

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6030645号
(P6030645)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl.	F 1
A 6 1 L 15/00	(2006.01) A 6 1 L 15/00
A 6 1 L 26/00	(2006.01) A 6 1 L 25/00 Z
A 6 1 L 27/00	(2006.01) A 6 1 L 27/00 W
A 6 1 L 29/00	(2006.01) A 6 1 L 29/00 S
A 6 1 L 31/00	(2006.01) A 6 1 L 31/00 P

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-518042 (P2014-518042)
(86) (22) 出願日	平成24年6月29日(2012.6.29)
(65) 公表番号	特表2014-523775 (P2014-523775A)
(43) 公表日	平成26年9月18日(2014.9.18)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2012/053321
(87) 國際公開番号	W02013/001506
(87) 國際公開日	平成25年1月3日(2013.1.3)
審査請求日	平成27年6月25日(2015.6.25)
(31) 優先権主張番号	61/502,926
(32) 優先日	平成23年6月30日(2011.6.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/502,961
(32) 優先日	平成23年6月30日(2011.6.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590000248 コーニンクレッカ フィリップス エヌ ヴェ KONINKLIJKE PHILIPS N. V. オランダ国 5656 アーネー アイン ドーフェン ハイテック キャンパス 5 High Tech Campus 5, NL-5656 AE Eindhoven
(74) 代理人	110001690 特許業務法人M&Sパートナーズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】親水性ゴム材料から作られた医療用及び非医療用装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ジアルキルシロキサン、ジアリルシロキサン及びシリコーン前駆体からなる群から選択される 1 つ以上の疎水性有機モノマの繰り返しと、
 (b) 1 つ以上の親水性側鎖基である 1 つ以上の C₃ - C_{2,8} アルキルスルホン酸基の側鎖で修飾された 1 つ以上のモノマ (a) の繰り返しと、
 クラウンエーテル、クリプタンド、カリックスアレーン及びこれらの混合物から成るグループから選択される配位子と
 を有するゴム状又はエラストマポリマ材料を有する、医療用装置。

【請求項 2】

人間の顔の一部に調節する密閉具、鼻栓、耳栓、滅菌包帯、医療用コットン、吸収パッド、カテーテル、バルーン、医療用チューブ、人工インプラント、矯正装置、歯列矯正装置、医療用及び外科用ワイヤ、褥瘡防止装置、経皮的パッチ、非帯電極性薬物及び正又は負に帯電した薬物用の送達装置、抗癪痕ギブス、ボディコンタクトバンド、ヘアケア製品及び医学的診断又は治療のための生体適合性装置よりなる群から選択された、請求項 1 記載の医療用装置。

【請求項 3】

前記ゴム状又はエラストマポリマ材料が、人間の皮膚又は粘膜と接触するためのものである、請求項 1 記載の医療用装置。

【請求項 4】

(a) ジアルキルシロキサン、ジアリルシロキサン及びシリコーン前駆体からなる群から選択される 1 つ以上の疎水性有機モノマの繰り返しと、
 (b) 1 つ以上の親水性側鎖基である 1 つ以上の $C_3 - C_{2,8}$ アルキルスルホン酸基の側鎖で修飾された 1 つ以上のモノマ (a) の繰り返しと、
 クラウンエーテル、クリプタンド、カリックスアレーン及びこれらの混合物から成るグループから選択される配位子と
 を有するゴム状又はエラストマポリマ材料を有する、非医療用装置。

【請求項 5】

外的及びインイヤ式のヘッドセット、イヤクリップ、眼鏡の鼻及び / 又は耳の部分、ハンドル、靴の布地及び非布地部分、金属又はプラスチックで作られたビルの構成要素、船の部品、印刷用スタンプ、衣類の纖維、化粧品組成物、印刷用インク、トナー組成物、塗料又は被覆組成物、界面活性剤組成物、消泡剤、圧延油製剤、ウェハ接着剤、帯電防止剤、リソグラフィ板用の現像液、人工海綿、曇り止め剤、不織布製品、ボディコンタクトベルト及びバンド、シート、高反射性製品、摺動輸送システム、摺動封止リング並びにシリコーンリングにおけるオイルバリアよりなる群から選択された、請求項 4 記載の非医療用装置。

10

【請求項 6】

前記ゴム状又はエラストマポリマ材料がシートの形態である、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の装置。

20

【請求項 7】

前記ゴム状又はエラストマポリマ材料が発泡体の形態である、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 8】

前記発泡体の密度が 60 から 300 kg / m³ までである、請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】

前記ゴム状又はエラストマポリマ材料が、基体に接着するのに適した被覆物の形態である、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 10】

前記ゴム状又はエラストマポリマ材料が纖維の形態である、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の装置。

30

【請求項 11】

前記疎水性有機モノマ (a) が、ジアルキルシロキサン及びジアリルシロキサンよりなる群から選択され、前記繰り返しユニット (a) 及び前記繰り返しユニット (b) の合計数が 5 以上 1000 未満である、請求項 1 ないし 10 のいずれか一項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シート、発泡体 (foam)、基板に接着するのに適した被覆物 (coating) 又は纖維の形態の親水性のゴム状及びエラストマ材料、特に、高い水分取り込み能力を持つ親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を有する広範囲の医療用及び非医療用装置に関する。本発明は、より具体的には、室温で高い水分取り込み能力を持つ親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を有する水分又は液体吸収特性を持つ広範囲の医療用及び非医療用装置に関する。

40

【0002】

本発明は、より具体的には、バルク材料、発泡体、纖維又は被覆物として疎水性及び親水性の両方のモノマユニットを有する水分又は液体吸収特性を持つ共重合体と生体適合性及び非生体適合性ポリマとを有する広範囲の医療用及び非医療用装置に関する。

【背景技術】

【0003】

50

水分制御特性、特に、吸汗性を有する製品が望まれる多くの状況が存在する。これは、医療用途及びヘルスケアの用途並びに非医療用途に当てはまる。本明細書において、以下に、幾つかのそのような状況が、単に説明の目的のために、すなわち、本発明が有用性を有する技術分野を限定するように意図することなく述べられる。

【0004】

呼吸マスク及び創傷包帯のようなガス交換、例えば、人間の皮膚に与えられることとなる圧力を要する医療用途に加えて、吸汗性又は液体吸収特性が望まれる他の医療用途及び（吸水性が望まれる産業上の用途を含む）非医療用途が存在する。

【0005】

例えば、より皮膚に適合性がある及び／又はこれまでに知られている鼻栓及び耳栓よりも長い期間身に着けられ得るこれらに限定されない鼻栓及び耳栓のような人間の顔の一部に調節する非刺激性の密閉具（tight seal）が必要である。 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

鼻栓は、鼻血を止める及び／又はフロン・ウィルプラント病を予防／治療するために、これに限定されない血液のような液体を吸収するのに用いられる。鼻栓は、鼻の穴の形状に合う柔らく、表面を傷つけないスポンジを形成するように、血液と接した時に膨らむ。ポリ酢酸ビニルから作られた既知の鼻栓は、出血源に作用する薬学的に活性な成分を取り込む。既知の鼻栓は、長時間後に鼻の壁部にくっつくという欠点を有しており、従って、除去の容易さを低下させ、新たな出血の危険性を高める。当該技術分野においては、タイミングよく鼻の壁部への接着性が制御され、従って、新たな出血の危険性が減り、患者の快適さを向上させる他のポリマ材料から作られた鼻栓が必要である。 20

【0007】

例えばイヤホン用の外的（external）及びインイヤ式の（in-ear）ヘッドセット（イヤクリップ）、オーディオシステム並びに補聴器の分野では、水分を吸収しないという欠点を有し、従って、長時間後に不快であると感じるイヤヘッドセットをもたらす疎水性のシリコーンが用いられている。また、耳の皮膚レベルにおいて水分が蓄積すると、イヤヘッドセットは安定性を容易に失ってしまう。当該技術分野においては、装着者に対する快適さ及び安定性を向上させるイヤヘッドセットが必要である。 30

【0008】

カテーテルの標準的な材料は、疎水性のシリコーン、ポリ塩化ビニル（PVC）及びラテックスゴムを含んでいる。心臓病及び他の介入処置のための疎水性のシリコーンカテーテルが直面している問題は、挿入及び移動中の材料の滑り（gliding）である。当該技術分野においては、特に、周囲細胞の水分が時間とともに変化している場合に、カテーテルの滑りの改善された制御が必要である。例えば、婦人科の処置が良好な滑りであるように医療処置用のシリコーンをベースとする医療用手袋に対して又はシリコーンをベースとするコンドームに対して同じ要求がなされる。

【0009】

導尿カテーテルに関するより具体的な問題は、ウレアーゼ産生細菌が尿素を加水分解して、尿をよりアルカリ性にするアンモニアにする際に生じる無機付着物である。pHの上昇が、カルシウム及びマグネシウム含有結晶の形成及び析出をもたらす。この無機物の堆積は、カテーテルの小穴を塞ぎ、抽出中に痛みを引き起こす。当該技術分野においては、尿道カテーテルの無機付着物を減少させる材料が必要である。 40

【0010】

ゴムは、幾つかの例を与えるためのこれらに限定されない自転車のハンドル、木製の鋸柄の一部、自動車のハンドル又は操作レバー（joystick）のようなあらゆる種類のハンドルに安定な握りを与えるために用いられる。これらのハンドルが長期間（例えば、数時間）及び／又は屋外で使用される場合、汗又は雨の蓄積のためにゴム製のハンドルは滑りやすくなる。当該技術分野においては、ハンドル材料の湿気又は汗を吸収することによりハ 50

ンドルの握りの安定性を改善することが必要である。

【0011】

また、衣料産業、例えば、製靴業においては、靴の布地及び非布地領域における吸湿量及びバクテリアの防止の両方を改善することによって、衣類の着用、例えば、靴の着用の快適さを改善することが必要である。

【0012】

当該技術分野においては、長時間使用した後に布地がぬれている又は湿っていると感じることを防ぐために綿製品を含むこれに限定されない激しく汗をかく状況下でのスポーツ衣料のような纖維又は布地製品に関する吸湿量を改善すること及び、従って、布地製品の着用者の快適さを改善することが必要である。

10

【0013】

ボディコンタクトベルト及び長時間皮膚に当たられるリストバンドのようなバンドの業界では、汗を妨げ、人に快適な装着経験を与える必要がある。これは、例えば、バイタルサインを監視するためにセンサを装着する胴体または手首の周りに当たられるバンドに関してである。

【0014】

例えば、超時間使用される飛行機、電車、バス、映画館、会議場の椅子及び肘掛け椅子等の（オプションで軽量及び／又は難燃性）シートのような身体に接触する領域に関する産業では、汗を妨げ、人に快適な着席経験を与える必要がある。

20

【0015】

大量のこれに限定されないが TiO_2 粉末のような極性化合物がシリコーンに取り込まれたシリコーン組成物に関する産業では、高反射ポリマ製品への応用が必要である。

【0016】

また、当該技術分野においては、反縮合層及びこれに限定されない建築業の屋内及び屋外において用いられる金属板のようなあらゆる種類の表面に優れた密着性を有し、これらに限定されないバクテリア、菌類又は藻類のような生物の成長を効果的に止める能力が最も重要である封止材料が必要である。

【0017】

当該技術分野においては、現在のスズの毒素又は銅の高い毒性を有することなく、これらに限定されないがフジツボ及びイガイ類のような船の表面（特に、水面下の面）の水上に浮かぶ有機体の成長を効果的に止める能力を持つ被覆物が必要である。

