(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3957741号
(P3957741)
(45)発行日　平成19年8月15日(2007.8.15)　(24)登録日　平成19年5月18日(2007.5.18)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 101/02 (2006.01)　　C08L 101/02
A61L 27/00 (2006.01)　　A61L 27/00　U

請求項の数 16　(全 44 頁)

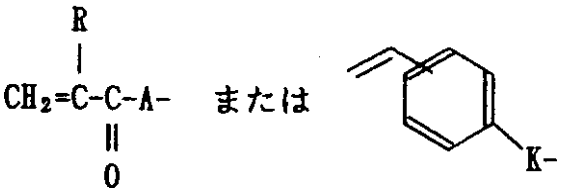
(21)出願番号　特願平6-514971
(86)(22)出願日　平成5年12月23日(1993.12.23)
(65)公表番号　特表平7-504459
(43)公表日　平成7年5月18日(1995.5.18)
(86)国際出願番号　PCT/GB1993/002652
(87)国際公開番号　WO1994/014897
(87)国際公開日　平成6年7月7日(1994.7.7)
審査請求日　平成12年9月27日(2000.9.27)
(31)優先権主張番号　9226791.3
(32)優先日　平成4年12月23日(1992.12.23)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者
バイオコンパテイブルズ・リミテツド
イギリス国ミドルセツクス　ユービー８３ピーキユー・アクスブリツジ・キングストンレイン・ブルネルサイエンスパーク（番地なし）
(74)代理人
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ジヨーンズ，スチーブン・アリスター
イギリス国ミドルセツクス　ユービー８３ピーキユー・アクスブリツジ・キングストンレイン・ブルネルサイエンスパーク（番地なし）・バイオコンパテイブルズリミテツド内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】双性イオン基を有する高分子配合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）１つまたはそれ以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和単量体の残基の重合体であって、双性イオンを含有し、かつ、式
Ｙ－Ｂ－Ｘ　　（Ｉ）
〔式中、Ｂは、随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含んでいてもよく、そして過フッ素化鎖を含んでいてもよい直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン鎖であるか、或いはＸがＢ及び双性イオン部分間に炭素－炭素鎖を含むか、またはＹがＢに結合される末端炭素原子を含む場合は１価の結合であり；
Ｘは双性イオン基であり、そして陽イオン部分として第四級窒素原子を、陰イオンとしてリン酸基を有し、
Ｙは基

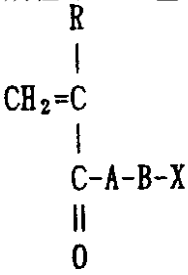


から選ばれるエチレン性不飽和重合可能性基であり、ここに
Ｒは水素または$Ｃ_1$～$Ｃ_4$アルキル基であり；

Ａは－Ｏ－または－ＮＲ[1]－であり、ここのＲ[1]は水素またはＣ[1]～Ｃ[4]アルキル基であるか、或いはＢ及びＸが上記定義のとおりである－Ｂ－Ｘであり；そして
Ｋは基－（ＣＨ[2]）[p]ＯＣ（Ｏ）－、－（ＣＨ[2]）[p]Ｃ（Ｏ）－、－（ＣＨ[2]）[p]ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（ＣＨ[2]）[p]ＮＲ[2]－、－（ＣＨ[2]）[p]ＮＲ[2]Ｃ（Ｏ）－、－（ＣＨ[2]）[p]Ｃ（Ｏ）ＮＲ[2]－、－（ＣＨ[2]）[p]ＮＲ[2]Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（ＣＨ[2]）[p]ＯＣ（Ｏ）ＮＲ[2]－、－（ＣＨ[2]）[p]ＮＲ[2]Ｃ（Ｏ）ＮＲ[2]－（ここのＲ[2]は同一もしくは相異なる）、－（ＣＨ[2]）[p]Ｏ－、－（ＣＨ[2]）[p]ＳＯ[3]－、または場合によりＢと一緒になって１価の結合であり、ここにｐは１～１２であり、そしてＲ[2]は水素またはＣ[1]～Ｃ[4]アルキル基である〕で表される単量体に由来する残基を含む重合体Ａ；及び
（Ｂ）アクリレートエラストマー、クロロスルホネート化ポリエチレン（Hypalon）、純粋天然ゴム、ポリウレタン（Esthane,Ostamer,Biomer,Pellethane,Lycra/Spandex,CardiothaneまたはTecoflex）、シリコーンゴム（Silastic）、セロファン、酢酸セルロース、フルオロカーボン（Teflon,PVDC,FEPまたはPVOF）、ポリスルホン、ポリヒドロキシエチルメタクリレート（PHEHA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA,Lucite,PlexiglasまたはPerspex）、ポリエチルメタクリレート（PEMA）、ポリアミド（NylonまたはDacron）、ポリエチレンテレフタレート（TeryleneまたはMylar）、シルク、ポリモノクロロ－ｐ－キシレン、エポキシ樹脂、ポリエチレン（Vitrathene）、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド（PVC）、ビニルクロライド共重合体、ポリビニリデンクロライドから選ばれる望ましい機械的及び／または物理的特性を有する重合体Ｂ、
を含んでなり、かつ、重合体Ｂに比べて生体適合性が向上したことを特徴とする、生体医学用途で使用するための重合体配合物。

【請求項２】
基Ｘにおいて陽イオン部分が基Ｂから離れたペンダント基Ｘの末端に位置する、請求項１記載の配合物。

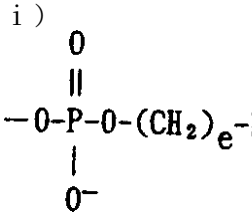
【請求項３】
双性イオン基含有単量体が式



（Ⅱ）

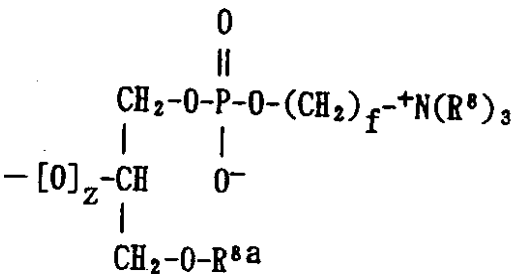
式中、Ｒは水素、メチルまたはエチルである、表される請求項１または２記載の配合物。

【請求項４】
Ｘが式（IVB）、（IVC）、（IVD）及び（IVE）、
ｉ）



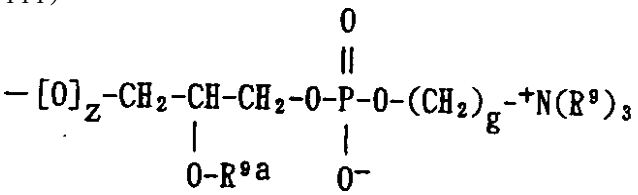
（ⅣＢ）

式中、Ｒ[7]は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはＣ[1]～Ｃ[4]アルキルであり、そしてｅは１～４である；
ii）



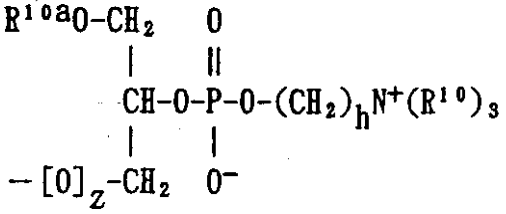
(IVC)

式中、R^8は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{8a}は水素または、基－C（O）B^1R^{8b}であり、ここにR^{8b}は水素またはメチルであり、B^1は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり、そしてｆは１～４であり；そして
B^1が１価の結合以外の場合はｚは１であり、そしてB^1が１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合される場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である；
iii）



(IVD)

式中、R^9は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{9a}は水素または、基－C（O）B^2R^{9b}であり、ここにR^{9b}は水素またはメチルであり、B^2は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり、そしてｇは１～４であり；そして
B^2が１価の結合以外の場合はｚは１であり、B^2が１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合される場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である；
及び
iv）

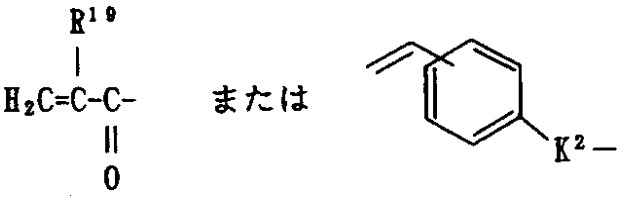


(IVE)

式中、R^{10}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{10a}は水素または基－ＣＯ（O）B^3R^{10b}であり、ここにR^{10b}は水素またはメチルであり、B^3は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレンであり、そしてｈは１～４であり；そして
B^3が１価の結合以外の場合はｚは１であり、そしてB^3が１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合される場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
の群から選ばれる、請求項１～３のいずれかに記載の配合物。

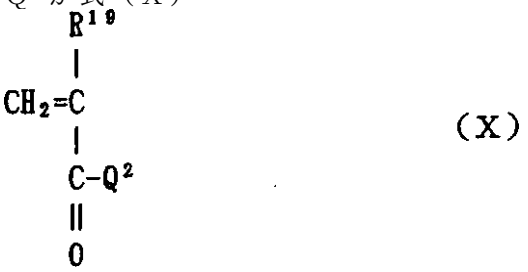
【請求項５】
Ｘにおける３個のR^7が同一である式ⅣＢの基である、請求項４記載の配合物。

【請求項６】
重合体Ａが一般式（IX）
Y^2-Q^1 （IX）
式中、Y^2は基



から選ばれるエチレン性不飽和重合可能基であり、ここにR^{19}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；
K^2は基－（CH_2）$_q$OC（O）－、－（CH）$_q$C（O）－、－（CH_2）$_q$OC（O）－、－（CH_2）$_q$$NR^{20}$－、－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$C（O）－、－（$CH_2$）$_q$C（O）$NR^{20}$－、－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$C（O）O－、－（$CH_2$）$_q$OC（O）$NR^{20}$－、－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$C（O）$NR^{20}$－（ここに基$R^{20}$は同一もしくは相異なる）、－（$CH_2$）$_q$O－、－（$CH_2$）$_q$$SO_3$－または１価の結合であり、ｑは１～１２であり、そして
R^{20}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；そして
Q^1は反応して重合体（Ａ）内にか、または重合体（Ｂ）に対して架橋結合を与え、そして／または配合物の表面上に反応性基を与え得る反応性基である、
の化合物から誘導される残基を含む、請求項１～５のいずれかに記載の配合物。

