

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5337706号
(P5337706)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.	F I
A 6 1 L 31/00 (2006. 01)	A 6 1 L 31/00 P
A 6 1 L 27/00 (2006. 01)	A 6 1 L 27/00 Y
A 6 1 L 29/00 (2006. 01)	A 6 1 L 29/00 Q
C O 8 G 69/48 (2006. 01)	C O 8 G 69/48

請求項の数 17 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2009-543397 (P2009-543397)	(73) 特許権者	503327303
(86) (22) 出願日	平成19年12月28日 (2007. 12. 28)		アボット ラボラトリーズ パスキューラ エンタープライゼス リミテッド
(65) 公表番号	特表2010-514483 (P2010-514483A)		アイルランド ダブリン 2 アールスフ オート テラス アーサー コックス ビ ルディング
(43) 公表日	平成22年5月6日 (2010. 5. 6)	(74) 代理人	100107515
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/011449		弁理士 廣田 浩一
(87) 国際公開番号	W02008/080613	(74) 代理人	100107733
(87) 国際公開日	平成20年7月10日 (2008. 7. 10)		弁理士 流 良広
審査請求日	平成22年12月17日 (2010. 12. 17)	(74) 代理人	100115347
(31) 優先権主張番号	06027100.4		弁理士 松田 奈緒子
(32) 優先日	平成18年12月29日 (2006. 12. 29)	(74) 代理人	100136858
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 池田 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質ポリアミドを含む医療機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温度に加熱することによって製造可能なポリマーを含み、

前記ポリアミドが、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン11、及びナイロン12のいずれかから選択され、

かつ、

前記少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸が3-tert-ブチルアジピン酸であることを特徴とする医療機器。

【請求項 2】

ポリアミドがナイロン12である請求項1に記載の医療機器。

【請求項 3】

少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸が、ポリアミド中のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算された酸と、ポリアミドとのモル比が、0.05～0.0005となるような量で添加される請求項1から2のいずれかに記載の医療機器。

【請求項 4】

少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸が、ポリアミド中のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算された酸と、ポリアミドとのモル比が、0.025～0.001となるような量で添加される請求項1から3のいずれかに記載の医療機器。

【請求項 5】

ポリマーが、反応押出し法を用いて得られる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の医療機器。

【請求項 6】

ポリマーが、少なくとも一の末端基において液晶オリゴマー（LCO／LCオリゴマー）によって修飾される請求項 1 から 5 のいずれかに記載の医療機器。

【請求項 7】

移植される又は移植可能な医療機器である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の医療機器。

【請求項 8】

バルーン、バルーン材料、ステント、ステントグラフト、グラフト、グラフトコネクター、及びカテーテルから選択される請求項 7 に記載の医療機器。

【請求項 9】

医療用バルーンである請求項 8 に記載の医療機器。

【請求項 10】

1 以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温度に加熱することによって製造可能なポリマーであって、

前記ポリアミドがナイロン 6、ナイロン 6、6、ナイロン 11、及びナイロン 12 から選択され、

かつ、

前記少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸が 3-tert-ブチルアジピン酸であることを特徴とするポリマー。

【請求項 11】

ポリアミドがナイロン 12 である請求項 10 に記載のポリマー。

【請求項 12】

少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸が、ポリアミド中のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算された酸とポリアミドとのモル比が、0.05～0.0005 となるような量で添加される請求項 10 から 11 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 13】

少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸が、ポリアミド中のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算された酸とポリアミドとのモル比が、0.025～0.001 となるような量で添加される請求項 10 から 12 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 14】

ポリマーが、反応押出し法を用いて得られる請求項 10 から 13 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 15】

インプラント又は医療機器の製造における請求項 10 から 14 のいずれかに記載のポリマーの使用。

【請求項 16】

移植される、又は移植可能な医療機器の製造における請求項 10 から 14 のいずれかに記載のポリマーの使用。

【請求項 17】

バルーン、バルーン材料、ステント、ステントグラフト、グラフト、グラフトコネクター又はカテーテルの製造における請求項 10 から 14 のいずれかに記載のポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、公知のポリアミドエラストマーの良好な物理的特性に加えて、高い可撓性及

10

20

30

40

50

び高い応力抵抗性、特に引張り強度又は引裂き抵抗を有する改質ポリアミドを含む医療機器、又は改質ポリアミド若しくは改質ポリアミドエラストマーに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド又はポリアミドエラストマーはポリマー産業において長く用いられており、可能な用途が極めて広いことから、多岐にわたる工業製品において見出される。近年、医療機器の領域では、特にインプラントにおいて、こうした材料が有効に利用されている。ポリアミド又はポリアミドエラストマーの最も重要な用途の一つは、特に経皮的血管形成術（PTA）や経皮的冠動脈形成術（PTCA）の分野における医療用バルーンに関するものである。使用される最も一般的なポリアミドとしては、異なる種類のナイロンやPEBA X（登録商標）などの混合形態が挙げられる。これらの材料は確かに問題なく使用されてきたものではあるが、材料に加わる歪み及び治療される患者数の増加によって蓄積された経験に基づいて材料の特性を向上させる必要性から、好ましくは低コストの製造プロセスによって製造される、患者を効果的に治療することが可能な改良された材料が求められていることは明らかである。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって本発明の目的は、公知のポリアミドエラストマーの良好な物理的特性に加えて高い可撓性及び高い応力抵抗性、特に引張り強度又は引裂き抵抗を有する改質ポリアミド又は改質ポリアミドエラストマーを提供することにあり、延いては特にこうした改質ポリアミド又は改質ポリアミドエラストマーを含んだ医療機器を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

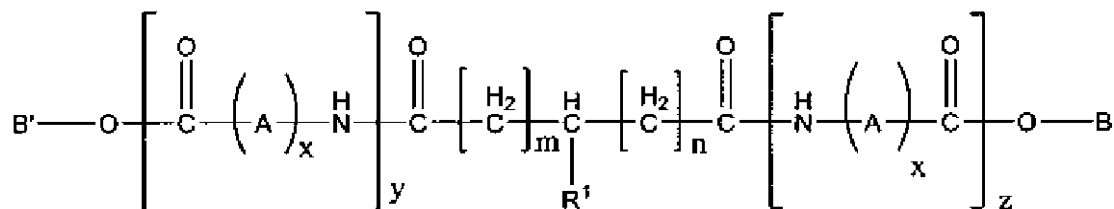
すなわち本発明は、1以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α ， ω －ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温度に加熱することによって製造可能なポリマーを含む医療機器に関するものである。

【0005】

本発明は更に、下記一般式I V：

【化1】

30



に基づくポリマーを有する医療機器に関する。

【0006】

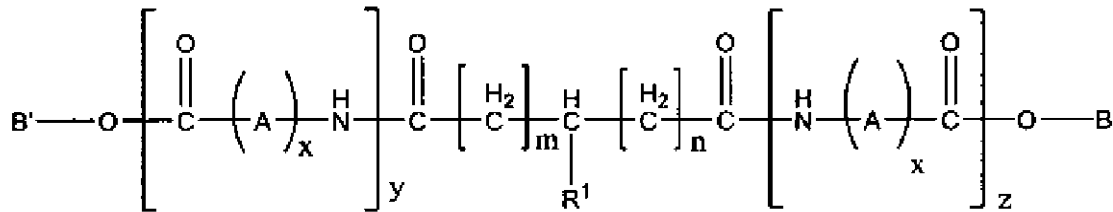
40

本発明は更に、1以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α ， ω －ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温度に加熱することによって製造可能なポリマーに関する。