30

【0018】

当該技術分野においては、皮膚を高い保湿状態に保つこれに限定されない絆創膏のような長時間無菌の（sterile）皮膚被覆物（skin coating）が必要である。例えば、当該技術分野においては、1日後に完全に水で飽和しており、その後、現在の傷の瘢痕形成を最小限にするため又は古い傷の瘢痕の外見をできるだけなくすために必要な安定した高い湿度を維持し、同時に、バクテリアの成長を止める無菌絆創膏又は被覆物が必要である。

【0019】

薬物送達の技術分野においては、薬物がゴム材料からゆっくり放出され得るこれに限定されない経皮的ニコチンパッチのような正に帯電した薬物に対してイオン交換体としての機能を果たすゴム材料が必要である。製薬の技術分野においては、これに限定されないプロプラノロール（非選択性ベータ遮断薬）のような非帯電極性薬物を溶解することができるゴム材料が必要である。これは、薬物が正に帯電している薬物送達のみに限定されず、正に帯電した側鎖基を用いて、負に帯電している薬物も実行され得る。

40

【0020】

速く摺動する材料に関する産業では、位置 A から位置 B への良好な輸送が必要である。ロボットのようなウェアハウスにおける従来の輸送システムは、速度が制限されている。高速の輸送システムを可能にするために、水膜上を摺動する親水性のポリマ材料を使用する摺動システムが望ましい。

【0021】

50

産業界では、くっつかない摺動封止リング (sliding sealing ring) が必要である。現在の摺動封止リングは、疎水性のポリマ材料に基づいており、高い力においてのみくっつく又は摺動する傾向にある。封止を確実にする一方で、薄い水膜が優れた摺動挙動を与えるために、親水性シリコーンのような親水性のゴムポリマ材料が望ましい。

【0022】

相溶化剤の業界では、種々のタイプのほぼ相溶性を有さないポリマ、特に、熱可塑性ポリマを均一なポリマブレンドに混合することが必要である。親水性シリコーンは、ポリマの相溶性を向上し、ポリマブレンドの形態を制御するための追加成分として望ましい。

【0023】

分散剤の業界では、とりわけ、塗料、化粧品組成物、界面活性剤組成物及び被覆組成物のような水性混合物中及び色素中に存在する疎水性の粒子及び親水性のシリコーンが必要である。

【0024】

ヘアケア用の医療グレードの改善された接着性のシリコーン製品及び組成物が必要である。材料中の水分及び極性基の存在により髪の毛の接着性を高めるために、水を吸収する親水性のシリコーンが望ましい。

【0025】

また、産業界では、水分を大いに吸収することができる火事を阻止する又は難燃性のポリマ製品が必要である。

【0026】

産業界では、不活性であるが、水性材料をとらえることができるタンポン印刷のためにステントを印刷することが必要である。標準的なシリコーンは、疎水性であり、従って、水性インクのような水性化合物を吸収するタンポン印刷に最適な材料ではない。従って、この問題を解決するために、親水性のシリコーンが望ましい。

【0027】

産業界では、特に、生化学的及び医学的解析に使用する表面にアミノ酸、ペプチド及び/又は抗体をつなぎ合わせる (graft) ことを可能にするために、医学的診断のための生体適合性のある表面が必要である。

【0028】

また、産業界では、技術的機器のためのシリコーンリングにおけるオイルバリアが必要である。従って、オイルの停止を効果的に可能にし、バリアとしての機能を果たすために、親水性のシリコーンが望ましい。

【0029】

また、産業界では、吸湿能力を持つ改善された印刷用スタンプが必要である。

【0030】

親水性シリコーン材料の分子設計及び合成は、比較的探究されていない分野である。それにもかかわらず、幾つかの親水性シリコーン材料が既知の先行技術において開示されている。例えば、米国特許出願公開 U S 2 0 0 2 / 0 1 6 0 1 3 9 号公報には、表面修飾化合物に共有結合した面を含む表面修飾ポリマが開示されている。ポリマと表面修飾化合物との共有結合の形成は、ポリマに存在する固有反応基と表面修飾化合物の反応基との反応により達成される。固有反応基を有するポリマを用いることにより、別々の表面活性化ステップが回避される。従って、上記材料は、親水性の表面を有する一方で、材料のバルクは疎水性のままである。よって、この材料は材料を通して水分の取り込みを可能にせず、従って、水分が効果的に除去され得ない。

【0031】

国際特許出願公開 W O 2 0 1 0 / 0 9 5 1 0 5 号公報には、微小流体システムにおいて用いられる、側鎖基のそれぞれが少なくとも 6 つの原子を有するリンクを介してゴム材料のポリマ鎖と結合している極性側鎖基を有する当該ゴム材料が開示されている。上記極性側鎖基は、 $-SO_3^-$ のようなイオン側鎖基である。例えば、上記材料は、15ないし 20 w % の C_{14-16} アルケンスルホン酸ナトリウムで修飾されたシリコーンゴムであ

10

20

30

40

50

る。シリコーンゴムは、1000から10000までのSi-Oユニットの鎖長を有し、修飾シリコーンゴムは、ポリシロキサン鎖に存在するシロキサンユニットへの-アルケニルスルホン酸のラジカル付加により作られる。

【0032】

これらの問題を解決するために、疎水性シリコーン、ポリブタジエン、ポリブタジエン含有ポリマ、ポリブタジエン-ポリエチレン酸化物共重合体、ポリ(メタ)アクリレート及びイソブチレン-エチレンゴル共重合体のような生体適合性ポリマへのアルファオレフィンスルホン酸塩界面活性剤の導入が特に関連している。しかしながら、アルファオレフィンスルホン酸塩界面活性剤は、ビニル官能基を有しているが、ポリエチレン(P-E)、ポリプロピレン(P-P)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン(P-S)、ポリアセトニトリル(PAN)、シリコーン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)及びスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)のような市販用ポリマのモノマと容易に混合しない。この非融和性は、沸点の違いのためであり、これらの不揮発性表面活性剤のガス相での重合における使用をほぼ不可能にする。液相での重合の条件下であっても、スルホン酸塩を含む親水性表面活性剤を疎水性モノマ又はプレポリマと混合することは難しい。

【0033】

シリコーンゴムに関して主に3つの工業的架橋方法が存在する。それらのうちの2つは、過酸化物法及びスズ塩で開始される架橋法であり、医療グレードのゴムを与える、非医療的用途にのみ用いられ得る。白金塩触媒重合に基づく3番目の方法は、医療グレードのゴムを与える。過酸化物又は白金塩触媒重合は、ビニル基に基づくものである。ビニルを含有する親水性分子が、架橋反応に参加し、親水性のシリコーンゴムを与えることが望ましい。

【0034】

上記3つの架橋方法のそれぞれについて、ビニル基以外の他の反応基が参加し得る。過酸化物架橋法では、ビニル、アリル、エチニル、アクリル又はメタクリル基のような不飽和炭素-炭素結合を有する化合物が用いられ得る。白金塩触媒架橋法では、加水分解可能なシラン基を有する親水性分子のみが用いられ得る。白金塩触媒架橋法の場合、ビニル、アリル及びエチニル基が好ましい。

【0035】

水中での塩化ビニルの懸濁重合のような特別なケースにおいてのみ、親水性の過酸化物が反応混合物の一部(水)に溶解され、従って、主要部をなすポリマに取り込まれ得る。しかしながら、ポリ塩化ビニルは、皮膚に適合性のあるポリマとみなされていない。

【0036】

また、本明細書において上記に概説したように、候補の材料が発泡体に容易に変形される及び/又は種々のタイプの重合及び非重合材料に良好な密着性を有する被覆物の形で容易に適用されることが望ましい。

【0037】

上述した先行技術の前に、水分の制御における補助として及び/又は生物及び微生物の成長を制御する際に用いる発泡体として又は被覆物としてともにバルク中で親水性のバルク特性を有する材料がなお必要である。

【0038】

本発明の実施形態の第1の主な目的は、人間の顔の一部に調節する密閉具、鼻栓、耳栓、滅菌包帯、(例えば、ガーゼ、スクラップ、ロール状又は綿棒の形態の)医療用コットン、吸収パッド、カテーテル、バルーン、医療用チューブ、人工インプラント、矯正装置(例えば、固定器)、歯列矯正装置(例えば、歯科印象及び歯型)、医療用及び外科用ワイヤー(例えば、アイケアのための外科用スポンジ)、褥瘡防止装置、経皮的パッチ、非帶電極性薬物及び正又は負に帶電した薬物用の送達装置、抗瘢痕ギブス(anti-scarring plaster)、ボディコンタクトバンド、ヘアケア製品及び医学的診断又は治療のための生体適合性装置よりなる群から選択され、(これに限定されないが5日以上のような)飽和に達

10

20

30

40

50

するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く、好ましくは10重量%よりも多く、より好ましくは20重量%よりも多く、最も好ましくは40重量%よりも多くの水、且つ、500重量%まで、200重量%まで、250重量%まで又は120重量%までの水を吸収しているゴム状又はエラストマポリマ材料を有する医療用又はヘルスケア装置を提供することにある。本発明の医療用又はヘルスケア装置に存在するゴム状又はエラストマポリマ材料は、基体上に与えられる発泡体、バルク材料、シート、繊維若しくは被覆物の形態又は意図される医療用若しくはヘルスケア装置に適した任意の他の形態であり得る。

【0039】

本発明の更なる実施形態の他の第2の独立した目的は、(これに限定されないが5日以上のような)飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く、好ましくは10重量%よりも多く、より好ましくは20重量%よりも多く、最も好ましくは40重量%よりも多くの水、且つ、500重量%まで、200重量%まで、250重量%まで又は120重量%までの水を吸収しているゴム状又はエラストマポリマ材料を有する非医療用装置を提供することにある。上記非医療用装置に存在するゴム状又はエラストマポリマ材料は、基体上に与えられる発泡体、バルク材料、シート、繊維若しくは被覆物の形態又は意図される非医療用装置に適した任意の他の形態であり得る。

【0040】

本発明の更なる実施形態の更に他の第3の独立した目的は、
 ・ジアルキルシロキサン、ジアリルシロキサン、及びシリコーン前駆体からなる群から選択される1つ以上の疎水性有機モノマと、
 ・1つ以上の親水性側鎖基を有するモノマ又はポリマと、
 ・1つ以上の水酸化成分と、
 ・1から250ppmまでの白金触媒と、
 ・オプションで泡密度を低減するアミノ成分と
 を有する好適な発泡シリコーン組成物を提供することにある。

【0041】

本発明の更なる実施形態の更に他の第4の独立した目的は、(これに限定されないが5日以上のような)飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く、且つ、500重量%までの水を吸収しており、基体への接着に適した発泡体の形態又は被覆物の形態であり、

・1つ以上の疎水性有機モノマからの繰り返しユニットと、
 ・1つ以上の親水性側鎖基で修飾された1つ以上のモノマ(a)からの繰り返しユニットと

を有し、親水性分子が2つ以上の反応基を有する場合、その分子はポリマの主鎖の一部になるゴム状又はエラストマポリマ材料を提供することにある。上記親水性分子は、もはや側鎖基ではない。