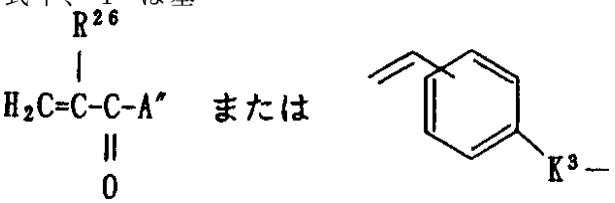
【請求項７】
Q^1が式（Ｘ）



（Ｘ）

式中、Q^2は水素または式
－Ｔ－B^7－Q^3
の基であり、ここにＴは－Ｏ－または－NR^{21}－であり、ここに
R^{21}は水素、C_1～C_4アルキルまたは基－B^7－Q^3であり；
B^7は１価の結合或いは、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサルキレン鎖であり；そしてQ^3はアルデヒド或いは１つまたはそれ以上の反応性置換基または炭素原子１～４個を含むアルコキシを含むシランまたはシロキサンであるか、或いはQ^3はヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、エポキシ、－CHOHCH_2Ｈａｌ（ここにＨａｌはハロゲン原子である）、スクシンイミド、スルホン酸エステル、イミダゾールカルボニル－アミノ、または随時置換されていてもよいトリアジン基であり、その際にB^7は－CH_2－、－CH_2－CH_2－及び－（CH_2）$_6$－である、の化合物である、請求項６記載の配合物。

【請求項８】
重合体Ａが式（XII）
Y^2－B^9－Q^5　　（XII）
式中、Y^2は基



から選ばれるエチレン性不飽和重合可能基であり、ここにR^{26}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；
Ａ″は－Ｏ－または－NR^{27}－であり、ここにR^{27}は水素またはC_1～C_4アルキル基であるか、或いは基－B^9－Q^5であり；

B^9は１価の結合、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり；
K^3は基－（CH_2）$_x$ＯＣ（Ｏ）－、－（ＣＨ）$_x$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_x$ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_x$ＮＲ^{28}－、－（CH_2）$_x$ＮＲ^{28}Ｃ（Ｏ）－、－（CH_2）$_x$Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{28}－、－（CH_2）$_x$ＮＲ^{28}Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_x$ＯＣ（Ｏ）ＮＲ^{28}－、－（CH_2）$_x$ＮＲ^{28}Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{28}－（ここにＲ^{28}は同一もしくは相異なる）、－（CH_2）$_x$Ｏ－、－（CH_2）$_x$$SO_3$－、１価の結合（随時$B^9$と一緒になってもよい）であり、
ｘは１～１２であり、そしてＲ^{28}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；そして
Q^5はイオン性基である、
の化合物から誘導される残基を含む、請求項１～５のいずれかに記載の配合物。

【請求項９】
式XIIの化合物をアクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸２－スルホエチル、リン酸２－メタクリロイルオキシエチル、ｐ－スチレンスルホン酸、塩化２－（メタクリロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウム、３－アミノプロピルメタクリルアミド及び塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウムから選ぶ、請求項８記載の配合物。

【請求項１０】
重合体Ａがエステル部分のアルキル基中に炭素原子１～４個を含むアルキル（アルク）アクリレート；各々のアミンのアルキル部分中に炭素原子１～４個及びアルキレン鎖中に炭素原子１～４個を含むモノ－またはジ－アルキルアミノアルキル（アルク）アクリレート；及び（アルク）アクリルアミド；アミド部分のアルキル基中に炭素原子１～４個を含むアルキル－またはジアルキル（アルク）アクリルアミド；ヒドロキシルアルキル部分に炭素原子１～４個を含むヒドロキシアルキル（アルク）アクリレート；ビニル単量体；或いはスチレンまたは炭素原子１～６個を含む１個またはそれ以上のアルキル基及び／または１個またはそれ以上のハロゲンで置換されるスチレン誘導体、アルキル基が炭素原子１～４個を含むポリヒドロキシル（アルク）アクリレート及び（アルク）アクリルアミド、炭素原子２～４個の重合可能なアルケン、ジエン、アルキレン無水物及びシアノ置換されたアルキレンから選ばれる希釈コモノマーから誘導される残基を含む、請求項１～８のいずれかに記載の配合物。

【請求項１１】
重合体Ｂがポリオレフィン、ハロゲン化ビニル重合体、（アルク）アクリレート重合体、ポリウレタン及び天然または合成ゴムから選ばれる熱可塑性及び／またはエラストマー性重合体である、請求項１～１０のいずれかに記載の配合物。

【請求項１２】
１～９０％（重量）の重合体Ａ及び１０～９９％の重合体Ｂを含む、請求項１～１１のいずれかに記載の配合物。

【請求項１３】
請求項１に記載の重合体Ａ及び所望の機械的及び／または物理的特性を有する請求項１に記載の重合体Ｂを配合することからなる、請求項１記載の配合物の製造方法。

【請求項１４】
重合体Ａ及びＢを共に固体粒子状で与え、そして粒子の混合物をロール・ミリング、バンベリーミリング、スクリュー押出及びディスク混合から選ばれる技術により配合する、請求項１３記載の方法。

【請求項１５】
配合を重合体（Ａ）及び（Ｂ）の水性分散体及び／または溶液或いは有機溶媒中の重合体（Ａ）及び（Ｂ）の分散体及び／または溶液を用いて行う、請求項１３記載の方法。

【請求項１６】
水性分散体として少なくとも１つの重合体を用い、続いて水を蒸発により配合物から除去する、請求項１５記載の方法。

【発明の詳細な説明】
本発明は特に生体医学用の使用に適する新規な高分子材料、その製造方法、かかる材料か

ら製造される製品並びにプラスチック材料の物理的及び生物学的特性の改質化方法に関する。

医用器具産業では医用器具に広範囲の熱可塑性、エラストマー性及び熱硬化性材料がしばしば使用される。これらの重合体の多くは元はエンジニアリング材料として開発され、そしてその物理的及び機械的特性はこのものに反映される。かくてプラスチックはこのものが生物学的環境中での使用に適する物理的及び機械的特性を持つために医用器具として使用し得る。しかしなら、最近までこれらの材料の生物学的特性には殆んど注意は払われなかった。このことにより不利な生物学的反応の結果として現在の器具材料に多くの問題が生じている。シリコーンゴムは移植された場合に毒性のシリコーンを浸出させることが示され、ポリウレタンはマクロファージの攻撃により分解することが見い出され、そして天然ゴムは重大なアレルギー反応を生じさせた。加えて、医用器具に広く使用される重合体であるＰＶＣはしばしば大量の可塑剤ビス－（２－エチルヘキシル）フタレートを含み、そして多くの研究によりこのものが毒性であることが示されている。従って、多くの材料が生物学的用途に用いるに不適当とさせる特性を持つことは明らかである。

生物適合性材料を製造する従来の試みは通常の状態でいずれの不利な反応を生じさせずに血液中に存在する血小板細胞の表面を模擬することであった。これらの細胞膜は外膜表面を制御するホスホリルコリン基を有するリン脂質二重層からなる。この外部表面は他の生物学的成分との不利な反応を避けるものと考えられる。ホスホリルコリン基を含む脂質は器具材料の表面上に被覆され、そして血塊の研究によりこれらのものが表面をより生体適合性にしていることが示された［Ｊ．Ａ．ヘイワート（Ｈａｙｗａｒｄ）及びＤ．チャップマン（Ｃｈａｐｍａｎ）、Ｂｉｏｍａｔｅｒｉａｌｓ、第５巻、１３５、１９８４］、またこれらのリン脂質は市販の重合体において可塑剤として用いられ、そしてまたベース材料の生体適合性を改善した（ＷＯ－Ａ－８７／０２６８４）。しかしながら、これらの２つのアプローチはそれにもかかわらず欠点を有している。

加工された器具の表面を被覆することには多くの問題があり、１つは複雑な形状または多数の成分を有する器具を被覆することは困難であり；実際には多成分の器具を被覆することは不可能である。加えて生体適合性の程度は被覆物の品質及びいかに強く表面に結合させるかに依存し；かくて被覆物中の欠陥またはひび割れはその効果を減少させる。可塑剤としての脂質の使用これらの問題を克服する一定の方法ではあるが、脂質は材料を通して自由に動き、そして事実上系の外に浸出する。このことはまた生体適合性のレベルの低減を生じさせる。また脂質はさらなる機械的強度は持たず、従ってベース重合体を軟化させるためのみに使用し得る。

我々はこれらの欠点を克服するために求めた新規な配合された高分子材料を発明した。配合物はエンジニアリング重合体の所望の物理的及び／または機械的特性とペンダント双性イオン性（ｚｗｉｔｔｅｒｉｏｎｉｃ）の例えばホスホリルコリン基を持つ重合体の生体適合特性とを併せもつものである。

従って本発明は

（Ａ）双性イオン性ペンダント基を持つ重合体；及び

（Ｂ）所望の機械的及び／または物理的特性を有する重合体、からなる重合体配合物を提供する。

双性イオン性ペンダント基を持つ重合体（Ａ）が更に配合物中で重合体を生体適合性する程度は配合物が血小板活性化及びタンパク質吸着（例えばヒト血漿からのフィブリノーゲンの吸着により判断）を生じさせる度合の減少の如き因子の組合せとして評価し得る。

（Ａ）双性イオン性ペンダント基を持つ重合体

双性イオン性ペンダント基を持つ重合体は均質重合体（ホモポリマー）または共重合体（コポリマー）のいずれかであり得る。好ましくはこのものは１つまたはそれ以上のラジカル重合可能な単量体、より好ましくはエチレン性不飽和単量体の残基の重合体である。好ましくは重合体は実質的にかかる基を持って製造される出発単量体の１つの双性イオン性ペンダント基を持つ。代りに双性イオン基は例えばヨーロッパ特許出願公開第０，１５７，４６９号、ＷＯ－Ａ－９１１３６３９、ＷＯ－Ａ－９２０７８５８またはＷＯ－Ａ－９

