_2}$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－$\underline{CH_2}$－N^+（CH_3）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－$\underline{CH}$（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{CH_2}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－ＣＨ（ＯＨ）－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH}$（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（$\underline{ArH}$）、7.90-8.25ppm（$\underline{ArH}$）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２２ｃｍ$^{-1}$（－N_3）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２３４ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８６ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯCH_2－）、９６８ｃｍ$^{-1}$（－N^+（CH_3）$_3$）

[0073] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモ

ル比率が０．６０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．１０、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．３０で、重量平均分子量が５８，０００の共重合体であることを確認した。

[0074] 〔合成例６〕

ＭＰＣ　３５．７０１６ｇ（０．１２１ｍｏｌ）、ＧＭＡ　４．０８３５ｇ（０．０２８７ｍｏｌ）、ＢＭＡ　０．２１４９ｇ（１．５１ｍｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ　７．０２３２ｇ（０．０４３１ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．５８０８ｇ（５．７４ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0075] ＜合成例６の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－$\underline{CH_3}$）、1.60-2.60 ppm（－$\underline{CH_2}$－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH_2}$－CH_3）、3.40-3.65 ppm（－N^+（$\underline{CH_3}$）$_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（$\underline{CH_2}$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－$\underline{CH_2}$－N^+（CH_3）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－$\underline{CH}$（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{CH_2}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－ＣＨ（ＯＨ）－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH}$（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（$\underline{ArH}$）、7.90-8.25ppm（$\underline{ArH}$）

（ＩＲ）

２９５６ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$_3$）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２４２ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８７ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣＨ$_2$－）、９６８ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$）

[0076] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．１９、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．０１で、重量平均分子量が９８，０００の共重合体であることを確認した。

[0077] 〔合成例７〕

ＭＰＣ ３５．７０１６ｇ（０．１２１ｍｏｌ）、ＧＭＡ ２．１４９２ｇ（０．０１５１ｍｏｌ）、ＢＭＡ ２．１４９２ｇ（０．０１５１ｍｏｌ）をｎＰＡ １５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ ３．６９５１ｇ（０．０２２３ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ ０．３０５６ｇ（３．０２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0078] ＜合成例７の共重合体＞

（^{1}Ｈ ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－ＣＨ$_3$）、1.60-2.60 ppm（－ＣＨ$_2$－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_3$）、3.40-3.65 ppm（－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$）、3.65-3.85 ppm （－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－ＣＨ$_2$－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－

CH（OH）－CH_2－O－C（O）－）、4.10-4.80 ppm（－P－O－CH_2－、－C（O）－O－CH_2－CH_2－、－C（O）－O－CH_2－CH（OH）－CH_2－O－C（O）－、－C（O）－O－CH_2－CH（CH_2OH）－O－C（O）－、－O－CH_2－CH_2－O－P－）、7.10-7.35 ppm（ArH）、7.90-8.25ppm（ArH）

（IR）

２９５８cm^{-1}（－CH）、２１２２cm^{-1}（$-N_3$）、１７２５cm^{-1}（C＝O）、１２４０cm^{-1}（P＝O）、１０８７cm^{-1}（$-OPOCH_2-$）、９６８cm^{-1}（$-N^+(CH_3)_3$）

[0079] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．１０、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．１０で、重量平均分子量が８５，０００の共重合体であることを確認した。

[0080] 〔合成例８〕

ＭＰＣ ３５．７０１６ｇ（０．１２１ｍｏｌ）、ＧＭＡ ０．２１４９ｇ（１．５１ｍｍｏｌ）、ＢＭＡ ４．０８３５ｇ（０．０２８７ｍｏｌ）をｎＰＡ １５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合液にＡＢＡ ０．３６９８ｇ（２．２７ｍｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ ０．０３０６ｇ（０．３０２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^1H ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0081] ＜合成例８の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－$\underline{ＣＨ_3}$）、1.60-2.60 ppm（－$\underline{ＣＨ_2}$－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－$\underline{ＣＨ_2}$－$\underline{ＣＨ_2}$－ＣＨ$_3$）、3.40-3.65 ppm（－Ｎ$^+$（$\underline{ＣＨ_3}$）$_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ（$\underline{ＣＨ_2}$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－$\underline{ＣＨ_2}$－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－ＣＨ$_2$－$\underline{ＣＨ}$（ＯＨ）－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{ＣＨ_2}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{ＣＨ_2}$－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{ＣＨ_2}$－ＣＨ（ＯＨ）－$\underline{ＣＨ_2}$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{ＣＨ_2}$－$\underline{ＣＨ}$（ＣＨ$_2$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－$\underline{ＣＨ_2}$－$\underline{ＣＨ_2}$－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（$\underline{ＡｒＨ}$）、7.90-8.25ppm（$\underline{ＡｒＨ}$）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$_3$）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２３８ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８６ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣＨ$_2$－）、９６７ｃｍ$^{-1}$（－Ｎ$^+$（ＣＨ$_3$）$_3$）