【課題を解決するための手段】

【0042】

本発明のこの第4の目的の1つの具体的な形態では、ゴム状又はエラストマポリマ材料は、(これに限定されないが5日以上のような)飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、10重量%よりも多く、より好ましくは20重量%よりも多く、最も好ましくは40重量%よりも多くの水、且つ、200重量%まで、250重量%まで又は120重量%までの水を吸収している。本発明のこの第4の目的の1つの具体的な形態では、繰り返しユニット(b)は、繰り返しユニット(a)及び繰り返しユニット(b)の合計数の1%から30%までになる。そのような被覆材料又は発泡体材料は、オプションで他の非ポリマ又はポリマ材料を有する部品又は構成要素と組み合わせて、上述した医療及び非医療装置(本発明の第1及び第2の目的)の一部又は構成要素として特に有用である。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明の1つの具体的な形態では、上述した医療及び非医療装置（本発明の第1及び第2の目的）の一部又は構成要素として有用な親水性のシリコーンをベースとするゴム材料は、

・ジアルキルシロキサン（好ましくは、ジメチルシロキサン）及び／又はアリールシロキサン（好ましくは、メチルフェニルシロキサン又はジフェニルシロキサン）の繰り返しユニットと、

・上記繰り返しユニットの1つのアルキル又はアリール基が親水性の側鎖基で置換された少なくとも1つの修飾ジアルキルシロキサン又は修飾アリールシロキサンの繰り返しユニットと

を有し、繰り返しユニット（a）及び繰り返しユニット（b）の合計数が5以上1000未満であるようなものである。本発明の1つの具体的な形態では、繰り返しユニット（b）は、繰り返しユニット（a）及び繰り返しユニット（b）の合計数の1%から30%までになる。繰り返しユニット（a）は、以下で「シリコーン前駆体」と呼ばれるものの一部を形成する。繰り返しユニット（a）は、単一型（例えば、好ましくはジメチルシロキサン）のものであっても、任意の比率の混合型（例えば、ジメチルシロキサン及びジフェニルシロキサン）のものであってもよい。後者の場合、繰り返しユニット（a）は、ポリマ鎖にランダムに配されてもよいし、ブロック共重合体、例えば、ポリジフェニルシロキサン-ポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサンのトリブロック共重合体の形態で配されてもよい。

【0044】

本発明のより広範な形態では、（5日以上のような）飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く、最大で500重量%の水を吸収し、上述した医療及び非医療装置（本発明の第1及び第2の目的）の一部又は構成要素として有用であるゴム状又はエラストマポリマ材料は、

・1つ以上の疎水性有機モノマからの繰り返しユニットと、

・1つ以上の親水性側鎖基で修飾された1つ以上のモノマ（a）からの繰り返しユニットと

を有している。側鎖基及び主鎖の解説、並びに、2つ以上の反応基を有する親水性分子が、どの架橋化学が用いられるかに依存して、親水性分子が側鎖基ではなくポリママトリクスの主鎖の一部になるポリマをもたらすかの解説を参照されたい。

【0045】

上記ポリマ材料は、例えば、上記疎水性有機モノマ（a）が、ブタジエン、イソブレン、ジアルキルシロキサン、ジアリールシロキサン、フッ素化シロキサン、（アルキル基が1から8個までの炭素原子を有する）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、クロロブレン、フッ素化エチレン、エチレンと酢酸ビニルとの混合物、エチレンと（アルキル基が1から8個までの炭素原子を有する）1つ以上のアクリル酸アルキルエステルとの混合物及びプロピレンを伴うエチレンとジエンとの混合物よりなる群から選択される任意のゴム状又はエラストマポリマ材料である。

【0046】

本発明の1つの具体的な形態では、ゴム状又はエラストマポリマ材料は、（これに限定されないが5日以上のような）飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、10重量%よりも多く、より好ましくは20重量%よりも多く、最も好ましくは40重量%よりも多くの水、且つ、200重量%まで、250重量%まで又は120重量%までの水を吸収している。

【0047】

本発明の一形態では、ゴム状ポリマ材料は、上記疎水性の有機モノマ（a）がジアルキルシロキサン又はジアリールシロキサンであり、繰り返しユニット（a）及び繰り返しユニット（b）の合計数が5以上1000未満のものである。

【0048】

本発明の一形態では、上記ポリマ材料は、上記親水性の側鎖基が、これに限定されない

10

20

30

40

50

が陽イオンと会合する C_{3-2-8} アルキルスルホン酸基のようなイオン側鎖基であるものである。上記陽イオンは、アンモニウム及びアルカリ金属 (Li、Na、K) の陽イオンよりなる群から選択される一価の陽イオン又はアルカリ土類金属 (Ca、Mg) の陽イオンよりなる群から選択される二価の陽イオンであり得る。これらのイオン側鎖基及び関連するイオンの詳細な説明は、以下に与えられる。

【0049】

本発明の一形態では、上記ゴム状又はエラストマポリマ材料は、繰り返しユニット (b) が繰り返しユニット (a) 及び繰り返しユニット (b) の合計数の 1 % から 30 % まで、例えは、2 % から 25 % まで、3 % から 20 % まで又は 5 % から 15 % までになるものである。ゴム状又はエラストマポリマ材料中に存在する繰り返しユニット (b) の割合は、これらに限定されない繰り返しユニット (b) のタイプ、水の取り込みの所望のレベル及び反応速度並びに上記ゴム状又はエラストマポリマ材料を有する医療用装置、ヘルスケア装置又は非医療用装置の種類のようなパラメータに依存して当業者によって適切に選択され得る。

10

【0050】

本発明の一形態では、上記ゴム状又はエラストマポリマ材料は、検出可能な量の配位化合物又は配位子を更に有している。上記配位化合物又は配位子は、これらに限定されないクラウンエーテル、クリプタンド又はカリックスアレーンのような環状化合物である。ゴム状又はエラストマポリマ材料中に存在する配位化合物又は配位子の量は、これらに限定されない繰り返しユニット (b) のタイプ及び割合、配位化合物又は配位子のタイプ並びに重合条件のようなパラメータに依存する。

20

【0051】

本発明の一形態では、本明細書において上記に列挙したようなゴム状又はエラストマポリマ材料を生成するのに適した重合可能な組成物は、

- ・ 1つ以上の疎水性有機モノマ又はプレポリマと、
- ・ 特に液相での重合状況下において、上記疎水性有機モノマ又はプレポリマ (a) を修飾することができる 1つ以上の親水性モノマであって、例えは陽イオンと会合する C_{3-2-8} アルケニルスルホン酸塩である 1つ以上の親水性モノマと、
- ・ 重合状態下における上記疎水性有機モノマ又はプレポリマ (a) 中の上記親水性モノマ (b) の溶解性又は混和性を強めるのに十分な量の配位化合物又は溶媒と

30

を有している。

【0052】

疎水性有機モノマ又はプレポリマ (a) は、結果として得られるポリマの薬物送達のような医薬的用途の観点で生体適合性がある。この特徴は、これらに限定されない経皮性パッチ (例えは、薬物がゴム材料からゆっくり放出されるニコチンパッチ) 又は非帯電極性薬物 (例えは、プロプラノロール) 及び正若しくは負に帯電した薬物用の送達装置のような本発明の医療用装置に特に関連している。

【0053】

本発明の一形態では、上記繰り返しユニット (b) の親水性の側鎖基は、陽イオンと会合する 3 から 28 個まで (好ましくは、10 ないし 18、より好ましくは、12 ないし 16) の炭素原子を有するアルキルスルホン酸基である。上記陽イオンは、アンモニウム及び (これらに限定されないが Li、Na 又は K の陽イオンのような) アルカリ金属よりなる群から選択される一価の陽イオンであり得る。上記陽イオンは、また、(Ca 又は Mg の陽イオンのような) アルカリ土類金属よりなる群から選択される二価の陽イオンであつてもよい。

40

【0054】

他の親水性側鎖基は、硫酸塩 (-OSO₃⁻)、リン酸塩 (-OP(O₃)₂⁻)、ホスホン酸塩 (-PO₃²⁻)、カルボン酸塩 (-CO₂⁻)、アンモニウム (NR₁R₂R₃R₄⁺) 若しくはホスホニウム (PR₁R₂R₃R₄⁺) 又はベタイン (R₁R₂R₃N⁺-CR₄R₅-CO₂⁻) 若しくはスルホベタイン (R₁R₂R₃N⁺-CR₄R₅-

50

SO_3^-) におけるようなこれらの基の組み合わせ等のイオン基からの少なくとも一部も有し得る。上記他の親水性側鎖基は、水酸基 (-OH) 、グリコール (-OCH₂CH₂OH) 若しくは糖誘導体のようなアルコール基、グリコールエーテル (- (OCH₂CH₂)_nOR) のようなエーテル、アミン (-NR₁R₂) 、アミド (-CONR₁R₂) 、ホスフィン酸化物 (-POR₁R₂) 、アルデヒド (-CHO) 又はエステル (-COOR) 等の非イオン性の親水性基も含み得る。好ましい対イオンは、前述したアンモニウム、アルカリイオン、アルカリ土類イオン、H⁺ 又は混合物を有しており、正の親水性側鎖の場合、好ましい対イオンは、ハロゲン化物 (F⁻ 、 Cl⁻ 、 Br⁻ 、 I⁻) 、水酸化物 (OH⁻) 、酢酸塩 (CH₃COO⁻) 、亜硫酸塩 (SO₃²⁻) 、硫酸塩 (SO₄²⁻) 、亜硝酸塩 (NO₂⁻) 、硝酸塩 (NO₃⁻) 、リン酸塩 (PO₄³⁻) 、過塩素酸塩 (ClO₄⁻) 又はテトラフルオロホウ酸塩 (BF₄⁻) 又はこれらの混合物である。
10

【 0055 】

本発明の他の具体的な形態では、上記繰り返しユニット (b) の親水性側鎖基は、(通常、20,000 から 400,000 までの数平均分子量の) ポリビニルピロリドン、ポリ (メタクリル酸ヒドロキシエチル) 、(通常、200 から 10,000 までの数平均分子量の) ポリエチレングリコール、(通常、10,000 から 150,000 までの数平均分子量の) ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、(これらに限定されないが、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウムのような) アルカリ金属ポリ (メタ) アクリル酸塩及びこれらの混合物よりなる群から選択される親水性ポリマから得られる。
20

【 0056 】

本発明の 1 つの具体的な形態では、上記ポリマ材料は、繰り返しユニット (a) の繰り返しユニット (b) に対するモル比が少なくとも 4.5 、好ましくは、少なくとも 7 、より好ましくは、少なくとも 9 、最も好ましくは、少なくとも 13 である (部分的に) 親水性のシリコーンをベースとするゴム材料である。本発明の一形態では、ポリマ材料は、繰り返しユニット (a) の繰り返しユニット (b) に対するモル比が最大で 90 、好ましくは、最大で 40 、最も好ましくは最大で 25 である (部分的に) 親水性のシリコーンをベースとするゴム材料である。
30

【 0057 】

本発明の 1 つの具体的な形態では、上記 (部分的に) 親水性のシリコーンをベースとするゴム材料は、親水性シリコーンゴム材料と親水性分子との混合物である。
30

【 0058 】

本発明の 1 つの具体的な形態では、上記ポリマ材料は、製造プロセス中に用いられ得る残留痕跡 (trace) 又は検出可能な量の配位化合物又は配位子を更に有する (部分的に) 親水性のシリコーンをベースとするゴム材料である。例えば、上記親水性側鎖基が陽イオンと会合する 3 から 28 個まで (好ましくは、10 ないし 18 、より好ましくは、12 ないし 16) の炭素原子を有するアルキルスルホン酸基である場合、上記化合物は、これらに限定されないクラウンエーテル、クリプタンド又はカリックスアレーンのような環状配位子である。クラウンエーテル又はクリプタンドのような配位子を本発明の親水性のシリコーンをベースとするゴム材料から除去する真空下での加熱のような有効な手順が存在するが、上記配位子を完全に除去することは不要であり、この配位子の残留物であるが依然として検出可能なトレースは、医学的用途に受け入れられる。 (部分的に) 本発明の親水性のシリコーンをベースとするゴム材料のようなポリマ材料中のクラウンエーテル又はクリプタンドのような配位化合物の存在を検出及び定量化する方法は、当業者に知られている。
40