３０５０８１に開示される反応により予備生成された重合体上に導入し得る。重合体は縮合重合体、例えばポリウレタンまたはポリエステルであり得る。また双性イオン基は出発単量体の１つ上のペンダント基として組み込むかまたは予備生成された重合体の後反応のいずれかにより重合体上に存在する。ポリウレタンはＷＯ－Ａ－８６０２９３３及びＷＯ－Ａ－８９３０５０８１に記載され、そしてポリエステルはＷＯ－８８００９５６に記載される。

好ましくは双性イオン基は下記の基Ｘである。

好ましくは重合体は双性イオン基を含むコモノマー及びアルキル、通常は疎水性基、反応性官能基またはイオン性基を含むコモノマーの共重合体である。かかるコモノマーの残基の存在は本発明の配合物中での重合体（Ｂ）に対する重合体（Ａ）の適合性を改善するために作用し得る。疎水性基を含むコモノマーの残基を含む共重合体が殊に好ましい。

疎水性基としてのコモノマーを含む例としてペンダント基として随時炭素鎖中に１個またはそれ以上のエーテル性酸素原子を有し、かつ随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよいアルキル基またはフルオロアルキル基を挙げ得る。また、かかるコモノマーはペンダント基として好ましくはケイ素原子１～５０個、より好ましくは５～３０個を含むシロキサン基を含有し得る。

かかる疎水性基の特性を重合体（Ｂ）との適合性に対して選択し得る。例えば疎水性フルオロアルキル基を含むコモノマーはフッ素重合体、例えばポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）との配合に殊に適する。

また、重合体は双性イオン基及びかかる疎水性基を共に含む単量体の残基からなり得る。好ましくは、かかる疎水性基は随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよいアルキルまたはフルオロアルキル基である。より好ましくは、疎水性基はいずれのエチレン性不飽和を含まない。

また、或いは加えて、かかる共重合体は更に反応性官能基またはイオン性基を含むコモノマーの残基からなる。かかる反応性基は共重合体（Ａ）を交叉結合させ、そして／または共重合体（Ａ）を所望の物理的及び／または機械的特性を有する重合体（Ｂ）に結合させるために使用し得る。加えてかかる反応性基は配合物の表面で反応性部分を与え得る。イオン性基を含むコモノマーの使用により重合体（Ａ）の重合体（Ｂ）に関する相溶性が改善され、ここに重合体（Ｂ）はそれ自体イオン的に荷電された基を持つ。

加えて、重合体（Ａ）は更に１つまたはそれ以上の希釈コモノマーの残基からなり得る。好適な重合体（Ａ）に使用し得るエチレン性不飽和単量体の単量体及びコモノマーをより詳細に記載する。

本明細書を通して（アルク）アクリレート、（アルク）アクリル及び（アルク）アクリルアミドはそれぞれアクリレートまたはアルクアクリレート、アクリルまたはアルクアクリル及びアクリルアミドまたはアルクアクリルアミドを意味することが理解されよう。好ましくは特記せぬ限りアルクアクリレート、アルクアクリル及びアルクアクリルアミド基はそのアルキル基中に炭素原子１～４個を含み、そして最も好ましくはメタクリレート、メタクリルまたはメタクリルアミド基である。同様に（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル及び（メタ）アクリルアミドはそれぞれアクリレートまたはメタクリレート、アクリルまたはメタクリル及びアクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味することが理解されよう。

Ａ．１．双性イオン基を含む単量体

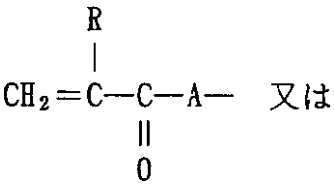
双性イオン基を含む好適なコモノマーは般式（Ｉ）

Ｙ－Ｂ－Ｘ　　（Ｉ）

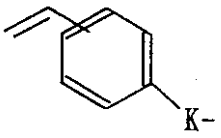
式中、Ｂは随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含み、そして過フッ素化鎖を含んでいてもよい直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン鎖であるか、或いはＸがＢ及び双性イオン部分間に炭素－炭素鎖を含むか、またはＹがＢに結合される末端炭素原子を含む場合は１価の結合であり；

Ｘは双性イオン基であり、そして

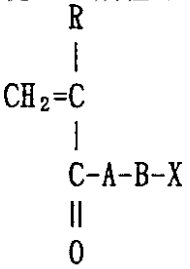
Ｙは基



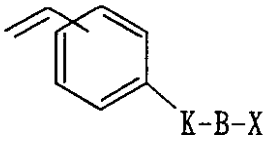
又は



から選ばれるエチレン性不飽和重合可能性基であり、ここに
Ｒは水素またはC_1～C_4アルキル基であり；
Ａは－Ｏ－または－ＮＲ^1－であり、ここにＲ^{1}は水素またはC_1～C_4アルキル基であるか、或いはＢ及びＸが上記のものである－Ｂ－Ｘであり；そして
Ｋは基－（CH_2）$_p$ＯＣ（Ｏ）－、－（CH_2）$_p$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_p$ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^2－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）－、－（CH_2）$_p$Ｃ（Ｏ）ＮＲ^2－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_p$ＯＣ（Ｏ）ＮＲ^2－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）ＮＲ^2－（ここにＲ^{2}は同一もしくは相異なる）、－（CH_2）$_p$Ｏ－、－（CH_2）$_p$$SO_3$－、または随時Ｂと一緒になって１価の結合であり、ここにｐは１～１２であり、そしてＲ^{2}は水素またはC_1～C_4アルキル基である、
のものである。
Ｂが１価の結合であり得るには、Ｘ中の双性イオン部分がヘテロ原子、例えばＹ中の酸素または窒素原子に直接結合されないことを条件とする。
従って双性イオン基を含む好適な単量体は一般式（II）または（III）



（Ⅱ）



（Ⅲ）

式中、Ｒ、Ａ、Ｂ、Ｋ及びＸは式（Ｉ）に定義されるものである、のものである。
好ましくは式（II）の化合物において、Ｒは水素、メチルまたはエチル、より好ましくはメチルであり、従って（II）はアクリル酸、メタクリル酸またはエタクリル酸誘導体である。
式（III）の化合物においてＫが１価の結合でＢが基であるか、Ｋが基であり、かつＢが１価の結合であるか、Ｋ及びＢが共に基であるか、またはＫ及びＢが一緒に１価の結合であり得る。好ましくはＢが基であり、ここにＫが１価の結合である。
Ｋが基である場合に好ましくはｐは１～６、より好ましくは１、２または３であり、そして最も好ましくはｐは１である。Ｋが基－（CH_2）$_p$ＮＲ^2－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）－、－（CH_2）$_p$Ｃ（Ｏ）ＮＲ^2－、－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_p$ＯＣ（Ｏ）ＮＲ^2－、または－（CH_2）$_p$ＮＲ^{2}Ｃ（Ｏ）ＮＲ^2－である場合に、Ｒ^{2}は好ましくは水素、メチルまたはエチル、より好ましくは水素である。
式（III）の化合物において好ましくはビニル基は基－Ｋ－Ｂ－Ｘに対してパラである。
好ましくはＢは式－（ＣＲ$^3_2$）$_a$－の基であり、ここに－（ＣＲ$^3_2$）－は同一もしくは相異なり、そして各々の基－（ＣＲ$^3_2$）－においてＲ^{3}は同一もしくは相異なり、かつ各々の基Ｒ^{3}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素であり、そしてａは１～１２、好ましくは１～６であり；オキサアルキレン基、例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル、より好ましくは－ＣＨ

$_2$O（CH_2）$_4$－；または式－［（CR^4_2）$_b$O］$_c$（CR^4_2）$_b$－のオリゴ－オキサアルキレン基、ここに基－（CR^4_2）－は同一もしくは相異なり、そして各々の基－（CR^4_2）－においてR^{4}は同一もしくは相異なり、かつ各々の基R^{4}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素であり、ｂは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｃは２～１１、好ましくは２～５であるか；またはＸがＢと永久的正電荷中心との間に炭素－炭素鎖を含むか、またはＹが末端炭素原子を含む場合に１価の結合である。

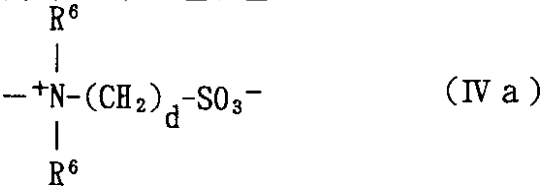
好適な基Ｂは随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含んでいてもよい炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。

式（III）の化合物においてＫ及びＢが全体で炭素原子１２個までを含むことが好ましい。

例えば、エチレン性不飽和単量体ＹＢＫ上の基である好適な双性イオン基は陽イオン部分が第四級アンモニウム基をベースとし、そして陰イオン部分がリン酸塩基をベースとする基である。好適な双性イオン基はリン酸アンモニウムエステル双性イオン基である。通常陽イオンはＢから離れたペンダント基Ｘの末端に位置する。最も好適なものは下記の式（IVA）、（ＷＢ）、（IVC）、（IVD）及び（IVE）の基であり：かかる基を含む単量体は均質重合体中で単独でか、または更に共重合体を与えるためにコモノマーと組合せて使用し得る。これらの基の中で（IVB）が殊に好ましい。

加えて、式（ＶＡ）、（ＶＢ）及び（ＶＣ）は双性イオン基及び疎水性アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を共に含む単量体として好ましい。

式（IVA）の基は基



（IVａ）

式中、R^{6}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、そしてｄは２～４である、

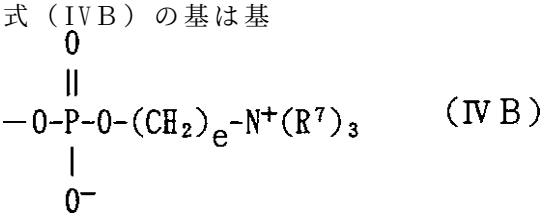
のものである。

好ましくはR^{6}は同一のものである。またR^{6}の少なくとも１つはメチルであることが好ましく、そしてより好ましくはR^{6}は共にメチルである。

好ましくはｄは２または３、より好ましくは３である。

Ｘが式（IVA）の基である場合、好ましくはＢは式－（CR^3_2）－または－（CR^3_2）$_2$－、例えば－（CH_2）－または－（CH_2CH_2）－の基である。