【0007】

本発明は更に、下記一般式I V：

【化 2】



に基づくポリマーにも関する。

10

【0008】

本発明は更に、医療機器、医療用バルーン、バルーン材料、ステント、ステントグラフト、及びカテーテルの製造における本発明に基づくポリマーの使用に関する。

【0009】

更なる実施形態において本発明は、心疾患、特に狭窄などの疾患の治療を必要とする哺乳動物、特にヒト患者において、本発明に基づく医療機器を望ましくはPTCAのような低侵襲手術において使用することによって当該疾患を治療する方法に関するものである。

【0010】

本発明の更に別の実施形態は、特にPTCAのような低侵襲手術による心疾患、特に狭窄などの疾患の治療における本発明に基づく医療機器の使用に関するものである。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

低侵襲手術、特に心血管の分野におけるステント、バルーン、カテーテル及び他の医療機器などの使用が、近年、急速に拡大している。その結果、異なる医療機器の分野における高度に特化した要請に応えた有用な材料が、量産品が主流を占めていた技術領域において大きく求められるようになってきている。特に血管バルーンの分野では、血管に損傷を与えずに血管環境内に導入できるような十分な可撓性を有する一方で、特に実際の手術時に血管内で膨らませた際に血管内部で過度に伸びないような十分な安定性及び剛性を有するエラストマーが強く望まれている。これ以外にも材料は、保管時に熱酸化反応による変化によってその物理化学的性質が影響されるばかりか、使用時又は保管時において過剰な水分を吸収することによって物理化学的性質が大きく影響されることから、水吸収性が低いものである必要がある。

30

【0012】

そこで本発明は、1以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温度に加熱することによって製造可能なポリマーを含む医療機器に関するものである。

【0013】

本発明に基づく医療機器の好ましい実施形態では、上記の加熱を、

- 混合／接触時に予め行うか、及び／又は、
- 保護気体雰囲気の下、好ましくはアルゴンの存在下で行うか、及び／又は、
- 200℃よりも高い温度、好ましくは220℃よりも高い温度に加熱するか、
- 第2の温度に所定の制限時間内に到達するように、好ましくは中間工程によって分けられた温度の異なる2工程で行うか、及び／又は、
- 3時間よりも長い時間、好ましくは4時間よりも長い時間にわたって行う。

40

【0014】

本発明に基づく医療機器において上記の混合は、保護気体雰囲気の下（好ましくは、アルゴンの存在下）、200℃（好ましくは、220℃）よりも高い温度の第1の加熱工程で、1時間（好ましくは、2時間）よりも長い時間にわたって行うことが最も好ましい。この結果、温度は10分間～30分間以内（好ましくは、20分間以内）に、220℃（好ましくは、250℃）よりも高い温度にまで昇温され、混合物を更に2時間混合し

50

た。

【0015】

ドイツ特許出願公開第43 01 097 A1号公報には、ポリアミドのメチルアジピン酸による処理について述べられているが、医療機器についてはまったく触れられておらず、寧ろ接着剤の分野に属するものである。

【0016】

現在、医療機器、特に医療用バルーンには3種類の材料が通常使用されており、個別に比較した場合にこれらの材料に対して本発明の材料は利点を有する。

a) ナイロン

異なる種類のナイロン、特にナイロン12に対して、本発明のポリマーは、より高い可撓性を有し、及び／又は水吸収性がより低いという利点を有する。特に可撓性の欠如はナイロンを用いた医療機器における短所であるとししばしば考えられている。

b) PEBA

PEBA（例、PEBAX（登録商標））に対して、本発明のポリマーは、剛性が若干高いか、及び／又は水吸収性がより低いという利点を有し、やはり目的とする特殊な用途での使用に優れ、必要とされる可撓性と剛性との妥協バランスが得られる。更に本発明の材料は、特にPEBAに見られる熱酸化効果と比較した場合に高い安定性を示し、及び／又は、更に高い寸法安定性を示すと考えられる。更に、本発明に基づく化合物の製造ではPEBAの製造において知られているよりも重合化工程が1工程少なくて済むことから、製造コストを低下させることが可能となる。

c) a)とb)の混合物

ナイロンの高い剛性と、PEBAの高い可撓性との妥協点を探る必要性から、各種混合物が既に使用されている。しかしながら、明確な構造も相もこれまでのところ存在しておらず、このことから水吸収性が低いと考えられる本発明の材料は、既に内在的な利点を有するものである。その一方で、本発明の材料は更に、製造者が材料の結晶性を予め決定することを可能とする。

【0017】

本発明の文脈において「接触及び／又は混合する」とは、上記の少なくとも2種類の物質（ポリアミドと酸）を、例えば、一般的な容器の中で物理的に接触させ、必要に応じてこれらを混合して物質間の接触面積を増大させることとして理解される。

【0018】

本発明の文脈において少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸の「アルキルエステル」とは、酸の一端部の酸官能基と、 $C_1 \sim 6$ のアルキル基とのエステルとして理解される。

【0019】

一般に「少なくとも一置換」とは、「一置換」又は「多置換」のいずれかを意味する。

【0020】

「アリール」、「アリーラジカル」又は基とは、少なくとも1個の芳香環を有する環システムで、いずれの環にもヘテロ原子が含まれていない環システムを意味するものとして理解される。その例としては、無置換又は一置換又は多置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、フルオランテニル、フルオレニル、テトラリニル、又はインダニル、特に、9H-フルオレニル又はアントラセニラジカルが挙げられる。

【0021】

本発明の文脈において「シクロアルキラジカル」又は基とは、無置換又は一若しくは多置換されていてもよい飽和及び不飽和（ただし芳香族ではない）の環状炭化水素（環内にヘテロ原子を含まない）を意味するものとして理解される。更に、 $C_3 \sim 4$ シクロアルキルとは C_3 又は C_4 シクロアルキルを表し、 $C_3 \sim 5$ シクロアルキルとは C_3 、 C_4 、又は C_5 シクロアルキルを表し、 $C_3 \sim 6$ シクロアルキルとは C_3 、 C_4 、 C_5 、又は C_6 シクロアルキルを表し、 $C_3 \sim 7$ シクロアルキルとは C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、又は C_7 シクロアルキルを表し、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキルとは C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、