[0082] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．０１、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．１９で、重量平均分子量が６６，０００の共重合体であることを確認した。

[0083] 〔合成例９〕

ＭＰＣ　３３．２３５５ｇ（０．１１３ｍｏｌ）、ＧＭＡ　２．０００７ｇ（０．０１４１ｍｏｌ）、メタクリル酸ステアリル（以下、ＳＭＡと略す場合がある）　４．７６３８ｇ（０．０１４１ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５４．１３９０ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を５．８６１０ｇ（３．５７ｍｍｏｌ）加えて４時間重合反応後、７０℃に昇温し、さらに２時間反応させ、共重合体を得た。続いて重合

液にＡＢＡ　３．４５０４ｇ（０．０２１２ｍｏｌ）を溶解させて８０℃に昇温後、ＴＥＡ　０．２８５４ｇ（２．８２ｍｍｏｌ）を加えて４８時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＩＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0084] ＜合成例９の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－$\underline{CH_3}$）、1.60-2.60 ppm（－$\underline{CH_2}$－Ｃ、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－（$\underline{CH_2}$）$_{16}$－CH_3）、3.40-3.65 ppm（－N^+（$\underline{CH_3}$）$_3$）、3.65-3.85 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－ＣＨ（$\underline{CH_2}$ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）3.85-4.10 ppm（－$\underline{CH_2}$－N^+（CH_3）$_3$、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－CH_2－$\underline{CH}$（ＯＨ）－CH_2－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－）、4.10-4.80 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{CH_2}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－（CH_2）$_{16}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－ＣＨ（ＯＨ）－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH}$（CH_2ＯＨ）－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－$\underline{CH_2}$－$\underline{CH_2}$－Ｏ－Ｐ－）、7.10-7.35 ppm（$\underline{ArH}$）、7.90-8.25ppm（$\underline{ArH}$）

（ＩＲ）

２９５８ｃｍ$^{-1}$（－ＣＨ）、２１２４ｃｍ$^{-1}$（－N_3）、１７２５ｃｍ$^{-1}$（Ｃ＝Ｏ）、１２４０ｃｍ$^{-1}$（Ｐ＝Ｏ）、１０８７ｃｍ$^{-1}$（－ＯＰＯＣH_2－）、９６７ｃｍ$^{-1}$（－N^+（CH_3）$_3$）

[0085] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８０、式中のＸが式（２ａ）または（２ｂ）で表される基を示す式（９）で示されるアジドフェニル基を含有するＧＭＡ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．１０、式（１０）で示されるＳＭＡ単量体（ｎは１７）に基づく構成単位のモル比率が０．１０で、重量平均分子量が５５，０００の共重合体であることを確認した。

[0086] 合成例１～９の共重合体合成では、メタクリル酸グリシジルとアジド安息香酸を用いて同様な骨格を有する単量体を合成する際に併発するメタクリル

酸グリシジルのオレフィンとアジド安息香酸のアジド基との１，３－双極子付加反応による副反応が実質的にないことを確認した。

[0087] 〔比較合成例１〕

ＭＰＣ　４０．０００ｇ（０．１３６ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５５．１１２４ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６５℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ｎＰＡ溶液を４．８８７６ｇ（２．９８ｍｍｏｌ）加えて、６時間重合反応させることで単量体仕込み組成からなる共重合体が得られた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、合成例１と同様に各測定を行った。^{1}Ｈ　ＮＭＲ、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0088] ＜比較合成例１の重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.45 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_3}}$）、1.45-2.60 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｃ－）、3.20-3.40 ppm（－$\mathrm{N^+}$（$\underline{\mathrm{CH_3}}$）$_3$）、3.60-3.80 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{N^+}$（$\mathrm{CH_3}$）$_3$）、4.00-4.15 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－）、4.15-4.40 ppm（－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｏ－Ｐ－）