式（IVB）の基は基



（IVＢ）

式中、R^{7}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、そしてｅは１～４である。

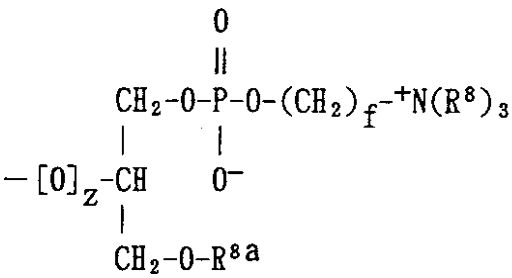
のものである。

好ましくはR^{7}は同一である。またR^{7}の少なくとも１つがメチルであることが好ましく、そしてR^{7}が全てメチルであることがより好ましい。

好ましくはｅは２または３、より好ましくは２である。

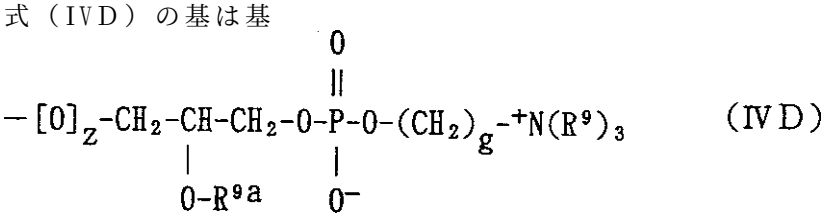
Ｘが式（IVB）の基である場合、好ましくはＢは式－（CR^3_2）－または－（CR^3_2）$_2$－、例えば－（CH_2）－または－（CH_2CH_2）－である。

式（IVC）の基は基



（ⅣC）

式中、R^8は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{8a}は水素または、より好ましくは基
－C（O）B^1R^{8b}であり、ここにR^{8b}は水素またはメチル、好ましくはメチルであり、B^1は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり、そしてｆは１～４であり；そして
Ｂが１価の結合以外である場合はｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
のものである。
好ましくはR^8は同一のものである。またR^8の少なくとも１つがメチルであることが好ましく、そしてR^8が全てメチルであることがより好ましい。
好ましくはｆは１または２、より好ましくは２である。
好ましくはB^1は１価の結合；式－（CR^{3a}_2）$_{aa}$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{3a}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{3a}_2）－においてR^{3a}は同一もしくは相異なり、各々のR^{3a}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてａａは１～１２、好ましくは１～６であり；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル、より好ましくは－$CH_2O(CH_2)_4$－；または式－［（CR^{4a}_2）$_{ba}$O］$_{ca}$－のオリゴ－オキサアルキレン基であり、ここに基－（CR^{4a}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{4a}_2）－においてR^{4a}は同一もしくは相異なり、各々のR^{4a}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｂａは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｃａは１～１２、好ましくは１～６である。
好適な基B^1は１価の結合並びに炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。
好ましくはＢ及びB^1は同一のものである。
Ｘが式（ⅣC）の基である場合、好ましくはＢは式－［（$CR^4_2CR^4_2$）$_cO_b$］$CR^4_2CR^4_2$－例えば－（CH_2CH_2O）$_c$（CH_2CH_2）－の基である。
式（ⅣD）の基は基



（ⅣD）

式中、R^9は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{9a}は水素または、より好ましくは基－C（O）B^2R^{9b}であり、R^{9b}は水素またはメチル、好ましくはメチルであり、B^2は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり、そしてｇは１～４であり；そして
Ｂが１価の結合以外の場合にｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
のものである。
好ましくはR^9は同一のものである。またR^9の少なくとも１つがメチルであることが好ましく、そしてR^9が全てメチルであることがより好ましい。
好ましくはｇは１または２、より好ましくは２である。

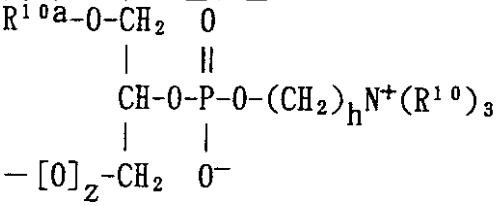
好ましくはB^2は１価の結合；式－（CR^{3b}_2）$_{ab}$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{3b}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{3b}_2）－においてR^{3b}は同もしくは相異なり、各々のR^{3b}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてａｂは１～１２、好ましくは１～６であり；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル、より好ましくは－$CH_2O(CH_2)_4$－；または式－［（CR^{4b}_2）$_{bb}O$］$_{cb}$－のオリゴ－オキサアルキレン基であり、ここに基－（CR^{4b}_2）－は同もしくは相異なり、各々の基－（CR^{4b}_2）－においてR^{4b}は同一もしくは相異なり、各々のR^{4b}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｂｂは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｃｂは１～１２、好ましくは１～６である。

好適な基B^2は１価の結合並びに炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。

好ましくはＢ及びB^2は同一のものである。

Ｘが式（ⅣＣ）の基である場合、好ましくはＢは式－［（$CR^4_2CR^4_2$）$_cO_b$］$CR^4_2CR^4_2$－例えば－（CH_2CH_2O）$_c$（CH_2CH_2）－の基である。

式（ⅣＥ）の基は基



（ⅣＥ）

式中、R^{10}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{10a}は水素または、より好ましくは基－Ｃ（Ｏ）B^2R^{10b}であり、R^{10b}は水素またはメチル、好ましくはメチルであり、B^3は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり、そしてｈは１～４であり；そして

Ｂが１価の結合以外の場合にｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、

のものである。

好ましくはR^{10}は同一のものである。またR^{10}の少なくとも１つがメチルであることが好ましく、そしてR^{10}が全てメチルであることがより好ましい。

好ましくはｈは１または２、より好ましくは２である。

好ましくはB^3は１価の結合；式－（CR^{3c}_2）$_{ac}$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{3c}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{3c}_2）－においてR^{3c}は同一もしくは相異なり、各々のR^{3c}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてａｃは１～１２、好ましくは１～６であり；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル、より好ましくは－$CH_2O(CH_2)_4$－；または式－［（CR^{4c}_2）$_{bc}O$］$_{cc}$－のオリゴ－オキサアルキレン基であり、ここに基－（CR^{4c}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{4c}_2）－においてR^{4c}は同一もしくは相異なり、各々のR^{4c}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｂｃは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｃｃは１～１２、好ましくは１～６である。

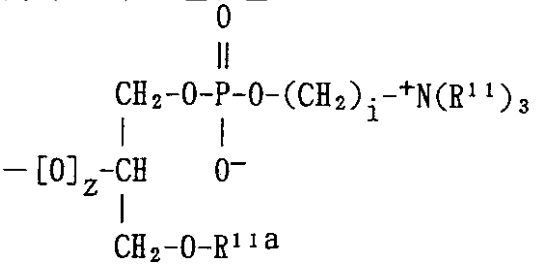
好適な基B^3は１価の結合並びに炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。

好ましくはＢ及びB^3は同一のものである。

Ｘが式（ⅣＣ）の基である場合、好ましくはＢは式－［（$CR^4_2CR^4_2$）$_cO_b$］$CR^4_2CR^4_2$－例えば－（CH_2CH_2O）$_c$（CH_2CH_2）－の基である。

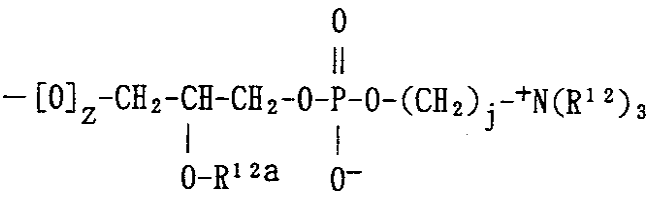
更に双性イオン基は式（ＶＡ）、（ＶＢ）及び（ＶＣ）のものである。またこれらの基はアルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含む。従ってかかる基を含む単量体は

疎水性を含む別のコモノマーなしで重合体に用いる際に殊に適する。
式（ＶＡ）の基は基

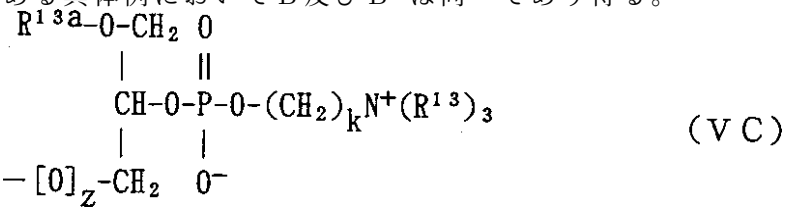


（ⅣＡ）

式中、R^{11}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{11a}は
（ａ）基－［Ｃ（Ｏ）$_{vw}$（Ｃ$R^{11b}{}_2$）$_{ww}$（Ｓｉ$R^{11c}{}_2$）（ＯＳｉ$R^{11c}{}_2$）$_w R^{11c}$ここに各々のR^{11b}は同一もしくは相異なり、かつ水素または炭素原子１～４個のアルキルであり、各々R^{11c}は同一もしくは相異なり、かつ炭素原子１～４個のアルキルまたはアラルキル例えばベンジルまたはフェネチルであり、ｖｗは０または１であり、ｗｗは０～６であり、但しｖｗ及びｗｗは共に０ではなく、そしてｖｖは０～４９である；
（ｂ）式－Ｃ（Ｏ）B^4－R^{11d}の基、ここにR^{11d}は水素またはメチルであり、B^4は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状の随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含み、かつ炭素原子６～２４個、好ましくは６～１８個を含むアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり；ｉは１～４であり；そしてＢが１価の結合以外の場合はｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
のいずれかである、
のものである。
好ましくはR^{11}は同一のものである。またR^{11}の少なくとも１つはメチルであることが好ましく、そしてR^{11}が全てメチルであることがより好ましい。
好ましくはｉは１または２、より好ましくは２である。
R^{11a}が上の（ａ）に定義されるシロキサン基である場合、各々の基（Ｃ$R^{11b}{}_2$）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のR^{11b}は水素である。ｖｗが０または２である場合、ｖｗが１である場合、好ましくはｗｗは２～４であり、そして最も好ましくは３である。各々の基（Ｓｉ$R^{11c}{}_2$）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のR^{11c}はメチルである。好ましくはｖｖは４～２９である。
好ましくはR^{11a}は上に定義される基－Ｃ（Ｏ）B^4R^{11d}である。かかる場合、好ましくはB^4は１価の結合；式－（Ｃ$R^{3d}{}_2$）$_{ad}$－のアルキレン基、ここに基－（Ｃ$R^{3d}{}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（Ｃ$R^{3d}{}_2$）－においてR^{3d}は同一もしくは相異なり、各々のR^{3d}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、そしてａｄは１～２４、好ましくは６～１８であり；オキサアルキレン基例えば炭素原子１～６個及び随時各々のアルキル部分中に１個またはそれ以上のフッ素原子を有するアルコキシアルキル、または式－［（Ｃ$R^{4d}{}_2$）$_{bd}$Ｏ］$_{cd}$－のオキサアルキレン基、ここに基－（Ｃ$R^{4d}{}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（Ｃ$R^{4d}{}_2$）－において基R^{4d}は同一もしくは相異なり、各々のR^{4d}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、ｂｄは２～６、好ましくは３または４であり、そしてｃｄは１～１２、好ましくは１～６であるものである。
ある具体例においてＢ及びB^4は同一であり得る。
式（ＶＢ）の基の基