又はC₈シクロアルキルを表し、C₄～C₅シクロアルキルとはC₄又はC₅シクロアルキルを表し、C₄～C₆シクロアルキルとはC₄、C₅、又はC₆シクロアルキルを表し、C₄～C₇シクロアルキルとはC₄、C₅、C₆、又はC₇シクロアルキルを表し、C₄～C₈シクロアルキルとはC₄、C₅、C₆、C₇、又はC₈シクロアルキルを表し、C₅～C₆シクロアルキルとはC₅又はC₆シクロアルキルを表し、C₅～C₇シクロアルキルとはC₅、C₆、又はC₇シクロアルキルを表す。しかしながら、一置換又は多置換、好ましくは一置換されたシクロアルキルは、そのシクロアルキルが芳香族システムでない限り、詳細にはシクロアルキルという用語にも含まれるものである。シクロアルキルラジカルとしては、好ましくはシクロプロピル、2-メチルシクロプロピル、シクロプロピルメチル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、及び更にアダマンチルがある。

10

【0022】

「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリルラジカル」若しくは基、又は「複素環システム」とは、窒素、酸素及び硫黄の少なくともいずれかからなる群から選択される1以上のヘテロ原子が、環又は環システムに含まれる、やはり一置換又は多置換されていてもよい複素環システムを意味するものとして理解される。環システムは、1個のみの飽和又は不飽和又は更には芳香環からなるか、あるいは2以上の環の間で環員が共有されるように縮合された2、3、又は4個の飽和又は不飽和又は更には芳香環からなるものであってもよい。ヘテロシクリルの群から選択されるものの例としては、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ベンゾ-1, 2, 5-チアジアゾール、イミダゾ-チアゾール、ベンゾチアゾール、インドール、ベンゾトリアゾール、ベンゾジオキサラン、ベンゾジオキサン、カルバゾール、及びキナゾリンがある。

20

【0023】

アリールラジカル、シクロアルキルラジカル、又はヘテロシクリルラジカルに関し、「置換された」とは特に断らない限りにおいて、アリールラジカル、シクロアルキルラジカル又はヘテロシクリルラジカルは環システム上の少なくとも1個の水素ラジカルが、OH、SH、=O、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、CN、NO₂、COOH；NR_xR_y (ただし、R_x及びR_yは独立してH、又は飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖の、置換又は無置換のC₁～C₆アルキルである)；飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖の、置換又は無置換のC₁～C₆アルキル；飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖の、置換又は無置換の-O-C₁～C₆アルキル(アルコキシ)；飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖の、置換又は無置換の-S-C₁～C₆アルキル；飽和又は不飽和の直鎖又は分枝鎖の置換又は無置換の-C(O)-C₁～C₆アルキル；飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝鎖の、置換又は無置換の-C(O)-O-C₁～C₆アルキル；置換又は無置換のフェニルによって置換されていることを意味するものとして理解される。「任意に少なくとも一置換された」とは、必要な条件が満たされない場合には「無置換」を、又は「一置換」若しくは「多置換」を意味し、「少なくとも一置換された」とは、「一置換」又は「多置換」を意味する。

30

【0024】

本発明で言うところの脂肪族ラジカル／基は、任意に一置換又は多置換され、分枝していてもよいし、分枝していなくともよく、飽和していてもよいし、不飽和であってもよい。本発明で定義される脂肪族ラジカルとしては、アルキル、アルケニル及びアルキニルラジカルが挙げられる。本発明で定義される不飽和の脂肪族ラジカルとしては、アルケニル及びアルキニルラジカルが挙げられる。本発明に基づく好ましい脂肪族ラジカルとしては、これらに限定されるものではないが、メチル、エチル、ビニル(エテニル)、エチニル、プロピル、n-プロピル、イソプロピル、アリル(2-プロペニル)、1-プロピニル、メチルエチル、ブチル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ブテニル、ブチニル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、n-ペンチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、ヘキシル、1-メチルペンチル、n-ヘプチル、n-オク

40

50

チル、 n -ノニル、及び n -デシルが挙げられる。

【0025】

本発明の文脈において、アルキルラジカル又は基とは、飽和及び不飽和、直鎖又は分枝鎖の、無置換又は一置換若しくは多置換されていてもよい炭化水素を意味するものとして理解される。したがって不飽和アルキルとは $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 又は $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ などのアルケニル及びアルキニル基を含み、飽和アルキルとは $-\text{CH}_3$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ などを含むものとして理解される。これらのラジカルにおいて $\text{C}_1\sim 2$ アルキルとは C_1 又は C_2 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 3$ アルキルとは C_1 、 C_2 、又は C_3 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 4$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、又は C_4 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 5$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、又は C_5 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 6$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、又は C_6 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 7$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、又は C_7 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 8$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、又は C_8 アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 10$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、又は C_{10} アルキルを表し、 $\text{C}_1\sim 18$ アルキルとは C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、又は C_{18} アルキルを表す。アルキルラジカルは、好ましくはメチル、エチル、ビニル（エテニル）、プロピル、アリル（2-プロペニル）、1-プロピニル、メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、ヘキシル、1-メチルペンチル、置換された場合には更に CHF_2 、 CF_3 、又は CH_2OH などである。

【0026】

特に定義をしない限り、アルキレン、アルキル、又は脂肪族ラジカル又は基に関し、本発明の文脈における用語「置換された」とは、少なくとも1個の水素ラジカルがF、Cl、Br、I、 NH_2 、SH、又はOHによって置換されていることを意味するものとして理解される。その内、「一置換された」とは、丁度1個の水素ラジカルが置換されていることを意味するのに対して、「多置換された」とは、1個よりも多い水素ラジカルが置換されていることを意味し、その場合「多置換された」ラジカルとは、異なる原子及び同じ原子の両方で同じ又は異なる置換基による置換が複数回行われていることを意味するものとして理解される。例えば、 CF_3 の場合では同じ炭素原子が、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}_2$ の場合では異なる位置で3回置換されている。したがって、「任意に少なくとも一置換された」とは、必要な条件が満たされていない場合には「無置換」を、又は「一置換」若しくは「多置換」を意味し、「少なくとも一置換された」とは、「一置換」又は「多置換」を意味する。「置換された」又は上記の選択された置換基のこうした定義は、「少なくとも一置換された α 、 ω -ジカルボン酸又はそのアルキルエステル」又は式Iの酸にも一般的に当てはまるものである。

【0027】

「アルキレン」なる用語は、 $-\text{CH}_2-$ 又は CH_2-CH_2- のような2価のアルキル基を意味するものとして理解され、その場合、 $(\text{CH}_2)_3\sim 6$ は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を意味するものとして理解され、 $(\text{CH}_2)_1\sim 4$ は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を意味するものとして理解され、 $(\text{CH}_2)_4\sim 5$ は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を意味するものとして理解される。

【0028】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の好ましい実施形態では、上記の少なくとも一置換されたジカルボン酸は、少なくとも一置換された、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、

1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、好ましくはアジピン酸、又は1, 10-デカンジカルボン酸から選択される。

【0029】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換されたジカルボン酸は下記一般式 I :

【化3】



[式中、

m及びnは互いに独立して自然数及び0から選択され、かつn+mは1~9、好ましくは3~7の数であり、

R²は水素又はC₁~4アルキルから選択され、

R¹は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。]