【 0059 】

本発明の他の形態では、本明細書において説明されているシリコーンをベースとするゴム材料を作製するプロセスが与えられる。本発明の一形態では、親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を生成する第 1 のプロセスは、
50

(a) シリコーン前駆体及び1つ以上の親水性モノマ（好ましくは、ビニル終端した親水性モノマ又は架橋反応に参加する他の反応基）又はポリマを与えるステップと、
 (b) (5日以上のような)飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く（好ましくは10重量%よりも多く、より好ましくは15重量%よりも多く、最も好ましくは20重量%よりも多く、）、最大で500重量%（又は、最大で250重量%若しくは120重量%まで）の水を吸収する親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を得るまで、上記親水性モノマ又はポリマの存在下で上記シリコーン前駆体を重合するステップと
 を有している。

【0060】

10

本発明の他の形態では、親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を生成する第2のプロセスは、

(a) シリコーン前駆体及び1つ以上の親水性のイオン性モノマ（好ましくは、ビニル終端した親水性のイオン性モノマ又は架橋反応に参加する他の反応基）又はポリマを与えるステップと、

(b) 上記親水性のイオン性モノマ又はポリマの存在下及び配位化合物又は溶媒の更なる存在下で上記シリコーン前駆体を重合するステップと
 を有している。

【0061】

20

本発明の他の形態では、親水性のシリコーンをベースとするゴム材料を生成する第3のプロセスは、

(a) Si-O繰り返しユニットを有するシリコーン前駆体を与えるステップであって、上記シリコーン前駆体におけるSi-O繰り返しユニットの数が5以上1000未満である当該ステップと、

(b) 1つ以上の親水性モノマ（好ましくは、ビニル終端した親水性モノマ）又はポリマを与えるステップと、

(c) 上記親水性モノマ又はポリマの存在下で上記シリコーン前駆体を重合するステップと

を有している。

【0062】

30

これらのプロセスの一形態では、上記シリコーン前駆体が上記親水性モノマ（好ましくは、ビニル終端した親水性モノマ）又はポリマと反応する。特に、この反応は、ケイ素-ハロゲン結合へのビニル基の付加を介するものである。上記プロセスの一形態では、上記シリコーン前駆体は、間にスペーサ基を伴う反応性のSi-H基をもたらし、好ましくは、酸素原子とともに散在する5以上1000未満のシリコーン原子を有している。過酸化物触媒架橋法の場合、反応は、専らビニルを含むシリコーン及びビニルを含む親水性分子の重合である。

【0063】

40

これらのプロセスの他の形態では、上記親水性モノマは、陽イオンと会合する3ないし28個（好ましくは10ないし18、例えば、12ないし16）の炭素原子を有するアルファオレフィン又はアルケニルスルホン酸塩である。上記陽イオンは、アンモニウム及び（これらに限定されないがLi、Na又はKの陽イオンのような）アルカリ金属の陽イオンよりなる群から選択される一価の陽イオンであり得る。上記陽イオンは、また、（Ca又はMgの陽イオンのような）アルカリ土類金属の陽イオンよりなる群から選択される二価の陽イオンであってもよい。他の親水性側鎖基は、硫酸塩（-OSO₃⁻）、リン酸塩（-OP(O₃)₂⁻）、ホスホン酸塩（-PO₃²⁻）、カルボン酸塩（-CO₂⁻）、アンモニウム（NR₁R₂R₃R₄⁺）若しくはホスホニウム（PR₁R₂R₃R₄⁺）又はベタイン（R₁R₂R₃N⁺-CR₄R₅-CO₂⁻）若しくはスルホベタイン（R₁R₂R₃N⁺-CR₄R₅-SO₃⁻）におけるようなこれらの基の組み合わせ等のイオン基からの少なくとも一部も有し得る。上記他の親水性側鎖基は、水酸基（-OH）、グ

50

リコール (- O C H₂ C H₂ O H) 若しくは糖誘導体のようなアルコール基、グリコールエーテル (- (O C H₂ C H₂ -)_n O R) のようなエーテル、アミン (- N R₁ R₂) 、アミド (- C O N R₁ R₂) 、ホスフィン酸化物 (- P O R₁ R₂) 、アルデヒド (- C H O) 又はエステル (- C O O R) 等の非イオン性の親水性基も含み得る。好ましい対イオンは、前述したアンモニウム、アルカリイオン、アルカリ土類イオン、H⁺ 又は混合物を有しており、正の親水性側鎖の場合、好ましい対イオンは、ハロゲン化物 (F⁻ 、 Cl⁻ 、 Br⁻ 、 I⁻) 、水酸化物 (O H⁻) 、酢酸塩 (C H₃ C O O⁻) 、亜硫酸塩 (S O₃²⁻) 、硫酸塩 (S O₄²⁻) 、亜硝酸塩 (N O₂⁻) 、硝酸塩 (N O₃⁻) 、リン酸塩 (P O₄³⁻) 、過塩素酸塩 (C l O₄⁻) 又はテトラフルオロホウ酸塩 (B F₄⁻) 又はこれらの混合物である。

10

【 0 0 6 4 】

これらのプロセスの一形態では、上記親水性ポリマは、(通常、20,000から400,000までの数平均分子量の)ポリビニルピロリドン、ポリ(メタクリル酸ヒドロキシエチル)、(通常、200から10,000までの数平均分子量の)ポリエチレングリコール、(通常、10,000から150,000までの数平均分子量の)ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、(これらに限定されないが、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウムのような)アルカリ金属ポリ(メタ)アクリル酸塩及びこれらの混合物よりなる群から選択される。

20

【 0 0 6 5 】

これらのプロセスの一形態では、上記シリコーン前駆体は、配位化合物又は溶媒の存在下で上記親水性モノマ又はポリマと反応する。配位化合物は、これらに限定されないクラウンエーテル、クリプタンド又はカリックスアレーンのような環状配位化合物、例えば、3ないし28個(好ましくは10ないし18、より好ましくは12ないし16)の炭素原子を有するアルファオレフィン又はアルケニルスルホン酸塩と会合する陽イオンを溶解することができるクラウンエーテルであり得る。適切なクラウンエーテルは、陽イオンの原子の大きさに依存している。一形態では、陽イオンはリチウムイオンであり、クラウンエーテルは12-クラウン-4クラウンエーテルである。一形態では、陽イオンはナトリウムイオンであり、クラウンエーテルは15-クラウン-5クラウンエーテルである。他の形態では、陽イオンはカリウムイオンであり、クラウンエーテルは18-クラウン-6クラウンエーテルである。

30

【 0 0 6 6 】

配位化合物の代わりに、溶媒が、シロキサン前駆体へのアルケニルスルホン酸塩の溶解を助けるために用いられ得る。一形態では、溶媒は、非常に低い沸点を有している。他の形態では、溶媒は、(これに限定されないがアセトンのような)ケトン、(これに限定されないがクロロホルムのような)他の極性溶媒、(これに限定されないがエタノールのような)低沸点アルコール又は上記低沸点アルコールと水との混合物である。

【 0 0 6 7 】

本発明の他の形態では、溶媒は、生成プロセス中により安定な混合物を与えるために、例えば、100から300の間のより高い沸点を有している。このより高い沸点の溶媒は、(これらに限定されないが、イソプロパノール、ヘキサノール又はデシルアルコールのような)アルコール、(これらに限定されないが、エチレン若しくはプロピレングリコールエーテル又はエチレン若しくはプロピレングリコールの二量体若しくは三量体のような)エーテル、(これらに限定されないが、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン又はシクロヘキサンの)ケトン、これらに限定されないトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン若しくは(ジ)クロロベンゼンのような塩素化溶媒又は任意の他の極性溶媒であり得る。

40

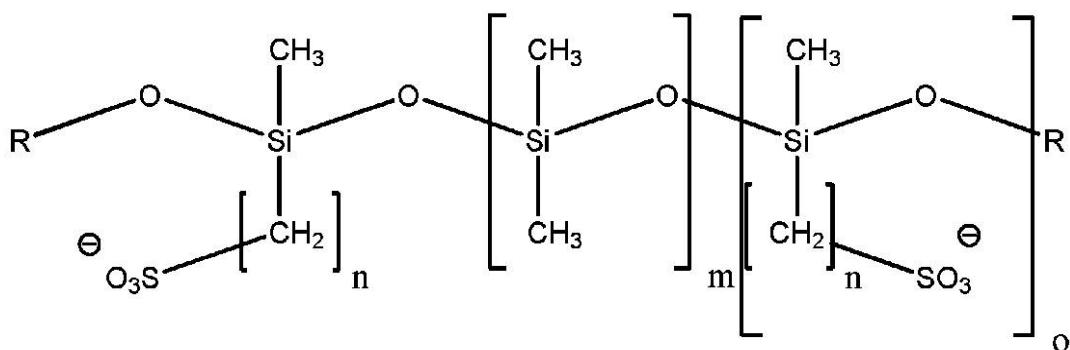
【 0 0 6 8 】

これらのプロセスのそれぞれの一形態では、結果として得られる親水性のシリコーンをベースとするゴム材料は、以下の構造式によって表される少なくとも1つの材料を有して

50

いる。

【化 1】



$R = Si(CH_3)_3$ or H

式中、 n は 3 から 28 まで（好みしくは 10 ないし 18、より好みしくは 12 ないし 16）であり、繰り返しユニットの合計数（ $m + o + 1$ ）は 5 以上 1000 未満であり、 n 及び o は、互いから独立して選択される整数であり、好みしくは少なくとも 6 である。

〔 0 0 6 9 〕

本発明の一形態では、親水性のシリコーンをベースとするゴム材料は、モル比 m / o が少なくとも 4 . 5 、好ましくは少なくとも 7 、より好ましくは少なくとも 9 、最も好ましくは少なくとも 13 である上記構造式によって表される少なくとも 1 つの材料を有している。本発明の一形態では、親水性のシリコーンをベースとするゴム材料は、モル比 m / o が最大で 90 、好ましくは最大で 40 、最も好ましくは最大で 25 である上記構造式によって表される少なくとも 1 つの材料を有している。

〔 0 0 7 0 〕

本発明の1つの具体的な形態では、親水性のシリコーン材料は、シリコーン前駆体材料と、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムと、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムのシリコーン前駆体材料との混合を容易にするクラウンエーテル混合媒介物 (mediator) とを有している。シリコーン前駆体材料は、これに限定されないがワッカーシリコーン社 (ドイツ) からのエラストジル (Elastosil) L R 3 0 0 4 / 4 0 のような市販のシリコーンエラストマ材料である。アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムもまた、市販製品であるか、又は当該技術分野においてより知られている方法に従って生成され得る。上記クラウンエーテルは、15-クラウン-5エーテルであり得る。

〔 0 0 7 1 〕

本発明の一形態では、親水性のシリコーン材料は、40から98・5重量%までのシリコーン前駆体材料、1から30重量%までのアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム及び30重量%までの混合媒介物を含んでおり、室温で5日間脱塩水に浸漬した後、1から85重量%までの水を吸収している。

[0 0 7 2]