以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が１．００で、重量平均分子量が１８８，０００の共重合体であることを確認した。

〔比較合成例２〕

[0089] ＭＰＣ　３５．９４００ｇ（０．１２２ｍｏｌ）、ＢＭＡ　４．０６００ｇ（０．０２８６ｍｏｌ）をｎＰＡ　１５５．１１２４ｇに溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６５℃でＡＩＢＮの１０ｗｔ％ＥｔＯＨ溶液を４．８８７６ｇ（２．９８ｍｍｏｌ）加えて６時間重合反応させることで単量体仕込み組成からなる共重合体が得られた。反応終了後、ジエチルエーテルで沈殿精製した。得られた共重合体について、^{1}Ｈ　ＮＭＲ、重量平均分子量の測定結

果を以下および表１に示す。

[0090] ＜比較合成例２の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.60 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_3}}$）、1.60-2.60 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｃ－、－Ｏ－$\mathrm{CH_2}$－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{CH_3}$）、3.15-3.40 ppm（－$\mathrm{N^+}$（$\underline{\mathrm{CH_3}}$）$_3$）、3.60-3.80 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{N^+}$（$\mathrm{CH_3}$）$_3$）、3.80-4.15 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－、－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{CH_2}$－）、4.15-4.40 ppm（－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｏ－Ｐ－）

[0091] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．８１、式（１０）で示されるＢＭＡ単量体（ｎは３）に基づく構成単位のモル比率が０．１９で、重量平均分子量が１３８，０００の共重合体であることを確認した。

[0092] ＜比較合成例３＞

ＭＰＣ１８．２０００ｇ（０．０６１６ｍｏｌ）、アミノエチルメタクリレート（ＡＥＭＡ）１．２０００ｇ（７．２５ｍｍｏｌ）を８０．０ｇイオン交換水に溶解し、温度計と冷却管を付けた３００ｍＬの４つ口フラスコに入れて３０分間窒素を吹き込んだ。その後、６０℃で２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（Ｖ－５０）を０．１４９２ｇ（０．５５０ｍｍｏｌ）加えて８時間重合反応させることで単量体仕込み組成からなる共重合体が得られた。反応終了後、透析精製した。得られた共重合体の化学構造について、^{1}Ｈ　ＮＭＲにより確認した。また、重量平均分子量の測定結果を以下および表１に示す。

[0093] ＜比較合成例３の共重合体＞

（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）

0.70-1.45 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_3}}$）、1.45-2.60 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｃ－）、3.20-3.40 ppm（－$\mathrm{N^+}$（$\underline{\mathrm{CH_3}}$）$_3$）、3.20-3.50 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{NH_2}$）、3.60-3.80 ppm（－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\mathrm{N^+}$（$\mathrm{CH_3}$）$_3$）、4.00-4.15 ppm（－Ｐ－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－）、4.15-4.40 ppm（－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－、－Ｏ－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－$\underline{\mathrm{CH_2}}$－Ｏ－Ｐ－）

[0094] 以上の結果より、式（８）で示されるＭＰＣ単量体に基づく構成単位のモル比率が０．９０、ＡＥＭＡに基づくモル比率が０．１０で、重量平均分子量が８００，０００の共重合体であることを確認した。

[0095]

[表1]