で表される化合物である。

【0030】

本発明の文脈において「立体的に嵩ばった基」とは、その分子の原子によって占有される空間の量に基づく立体効果によって比較的高い立体障害効果を与えるラジカルとして理解される。立体効果は、分子内の各原子が所定量の空間を占有することによって生ずるものである。原子同士が接近しすぎると、これに伴ったエネルギーのコストが生じ、分子の好適な形状及び化学反応に影響する可能性がある。立体障害は、分子内の基の大きさが、関連する、より小さい分子においては見られる化学反応を妨げたり、更に隣接する基間の分子における幾何的配置を制限するようにして生ずる。

【0031】

式Iに基づくポリマーの製造における本発明の医療機器の別の好ましい実施形態では、m及びnは互いに独立して0、1、2、又は3から選択され、かつn+mは3であるか、

又は、

m及びnは互いに独立して0、1、2、3、4、5、6、又は7から選択され、かつn+mは7であり、

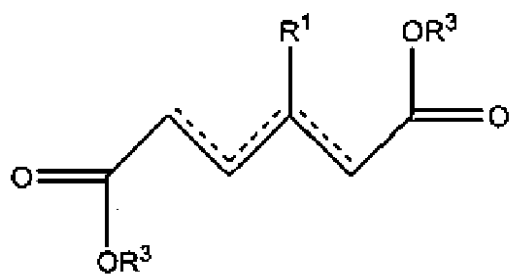
好ましくは、

m及びnは互いに独立して0、1、2、又は3から選択され、かつn+mは3である。

【0032】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換されたジカルボン酸は下記一般式II:

【化4】



[式中、R³の一方は水素から選択され、他方は水素又はC₁~4アルキルであってよく、

破線……によって示される結合の内の0、1、又は2個が二重結合であり、ただし二重結合が2個ある場合にはそれらが同じ炭素原子に付かなくてもよく、

R¹は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。]

の化合物である。

【0033】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、式 I 又は I I に基づく少なくとも一置換されたジカルボン酸において、

R^1 は、ハロゲン；分枝鎖又は直鎖で、飽和又は不飽和の、任意に置換された $C_{1 \sim 6}$ 脂肪族ラジカル；任意に置換されたアリール；飽和又は不飽和の、任意に置換された $C_{3 \sim 10}$ シクロアルキル；任意に置換されたヘテロシクリルから選択される。

【0034】

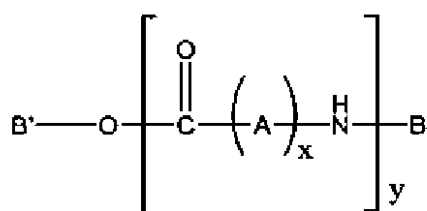
ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α, ω -ジカルボン酸は 3-tert-ブチルアジピン酸である。

10

【0035】

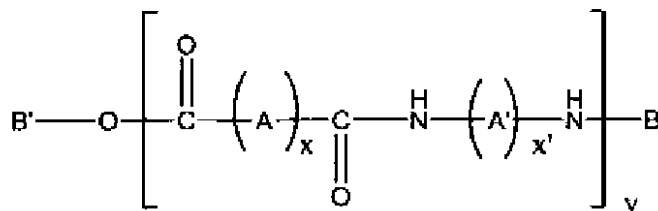
ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、ポリアミドは下記一般式 I I I 又は I I I a：

【化 5】



(III)

or



(IIIa)

20

30

[式中、

A は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

A' は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

B 及び B' は互いに独立して H 又は $C_{1 \sim 4}$ アルキルから選択され、

x は 1 ~ 24 の自然数であり、

x' は 1 ~ 24 の自然数であり、

y は 1 以上の自然数である。]

40

の構造、好ましくは一般式 I I I の構造である。

【0036】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、一般式 I I I 又は I I I a の構造において、

A は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

A' は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

及び/又は、

x は 3 ~ 13 の自然数、好ましくは 5 ~ 11 の自然数、より好ましくは 5、10、又は

50

1 1 であり、最も好ましくは 1 1 又は 5 であり、

x' は 3 ～ 1 3 の自然数、好ましくは 5 ～ 1 1 の自然数、より好ましくは 5、1 0、又は 1 1 であり、最も好ましくは 1 1 又は 5 であり、

好ましくは、

ポリアミドが一般式 I I I の構造である場合、

A は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

及び／又は、

x は 3 ～ 1 3 の自然数、好ましくは 5 ～ 1 1 の自然数、より好ましくは 5、1 0、又は 1 1 であり、最も好ましくは 1 1 である。

10

【0037】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、ポリアミドは、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 1 1、又はナイロン 1 2 から選択され、好ましくはナイロン 1 2 である。

【0038】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、ポリアミドは、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 1 1、又はナイロン 1 2 から選択され、好ましくはナイロン 1 2 であり、

かつ、

少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸が 3-tert-ブチルアジピン酸である。

20

【0039】

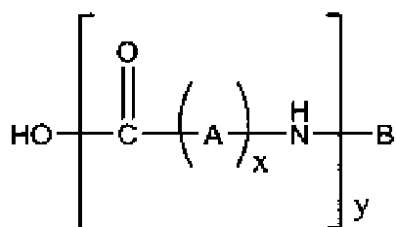
ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸は、酸とポリアミドとのモル比（ただしポリアミドのモル濃度は、ポリアミド中の理論上のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算される）が 0.05 ～ 0.0005、好ましくは 0.025 ～ 0.001 となるような量で添加される。

【0040】

ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸は、酸とポリアミドとのモル比が計算された値（ただしポリアミドのモル濃度は、重合したアミド構成単位：

30

【化 6】



40

の数及び分子量に基づいて相対的に計算される）となるような量で添加され、そのモル比は 0.05 ～ 0.0005、好ましくは 0.025 ～ 0.001 である。

【0041】

したがって、例えば Y g のジカルボン酸と、X g のポリアミドとを混合する場合、酸の量をその分子量で割ることによって酸のモル濃度が与えられるのに対して、ポリアミドの量を構成単位／理論上の基本ラクタム単位の分子量で割ることによってポリアミドの相対モル濃度が与えられる。これにより酸：ポリアミドの相対モル比が計算される。

【0042】

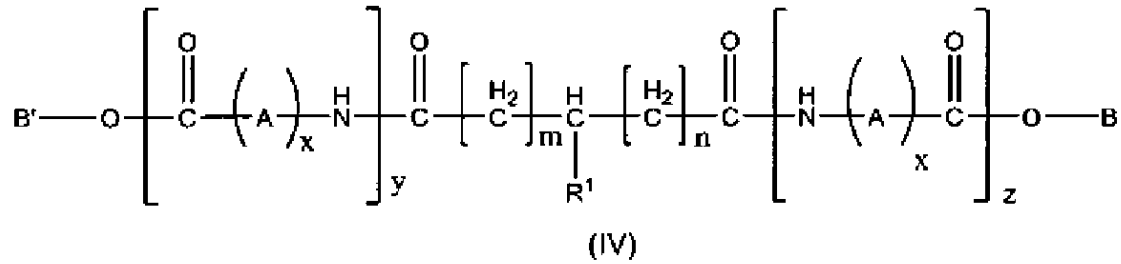
ポリマーの製造における本発明に基づく医療機器の別の好ましい実施形態では、反応は、反応押出し法を用いて行われる。