式中、R^{12}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{12a}は
（ａ）基－［Ｃ（Ｏ）$_{tu}$（ＣＲ$^{12b}_2$）$_{uu}$（ＳｉＲ$^{12c}_2$）（ＯＳｉＲ$^{12c}_2$）$_{tt}$Ｒ^{12c}ここに各々のＲ^{12b}は同一もしくは相異なり、かつ水素または炭素原子１～４個のアルキルであり、各Ｒ^{12c}は同一もしくは相異なり、かつ炭素原子１～４個のアルキルまたはアラルキル例えばベンジルまたはフェネチルであり、ｔｕは０または１であり、ｕｕは０～６であり、但しｔｕ及びｕｕは共に０ではなく、そしてｔｔは０～４９である；
（ｂ）式－Ｃ（Ｏ）Ｂ^5－Ｒ^{12d}の基、ここにＲ^{12d}は水素またはメチルであり、Ｂ^{5}は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状の随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含み、かつ炭素原子６～２４個、好ましくは６～１８個を含むアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり；ｊは１～４であり；そしてＢが１価の結合以外の場合はｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
のいずれかである、
のものである。
好ましくはＲ^{12}は同一のものである。またＲ^{12}の少なくとも１つはメチルであることが好ましく、そしてＲ^{12}が全てメチルであることがより好ましい。
好ましくはｊは１または２、より好ましくは２である。
Ｒ^{12a}が上の（ａ）に定義されるシロキサン基である場合、各々の基（ＣＲ$^{12b}_2$）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のＲ^{12b}は水素である。ｔｕが０または２である場合、ｔｕが１である場合、好ましくはｕｕは２～４であり、そして最も好ましくは３である。各々の基（ＳｉＲ$^{12c}_2$）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のＲ^{12c}はメチルである。好ましくはｔｔは４～２９である。
好ましくはＲ^{12a}は上に定義される基－Ｃ（Ｏ）Ｂ^{5}Ｒ^{12d}である。かかる場合、好ましくはＢ^{5}は１価の結合；式－（ＣＲ$^{3e}_2$）$_{ae}$－のアルキレン基、ここに基－（ＣＲ$^{3e}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（ＣＲ$^{3e}_2$）－においてＲ^{3e}は同一もしくは相異なり、各々のＲ^{3e}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、そしてａｅは１～２４、好ましくは６～１８であり；オキサアルキレン基例えば炭素原子１～６個及び随時各々のアルキル部分中に１個またはそれ以上のフッ素原子を有するアルコキシアルキル、または式－［（ＣＲ$^{4e}_2$）$_{be}$Ｏ］$_{ce}$－のオキサアルキレン基、ここに基－（ＣＲ$^{4e}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（ＣＲ$^{4e}_2$）－において基Ｒ^{4e}は同一もしくは相異なり、各々のＲ^{4e}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、ｂｅは２～６、好ましくは３または４であり、そしてｃｅは１～１２、好ましくは１～６であるものである。
ある具体例においてＢ及びＢ^{5}は同一であり得る。



（ＶＣ）

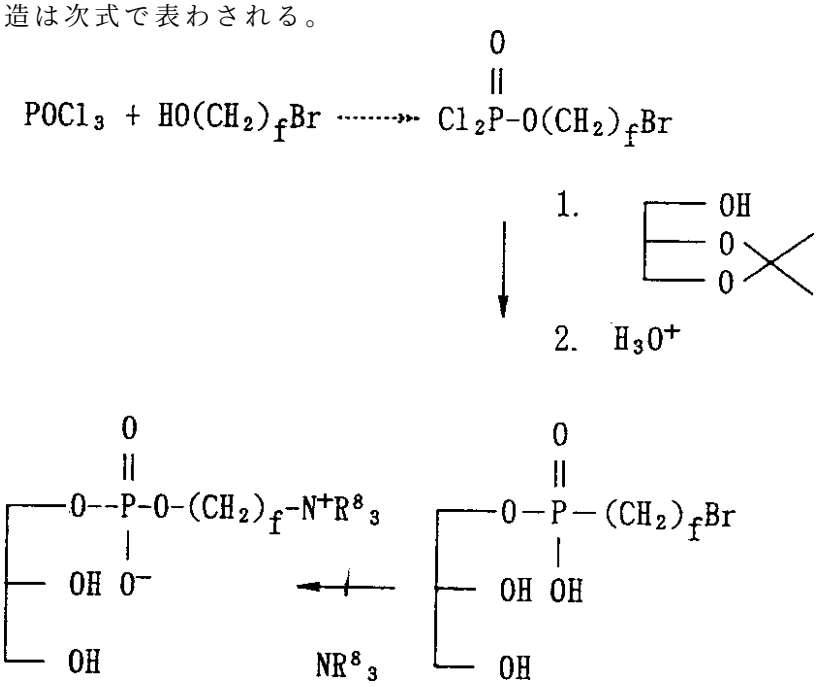
式中、R^{13}は同一もしくは相異なり、かつ各々は水素またはC_1～C_4アルキルであり、R^{13a}は
（ａ）基－［Ｃ（Ｏ）$_{rs}$（ＣＲ$^{13b}_2$）$_{ss}$（ＳｉＲ$^{13c}_2$）（ＯＳｉＲ$^{13c}_2$）$_{rr}$Ｒ^{13c}ここに

各々のR^{13b}は同一もしくは相異なり、かつ水素または炭素原子１～４個のアルキルであり、各R^{13c}は同一もしくは相異なり、かつ炭素原子１～４個のアルキルまたはアラルキル例えばベンジルまたはフェネチルであり、ｒｓは０または１であり、ｓｓは０～６であり、但しｒｓ及びｓｓは共に０ではなく、そしてｒｒは０～４９である；
（ｂ）式－Ｃ（Ｏ）B^6－R^{13d}の基、ここにR^{13d}は水素またはメチルであり、B^6は１価の結合或いは直鎖状もしくは分枝鎖状の随時１個またはそれ以上のフッ素原子を含み、かつ炭素原子６～２４個、好ましくは６～１８個を含むアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり；ｋは１～４であり；そしてＢが１価の結合以外の場合はｚは１であり、そしてＢが１価の結合であり、Ｘが酸素または窒素原子に直接結合する場合はｚは０であり、他の場合はｚは１である、
のいずれかである、
のものである。
好ましくはR^{13}は同一のものである。またR^{13}の少なくとも１つはメチルであることが好ましく、そしてR^{13}が全てメチルであることがより好ましい。
好ましくはｋは１または２、より好ましくは２である。
R^{13a}が上の（ａ）に定義されるシロキサン基である場合、各々の基（CR^{13b}_2）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のR^{13b}は水素である。ｒｓが０または２である場合、ｒｓが１である場合、好ましくはｓｓは２～４であり、そして最も好ましくは３である。各々の基（SiR^{13c}_2）は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のR^{13c}はメチルである。好ましくはｒｒは４～２９である。
好ましくはR^{13a}は上に定義される基－Ｃ（Ｏ）B^6R^{13d}である。かかる場合、好ましくはB^6は１価の結合；式－（CR^{3f}_2）$_{af}$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{3f}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{3f}_2）－においてR^{3f}は同一もしくは相異なり、各々のR^{3f}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、そしてａｆは１～２４、好ましくは６～１８であり；オキサアルキレン基例えば炭素原子１～６個及び随時各々のアルキル部分中に１個またはそれ以上のフッ素原子を有するアルコキシアルキル、または式－［（CR^{4f}_2）$_{bf}$Ｏ］$_{cf}$－のオキサアルキレン基、ここに基－（CR^{4f}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{4f}_2）－において基R^{4f}は同一もしくは相異なり、各々のR^{4f}は水素、フッ素、C_1～C_4アルキルまたはフルオロアルキル、好ましくは水素またはフッ素であり、ｂｆは２～６、好ましくは３または４であり、そしてｃｆは１～１２、好ましくは１～６であるものである。
ある具体例においてＢ及びB^6は同一であり得る。
双性イオン基を含む好適な単量体の特殊な例はリン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩及びリン酸１－［４（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン］－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩である。
双性イオン基を含む単量体例えば式（II）及び（III）のものは公知の反応を用いる通常の技術により、例えば先駆体として適当な置換されたアルキル（アルク）アクリレートまたは適当な置換されたスチレンを用いて製造し得る。適当な置換されたアルキル（アルク）アクリレートの例にはジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及び２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが含まれる。
式（IVA）または（IVB）の基を含む式（II）または（III）の単量体は本明細書の実施例または同様の公知の方法により製造し得る。
R^{8a}が－Ｃ（Ｏ）B^1R^{8b}である式（IVC）の基を含む式（II）または（III）の単量体は活性化された酸誘導体例えばB^1及びR^{8b}が上記のものであり、そしてＨａｌがハロゲンである酸無水物Ｏ（Ｃ（Ｏ）B^1R^{8b}）$_2$または酸ハロゲン化物$R^{8b}B^1$ＣＯＨａｌを用いる第一級ヒドロキシル基でのグリセロホスホリルコリンまたはその同族体の選択的アシル化に続いての適当なアシル化剤例えば塩化メタクリロイルを用いる第二級ヒドロキシル基のアシル化により製造し得る。例えば適当な担体上でのカラムクロマトグラフィーによる精製は各々のアシル化後か、または第２のアシル化後のみに行い得る。適当な活性化され