			合成例									比較合成例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
重合組成	モノマー(g)	MPC	39.8064	39.0112	35.7016	19.8349	30.2787	35.7016	35.7018	35.7016	33.2355	40.0000	35.9400	18.2000
		GMA	0.1936	0.9888	4.2984	1.5118	2.4303	4.0835	2.1492	0.2149	2.0007	--	--	--
		BMA	--	--	--	19.6533	7.2910	0.2149	2.1492	4.0835	--	--	4.0600	--
		SMA	--	--	--	--	--	--	--	--	4.7638	--	--	--
		AEMA	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.2000
	添加物(g)	ABA	0.3328	1.7007	7.3902	2.5939	4.1845	7.0232	3.6951	0.3698	3.4504	--	--	--
		TEA	0.0275	0.1407	0.6112	0.2145	0.3461	0.5808	0.3056	0.0306	0.2854	--	--	--
	溶媒(g)	THF/EtOH=1/1 or nPA or イオン交換水	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	154.1390	155.1124	155.1124	80.0000
	開始剤(g)	AIBN sol. or V-50	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	5.8610	4.8876	4.8876	0.1492
	合計 (g)		200.360	201.841	208.001	202.808	204.531	207.604	204.001	200.400	203.736	200.000	200.000	99.349
	ポリマー組成比	MPC: a	0.99	0.95	0.80	0.30	0.60	0.80	0.80	0.80	0.80	1.00	0.81	0.90
		GMA: b	0.01	0.05	0.20	0.05	0.10	0.19	0.10	0.01	0.10	--	--	--
		BMA: c	--	--	--	0.65	0.30	0.01	0.10	0.19	--	--	0.19	--
		SMA: c	--	--	--	--	--	--	--	--	0.10	--	--	--
		AEMA: --	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.10
	水溶性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
重合結果	分子量		166.000	143.000	125.000	23.000	58.000	98.000	85.000	66.000	55.000	188.000	138.000	800.000

[0096] ＜実施例１－１－１＞

合成例１の共重合体をエタノールに０．５ｗｔ％となるように溶解し、ポリスチレン製９６ウェルプレート（ワトソン社製）のウェル底面に対して、０．０６ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように共重合体被膜を形成させた後に、ＤＮＡ－ＦＩＸ（（株）アトー科学機器製）を用いて２５４ ｎｍの光を７分間照射した。光照射後、エタノールを２００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、室温にて２時間静置した。その後、エタノールを除去し、新たなエタノールを２００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、未反応の共重合体を除去するための洗浄工程を３回行った。エタノールによる洗浄後、リン酸緩衝液で２４０００倍希釈した西洋ワサビ由来ペルオキシダーゼ標識ＩｇＧ（ＢｉｏＲａｄ社製）を１００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、室温にて１時間静置した。１時間後、ウェル内のＨＲＰ標識ＩｇＧ溶液を除去し、０．０５％Ｔｗｅｅｎ２０の入ったリン酸緩衝液を２００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、除去する洗浄工程を４回繰り返した。洗浄後に、ペルオキシダーゼ用発色液（ＫＰＬ社製）を１００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、室温にて１０分間反応させた。１０分後に２Ｎ硫酸を５０ μＬ／ｗｅｌｌ加えることで反応を停止させ、マイクロプレートリーダーにて４５０ ｎｍの吸光度を測定することでウェル内に吸着したペルオキシダーゼ（蛋白質）を検出した。

[0097] ＜実施例１－１－２＞

合成例１の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．２４ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例１－１－１と同様の実験を行った。

＜実施例１－１－３＞

合成例１の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．３６ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例１－１－１と同様の実験を行った。

[0098] ＜実施例１－２－１～１－９－３＞

合成例２、３、４、５、６、７、８および９の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．０６、０．２４、または０．３６ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調整し、実施例１－１－１と同様の実験を行った。

[0099] ＜比較例１－１－１～１－３－３＞

比較合成例１、比較合成例２および比較合成例３の重合体を用い、ウェル内の共重合体量が０．０６、０．２４、または０．３６ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例１－１－１と同様の実験を行った。

＜比較例１－４＞

共重合体被膜のないポリスチレン製９６ウェルプレート（ワトソン社製）を用いて実施例１－１－１と同様の実験を行った。

共重合体被膜のないウェル（比較例１－４）の吸光度を蛋白質吸着率１００％として、実施例１－１－１～１－９－３と比較例１－１－１～１－３－３の蛋白質吸着率を算出した（蛋白質吸着率＝(測定値÷比較例１－４の吸光度)×１００）。表２に吸光度と蛋白質吸着率を示した。

表２から明らかなように、合成例１～９の共重合体の架橋体を基材表面に形成させ、光を照射することにより、蛋白質(西洋ワサビ由来ペルオキシダーゼ標識ＩｇＧ)の吸着を抑制する基材表面を形成できたことを確認した。

一方、比較合成例１（疎水性構成単位と光反応性構成単位を有しない重合体）、比較合成例２（光反応性構成単位を有しない共重合体）および比較合成例３（疎水性構成単位と光反応性構成単位を有しないが、アミノ基のある構成単位を有する共重合体）においては、光照射により、基材表面に共重合体架橋体が形成されないために、蛋白質が吸着してしまう結果となった。