50

【0043】

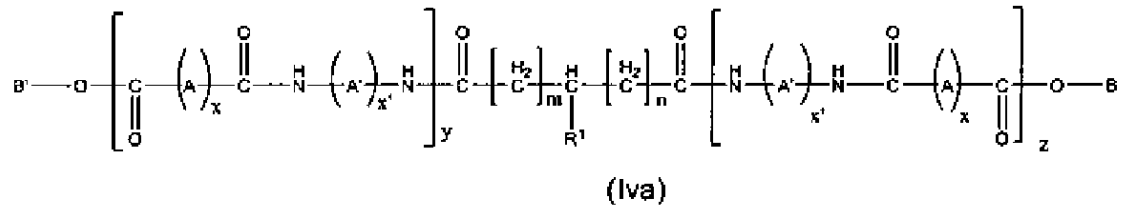
本発明の別の態様は下記一般式 I V 又は I V a :

【化 7】



10

or



20

〔式中、

A は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

A' は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

B 及び B' は互いに独立して H 又は C₁ ~ 4 アルキルから選択され、

x は 1 ~ 24 の自然数であり、

x' は 1 ~ 24 の自然数であり、

y は 1 以上の自然数であり、

z は 1 以上の自然数又は 0 であり、

30

m 及び n は互いに独立して 0 及び 1 ~ 9 の自然数から選択され、かつ n + m は 1 ~ 9 の自然数であり、

R¹ は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。〕

のポリマー（以下、ポリマー B と呼ぶ）、好ましくは一般式 I V のポリマーを含む医療機器 B に関するものである。

【0044】

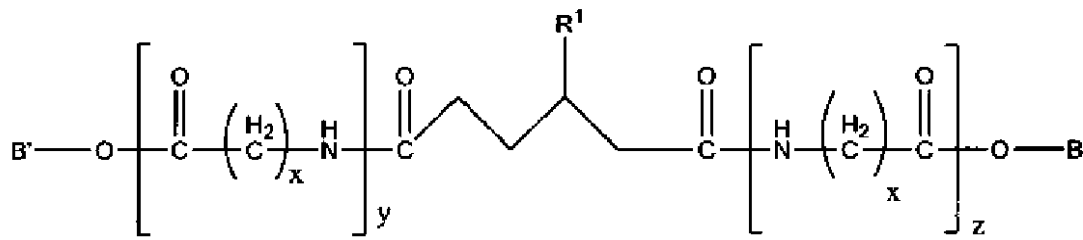
ポリマー B に関する本発明に基づく医療機器 B の別の好ましい実施形態では、y + z ≥ 10 が成り立つ。

【0045】

ポリマー B に関する本発明に基づく医療機器 B の別の好ましい実施形態では、ポリマーは下記一般式 V :

40

【化 8】



10

[式中、

B及びB'は互いに独立してH又はC₁～₄アルキルから選択され、

xは1～24の自然数であり、

yは1以上の自然数であり、

zは1以上の自然数又は0であり、

R¹はハロゲン；分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換されたC₁～₆脂肪族ラジカル；任意に置換されたアリール；飽和又は不飽和の、任意に置換されたC₃～₁₀シクロアルキル；任意に置換されたヘテロシクリルから選択される。]

【0046】

20

ポリマーBに関する本発明に基づく医療機器Bの好ましい実施形態では、 $y + z \geq 10$ が成り立つ。

【0047】

式IV、IVa、及び／又は、VのポリマーBに関する本発明に基づく医療機器Bの別の好ましい実施形態では、

B及びB'は水素であり、

及び／又は、

xは3～13の自然数、好ましくは5～11の自然数、好ましくは5、10、又は11であり、より好ましくは5又は11であり、最も好ましくは11であり、

及び／又は、

zは0であり、

及び／又は、

z+yは20～2,000、好ましくは40～1,000の数であり、

及び／又は、

R¹はハロゲン；分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換されたC₁～₄アルキルラジカル、好ましくはイソプロピル又はtert-ブチル、より好ましくはtert-ブチルから選択される。

【0048】

最も好ましくは、式IV、IVa、及び／又は、VのポリマーBに関する本発明に基づく医療機器Bの別の好ましい実施形態において、

xは11であり、

かつ、

R¹はtert-ブチルである。

【0049】

本発明に基づく医療機器又は医療機器Bの別の好ましい実施形態では、ポリマー又はポリマーBは、少なくとも一の末端基において液晶オリゴマー（LCO/LCオリゴマー）によって修飾される。

【0050】

非常に好ましい実施形態では、本発明に基づく医療機器又は医療機器Bは、移植される又は移植可能な医療機器から選択され、より好ましくは（医療用）バルーン又はバルーン

50

材料、ステント、ステントグラフト、グラフト、グラフトコネクター、又はカテーテルから選択される。

【0051】

本発明の文脈における「バルーン」、「医療用バルーン」又は「バルーン材料」とは、（冠動脈の）バルーン血管形成術（PTA／PTCA）において使用されるようなバルーン、及びこうしたバルーン、特にバルーンカテーテルに使用される材料を意味するものである。ここで、例えばバルーンカテーテルは動脈又は他の管腔に挿入され、例えば冠動脈の狭窄部へと進められる。次いでバルーンは、管腔を拡大し、及び／又は、しばしば医療機器を留置する目的でガスや液体によって膨らまされる。

【0052】

「ステント」とは、中空の内部及び少なくとも2個の開口部を有し、通常は円形又は楕円形の断面形状であるが、他の任意の断面形状を有してもよい長尺のインプラントであって、脈管、特に血管内に移植されて脈管を修復し、これを開通状態及び機能状態に維持する、孔形成された格子状の構造を好ましくは有するインプラントのことを意味する。

【0053】

「グラフト」とは、中空の内部及び少なくとも2個の開口部を有し、通常は円形又は楕円形の断面形状であるが他の任意の断面形状を有してもよい長尺のインプラントであって、均質であるか又は任意に各種のストランドで織られた少なくとも1つの閉鎖したポリマー表面を有するインプラントのことを意味する。この表面は血液の血球成分、及び／又は、水に対して不透過性であることが好ましく、これによりインプラントは血管プロテゼとして機能し、損傷した脈管において通常使用したり、脈管の代わりに使用することができる。

【0054】

「ステントグラフト」とは、ステントとグラフトが連結されたものを意味する。ステントグラフトはステントで補強された血管プロテゼ（いずれも上記に定義したもの）を含むことが好ましく、その場合、ポリマー層は均質であるか、又は任意に各種のストランドで織られるか、編まれるか、組まれるなどされたもので、血液の血球成分、及び／又は、水に対して不透過性であるか、あるいは透過性であってもよい。より好ましくはステントはその表面の少なくとも20%に、孔形成された（格子状の）、好ましくは金属製の外層と、ステント外層の内側又は外側に配置される少なくとも1つの閉鎖したポリマー層とを有する。閉鎖ポリマー層は均質であるか、又は任意に各種のストランドで織られてもよく、血液の血球成分、及び／又は、水に対して不透過性である。任意に、閉鎖ポリマー層が金属製外層の内側に配される場合には、孔形成された（格子状の）、好ましくは金属製の更なる内層をポリマー層の内側に配置してもよい。