た酸誘導体には酸無水物、酸ハロゲン化物、反応性エステル及びイミダゾリドが含まれる。アシル化は適当な無水の非プロトン性溶媒例えばＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド中にて随時適当な非親核的塩基例えばトリエチルアミンの存在下で行い得る。

また、グリセロホスホリルコリンまたはその同族体中の第一級アルコール基は適当な保護基試薬例えば塩化ｔ－ブチルジメチルシリルを用いて標準的条件下で反応させることによりブロックし、そして次に第二級ヒドロキシル基をアシル化剤例えば塩化メタクリロイルを用いて処理する。ｔ－ブチルジメチルシリル保護基は希釈有機または鉱酸例えばｐ－トルエンスルホン酸、塩酸またはフッ化テトラブチルアンモニウムで処理することにより除去し得る。次に脱ブロック化された第一級ヒドロキシル基を活性化された酸誘導体例えばB^1及びR^{8b}が上記のものであり、そしてＨａｌがハロゲンである酸無水物Ｏ（Ｃ（Ｏ）B^1R^{8b}または酸ハロゲン化物$R^{8b}B^1$ＣＯＨａｌで処理し得る。

グリセロホスホリルコリンの同族体［R^{8a}が水素である基（IVD）を含む式（II）または（III）の化合物］は不活性非プロトン性溶媒例えばジクロロメタン中でオキシ塩化リンとブロモアルコールと反応させ、ブロモアルキルホスホロジクロリデートを生成させることにより製造し得る。次にかくて製造されたジクロロ誘導体を塩基例えばトリメチルアミンの存在下で適当に保護されたグリセリン誘導体例えば２，２－ジメチル１，３－ジオキソラン－４－メタノールで処理し、続いて酸加水分解してブロモアルキルホスホロ－グリセリン誘導体を生成させ得る。次にこのものをR^8が上記のものであるアミン$NR^8{}_3$例えばトリメチルアミンで処理し、グリセロホスホリルコリン同族体を生成させ得る。この製造は次式で表わされる。



式中、R^8及びｆは式（IVC）の基に関連して定義されるものである。

R^{9a}が－Ｃ（Ｏ）B^2R^{9b}である式（IVD）の基を含む式（II）または（III）の単量体は例えば塩化メタクリロイルを用いて第一級ヒドロキシル基でグリセロホスホリルコリンまたはその同族体を選択的にアシル化し、続いて活性化された酸誘導体例えばB^2及びR^{9b}が上記のものであり、そしてＨａｌがハロゲンである酸ハロゲン化物Ｏ（Ｃ（Ｏ）B^2R^{9b}）$_2$または酸ハロゲン化物$R^{9b}B^2$ＣＯＨａｌを用いて第二級ヒドロキシル基で反応させることにより製造し得る。中間体及び最終生成物は必要に応じてカラムクロマトグラフィーを用いて精製し得る。随時、式（IVC）の基を含む単量体の製造に関連して上に概説したと同様の保護基作戦を使用し得る。

式（IVE）の基を含む式（II）または（III）の単量体を式（IVD）または（IVE）の基を含む単量体と同様の方法で製造し得る。

式（ＶＡ）、（ＶＢ）または（ＶＣ）の基を含む式（II）または（III）の単量体はそれぞれ式（IVC）、（IVD）及び（IVE）の基を含む単量体に対して記載された方法と直接

的に同様に製造し得る。

Ａ．２．例えば疎水性、反応性またはイオン性基を含むコモノマー

ペンダント双性イオン基を含む重合体（Ａ）は好ましくは更に疎水性、官能性またはイオン性基を含むコモノマーの残基並びに双性イオン基を含むコモノマーの残基からなる。かかる付加コモノマー残基の存在により本発明の配合物中の重合体（Ｂ）とのその相溶性を改善するために共重合体の特性を改質化し得る。

ある状況において、異なったタイプの基を含む異なったコモノマーの組合せを用いることが所望とされ得ることが認められよう。好ましくは下記のタイプａ）、ｂ）及び／又はｃ）のコモノマーまたはかかるコモノマーの組合せを用い、より好ましくはコモノマータイプａ）、ｂ）及びｃ）の１つのみを用いる。

Ａ．２．ａ．アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含むコモノマー

アルキルベースの基例えば疎水性基を含むコモノマー、または例えばフルオロアルキルまたはシロキサン基を含むものは

ａ）随時１個またはそれ以上のエーテル性酸素原子及び例えば炭素原子６個またはそれ以上を有する随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含むアルキル基、または

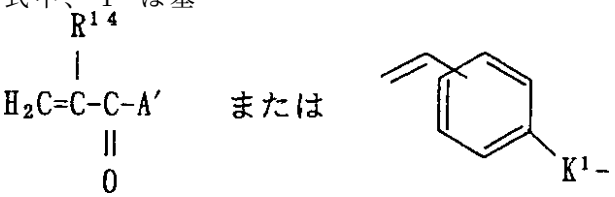
ｂ）随時１個またはそれ以上のエーテル性酸素原子及び随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含む好ましくは炭素原子６個またはそれ以上のフルオロアルキル基、または

ｃ）ケイ素原子５０個までを含む好ましくは直鎖状のシロキサン基、を含むコモノマーである。

好ましくはアルキルまたはフルオロアルキル基は炭素原子２４個まで、例えば炭素原子１８個までを含む、アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含む好適なコモノマーは、一般式（VI）

Y^1-Q （VI）

式中、Y^1は基



から選ばれるエチレン性不飽和の重合可能な基であり、ここにR^{14}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；

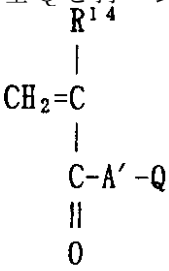
Ａ′は－Ｏ－または－ＮＲ^{15}－であり、ここにR^{15}は水素またはC_1～C_4アルキル基であるか、またはR^{15}はＱであり；

K^1は基－（CH_2）$_l$ＯＣ（Ｏ）－、－（ＣＨ）$_l$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_l$ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_l$ＮＲ^{16}－、－（CH_2）$_l$ＮＲ^{16}Ｃ（Ｏ）－、－（CH_2）$_l$Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{16}－、－（CH_2）$_l$ＮＲ^{16}Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_l$ＯＣ（Ｏ）ＮＲ^{16}－、－（CH_2）$_l$ＮＲ^{16}Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{16}－（ここに基R^{16}は同一もしくは相異なる）、－（CH_2）$_l$Ｏ－、－（CH_2）$_l$$SO_3$－、１価の結合であり、そしてｌは１～１２であり、$R^{16}$は水素または$C_1$～$C_4$アルキル基である；そして

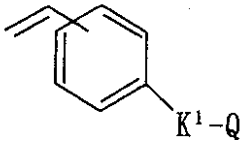
Ｑは、（ａ）例えば炭素原子６～２４個を含み、未置換か、または１０個またはそれ以上のフッ素原子で置換され、かつ随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよい直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシアルキルまたは（オリゴ－アルコキシ）アルキル鎖；或いは（ｂ）シロキサン基－（ＣＲ$^{16a}{}_2$）$_{qq}$（ＳｉＲ$^{16b}{}_2$）（ＯＳｉＲ$^{16b}{}_2$）$_{pp}$Ｒ^{16b}、ここに各々のR^{16a}は同一もしくは相異なり、かつ水素、炭素原子１～４個のアルキルまたはアラルキル例えばベンジルまたはフェネチルであり、各々のR^{16b}は炭素原子１～４個のアルキルであり、ｑｑは１～６であり、そしてＰＰは０～４９である；のものである、

のものである。

基Ｑを持つ式（VI）の好適なコモノマーは、式（VII）及び（VIII）



（VII）



（VIII）

式中、R^{14}、Ａ′、K^1及びＱは式（VI）に関連して定義されるものである、のものを含む。

好ましくは式（VII）の化合物において、R^{14}は水素、メチルまたはエチル、より好ましくはメチルであり、従って式（VII）の化合物は好ましくはアクリル酸、メタクリル酸またはエタクリル酸誘導体である。

式（VIII）の化合物において、K^1は例えば１価の結合であり得る。K^1が１個の基である場合、ｌは好ましくは１～６、より好ましくは１、２または３、最も好ましくは１である。K^1が基－（CH_2）$_l$$NR^{16}$－、－（$CH_2$）$_l$$OC$（Ｏ）$NR^{16}$－、－（$CH_2$）$_l$$NR^{16}C$（Ｏ）Ｏ－、－（$CH_2$）$_l$$NR^{16}C$（Ｏ）－、－（$CH_2$）$_l$Ｃ（Ｏ）$NR^{16}$－または－（$CH_2$）$_l$$NR^{16}C$（Ｏ）$NR^{16}$－である場合、$R^{16}$は好ましくは水素、メチルまたはエチル、より好ましくは水素である。

式（VIII）の化合物において、好ましくはビニル基は基－K^1－Ｑに対してパラである。

好ましくは、Ｑは随時１個またはそれ以上のエーテル性酸素原子及び随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよいアルキルまたはフルオロアルキル基である。より好ましくは、Ｑは式－（CR^{17}_2）$_m$$CR^{17}_3$のアルキル基、ここに基－（$CR^{17}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（$CR^{17}_2$）－基$R^{17}$は同一もしくは相異なり、各々の$R^{17}$は水素、フッ素、$C_1$～$C_4$アルキルまたはフルオロアルキルであり、そしてＱがフッ素原子を含まない場合はｍは５～２３であるか、またはＱが１個またはそれ以上のフッ素原子を含む場合は１～２３、好ましくは５～２３である；各々のアルキル部分に炭素原子１～１２個を有し、未置換か、または１個またはそれ以上のフッ素原子で置換されたアルコキシアルキル；或いは式－［（CR^{18}_2）$_n$Ｏ］$_o$（CR^{18}_2）$_n$$R^{18}$の（オリゴ－アルコキシ）アルキル基、ここに基－（$CR^{18}_2$）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（$CR^{18}_2$）－基$R^{18}$は同一もしくは相異なり、各々の$R^{18}$は水素、フッ素、$C_1$～$C_4$アルキルまたはフルオロアルキルであり、ｎは２～６、好ましくは３～４であり、そしてｏは１～１２であるものである。