[0100] 以上の結果より、本発明の表面処理剤は、基材表面への塗布と光照射により、基材表面に生体適合性（蛋白質が吸着できない性能）を付与できることを確認した。

さらに、本発明の表面処理剤は、従来の光反応性アジド基を有する単量体（重合体）とは異なり、酸塩化物やハロゲン溶媒を使用することなく基板表面に架橋体を形成することができた。

[0101]

[表2]

試験No.	ポリマー種	ポリマー量(mg/cm^2)	吸光度(450nm)	蛋白質吸着率(%)
実施例1－1－1	合成例1	0.06	0.241	16.5
実施例1－1－2		0.24	0.224	15.3
実施例1－1－3		0.36	0.195	13.3
実施例1－2－1	合成例2	0.06	0.251	17.2
実施例1－2－2		0.24	0.210	14.4
実施例1－2－3		0.36	0.178	12.2
実施例1－3－1	合成例3	0.06	0.212	14.5
実施例1－3－2		0.24	0.191	13.1
実施例1－3－3		0.36	0.167	11.4
実施例1－4－1	合成例4	0.06	0.141	9.6
実施例1－4－2		0.24	0.149	10.2
実施例1－4－3		0.36	0.102	7.0
実施例1－5－1	合成例5	0.06	0.184	12.6
実施例1－5－2		0.24	0.172	11.8
実施例1－5－3		0.36	0.174	11.9
実施例1－6－1	合成例6	0.06	0.204	14.0
実施例1－6－2		0.24	0.185	12.7
実施例1－6－3		0.36	0.162	11.1
実施例1－7－1	合成例7	0.06	0.194	13.3
実施例1－7－2		0.24	0.181	12.4
実施例1－7－3		0.36	0.142	9.7
実施例1－8－1	合成例8	0.06	0.217	14.8
実施例1－8－2		0.24	0.183	12.5
実施例1－8－3		0.36	0.158	10.8
実施例1－9－1	合成例9	0.06	0.189	12.9
実施例1－9－2		0.24	0.164	11.2
実施例1－9－3		0.36	0.131	9.0
比較例1－1－1	比較合成例1	0.06	1.421	97.2
比較例1－1－2		0.24	1.319	90.2
比較例1－1－3		0.36	1.364	93.3
比較例1－2－1	比較合成例2	0.06	1.326	90.7
比較例1－2－2		0.24	1.364	93.3
比較例1－2－3		0.36	1.221	83.5
比較例1－3－1	比較合成例3	0.06	1.431	97.9
比較例1－3－2		0.24	1.395	95.4
比較例1－3－3		0.36	1.402	95.9
比較例1－4	—	—	1.462	100.0

[0102] ＜実施例２－１－１＞

合成例１の共重合体をエタノールに０．５ｗｔ％となるように溶解し、ポリスチレン製の２４ウェルプレート（Ｎｕｎｃ社製）のウェル底面に対して、０．０１ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように共重合体被膜を形成させた後に、ＤＮＡ－ＦＩＸ（（株）アトー科学機器製）を用いて２５４ ｎｍの光を７分間照

射した。光照射後、エタノールを４００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、室温にて１５時間静置した。その後、エタノールを除去し、新しいエタノールを４００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、未反応の共重合体を除去するための洗浄工程を３回行った。その後、クリーンベンチ内にて、滅菌済みのダルベッコリン酸緩衝生理食塩水（以下、Ｄ－ＰＢＳとする）を４００ μＬ／ｗｅｌｌを加え、エタノールを除去するための洗浄工程を３回行った。

[0103] １０％コウシ血清とペニシリン‐ストレプトマイシンを含むダルベッコ改変イーグル培地（以下、３Ｔ３用培地とする）にて培養したマウス胎児由来繊維芽細胞（ＮＩＨ３Ｔ３細胞）を１００００ ｃｅｌｌｓ／ｗｅｌｌ（４００ μＬ／ｗｅｌｌ）播種し、３７℃のCO_2インキュベーター内で３日間培養した。３日後、上清を除去し、Ｄ－ＰＢＳを４００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、除去するという洗浄工程を２回行った。洗浄後、ＷＳＴ－８（キシダ化学製）と３Ｔ３用培地を１対９で混合したものを４００ μＬ／ｗｅｌｌ加え、３７℃のCO_2インキュベーター内で３時間培養した。３時間後に上清１５０μＬをポリスチレン製の平底９６ウェルプレート（Ｎｕｎｃ社製）に回収し、マイクロプレートリーダーにて４５０ ｎｍの吸光度を測定することにより２４ウェルプレートのウェル底面への細胞接着率を算出した。