【0055】

「グラフトコネクター」とは、少なくとも2個の中空の臓器、脈管、又はグラフトを連結し、グラフト又はステントグラフト用に規定された材料からなり、及び／又は、ステントグラフト用に規定された構造を有するインプラントを意味する。好ましくは、グラフトコネクターは、少なくとも2、3、又は4個の、例えば、非対称なT字形に配置された開口部を有する。

【0056】

「カテーテル」とは、中空の臓器内に導入されることを目的とした管状の器具のことを意味する。より好ましくは、カテーテルは、他のカテーテルを案内するために使用したり、血管造影法、超音波画像法に使用したり、又は特に拡張用のバルーンカテーテルやステントの送達に使用されるような設計がなされていてもよい。これには、心筋のポンピングを補助することが可能なプロペラが先端に設けられたカテーテルである「カテーテルポンプ」も含まれる。

【0057】

更なる態様では、本発明は、1以上のポリアミドを、少なくとも一置換された α ， ω -ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと接触及び／又は混合し、150℃よりも高い温

10

20

30

40

50

度に加熱することによって製造可能なポリマーに関する。

【0058】

こうしたポリマーの一実施形態では、少なくとも一置換された α ， ω -ジカルボン酸がメチルアジピン酸でなくともよく、好ましくは3-メチルアジピン酸でなくともよい、という条件が適用される。

【0059】

好ましい一実施形態では、上記の加熱を、

- a) 混合／接触時に予め行うか、及び／又は、
- b) 保護気体雰囲気下の存在下、好ましくはアルゴンの存在下で行うか、及び／又は、
- c) 200℃よりも高い温度、好ましくは220℃よりも高い温度に加熱するか、
- d) 第2の温度に所定の制限時間内に到達するように、好ましくは中間工程によって分けられた温度の異なる2工程で行うか、及び／又は、
- e) 3時間よりも長い時間、好ましくは4時間よりも長い時間にわたって行う。

10

【0060】

最も好ましくは、混合は保護気体雰囲気下の存在下（好ましくは、アルゴンの存在下）で、200℃（好ましくは、220℃）よりも高い第1の加熱工程で、1時間（好ましくは、2時間）よりも長い時間にわたって行われる。この結果、温度は10分間～30分間以内（好ましくは20分間以内）に、220℃（好ましくは、250℃）よりも高い温度にまで昇温され、混合物を更に2時間混合した。

【0061】

20

本発明に基づくポリマーの好ましい一実施形態では、少なくとも一置換されたジカルボン酸は、少なくとも一置換された、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、1，7-ヘプタンジカルボン酸、1，8-オクタンジカルボン酸、1，9-ノナンジカルボン酸、1，10-デカンジカルボン酸、1，11-ウンデカンジカルボン酸、1，12-ドデカンジカルボン酸、好ましくはアジピン酸、又は1，10-デカンジカルボン酸から選択される。

【0062】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい一実施形態では、少なくとも一置換されたジカルボン酸は下記一般式I：

【化9】

30



[式中、

m及びnは互いに独立して自然数及び0から選択され、かつn+mは1～9、好ましくは3～7の数であり、

R²は水素又はC₁～₄アルキルから選択され、

R¹は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。]

の化合物である。

【0063】

式Iの本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、

40

m及びnは互いに独立して0、1、2、又は3から選択され、かつn+mは3であるか、又は、

m及びnは互いに独立して0、1、2、3、4、5、6、又は7から選択され、かつn+mは7であり、

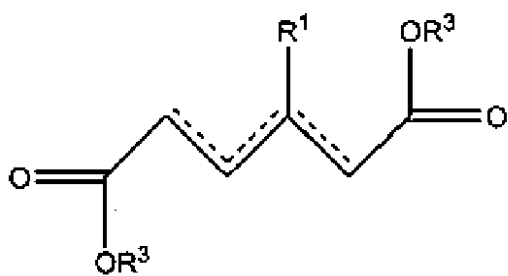
好ましくは、

m及びnは互いに独立して0、1、2、又は3から選択され、かつn+mは3である。

【0064】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換されたジカルボン酸は下記一般式II：

【化 1 0】



10

〔式中、

R³ の一方は水素から選択され、他方は水素又は C₁ ~ 4 アルキルであってよく、
破線……によって示される結合の内の 0、1、又は 2 個が二重結合であり、ただし二重結合が 2 個ある場合にはそれらが同じ炭素原子に付かなくてもよく、
R¹ は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。〕
の化合物である。

【0065】

式 I 又は I I の本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、

R¹ は、ハロゲン；分枝鎖又は直鎖で、飽和又は不飽和の、任意に置換された C₁ ~ 6 脂肪族ラジカル；任意に置換されたアリール；飽和又は不飽和の、任意に置換された C₃ ~ 10 シクロアルキル；任意に置換されたヘテロシクリルから選択される。

20

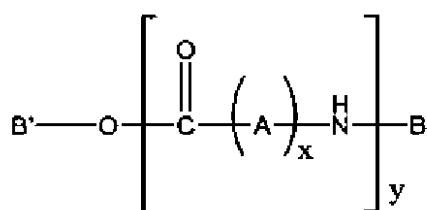
【0066】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α, ω-ジカルボン酸は、3-tert-ブチルアジピン酸である。

【0067】

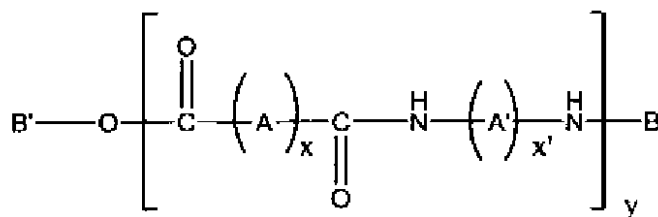
本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、ポリアミドは下記一般式 I I I 又は I I I a :

【化 1 1】



(III)

or



(IIIa)

30

40

〔式中、

A は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

A' は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

50

B 及び B' は互いに独立して H 又は $C_{1 \sim 4}$ アルキルから選択され、
 x は 1 ～ 24 の自然数であり、
 x' は 1 ～ 24 の自然数であり、
 y は 1 以上の自然数である。]

の構造、好ましくは一般式 I I I の構造である。

【0068】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、一般式 I I I 又は I I I a の構造において、

A は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

A' は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

及び／又は、

x は 3 ～ 13 の自然数、好ましくは 5 ～ 11 の自然数、より好ましくは 5、10、又は 11 であり、最も好ましくは 11 又は 5 であり、

x' は 3 ～ 13 の自然数、好ましくは 5 ～ 11 の自然数、より好ましくは 5、10、又は 11 であり、最も好ましくは 11 又は 5 であり、

好ましくは、

ポリアミドが一般式 I I I の構造である場合、

A は分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された 2 価の脂肪族基、好ましくは任意に置換されたアルキレンであり、より好ましくは $-CH_2-$ であり、