本発明の他の形態においては、親水性のシリコーン材料を製造する方法は、

- ・アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムをシリコーン前駆体材料の或る成分及びクラウンエーテル又は溶媒混合媒介物と混合するステップと、
 - ・シリコーン前駆体B成分を加えるステップと、
 - ・再度混合し、親水性のシリコーン混合物を得るステップとを含んでいる。

【 0 0 7 3 】

上記親水性のシリコーン材料を製造する方法は、親水性のシリコーン混合物を鋳造又は成形するステップ、親水性のシリコーン混合物を硬化するステップ及び親水性のシリコーン材料を得るステップのような表儒的な生成技術を含んでいる。上記方法は、更に、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムをシリコーン前駆体材料及び混合媒介物と混合する

ステップを含んでいる。媒介物を伴わない親水性シリコーンとアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムとの混合も可能である。上記方法の一形態は、市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムを与えるステップ、シリコーン前駆体材料として市販のシリコーンエラストマを与えるステップ及び混合媒介物として15-クラウン-5エーテルを与えるステップを含んでいる。上記親水性のシリコーン材料を製造する方法は、室温のような温度で混合を行うステップを更に含んでいる。

【0074】

より広い観点では、本発明は、上述した医療及び非医療装置（本発明の第1及び第2の目的）の一部又は構成要素として有用なバルク中の被覆物、シート又は纖維のようなゴム状又はエラストマポリマ材料を生成するプロセスを与え、該プロセスは、

10

- ・1つ以上の疎水性有機モノマを与えるステップと、
- ・1つ以上の親水性モノマ又はポリマを与えるステップと、
- ・ゴム状又はエラストマポリマ材料を得るまで、上記親水性モノマ又はポリマの存在下で上記疎水性有機モノマを重合するステップであって、上記1つ以上の疎水性有機モノマからの繰り返しユニットが上記1つ以上の親水性モノマ又はポリマからの親水性基で修飾され、上記ゴム状又はエラストマポリマ材料は、（これに限定されないが5日以上のような）飽和に達するのに十分な時間室温で脱塩水に浸漬した後、5重量%よりも多く、最大で500重量%の水を吸収している当該ステップと

を有している。

【0075】

20

この包括的な方法の他の形態では、重合は、上記親水性モノマ又はポリマのための配位化合物又は溶媒の存在下で生じる。本発明の一形態では、上記配位化合物は、本明細書において上記に述べられたようなクラウンエーテル、クリプタンド又はカリックスアレーンである。本発明の一形態では、上記溶媒は、非常に低い沸点を有している。本発明の他の形態では、溶媒は、（これに限定されないがアセトンのような）ケトン、（これに限定されないがクロロホルムのような）他の極性溶媒、（これに限定されないがエタノールのような）低沸点アルコール又は上記低沸点アルコールと水との混合物である。本発明の他の形態では、溶媒は、生成プロセス中により安定な混合物を与えるために、例えば、100

から300の間のより高い沸点を有している。このより高い沸点の溶媒は、（これらに限定されないが、イソプロパノール、ヘキサノール又はデシルアルコールのような）アルコール、（これらに限定されないが、エチレン若しくはプロピレングリコールエーテル又はエチレン若しくはプロピレングリコールの二量体若しくは三量体のような）エーテル、（これらに限定されないが、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン又はシクロヘキサンののような）ケトン、これらに限定されないトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン若しくは（ジ）クロロベンゼンのような塩素化溶媒又は任意の他の極性溶媒であり得る。

30

【0076】

本発明の医療用装置、ヘルスケア装置又は非医療用装置の製造に用いられるゴム状又は、エラストマポリマ材料がシリコーンをベースとする発泡体の形態である場合、適切な発泡性組成物が必要とされる。この発泡性組成物は、本明細書において上述した本発明の第3の目的に列挙されたものであり得る。そのような発泡性組成物の例示的な詳細が、以下に与えられる。

40

【0077】

発泡性組成物を正しく引き起こすために水酸基のソースが必要であり、この水酸基のソースは1つ以上の水酸化組成物の形態である。水酸基のソースは、水、有機アルコール、シラノール及びそれらの混合物よりなる群から選択され得る。好適なシラノールは、分子当たり平均1ないし2.5のシリコーン結合ヒドロキシルラジカルを有する任意の水酸化オルガノシロキサンを含んでいる。シラノールは、モノマ、ホモポリマ、共重合体又はこれらの混合物である。好適なシラノールの例は、水酸基エンドキャップ(hydroxyl end-capped)ポリジメチルシロキサン、水酸基エンドキャップジメチルシロキサン/フェニル

50

メチルシロキサン共重合体、水酸基エンドキャップポリメチル 1 - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピルシロキサン及びジフェニルメチルシラノールを含んでいるが、これらに限定されない。

【 0 0 7 8 】

本発明に用いて好適な有機アルコールは、1から12個までの炭素原子を有するモノアルコール又はポリオールである。好適な有機アルコールは、エタノール、プロパノール、ブタノール、ラウリルアルコール、オクチルアルコール、エチレングリコール及びベンジルアルコールを含んでいるが、これらに限定されない。上記水酸基のソースは、水素ガスを生じさせるためにシロキサン前駆体又は疎水性のシロキサンの水素と反応する。水は、追加の気体を生じさせるために更に反応し得るヒドロキシル官能基及び架橋部位を生じさせるためにシロキサン前駆体又は疎水性のシロキサンの水素と反応する。従って、水が水酸基のソースである場合、利点として追加の気体が生成されるが、硬化後のガス処理が発生する。シラノールは、上記組成物における良好な溶解性のために、気体を速やかにもたらすが、早期ゲル化の問題を引き起こす。有機アルコールは、水素機能と容易に反応せず、従って、一般に、シラノール又は水と組み合わせて用いられる。

【 0 0 7 9 】

用いられる水酸基のソースに依存して、疎水性シロキサン又はシリコーン前駆体中の各シリコーン結合水素原子に関して、水酸基のソースから0.02から5個までの水酸基が存在するべきである。代替として、水酸化成分が、2重量%よりも多くない発泡性組成物を構成するべきである。

【 0 0 8 0 】

好適な白金触媒が、好ましくは、発泡性組成物の他の成分に溶解可能である。上記白金触媒は、米国特許第3,159,601号公報に述べられているような式($PtCl_2 \cdot \text{オレフィン})_2$ 及び $H(PtCl_3 \cdot \text{オレフィン})$ を有する化合物の群から選択され得る。これらの式に示されているオレフィンは、好ましくは、2から8個までの炭素原子を有するアルケン、5から7個までの炭素原子を有するシクロアルケン又はスチレンである。具体的な適したオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン、オクテン、シクロ penten、シクロヘキセン及びシクロヘプテンを含んでいるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 1 】

他の好適な白金触媒は、米国特許第3,159,662号公報に述べられている塩化白金シクロプロパン錯体($PtCl_2C_3H_6)_2$ 、又は、米国特許第3,220,972号公報に述べられているようなアルコール、エーテル、アルデヒド及びそれらの混合物よりなる群から選択される配位子の2モル/グラムまでの白金を伴う塩化白金酸から形成される錯体である。

【 0 0 8 2 】

他の好適な白金触媒は、エタノール溶液中の炭酸水素ナトリウム存在下で4モルの水和水を含む塩化白金酸をテトラメチルテラビニルシクロシロキサンと反応させることにより形成される。

【 0 0 8 3 】

白金触媒は、シリカゲル又は粉末状の炭のようなキャリア上に堆積され得る。

【 0 0 8 4 】

オプションでより低いシリコーンの発泡体の密度に好適で効果的であるアミノ化合物は、式 NR_3 を有しており、式中、最大で1個のRが水酸基であり、3個全てのRが水素というわけではないという条件で、各Rは、水素、水酸基、 C_{1-18} アルキル基、 C_{3-10} シクロアルキル基、アリール基(例えば、フェニル基)及びシリル基よりなる群から独立して選択されたものである。好適なアミノ化合物は、ヒドロキシルアミン(例えば、ジエチルヒドロキシルアミン)、一級、二級及び三級アミン並びにシリルアミン、例えば、テトラメチルピペリジン、ピペリジン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチル-エチレンジアミン、N-メチルピペリジン、N-ヘキシリルアミン、トリピチルアミン、ジブチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ジ-n-ヘキシリルアミン、トリエチルアミン、ベン

10

20

30

40

50

ジルアミン、ジプロピルアミン、N-エチル-フェニルアミン、テトラメチルグアニジン、ヘキサメチルジシラザン及びN-メチルモルホリンを含んでいるが、これらに限定されない。好ましくは、上記アミノ化合物は、発泡性組成物に溶解可能であるべきである。

【0085】

本発明の発泡性組成物に適した疎水性有機モノマは、分子当たり5以上のアルキル水素シロキサンのユニットを有するポリシロキサン、分子当たり2以上のシリコーン結合水酸基を有するポリシロキサン、フッ素化ポリオルガノシロキサンを含んでいるが、これらに限定されない。本発明の発泡性組成物に好適な親水性の側鎖基を有するモノマ又はポリマは、バルク及び被覆物親水性シリコーン材料に関して以前に述べられた通りである。

【0086】

好ましくは、本発明の発泡性組成物は、該組成物を形成する直前に混合するために2つ以上の部分の形で与えられ、これらの部分のそれぞれが25において他方の部分と同様の粘性を有している。

【0087】

所望のタイムスパン内に水素ガスを発生させ、鎖延長及び架橋を通して塊(mass)を硬化させる発泡性組成物の成分の反応は、これらの成分、特に、アルキル水素ポリシロキサンの適切な割合の存在に依存する。好ましくは、このポリシロキサンは、0.5から2.5重量%までのシリコーン結合水素原子を有するべきである。

【0088】

これらの成分は、好ましくは、組成物に必要な目標とする粘度を達成するのに適切な官能性及び鎖長、組成物の硬化中に必要な水素発生量並びに鎖延長及び架橋の程度を有する液体である。シリコーン結合水酸基を有する好適なポリシロキサンは、好ましくは、シラノール終端したポリジオルガノシロキサンである。

【0089】

オプションで、架橋剤として適切な量のより高い機能性材料を発泡性組成物に含んでいてもよい。好適な架橋剤は、分子当たり3つ以上の官能基、例えば、水酸基を有する材料を含んでいる。好ましい架橋剤は、対応するアルコールを放出して3つ以上のヒドロキシポリシロキサン分子と結合することができるアルコキシシラン及び/又はその縮合物、例えば、メチルトリメトキシシラン、オルトケイ酸-n-プロピル(n-propylortho-silicate)又はポリケイ酸エチルを含んでいる。

【0090】

本発明の発泡性組成物は、また、疎水性シロキサンの重量に基づいて、10%までのG_{SiO₃/2}のユニットも含んでいてもよく、Gは、エチレン性不飽和アルコールのホモポリマ、これらのアルコールのエチレン性不飽和炭化水素との共重合体及びポリオキシアアルキレングリコールよりなる群から選択される鎖状有機ポリマの水酸基から水素原子を除去することによる得られる残留物であり、上記有機ポリマは、欧州特許第179.598号公報に説明されているように、分子当たり平均少なくとも1つの末端水酸基を含んでいる。

【0091】

本発明の発泡性組成物の種々の形態の上記規定の範囲内において、60から300kg/m³までの泡密度を有する発泡体の形態であるゴム状又はエラストマシリコーン材料が得られる。例えば、150から300kg/m³までの高密度の発泡体又は60から150kg/m³までの低密度の発泡体が得られる。