[0104] ＜実施例２－１－２＞

合成例１の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．１０ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例２－１－１と同様の実験を行った。

＜実施例２－１－３＞

合成例１の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．２５ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例２－１－１と同様の実験を行った。

＜実施例２－１－４＞

合成例１の共重合体を用い、ウェル底面の共重合体が０．５０ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例２－１－１と同様の実験を行った。

[0105] ＜実施例２－２－１～２－９－４＞

合成例２、３、４、５、６、７、８および９の共重合体を用い、ウェル底

面の共重合体が０．０１、０．１０、０．２５または０．５０ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調整し、実施例２－１－１と同様の実験を行った。

＜比較例２－１－１～２－３－４＞

比較合成例１、比較合成例２と比較合成例３の重合体を用い、ウェル内の共重合体量が０．０１、０．１０、０．２５または０．０５ ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように調製し、実施例２－１－１と同様の実験を行った。

＜比較例２－４＞

共重合体被膜のないポリスチレン製２４ウェルプレート（Ｎｕｎｃ社製）を用いて実施例２－１－１と同様の実験を行った。

[0106] 共重合体被膜のないウェル（比較例２－４）の吸光度を細胞接着率１００％として、実施例２－１－１～２－９－４と比較例２－１－１～２－３－４の細胞接着率を算出した（細胞接着率＝(測定値÷比較例２－４の吸光度)×１００）。表３に吸光度と細胞接着率を示した。

表３から明らかなように、合成例１～９の共重合体の架橋体を基材表面に形成させ、光を照射することにより、マウス胎児由来繊維芽細胞の接着を抑制する基材表面を形成できたことを確認した。

[0107] 一方、比較合成例１（疎水性構成単位と光反応性構成単位を有しない重合体）、比較合成例２（光反応性構成単位を有しない共重合体）および比較合成例３（疎水性構成単位と光反応性構成単位を有しないが、アミノ基のある構成単位を有する共重合体）においては、光照射により、基材表面に共重合体架橋体が形成されないために、マウス胎児由来繊維芽細胞が接着した。

以上の結果より、本発明の表面処理剤は、基材表面への塗布と光照射により、基材表面に生体適合性（細胞が接着できない性能）を付与できることを確認した。

[0108]

[表3]

試験No.	ポリマー種	ポリマー量(mg/cm^2)	吸光度(450nm)	細胞接着率(%)
実施例2－1－1	合成例1	0.01	0.051	1.5
実施例2－1－2		0.1	0.042	1.3
実施例2－1－3		0.25	0.047	1.4
実施例2－1－4		0.5	0.029	0.9
実施例2－2－1	合成例2	0.01	0.037	1.1
実施例2－2－2		0.1	0.025	0.8
実施例2－2－3		0.25	0.030	0.9
実施例2－2－4		0.5	0.038	1.2
実施例2－3－1	合成例3	0.01	0.026	0.8
実施例2－3－2		0.1	0.015	0.5
実施例2－3－3		0.25	0.059	1.8
実施例2－3－4		0.5	0.048	1.5
実施例2－4－1	合成例4	0.01	0.018	0.5
実施例2－4－2		0.1	0.021	0.6
実施例2－4－3		0.25	0.036	1.1
実施例2－4－4		0.5	0.027	0.8
実施例2－5－1	合成例5	0.01	0.019	0.6
実施例2－5－2		0.1	0.015	0.5
実施例2－5－3		0.25	0.031	0.9
実施例2－5－4		0.5	0.028	0.8
実施例2－6－1	合成例6	0.01	0.029	0.9
実施例2－6－2		0.1	0.025	0.8
実施例2－6－3		0.25	0.045	1.4
実施例2－6－4		0.5	0.06	1.8
実施例2－7－1	合成例7	0.01	0.022	0.7
実施例2－7－2		0.1	0.018	0.5
実施例2－7－3		0.25	0.041	1.2
実施例2－7－4		0.5	0.039	1.2
実施例2－8－1	合成例8	0.01	0.031	0.9
実施例2－8－2		0.1	0.028	0.8
実施例2－8－3		0.25	0.025	0.8
実施例2－8－4		0.5	0.036	1.1
実施例2－9－1	合成例9	0.01	0.013	0.4
実施例2－9－2		0.1	0.018	0.5
実施例2－9－3		0.25	0.025	0.8
実施例2－9－4		0.5	0.034	1.0
比較例2－1－1	比較合成例1	0.01	3.185	96.6
比較例2－1－2		0.1	3.251	98.6
比較例2－1－3		0.25	3.214	97.5
比較例2－1－4		0.5	3.259	98.9
比較例2－2－1	比較合成例2	0.01	3.198	97.0
比較例2－2－2		0.1	3.224	97.8
比較例2－2－3		0.25	3.120	94.7
比較例2－2－4		0.5	3.285	99.7
比較例2－3－1	比較合成例3	0.01	3.254	98.7
比較例2－3－2		0.1	3.187	96.7
比較例2－3－3		0.25	3.280	99.5
比較例2－3－4		0.5	3.127	94.9
比較例2-4	—	—	3.296	100.0