及び／又は、

x は 3 ～ 13 の自然数、好ましくは 5 ～ 11 の自然数、より好ましくは 5、10、又は 11 であり、最も好ましくは 11 である。

【0069】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、ポリアミドは、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 11、又はナイロン 12 から選択され、好ましくはナイロン 12 である。

【0070】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、ポリアミドはナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 11、又はナイロン 12 から選択され、好ましくはナイロン 12 であり、

かつ、

少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸は、3-tert-ブチルアジピン酸である。

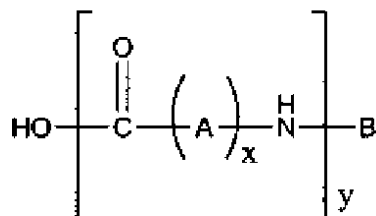
【0071】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸は、酸とポリアミドとのモル比（ただしポリアミドのモル濃度は、ポリアミド中の理論上のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算される）が 0.05 ～ 0.0005、好ましくは 0.025 ～ 0.001 となるような量で添加される。

【0072】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換された α , ω -ジカルボン酸は、酸とポリアミドとのモル比が計算された値（ただしポリアミドのモル濃度は、重合したアミド構成単位：

【化 1 2】



の数及び分子量に基づいて相対的に計算される) となるような量で添加され、そのモル比は 0.05 ~ 0.0005、好ましくは 0.025 ~ 0.001 である。 10

【0073】

したがって、例えば Y g のジカルボン酸と、X g のポリアミドとを混合する場合、酸の量をその分子量で割ることによって酸のモル濃度が与えられるのに対して、ポリアミドの量を構成単位／理論上の基本ラクタム単位の分子量で割ることによってポリアミドの相対モル濃度が与えられる。これにより酸：ポリアミドの相対モル比が計算される。

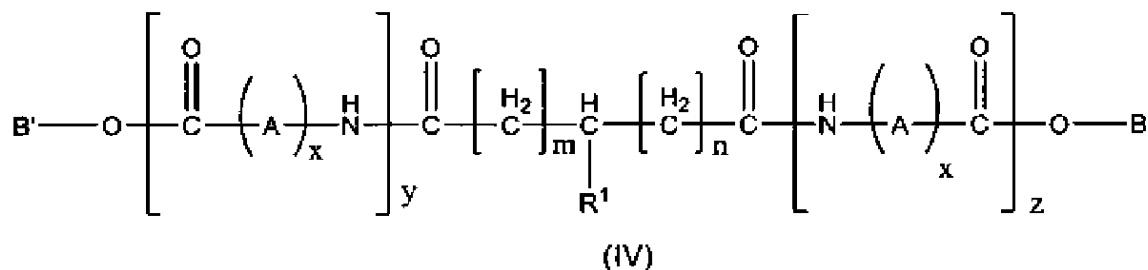
【0074】

本発明に基づくポリマーの別の好ましい実施形態では、反応は、反応押出し法を用いて行われる。

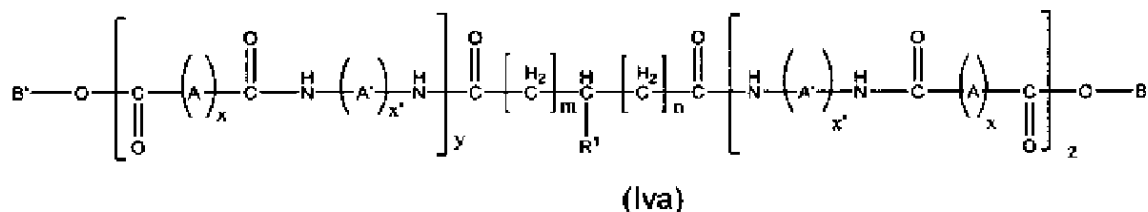
【0075】

本発明の別の態様は下記一般式 I V 又は I V a :

【化 1 3】



or



〔式中、

A は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

A' は 2 価の分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された炭化水素鎖であり、任意の 1 個の炭素原子が N、O、又は S から選択されるヘテロ原子によって置換され、

B 及び B' は互いに独立して H 又は C₁ ~ 4 アルキルから選択され、

x は 1 ~ 24 の自然数であり、

x' は 1 ~ 24 の自然数であり、

y は 1 以上の自然数であり、

z は 1 以上の自然数又は 0 であり、

m 及び n は互いに独立して 0 及び 1 ~ 9 の自然数から選択され、かつ n + m は 1 ~ 9 の 50

自然数であり、

R^1 は任意のラジカル、好ましくは立体的に嵩ばった基である。]
のポリマー（以下、ポリマー B と呼ぶ）、好ましくは一般式 I V のポリマーに関するものである。

式 I V 又は I V a のポリマー B の一実施形態では、 R^1 はメチルでなくともよいという条件が適用される。

【0076】

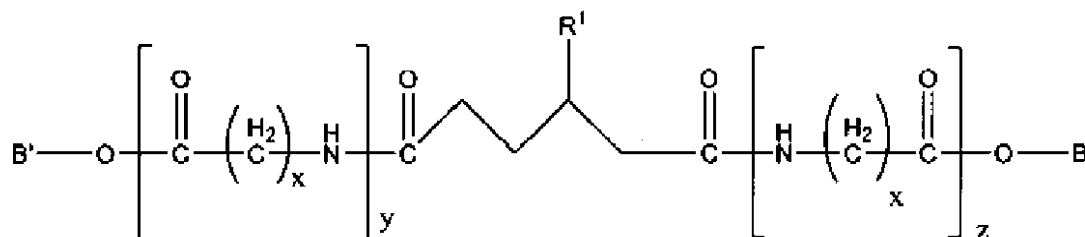
ポリマー B の別の好ましい実施形態では、 $y + z \geq 10$ が成り立つ。

【0077】

本発明に基づくポリマー B の別の好ましい実施形態では、ポリマーは下記一般式 V :

10

【化14】



[式中、

20

B 及び B' は互いに独立して H 又は $C_{1 \sim 4}$ アルキルから選択され、

x は 1 ~ 24 の自然数であり、

y は 1 以上の自然数であり、

z は 1 以上の自然数又は 0 であり、

R^1 はハロゲン；分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された $C_{1 \sim 6}$ 脂肪族ラジカル；任意に置換されたアリール；飽和又は不飽和の、任意に置換された $C_{3 \sim 10}$ シクロアルキル；任意に置換されたヘテロシクリルから選択される。]

【0078】

式 V のポリマー B の一実施形態では、 R^1 はメチルでなくともよいという条件が適用される。

30

【0079】

ポリマー B の好ましい一実施形態では $y + z \geq 10$ が成り立つ。

【0080】

式 I V、I V a、及び／又は、V の本発明に基づくポリマー B の別の好ましい実施形態では、

B 及び B' は水素であり、

及び／又は、

x は 3 ~ 13 の自然数、好ましくは 5 ~ 11 の自然数、好ましくは 5、10、又は 11 であり、より好ましくは 5 又は 11 であり、最も好ましくは 11 であり、