【0092】

本発明の更に他の形態では、親水性のシリコーン材料が、これらに限定されない疎水性のシリコーンベースの材料又は疎水性の天然ゴム材料のような疎水性材料と組み合わせてシステムの構成要素として用いられる。上記親水性材料の少なくとも一部は湿った面と接する一方で、疎水性の基材はシステムの機械的及び動的安定性を与える。上記疎水性材料は、水分の取り込み及び湿った面から離れる水分の拡散を可能にする。上記湿った面は、人間の皮膚であり得る。本発明の一形態では、疎水性のシリコーンベースの材料が基層を

10

20

30

40

50

形成し、親水性材料が基層の上に配される上部層を形成する。本発明の他の形態では、親水性材料が複合混合物を形成するために疎水性のベース材料に混合される。更なる形態では、疎水性のベース材料の層が複合混合物の外側に形成され、この層は孔をあけて形成する開口部であり、開口部は親水性材料を湿った面と接触する。本発明の更に他の形態では、疎水性のベース材料が、該疎水性のベース材料と湿った面との境界に位置する複数の孔部を含んでおり、孔部は親水性材料で満たされ、親水性材料は湿った面と接する。

【0093】

本発明の医療用又はヘルスケア装置は、人間の顔の一部に調節する密閉具、鼻栓、耳栓、滅菌包帯、医療用コットン、吸収パッド、カテーテル、バルーン、医療用チューブ、人工インプラント、矯正装置、歯列矯正装置、医療用及び外科用ワイプ、褥瘡防止装置、経皮的パッチ、非帯電極性薬物及び正又は負に帯電した薬物用の送達装置、抗瘢痕ギブス、ボディコンタクトバンド、ヘアケア製品及び医学的診断又は治療のための生体適合性装置よりなる群から選択され得る。これらの形態のそれぞれが以下に詳述される。

【0094】

本発明の医療用又はヘルスケア装置は、例えば、本明細書において上述したようなゴム状及びエラストマシリコーンから作られる発泡体を有する鼻栓又は耳栓のような人間の顔の一部に調節する密閉具である。その親水性は、装置を当該技術分野において既知の標準的な材料よりも皮膚に適合性のある状態にし、該装置は数時間いかなる刺激も伴うことなく用いられ得る。上記発泡体の栓の直径は、例えば約10mmである。上記栓は、指でつままれ、鼻又は耳の穴に挿入され、この穴において、膨らみ、ぴたりと合うようにする。本発明の他の形態では、快適な耳栓が、耳栓の標準的な非親水性部分又は構成成分の上に被覆物として上記親水性のゴム状又はエラストマポリマ材料、例えば、親水性シリコーンを適用することにより作製され、皮膚又は粘膜と接触した状態で改善された水分の取り込みを可能にする。

【0095】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、これに限定されない介入処置用のカテーテルのようなカテーテルである。本発明では、親水性シリコーンが、例えば、心臓及び他の介入処置のためのカテーテルに用いられる。親水性シリコーンは、当該技術分野において知られている標準的なシリコーンよりも優れた滑り挙動を示す。また、親水性シリコーンは、導尿カテーテルにバルク材料としても被覆物としても適用されることが可能であり、従って、粘液からの体液を吸収し、導尿カテーテルの無機付着物を低減する。

【0096】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、これらに限定されない胸部、鼻、手足又は耳用のような人工インプラントである。

【0097】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、長期間無菌の皮膚被覆物である。例えば、本発明の親水性シリコーンゴムで作られた絆創膏は、皮膚を高く湿気を与えられた状態に保つ。1日後、保水力は完全に飽和しており、高い湿度レベルを安定させる。この高い湿度レベルは、現在の傷の瘢痕形成を最小限にするため又は古い傷の瘢痕の外見をできるだけなくすために必要である。この高い湿度状態は、バクテリアの成長が生まれやすいが、これは、上記ゴムの親水性の側鎖基が陽イオンと会合するアルキルスルホン酸基である場合、それにより止められる。上記絆創膏は、傷又は古い瘢痕の種々の形を扱うために種々の形状で作製され得る。上記絆創膏は、その場所にギブスを保持し、該ギブスを動かないようにするために接着性を持つ周縁部を有している。この絆創膏の厚さは、身に着けるのに非常に柔軟で快適な状態に保つために1mmよりも小さい。

【0098】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、(例えば)親水性のゴム状及びエラストマポリマ材料に溶解され得るプロプラノロール(非選択性ベータ遮断薬)のような非帯電分極薬物用の送達装置である。また、本発明の親水性のゴム(例えば、シリコーン)材料が陽イオン(例えば、ナトリウムイオン)を正に帯電した薬物と交換するイオン

10

20

30

40

50

交換体としての機能を果たすために用いられる薬物送達装置でもあり得る。一例は、薬物がゴム材料からゆっくり放出される経皮的ニコチンパッチである。これは、薬物が正に帯電している薬物送達のみに限定されず、正に帯電した側鎖基を用いて、負に帯電している薬物も実行され得る。

【0099】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、例えばバイタルサインを監視するためセンサを装着する人間の手首又は他の体の部分に与えられるバンドである。

【0100】

他の形態では、本発明の医療用又はヘルスケア装置は、改善された接着性を有する医療グレードのシリコーンをベースとするヘアケア製品である。

10

【0101】

本発明の非医療用装置は、とりわけ、外的又はインイヤ式のヘッドセット、イヤクリップ、眼鏡のブリッジ及び／又はつる、ハンドル、靴の布地及び非布地部分、金属又はプラスチックで作られたビルの構成要素、船の部品（好ましくは、水面下の部品）、印刷用スタンプ、衣類の繊維、化粧品組成物、印刷用インク、トナー組成物、塗料又は被覆組成物、界面活性剤組成物、消泡剤、（例えば、金属引き抜き又は金属スタンピング用の）圧延油製剤、（例えば、半導体用の）ウェハ接着剤、（例えば、繊維加工用の）帯電防止剤、リソグラフィ板（lithographic plate）用の現像液、人工海綿（例えば、不織布）、（ガラス面、例えば、鏡、眼鏡、車の窓ガラス用の）曇り止め剤、（例えば、おむつ用の）不織布製品、ボディコンタクトベルト及びバンド、シート、高反射性製品、スライディング輸送システム、摺動封止リング並びにシリコーンリングにおけるオイルバリアよりなる群から選択され得る。これらの形態のそれぞれが以下に詳述される。

20

【0102】

一形態では、本発明の非医療用装置は、親水性のシリコーン材料が疎水性のシリコーンベース材料と組み合わせて用いられる例えばイヤホン用の外的ヘッドセット若しくはインイヤ式ヘッドセット（イヤクリップ）、オーディオシステム又は補聴器である。親水性のシリコーンがイヤホンヘッドセットの耳と接する部分に適用される。上記疎水性の材料は、例えば、耳の外側の領域に用いられる。上記親水性のシリコーンは、（例えば、激しく動いて、汗をかいている間、）耳から水分を吸収し、このやり方でより快適なヘッドセット及び疎水性シリコーンのように耳の中でより強く固定されるヘッドセットを生み出す。例えば、ヘッドセットの皮膚と接する材料は、親水性及び疎水性シリコーンから作り上げられ、親水性シリコーンが耳と接し、疎水性シリコーンは表面下で安定性を確実にする。

30

【0103】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、改善された長期間安定なグリップが必要とされるものである。本発明では、親水性のシリコーンゴムが、汗を吸収することにより安定なグリップのために用いられ、ゴムのグリップを水のない、滑りにくい状態に保つ。これは、本発明の親水性のシリコーンゴムに完全に交換され得る自転車のハンドル若しくは木製の鋸柄の一部用のグリップ、自動車のハンドル又は操作レバーである。

【0104】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、靴の布地及び非布地領域である。親水性シリコーンが水分を吸収し、靴の中の汗による湿った感触を防止する。親水性シリコーンは、また、ゴム（例えば、シリコーン）材料の親水性側鎖基が陽イオンと会合するアルキルスルホン酸基である場合、該側鎖基により靴の中におけるバクテリアの成長を妨げる。

40

【0105】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、綿で作られているスポーツ衣料のような布地衣料品である。親水性ゴム（例えば、シリコーン）材料での布地のコーティングは、水分の取り込みを可能にし、汗をかいている状況下で長時間後に綿がぬれています又は湿っていると感じることを防止する。

【0106】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、薄い（例えば、1mm以下の厚さ）親水性の

50

シリコーンゴムの反縮合層が適用される（例えば、屋外又は屋内ビルの構成要素用の）金属プラスチック板である。これの利点は、ゴム（例えば、シリコーン）材料の親水性側鎖基が陽イオンと会合するアルキルスルホン酸基である場合、該側鎖基による金属の優れた接着性、低い水接触角及び最も重要なこれらに限定されないバクテリア、菌類又は藻類のような微生物の成長の阻止である。

【0107】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、薄い（すなわち、1mm以下の厚さ）親水性のゴム被覆層が、ゴム（例えば、シリコーン）材料の親水性側鎖基が陽イオンと会合するアルキルスルホン酸基である場合、該側鎖基によりこれらに限定されないフジツボ及びイガイ類のような水上に浮かぶ有機体の成長を止めるために適用される船の水面下の部分である。これは、生分解性及び現在のスズの毒素よりも低い毒性という利点を有している。10

【0108】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、汗を妨げ、人に快適な着席経験を与える飛行機、電車、バス、映画館、会議場の椅子及び肘掛け椅子等の（オプションで軽量及び／又は難燃性）シートのような身体に接触する領域である。

【0109】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、タンポン印刷によりステントを印刷するため等に必要な印刷用インク組成物である。

【0110】

他の形態では、本発明の非医療用装置は、産業用又は技術的機器に用いられるシリコーンリング用のオイルバリアである。20

【0111】

本発明が、添付の図面を参照して例としてこれから説明される。

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】種々の親水性シリコーンゴム材料の水の取り込みを、アルキルスルホン酸基を有していない疎水性シリコーンゴム材料と比較して時間の関数として示している（スルホン酸ナトリウム基を示す省略形として「s o a p」という用語が用いられている。）。

【図2】種々の親水性シリコーンゴム材料の水の取り込みを、アルキルスルホン酸基を有していない疎水性シリコーンゴム材料と比較して時間の関数として示している（スルホン酸ナトリウム基を示す省略形として「s o a p」という用語が用いられている。）。30

【0113】

本明細書において述べられる例は、1つの形で本発明の例示的な実施形態を説明しており、そのような例示は、いかなるやり方においても本発明の範囲を限定するように解釈されるべきではない。

【発明を実施するための形態】

【0114】

定義

疎水性材料は、親水性材料の水接触角よりも大きい水接触角により特徴付けられる。接触角が大きいほど、材料はより疎水性であり、接触角が小さいほど、材料はより親水性である。40

【0115】

本発明において用いられる疎水性材料の例は、シリコーンゴム、天然ゴム（ラテックス）、ブタジエン、イソブレン、ハロゲン化ブタジエン、パーカーフルオロ化ゴム（ビトン）、アクリル酸ゴム及びこれらの混合物である。

【0116】

親水性材料は、水の取り込み及び／又は拡散を許可するポリマとして本明細書において規定されている。

【0117】

親水性ゴム材料の例は、架橋構造を有する及び／又は疎水性シリコーンゴム材料と同様50

の架橋密度を有する親水性シリコーンゴムを含んでいるが、これに限定されるものではない。親水性シリコーンは、シリコーンの骨格構造を保持しているが、それらの疎水性のメチル基又はフェニル基の幾つかが、親水性の側鎖基に置換されている。