また、Ｑはかかるアルキル、アルコキシアルキルまたは（オリゴアルコキシ）アルキル基中のアルキルまたはアルキレン部分の１個またはそれ以上が対応するアルケニル、アルキニル、アルケニレンまたはアルキニレン部分で置換されている基であり得る。

好適なＱは随時炭素原子８個またはそれ以上、より好ましくは１０個またはそれ以上、更により好ましくは１２個またはそれ以上、例えば１４個またはそれ以上、例えば１４個またはそれ以上の１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよいアルキル、アルコキシアルキル及び（オリゴ－アルコキシ）アルキル基を含有し得る。かかる基は１個またはそれ以上のフッ素原子を含み、従ってフルオロアルキル誘導体であり得る。しかしながら、好ましくはかかる基はいずれのフッ素原子を含有しない。

殊に好適な基は随時１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含んでいてもよい直鎖状アルキルまたはフルオロアルキルである。

Ｑがシロキサンである場合、各々の基－（ＣＲ$^{16a}{}_2$）－は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のＲ^{16a}は水素である。好ましくはｑｑは２～４であり、最も好ましくは３である。各々の基－（ＳｉＲ$^{16b}{}_2$）－は同一もしくは相異なり、好ましくは同一であることができ、そして好ましくは各々のＲ^{16b}はメチルである。好ましくはｐｐは４～２９である。Ｑがシロキサン基である好適なコモノマーは式（VII）のものである。

ある特殊な具体例において、Ｑはいずれのエチレン性不飽和、即ちいずれの炭素－炭素二重または三重結合を含まない。

アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含むコモノマーの特殊な例には次のものがある：メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ｎ－ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、ｐ－オクチルスチレン、ｐ－ドデシルスチレン及びモノメタクリルオキシプロピル末端化されたシロキサン。ｎ－ドデシルメタクリレートが殊に好ましい。

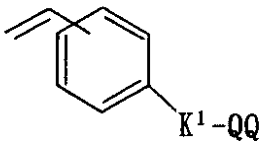
炭素－炭素二重または三重結合を含まないアルキルまたはフルオロアルキル或いはシロキサン基を含むコモノマー、例えば式（VII）及び（VIII）のものは市販されているか、または通常の技術により公知の反応を用いて製造し得る。

かかるコモノマーの第２の特殊な具体例において、Ｑはエチレン性不飽和、即ち１個またはそれ以上の炭素－炭素二重または三重結合を含む、かかるコモノマーは例えばビニル、ジビニル、アセチレンまたはジアセチレン性部分を含有し得る。ビニルよりアセチレン性不飽和を含むコモノマー、特に単一のアセチレン性基を含むものが一般に好ましい。

最初の重合反応において反応しないが、続いて活性化し得るかかるエチレン性不飽和基を含むコモノマーは重合体が重合体（Ｂ）と配合されると直鎖重合体鎖間に交叉結合を与え得る。重合体Ａのエチレン性またはアセチレン性ペンダント基の反応を通しての重合体Ａ分子または重合体Ｂ分子上の他の基とのかかる交叉結合は配合物の安定性を改善することができ、そして代表的には例えばＵＶ－またはガンマ線の照射により生成される。かかる基の交叉結合は単独でか、または下記のように交叉結合可能なコモノマーとして反応性基を含むコモノマーの使用に加えてのいずれかで使用し得る。

疎水性基を含む殊に好適な交叉結合可能なコモノマーは、式（VIIA）及び（VIIIＡ）のものである。

$CH_2=CR^{14}-C(O)-A'-QQ$ （ⅦＡ）



（ⅧＡ）

式中、Ｒ^{14}、Ａ′及びＫ^{1}は上記のものであり、そしてＱＱはアセチレン性部分が直接Ａ′またはＫ^{1}に結合しない場合は６個またはそれ以上の炭素原子及び１個または２個、好ましくは１個の炭素－炭素三重結合を含むアルキニル基である。

かかるコモノマーの中で、ＱＱは炭素原子６～２４個、好ましくは８個以上、より好ましくは１０個以上、更により好ましくは１２個以上、例えば１４個以上、例えば１６個以上を含む基であることが好ましい。

また基ＱＱは末端アセチレン性部分、即ち基－Ｃ≡ＣＨを含まないことが好ましい。

殊に好適な基ＱＱは７－ドデシニルであり、そしてかかる基を含む式（VIIA）の化合物の特殊な例はドデス－７－イニルメタクリレートである。

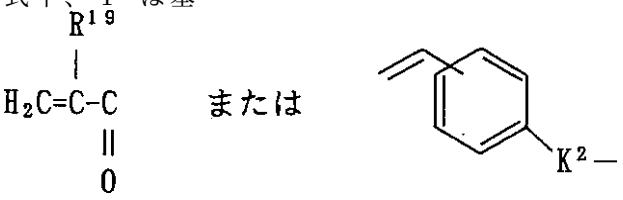
エチレン性不飽和のフィジソーバブル（ｐｈｙｓｉｓｏｒｂａｂｌｅ）基Ｑを含む式（VIIA）及び（VIIIＡ）の化合物並びに式（VII）及び（VIII）の他のコモノマーは公知の方法と同様に製造し得る。それらの製造は実施例５により説明する。

Ａ２．（ｂ）反応性基を持つコモノマー

重合体（Ａ）内か、または重合体（Ｂ）に交叉結合を与え、そして／または本発明の配合物の表面上に反応性基を与え得る反応性官能基を含む好適なコモノマーは一般式（IX）

Y^2-Q^1 （IX）

式中、Y^2は基



または

から選ばれるエチレン性不飽和の重合可能な基であり、ここにR^{19}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；

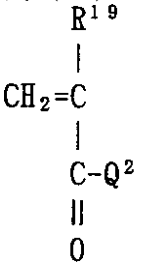
K^2は基－（CH_2）$_q$ＯＣ（Ｏ）－、－（ＣＨ）$_q$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_q$ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_q$ＮＲ^{20}－、－（CH_2）$_q$ＮＲ^{20}Ｃ（Ｏ）－、－（CH_2）$_q$Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{20}－、－（CH_2）$_q$ＮＲ^{20}Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_q$ＯＣ（Ｏ）ＮＲ^{20}－、－（CH_2）$_q$ＮＲ^{20}Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{20}－（ここに基R^{20}は同一もしくは相異なる）、－（CH_2）$_q$Ｏ－、－（CH_2）$_q$$SO_3$－または１価の結合であり、ｑは１～１２であり、そしてR^{20}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；そして

Q^1は反応して重合体（Ａ）内か、または重合体（Ｂ）に交叉結合を与え、そして／または配合物の表面上に反応性基を与え得る反応性基である、

のものである。

反応性基Q^1を持つ式（IX）の好適なコモノマーは下記の式（Ｘ）及び（XI）のものを含む。

式（Ｘ）の化合物



（Ｘ）

式中、R^{19}は式（Ｘ）に関して定義され、そして

Q^2は反応性基である、

である。

好ましくは、式（Ｘ）の化合物において、R^{19}は水素、メチルまたはエチル、より好ましくはメチルであり、従って式（Ｘ）の化合物は好ましくははアクリル酸、メタクリル酸またはエタクリル酸誘導体である。

好ましくはQ^2は水素、より好ましくは－ＯＨまたは式

－Ｔ－B^7－Q^3

式中、Ｔは－Ｏ－または－ＮＲ^{21}－であり、ここにR^{21}は水素、C_1～C_4アルキルまたは基－B^7－Q^3であり；

B^7は１価の結合またはより好ましくは直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン鎖であり；そして

Q^3はアルデヒド或いは１つまたはそれ以上の反応性置換基例えばハロゲン例えば塩素、または一般的に炭素原子１～４個を含むアルコキシ例えばメトキシまたはエトキシを含むシランまたはシロキサンであるか、或いはより好ましくはR^3はヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、エポキシ、－ＣＨＯＨＣH_2Ｈａｌ（ここにＨａｌはハロゲン原子例えば塩素、臭素またはヨウ素である）、スクシンイミド、スルホン酸エステル例えばトシレート及びトリフレート、イミダゾールカルボニル－アミノ、または随時置換されていてもよいトリアジン基である、

の基である。

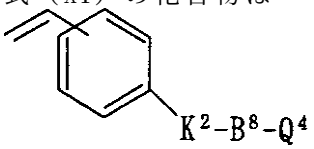
好ましくはB^7は式－（CR^{22}_2）$_r$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{22}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{22}_2）－基R^{22}は同一もしくは相異なり、各々のR^{22}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてｒは１～１２、好ましくは１～６である；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル；或いは式－［（CR^{23}_2）$_s$Ｏ］$_t$（CR^{23}_2）$_s$－のオリゴ－オキサアルキレン基、ここに基－（CR^{23}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{23}_2）－基R^{23}は同一もしくは相異なり、各々のR^{23}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｓは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｔは１～１１、好ましくは１～５であるものである。

好適な基B^7は炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。

Q^3がシランまたはシロキサン基である場合、好ましくはB^7は炭素原子１～６個、好ましくは２～４個、より好ましくは３個のアルキレン基である。

基B^7の特殊な例は－CH_2－、－CH_2CH_2－及び－（CH_2）$_6$－である。

式（XI）の化合物は



（XI）

式中、K^2は式（XI）に関連して定義され；

B^8は直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン鎖であり；そして

Q^4は反応性基例えばアルデヒド基或いは１個またはそれ以上の反応性置換基例えばハロゲン例えば塩素または一般に炭素原子１～４個を含むアルコキシ例えばメトキシまたはエトキシを含むシランまたはシロキサン基であるか、またはより好ましくは、Q^4はヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、エポキシ、－$CHOHCH_2$Ｈａｌ（ここにＨａｌはハロゲン原子例えば塩素、臭素またはヨウ素である）、スクシンイミド、トシレート、トリフレート、イミダゾールカルボニル－アミノまたは随時置換されていてもよいトリアジン基である、

のものである。

式（XI）の化合物において、好ましくはビニル基は基－K^2－B^8－Q^6に対してパラである。

K^2は例えば１価の結合であり得る。K^2が基である場合、好ましくはｑが１～６、より好ましくは１、２または３、最も好ましくは１である。K^2が基－（CH_2）$_q$$NR^{20}$－、－（$CH_2$）$_q$ＯＣ（Ｏ）$NR^{20}$－、－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$Ｃ（Ｏ）－、－（$CH_2$）$_q$Ｃ（Ｏ）$NR^{20}$－または－（$CH_2$）$_q$$NR^{20}$Ｃ（Ｏ）$NR^{20}$－である場合、$R^{20}$は好ましくは水素、メチルまたはエチル、より好ましくは水素である。