[0109] 以上の結果より、本発明の架橋体には、蛋白質、細胞等が吸着・接着しないことを確認した。これにより本発明の表面処理剤と架橋体を含む医療用具は、高い生体適合性を有する。

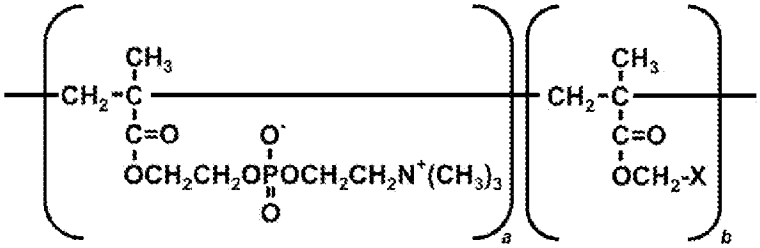
産業上の利用可能性

[0110] 医療材料用途に用いられるに十分な生体適合性を有する光反応性アジド基含有共重合体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式（１）で表される構造を有し、重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体。

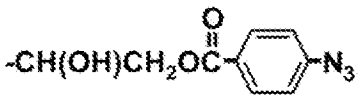
[化1]



・・・（１）

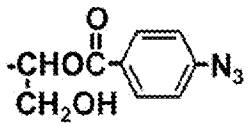
[式（１）中、ａ、ｂはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ）＝０．７５～０．９９、ｂ／（ａ＋ｂ）＝０．０１～０．２５、式中Ｘは、下記の式（２ａ）または（２ｂ）で示される基を示す。]

[化2]



・・・（２ａ）

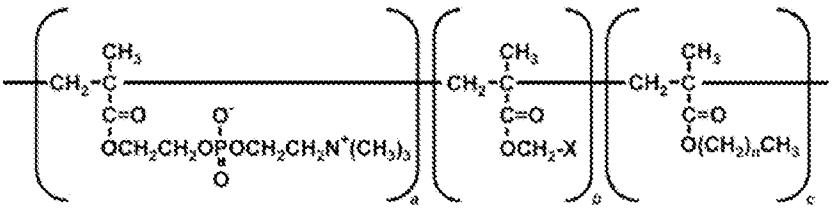
[化3]



・・・（２ｂ）

[請求項2] 下記の式（３）で表される構造を有し、重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である共重合体。

[化4]

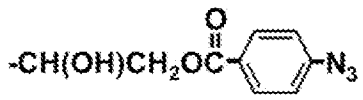


・・・（３）

[式（３）中、ａ、ｂ、ｃはモル比率を表し、ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．３０～０．９０、ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．２０、ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）＝０．０１～０．６９、ｎは３～１７、式中Ｘは、

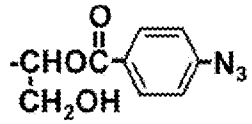
下記の式（２ａ）または（２ｂ）で示される基を示す。]

[化5]



・・・（２ａ）

[化6]



・・・（２ｂ）

[請求項3] ２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位とを有する、請求項１に記載の共重合体。

[請求項4] ２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位と、メタクリル酸ブチルに基づく構成単位とを有する、請求項２に記載の共重合体。