【0118】

本発明が、特定の実施形態に関して、幾つかの図面を参照して本明細書において説明されるが、本発明はそれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲によってのみ限定される。説明される図面は、単に模式的であり、非限定的なものである。図面において、構成要素の幾つかの大きさは説明の目的のために誇張されており、正確な縮尺ではない。単数名詞について言及する際に不定冠詞又は定冠詞、例えば、「a」又は「an」、「the」が用いられる場合、特に記述がない限り、これは複数の当該名詞を含んでいる。

10

【0119】

特許請求の範囲において用いられる「有する」という用語は、後に列挙されている手段に限定されると解釈されるべきではなく、他の構成要素又はステップを排除するものではない。従って、「手段A及びBを有する装置」という表現の範囲は、構成要素A及びBのみよりなる装置に限定されるべきではない。本発明に関しては、専ら当該装置の関連する構成要素がA及びBであることを意味する。

【0120】

また、本明細書及び特許請求の範囲における第1、第2、第3及びこれらに類する用語は、類似する要素を区別するために用いられており、必ずしも連続する順序又は発生順を説明するために用いられるものではない。そのように用いられている用語は適切な状況下において置き換え可能であり、本明細書で説明される本発明の実施形態は、本明細書中に説明されている又は示されている順序ではない他の順序で動作可能であることを理解されたい。

20

【0121】

更に、本明細書及び特許請求の範囲における上部、底部、の上に、の下に及びこれらに類する用語は、説明の目的のために用いられており、必ずしも相対的な位置を説明するために用いられるものではない。そのように用いられている用語は適切な状況下において置き換え可能であり、本明細書で説明される本発明の実施形態は、本明細書中に説明されている又は示されている方向ではない他の方向で動作可能であることを理解されたい。

30

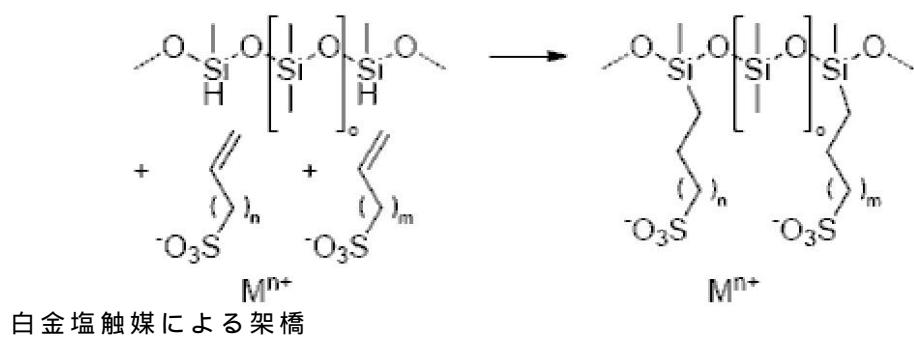
【0122】

本発明に係る一実施形態では、水分の制御に適したバルク又は被覆物の形態である親水性のシリコーン材料を調製するための組成物が与えられる。

【0123】

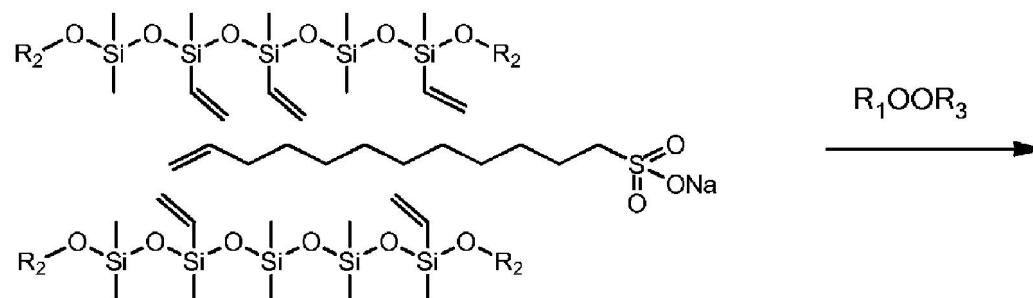
2つの異なる架橋法による本発明に係る好適な親水性シリコーンの合成は、以下のように模式的に説明される。

【化2】

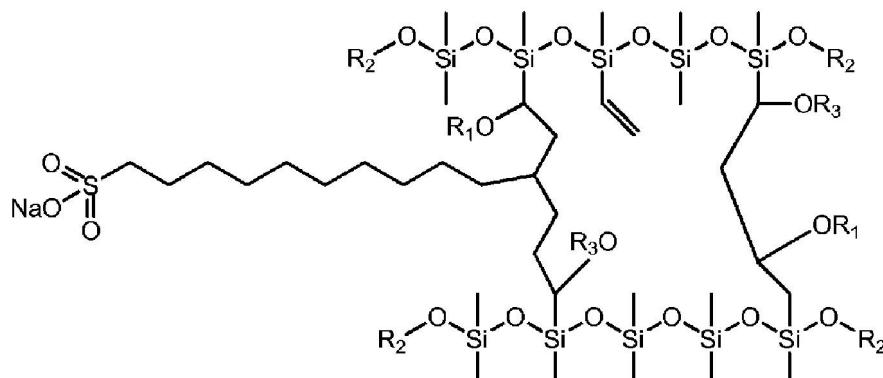


40

【化3】



10



20

過酸化物架橋

【0124】

シリコーン前駆体を含む反応性 Si - H 又は Si - ビニル基は、アルファオレフィンスルホン酸塩のような親水性モノマーと反応する。このとき、

- ・n 及びmの値は、3から28、好ましくは10から18、より好ましくは12から16に及び、
- ・oの値は5から1000に及ぶ。

【0125】

30

オレフィン成分は、荷電平衡のために負に帯電した極性頭部基 ($-O_3S^-$) 及び陽イオン (M^{n+}) を含んでいるので、強い親水性である。親水性のオレフィン成分と疎水性のシリコーン前駆体との混合は、親水性の違いにより妨げられる。シリコーン前駆体の疎水性のマトリクス中の陰イオン性頭部基及び陽イオン性対イオンよりなるイオン対を懸濁することは特に異なる。

【0126】

40

溶解又は混合媒介物としての機能を果たすクラウンエーテルの付加は、非常に効果的であり、所望の親水性のシリコーン材料の簡単で速く、再現性の高い合成を可能にする。最も好適なクラウンエーテルの選択は、用いられる対カチオンに依存する。例えば、疎水性の媒体中のナトリウムイオンを溶解する最も効果的な溶解媒介物は、15-クラウン-5エーテルであり、疎水性の媒体中のカリウムイオンを溶解する最も効果的な溶解媒介物は、18-クラウン-6クラウンエーテルである。クラウンエーテル、その誘導体及び関連する分子による疎水性の媒体中の金属イオンの安定性は、当業者によく知られており、例えば、参考することによりその内容は本明細書に組み込まれたものとする以下の文献、すなわち、

- ・H.J. Schneider et al., Chemical Society Reviews (2008) 37, 263-277、
- ・Barannikov, Russian Journal of Coordination Chemistry (2002) 28, 153-162及び
- ・J.W. Steed, Coordination Chemistry Reviews (2001) 215, 171-221

並びにこれらの中の参考文献に説明されている。

【0127】

50

本発明に係る例示的な実施形態では、市販のシリコーン前駆体材料のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムとの混合は、クラウンエーテル混合媒介物の付加により容易になる。C₁₂₋₁₄オレフィンスルホン酸ナトリウム、C₁₄₋₁₆オレフィンスルホン酸ナトリウム、C₁₄₋₁₈オレフィンスルホン酸ナトリウム又はC₁₆₋₁₈オレフィンスルホン酸ナトリウムのようなアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムは、アルファオレフィンのスルホン化により生成される長鎖スルホン酸塩の混合物である。上記の数は、アルファオレフィンの炭素鎖の平均長を示している。選択された対イオンとの包接錯体を形成するのに適した他の配位化合物が、クラウンエーテルの代替物として用いられ得る。そのような化合物の一例は、参照することによりその内容は本明細書に組み込まれたものとするB.S. Creaven et al., Coordination Chemistry Reviews (2009) 253, pp. 893-96 10 2に説明されているようなカリックス[4]アレンである。

【0128】

本発明の高い水を取り込む能力を持つ医療用装置、ヘルスケア装置又は非医療用装置に存在する水を吸収するゴム状又はエラストマポリマ材料は、基体への接着に適した被覆物の形態であり得る。上記基体は、他のポリマ材料の一部分、又は、アルミニウム若しくはスチールのような金属又は例えば建築業において用いられる他の金属合金の一部分である。上記基体は、良好な接着性が得られる限り、装置のタイプに依存して平面状、湾曲状、球状等の任意の形状を有している。

【0129】

布地のような本発明の高い水を取り込む能力を持つ医療用装置、ヘルスケア装置又は非医療用装置に存在する水を吸収するゴム状又はエラストマポリマ材料は、纖維又は纖維状物質の形態であり得る。1.5から25デニールまでの線質量密度 (linear mass density) を有するポリエステルの枕の詰め物として用いられるようなシリコーン纖維、特に、中空シリコーン纖維の製造は、当業者によく知られている。

【0130】

以下の例は、単に具体的な実施形態の実例であり、本発明の範囲を限定するように解釈されるべきではない。

【実施例1】

【0131】

市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40 (Wacker Silicones社、ドイツ) がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。

【0132】

Chemistry Store.com社 (米国サウスカロライナ州ケイシー) から市販されているC₁₂₋₁₄アルケニルスルホン酸ナトリウムが、シリコーン前駆体材料のA成分と最初に混合された。上記2つの成分は粘性があるので、この混合プロセスは、一般に、エネルギーが必要であり、よく混ざらない。従って、120℃に加熱することが必要である。

【0133】

市販のC₁₂₋₁₄アルケニルスルホン酸ナトリウムのシリコーン前駆体A成分との混合を容易にするために、(成分A及びBの総量に対して10%w/wの)クラウンエーテル(15-クラウン-5)が混合媒介物として用いられた。クラウンエーテルを付加した後、混合が簡単であることが見出され、室温で容易に達成された。

【0134】

より具体的には、市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム(2g)が15-クラウン-5(2g)及びシリコーン前駆体のA成分(10g)と混合された。混合は室温で行われた(SpeedMixer(登録商標)Dac 150 FVZ-K、Hauschild社、ドイツ、3300rpmで2分間を2回)。従って、得られたシリコーン組成物は、84重量%の市販のシリ

10

20

30

40

50

コーン前駆体材料、8重量%の市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム及び8重量%の混合媒介物15-クラウン-5から構成されていた。

【0135】

ガラス基板の表面に上記混合物を鋳造し、減圧下($<10\text{ mバール}$)で硬化(30分、130)することにより、材料のサンプルが調製された。硬化後、シリコーン材料(サンプルA)の水分の取り込みが他の2つの材料、すなわち、

- ・クラウンエーテルを伴わず、20重量%のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムから作られた材料サンプル(サンプルB)及び
 - ・製造会社の使用説明書に従って市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40で作られた材料サンプル(サンプルC)
- の水分の取り込みと比較された。

10

【0136】

3つのサンプル全てを5日間脱塩水に浸漬した後、Elastosil LR 3004/40(サンプルC)は0.3重量%の水を吸収しており、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム及びクラウンエーテル混合媒介物を有する新しいシリコーン材料(サンプルA)は43重量%の水を吸収しており、15-クラウン-5混合媒介物を有さず、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムのみを有するサンプルBは40重量%の水を吸収していた。