40

及び／又は、

z は 0 であり、

及び／又は、

$z + y$ は 20 ~ 2, 000、好ましくは 40 ~ 1, 000 の数であり、

及び／又は、

R^1 はハロゲン；分枝鎖又は直鎖、飽和又は不飽和の、任意に置換された $C_{1 \sim 4}$ アルキルラジカル、好ましくはイソプロピル又は tert-ブチル、より好ましくは tert-ブチルから選択される。

【0081】

最も好ましくは、式 I V、I V a、及び／又は、V の本発明に基づくポリマー B の別の

50

好ましい実施形態において、

xは11であり、

かつ、

R¹はtert-ブチルである。

【0082】

本発明に基づくポリマー又はポリマーBの別の好ましい実施形態では、ポリマーは、少なくとも一の末端基において液晶オリゴマー（LCO／LCオリゴマー）によって修飾される。

【0083】

本発明の別の態様は、1以上のポリアミドを、少なくとも一置換されたα, ω-ジカルボン酸、好ましくは少なくとも一置換されたアジピン酸と接触及び／又は混合した後、混合物を150℃よりも高い温度に加熱する、本発明に基づくポリマーBの製造プロセスを提供する。

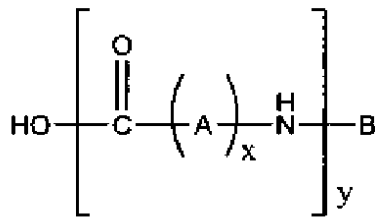
【0084】

本発明に基づくポリマーBの製造プロセスの別の好ましい実施形態では、少なくとも一置換されたα, ω-ジカルボン酸、好ましくは少なくとも一置換されたアジピン酸は、ポリアミド中のラクタム単位の当量数に基づいて相対的に計算される酸とポリアミドとのモル比が0.05～0.0005、好ましくは0.025～0.001となるような量で、

又は、

重合したアミド構成単位：

【化15】



の分子量に基づいて相対的に計算される酸とポリアミドとのモル比が0.05～0.0005、好ましくは0.025～0.001となるような量で添加される。

【0085】

本発明に基づくポリマーBの製造プロセスの別の好ましい実施形態では、反応は、反応押出し法を用いて行われる。

【0086】

本発明の別の態様は、インプラント又は医療機器、好ましくは移植される又は移植可能な医療機器の製造、より好ましくはバルーン／バルーン材料、ステント、ステントグラフト、グラフト、グラフトコネクタ、又はカテーテルの製造における、本発明に基づくポリマーBなどのポリマーの使用を与えるものである。

【0087】

本発明の更なる実施形態は、心疾患、特に狭窄などの疾患の治療を必要とする哺乳動物、特にヒト患者において、本発明に基づく医療機器又は医療機器Bを望ましくはPTA又はPTCAのような低侵襲手術において使用することによって当該疾患を治療する方法に関する。

【0088】

本発明の更に別の実施形態は、特にPTA又はPTCAのような低侵襲手術による心疾患、特に狭窄などの疾患の治療における本発明に基づく医療機器又は医療機器Bの使用に関するものである。

【実施例】

【0089】

10

20

30

40

50

以下の項においてポリアミドの使用について述べた実施例は、あくまで例示的なものであって、本発明はこれらの応用例に限定されるものとして決して解釈されてはならない。

【0090】

(実施例1：1.4% 通常の反応)

50gの乾燥したナイロン12（分子量約26,000g/mol）を0.688g（0.0034mol）の3-tert-ブチルアジピン酸と、アルゴン雰囲気下で2時間、220℃で混合した。温度を20分間以内に250℃にまで昇温し、混合物を更に2時間攪拌した。得られた固体の分子量は13,000g/molであった。相対モル比（上記参照）は、0.0034mol（酸）：0.253相対mol（ポリアミド：分子量（構成単位）197.3）として0.013と計算された。

10

【0091】

(実施例2：1.4% 押出し)

実施例1の反応をドイツ特許公報DD276 290A1号及びアイクホーン（Eichhorn）ら（Journal of Applied Polymer Science 誌、62巻、2053～2060頁（1996年））に述べられるようないわゆる反応押出し法を用いて押出し機で行った。2工程のそれぞれの反応時間は30分間以下に短縮された。

【0092】

(実施例3：0.5% 通常の反応)

1,651gの乾燥したナイロン12（分子量約26,000g/mol）を8.25g（0.040mol）の3-tert-ブチルアジピン酸と、アルゴン雰囲気下で2時間、220℃で混合した。温度を20分間以内に250℃にまで昇温し、混合物を更に2時間攪拌した。相対モル比（上記参照）は、0.040mol（酸）：8.368相対mol（ポリアミド：分子量（構成単位）197.3）として0.0048と計算された。

20

【0093】

(実施例4：0.25% 通常の反応)

1,753gの乾燥したナイロン12（分子量約26,000g/mol）を4.38g（0.022mol）の3-tert-ブチルアジピン酸と、アルゴン雰囲気下で2時間、220℃で混合した。温度を20分間以内に250℃にまで昇温し、混合物を更に2時間攪拌した。相対モル比（上記参照）は、0.022mol（酸）：8.885相対mol（ポリアミド：分子量（構成単位）197.3）として0.0025と計算された。

30

【0094】

(実施例5：2.0% 通常の反応)

1,694gの乾燥したナイロン12（分子量約26,000g/mol）を33.88g（0.167mol）の3-tert-ブチルアジピン酸と、アルゴン雰囲気下で2時間、220℃で混合した。温度を20分間以内に250℃にまで昇温し、混合物を更に2時間攪拌した。相対モル比（上記参照）は、0.167mol（酸）：8.586相対mol（ポリアミド：分子量（構成単位）197.3）として0.0195と計算された。

【0095】

(比較例)

0.0034molの3-tert-ブチルアジピン酸の代わりに0.0034molの無置換のアジピン酸を加えた以外は実施例1と同様に行った。

40

【0096】

<機械的性質についての試験>

実施例1の材料を無修飾のナイロン12と比較したところ、ナイロンよりも良好な可撓性を示し、文献の基準との比較に基づいて計算した剛性はPEBA X（登録商標）よりも高かった。

【0097】

比較例は、極めて機械的性質が低い、脆弱なポリマーを生じたため、上記に示した方法

50

では試験不可能であった。

フロントページの続き

- (72)発明者 ギュンター・ローレンツ
ドイツ連邦共和国 7 2 0 7 2 テュービンゲン ルースーマルクスーシュトラーセ 1 2
- (72)発明者 ティナ・シュタイン
ドイツ連邦共和国 3 5 0 3 9 マールブルク クルムボーゲン 1 5
- (72)発明者 アンドレアス・グライナー
ドイツ連邦共和国 3 5 2 8 7 アメーネブルク ストックヴィーゼンベーク 9

審査官 関 景輔

- (56)参考文献 独国特許出願公開第0 4 3 0 1 0 9 7 (DE, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 L 3 1 / 0 0

A 6 1 L 2 7 / 0 0

A 6 1 L 2 9 / 0 0

C 0 8 G 6 9 / 4 8

CAp l u s / R E G I S T R Y (S T N)