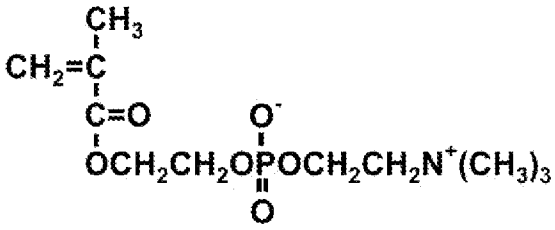
[請求項5] ２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートに基づく構成単位と、アジドフェニル基を含有するメタクリル酸グリシジルに基づく構成単位と、メタクリル酸ステアリルに基づく構成単位とを有する、請求項２に記載の共重合体。

[請求項6] 式（４）で示される２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートと、式（５）で示されるメタクリル酸グリシジルを重合してなる共重合体前駆体と、又は式（４）で示される２－メタクリロイルオキシエチル－２’－（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェートと、式（５）で示されるメタクリル酸グリシジルと、式（６）で示されるメタクリル酸エステル（ｎは３～１７）を重合してなる共重合体前駆体と、

式（７）で示されるアジド安息香酸を反応させることを特徴とする

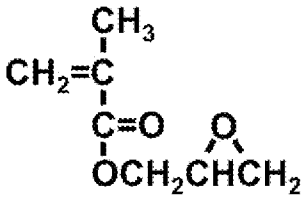
請求項１～５のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[化7]



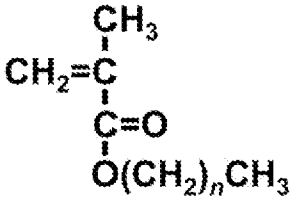
・・・(4)

[化8]



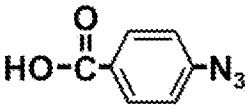
・・・(5)

[化9]



・・・(6)

[化10]



・・・(7)

[請求項7] 請求項１～５のいずれか一項に記載の共重合体を含む表面処理剤。

[請求項8] 請求項７に記載の表面処理剤を、基材表面にコーティングした後、該基材表面に光照射して、該基材表面に架橋体を形成することを特徴とする架橋体の形成方法。

[請求項9] 請求項７に記載の表面処理剤をコーティングされた基材表面に、光照射して形成された架橋体。

[請求項10] 以下を含む架橋体：

（１）請求項７に記載の表面処理剤；及び

（２）（１）に記載の表面処理剤が表面にコーティングされており、さらに該コーティング表面に光照射を受けている基材。

[請求項11] 請求項９又は請求項１０に記載の架橋体を含む医療用具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/077210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F230/02(2006.01)i, *A61L33/00*(2006.01)i, *C08F8/30*(2006.01)i, *C08F220/16*(2006.01)i, *C08F220/36*(2006.01)i, *C08J7/18*(2006.01)i, *C09D143/02*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F230/02, A61L33/00, C08F8/30, C08F220/16, C08F220/36, C08J7/18, C09D143/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-59346 A (The University of Tokyo), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0014] to [0024], [0031] to [0034]; examples (Family: none)	1,3,6-11 2,4,5
Y A	JP 2010-59367 A (The University of Tokyo), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0013] to [0024]; examples (Family: none)	2,4-11 1,3
Y	JP 61-239245 A (NOF Corp.), 24 October 1986 (24.10.1986), claims; example 4 (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 November 2016 (14.11.16)	20 December 2016 (20.12.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７７２１０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F230/02(2006.01)i, A61L33/00(2006.01)i, C08F8/30(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08F220/36(2006.01)i, C08J7/18(2006.01)i, C09D143/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F230/02, A61L33/00, C08F8/30, C08F220/16, C08F220/36, C08J7/18, C09D143/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2010-59346 A (国立大学法人　東京大学) 2010.03.18, [特許請求の範囲], [0001]-[0005], [0014]-[0024], [0031]-[0034], 実施例 (ファミリーなし)	1,3,6-11 2,4,5
Y A	JP 2010-59367 A (国立大学法人　東京大学) 2010.03.18, [特許請求の範囲], [0001]-[0004], [0013]-[0024], 実施例 (ファミリーなし)	2,4-11 1,3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．１１．２０１６	２０．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５８１２
今井　督
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 61-239245 A（日本油脂株式会社）1986.10.24, 特許請求の範囲, 実施例４（ファミリーなし）	1-11