【0137】

本明細書において説明されたルートに沿った15-クラウン-5の量が等しい場合のElastosil LR 3004/40中の種々の量の C_{12-14} アルケニルスルホン酸ナトリウムの時間の関数としての水分の取り込み(重量%)が図1に示されている。

20

【0138】

以下の実施例2ないし5では、上記量のシリコーン前駆体A+Bに加えられる市販の C_{12-14} アルケニルスルホン酸ナトリウムの量が百分率で与えられ、 C_{12-14} アルケニルスルホン酸ナトリウムの重量/シリコーンA+Bの重量×100が計算される。実施例2ないし5で記す百分率シリコーン前駆体A+Bの値は、100%総量 C_{12-14} アルケニルスルホン酸ナトリウム%である。

【実施例2】

【0139】

市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40(Wacker Silicones社、ドイツ)がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。

30

【0140】

粒径が400 μm を上回るChemistry Store.com社(米国サウスカロライナ州ケイシー)から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ (n=12~14)が、シリコーン前駆体材料のA成分と最初に混合された。上記2つの成分は粘性があるので、この混合プロセスは、一般に、エネルギーが必要であり、よく混ざらない。従って、120に加熱することが必要である。

40

【0141】

市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムのシリコーン前駆体A成分との混合を容易にするために、クラウンエーテル(15-クラウン-5)とアセトンとの混合物が混合媒介物として用いられた。クラウンエーテル及びアセトンを付加した後、混合が簡単であることが見出され、室温で容易に達成された。

【0142】

より具体的には、市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム(12g)が、第1のステップにおいて、15-クラウン-5(7g)及び7gのアセトンと混合された。この後、シリコーン前駆体のA成分(19g)が加えられた。混合が室温で行われた(Spee

50

dMixer (登録商標) DAC 150 FVZ-K、Hauschild社、ドイツ、3300 rpmで2分間を2回)。90、0.005mバールの真空中で、クラウンエーテル及びアセトンが除去された。その後、シリコーン前駆体のB成分(26.1g)が加えられ、得られた組成物が再度混合された(同じミキサー、3300 rpmで2分間を2回)。従って、得られたシリコーン組成物は、73.4重量%の市販のシリコーン前駆体材料及び26.6重量%の市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムから構成されていた。

【0143】

ガラス基板の表面に上記混合物を鋳造し、窒素雰囲気下で硬化(30分、130)することにより、材料のサンプルが調製された。

【実施例3】

【0144】

更なる例では、市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40 (Wacker Silicones社、ドイツ)がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。

【0145】

Stepan社(Stepan Company)(米国イリノイ州ノースフィールド)から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $RCH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ (n=12~14)が用いられた。この非常に細かい粉末(粒径400μm未満)が、スピード混合によりシリコーン前駆体材料のA成分と混合された。より具体的には、市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム(12g)が、シリコーン前駆体のA成分(19g)と混合された。その後、シリコーン前駆体のB成分(26.1g)が加えられ、得られた組成物が混合された。従って、結果として得られたシリコーン組成物は、73.4重量%の市販のシリコーン前駆体材料及び26.6重量%の市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムから構成されていた。

【0146】

130で加圧成形することにより、材料のサンプルが調製された。

【実施例4】

【0147】

更なる例では、市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40 (Wacker Silicones社、ドイツ)がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。

【0148】

Stepan Company社(米国イリノイ州ノースフィールド)から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $RCH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ (n=12~14)が用いられた。12gのこの非常に細かい粉末(粒径400μm未満)が、7gのエタノールと混合された。その後、19gのシリコーン前駆体材料A成分が加えられ、スピードミキサにより混合が行われた。混合した後、60、真空中でエタノールが除去された。その後、シリコーン前駆体のB成分(26.1g)が加えられ、得られた組成物が混合された。従って、結果として得られたシリコーン組成物は、73.4重量%の市販のシリコーン前駆体材料及び26.6重量%の市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムから構成されていた。

【0149】

130で加圧成形することにより、材料のサンプルが調製された。

【実施例5】

10

20

30

40

50

【0150】

更なる例では、市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40 (Wacker Silicones社、ドイツ) がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。

【0151】

Stepan Company社 (米国イリノイ州ノースフィールド) から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 12 \sim 14$) が用いられた。12gのこの非常に細かい粉末 (粒径400μm未満) が、7gのエタノール・水混合物 (50/50重量%) と混合された。その後、19gのシリコーン前駆体材料A成分が加えられ、スピードミキサにより混合が行われた。混合した後、90、真空中でエタノールが除去された。その後、シリコーン前駆体のB成分 (26.1g) が加えられ、得られた組成物が混合された。従って、結果として得られたシリコーン組成物は、73.4重量%の市販のシリコーン前駆体材料及び26.6重量%の市販のアルファオレフィンスルホン酸ナトリウムから構成されていた。

【0152】

130で加圧成形することにより、材料のサンプルが調製された。実施例2ないし5に説明された上記ルートに沿った C_{12-14} アルケニルスルホン酸ナトリウムのElastosil LR 3004/40との種々の混合法の時間の関数としての水分の取り込み (重量%) が図2に与えられている。

【実施例6】

【0153】

2.5リットル被覆ガラス反応器において、55gのブチルメタクリレート (BMA) (純度99%以上)、18.2M・cmの導電率の2200gの水及び0.6gのStepan Company社 (米国イリノイ州ノースフィールド) から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 12 \sim 14$) が混合され、(二枚刃の攪拌機を用いて) 500rpmで攪拌しながら窒素下で脱気された。ポリマの鎖長を低減するために、水中でBMA液滴のミセルサイズを制御することにより、1から2重量%までの界面活性剤 (例えば、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム) がモノマ混合物に加えられた。その後、反応器が窒素下に置かれ、混合物は80に加熱された。80で開始剤溶液 (例えば、18.2M・cmの導電率の50gの水の中に1.6gの98%過硫酸アンモニウム) を加えた後、攪拌速度が350rpmに下げられた。重合が少なくとも3時間行われた。

【実施例7】

【0154】

この実施例では、市販のシリコーンエラストマElastosil LR 3004/40 (Wacker Silicones社、ドイツ) がシリコーン前駆体材料として用いられた。このシリコーン前駆体材料は、1:1の重量比の2つの成分A及びBで標準的に混合された2成分系である。A成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及び白金触媒から構成されるものである。B成分は、シリコーンプレポリマを含む反応性ビニル基及びプレポリマを含むSi-H基から構成されるものである。Stepan Company社 (米国イリノイ州ノースフィールド) から市販されているアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n = 12 \sim 14$) が用いられた。12gのこの非常に細かい粉末 (粒径400μm未満) が、7gのエタノール・水混合物 (50/50重量%) と混合された。その後、19gのシリコーン前駆体材料A成分が加えられ、スピードミキサで混合された。混合した後、60、真空中でエタノールが、少量の水 (±0.5グラム) が依然として存在するまで除去された。その後、シリコーン前駆体のB成分 (24.7g) が加えられ、得られた組成物が混合された。従って、シリコーン前駆体A+Bに加えられた市販のアルファ

10

20

30

40

50

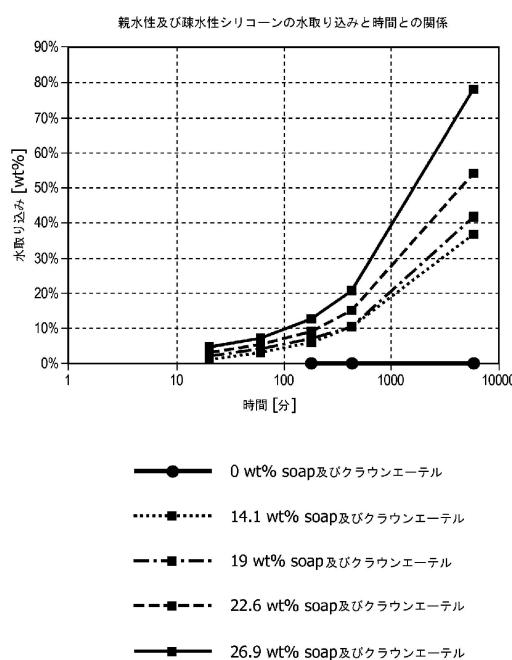
オレフィンスルホン酸ナトリウムは、シリコーン前駆体 (A + B) の重量の 27.5 重量 % になっている ((アルファオレフィンスルホン酸ナトリウムの重量 / シリコーン前駆体 A + B の重量) × 100)。成分 A 対成分 B に関するこの系の混合比は、1 対 1.3 であった。711 psi において 10 ないし 15 分間 130 °C で加圧成形することにより、材料のサンプルが調製された。

【0155】

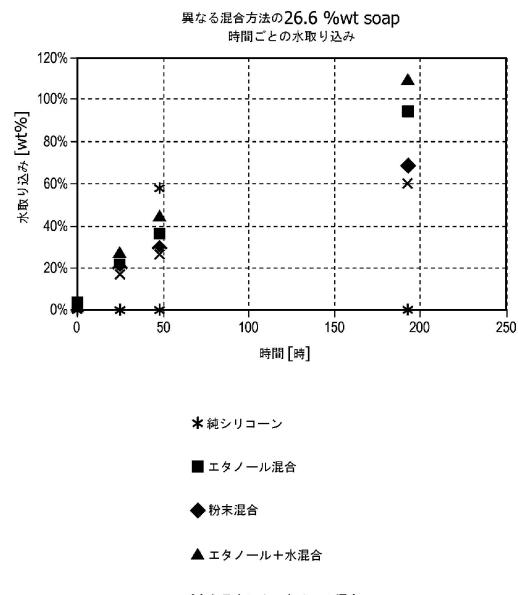
本発明が、種々の具体的な実施形態を参照することにより説明されたが、本明細書において説明された本発明の概念の精神及び範囲の中で多数の変更が行われ得ることを理解されたい。従って、本発明は、説明された実施形態に限定されるものではなく、以下の特許請求の範囲の文言により定義される全ての範囲を有することが意図されている。

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 G 77/02 (2006.01)	C 0 8 G 77/02
C 0 8 G 77/04 (2006.01)	C 0 8 G 77/04
C 0 9 K 3/00 (2006.01)	C 0 9 K 3/00
	Z

(31)優先権主張番号 61/586,876
 (32)優先日 平成24年1月16日(2012.1.16)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/586,932
 (32)優先日 平成24年1月16日(2012.1.16)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 61/586,886
 (32)優先日 平成24年1月16日(2012.1.16)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ブルディンスキ ディーク
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 バン ザンテン ヨイセ
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 ベッカース ルカス ヨハネス アンナ マリア
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 ヘンドリクス コーネリス ペトルス
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 パスヴェー ウィレム フランク
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 ウィラード ニコラース ペトルス
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 クリー マレイケ
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 スレードハラン ナイア ビジュ クマー
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

(72)発明者 スミス ディビッド
 オランダ国 5 6 5 6 アーエー アンドーフェン ハイ テック キャンパス ビルディング
 4 4

審査官 加藤 文彦

(56)参考文献 特開2008-069124(JP, A)
 国際公開第2010/095105(WO, A1)
 特表2009-517515(JP, A)

総論，新化粧品学，南山堂，2001年，第2版，p.189-214

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 61 L 15 / 00

A 61 L 26 / 00

A 61 L 27 / 00

A 61 L 29 / 00

A 61 L 31 / 00

C 08 G 77 / 02

C 08 G 77 / 04

C 09 K 3 / 00

C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)