好ましくはB^8は式－（CR^{24}_2）$_u$－のアルキレン基、ここに基－（CR^{24}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{24}_2）－基R^{24}は同一もしくは相異なり、各々のR^{24}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてｕは１～１２、好ましくは１～６である；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル；または式－［（CR^{25}_2）$_v$Ｏ］$_w$（CR^{25}）$_v$－のオリゴ－オキサアルキレン基、ここに基－（CR^{25}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{25}_2）－基R^{25}は同一もしくは相異なり、各々のR^{25}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｖは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｗは１～１２、好ましくは１～６であるものである。

好適な基B^8は炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。ある具体例において、B^8及びK^2は一緒になって炭素原子１２個までを含む。

反応性基を持つコモノマーの特殊な例にはクロロメチルスチレン、メタクリル酸、２－ア

ミノエチルメタクリレート、２，３－エポキシプロピルメタクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－メタクリロイルオキシエチル－ジクロロ－１，３，５－トリアジン、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリルアミド及びグリシジルメタクリレート並びに（Ｈｅｔ）が複素環式環である基ＨｅｔＣ（Ｏ）Ｏ－を含む反応性メタクリレートエステル及びR^{16}がスクシンイミドまたはペンタフルオロフェニル基である基R^{16}ＯＣ（Ｏ）－を含む反応性メタクリレートエステルが含まれる。

反応性基を持つ殊に好適なコモノマーは２－アミノエチル－メタクリレート及び３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレートである。

式（Ｘ）または（XI）のものの如き反応性基を持つコモノマーは市販されるか、また通常の技術により公知の反応を用いて製造し得る。

ジクロロトリアジン単量体である式（Ｘ）のコモノマーは公知の方法で、例えば置換されたヒドロキシ－アルキル（アルク）アクリレートまたはアミノアルキル（アルク）アクリレートを適当な溶媒中及び塩基の存在下でトリクロロトリアジンと反応させることにより製造し得る。

エステル基がイミダゾール基を含む反応性メタクリレートエステルである式（XI）のコモノマーは公知の方法で置換されたヒドロキシアルキル（アルク）アクリレート［例えば２－ヒドロキシエチル－（メタ）アクリレート）、ポリエチレンオキシド（メタ）アクリレートまたはポリプロピレンオキシド（メタ）アクリレートを乾燥溶媒中で１，１－カルボニル－ジイミダゾールと反応させることにより製造し得る。スクシンイミノ及び式（Ｘ）のペンタフルオロフェニルメタクリレートを製造するために、反応性エステル、酸ハロゲン化物または酸無水物との反応により公知の方法と同様のものを使用し得る。

反応性基は重合体配合物の表面に配位子の如き部分の結合に対する地点を与え得る。

また反応性基を含むコモノマー例えば式（Ｘ）及び（XI）の化合物を重合体（Ａ）または重合体（Ｂ）中のいずれかの他の交叉結合可能基（または共反応性基）と反応する交叉結合官能基（即ち共反応性基）を含むコモノマーとして使用し得る。

かかる交叉結合官能基を与えるために反応性基を含むコモノマーを用いる場合、交叉結合官能基及び／または共重合条件はこれらのものがコモノマーが共重合する場合に交叉結合しないように選ばれ；かくて重合生成物は配合物の安定性を改善するように共重合体を重合体（Ｂ）と配合した後に続いて交叉結合させ得る未交叉結合の直鎖状共重合体であろう。直鎖状重合体鎖間のかかる交叉結合を用いる場合、交叉結合は２つのかかる交叉結合官能基間か、または交叉結合官能基及び希釈コモノマー残基（後に定義）中で相互に共反応性の非不活性基間のいずれかで生成され得る。かかる交叉結合は交叉結合を生成させる基の直接反応によるか、またはこれらの基と反応性架橋分子例えばアンモニアの如き反応性ガスとの反応によるかのいずれかで生成させ得る。

従ってかかるコモノマーの残基はまた疎水性基例えば式（ＶＡ）、（ＶＢ）または（ＶＣ）のものを含むコモノマー或いは式（VII）または（VIII）のものであるアルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含むコモノマーの残基を含む重合体中に存在し得る。同様にまたかかるコモノマーの残基は下に定義される式（VIII）または（XIV）のイオン性基を含む化合物の残基を含む共重合体中に存在し得る。

コモノマーを交叉結合させるために用いる好適な反応性コモノマーはQ^2またはQ^4が交叉結合可能なシンナミル、エポキシ、－ＣＨＯＨＣH_2Ｈａｌ（ここにＨａｌはハロゲン原子である）、メチロール、シリル、エチレン性不飽和交叉結合官能基例えばアセチレン、ジアセチレン、ビニルまたはジビニル性基、或いはアセトアセトキシまたはクロロアルキルスルホン、好ましくはクロロエチルスルホン基を含む式（Ｘ）または（XI）のものである。

交叉結合し得る基を持つコモノマーの特殊な例にはメタクロレイン、シンナミルメタクリレート、２，３－エポキシプロピルメタクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート、２－アセトアセトキシエチルメタクリレート、３－（ビニルベンジル）－２－クロロエチルスルホンが含まれる。

交叉結合官能基を含む重合体（Ａ）を重合体（Ｂ）と配合する場合、重合体（Ａ）は好ましくは実質的に未交叉結合状態である。配合後及び随時追加の処理工程後、交叉結合官能基の交叉結合を配合物の強度及び安定性を増大させるために行い得る。かかる交叉結合は例えば最終処理及び成形配合物に対して行い得る。

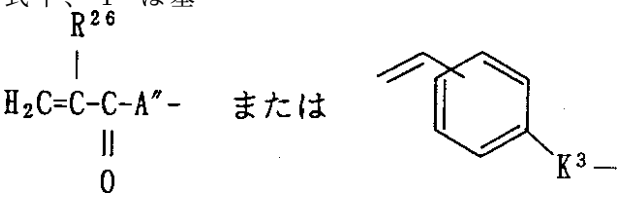
Ａ．２．（ｃ）イオン性基を持つコモノマー

イオン性基を含むコモノマーは殊に重合体（Ｂ）自体がイオン的に荷電した基を持つ場合に重合体（Ａ）と重合体（Ｂ）との混和性を改善するために使用し得る。

イオン性基を持つ好適なコモノマーは一般式（XII）

$Y^2-B^9-Q^5$ （XII）

式中、Y^2は基



から選ばれるエチレン性不飽和の重合可能の基であり、ここに

R^{26}は水素またはC_1～C_4アルキル基であり；

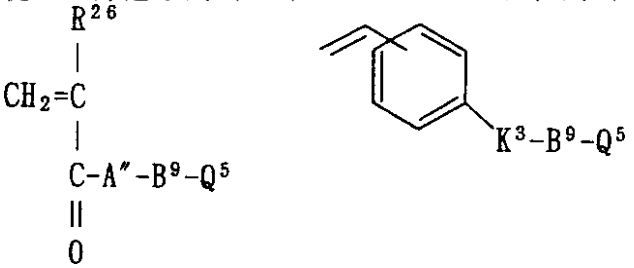
Ａ″は－Ｏ－または－NR^{27}－であり、ここにR^{27}は水素またはC_1～C_4アルキル基であるか、またはR^{27}は基－B^9－Q^5であり；B^9は１価の結合、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキレン、オキサアルキレンまたはオリゴ－オキサアルキレン基であり；

K^3は基－（CH_2）$_x$ＯＣ（Ｏ）－、－（ＣＨ）$_x$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_x$ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－（CH_2）$_x$$NR^{28}$－、－（$CH_2$）$_x$$NR^{28}$Ｃ（Ｏ）－、－（$CH_2$）$_x$Ｃ（Ｏ）$NR^{28}$－、－（$CH_2$）$_x$$NR^{28}$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（$CH_2$）$_x$ＯＣ（Ｏ）$NR^{28}$－、－（$CH_2$）$_x$$NR^{28}$Ｃ（Ｏ）$NR^{28}$－（ここに$R^{28}$は同一もしくは相異なる）、－（$CH_2$）$_x$Ｏ－、－（$CH_2$）$_x$$SO_3$－、１価の結合（随時$B^9$と組合された）であり、ｘは１～１２であり、そして$R^{28}$は水素または$C_1$～$C_4$アルキル基であり；

Q^5はイオン性基である、

のものである。

従って好適な式（XII）のコモノマーは、式（XIII）及び（XIV）



（ＸⅢ） （ＸⅣ）

式中、R^{26}、Ａ″、B^9、K^3及びQ^5は式（XII）に関連して定義されるものである、

のものである。

好ましくは式（XIII）の化合物において、R^{26}は水素、メチルまたはエチル、より好ましくはメチルであり、従って式（XIII）の化合物は好ましくはアクリル酸、メタクリル酸またはエタクリル酸誘導体である。

式（XIV）の化合物において、K^3は例えば１価の結合であり得る。K^3が基である場合、ｘは好ましくは１～６、より好ましくは１、２または３、最も好ましくは１である。K^3が基－（CH_2）$_x$$NR^{26}$－、－（$CH_2$）$_x$ＯＣ（Ｏ）$NR^{26}$－、－（$CH_2$）$_x$$NR^{26}$Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－（$CH_2$）$_x$$NR^{26}$Ｃ（Ｏ）－、－（$CH_2$）$_x$Ｃ（Ｏ）$NR^{26}$－または－（$CH_2$）$_x$$NR^{26}$Ｃ（Ｏ）$NR^{26}$－である場合、$R^{26}$が好ましくは水素、メチルまたはエチル、より好ましくは水素である。

式（XIV）の化合物において、好ましくはビニル基は基－K^3－B^8－Q^4に対してパラである。

好ましくはB^9が式－（CR^{29}_2）$_y$－の基、ここに基－（CR^{29}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{29}_2）－基R^{29}は同一もしくは相異なり、各々のR^{29}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、そしてｙは１～１２、好ましくは１～６である；オキサアルキレン基例えば各々のアルキル部分に炭素原子１～６個を有するアルコキシアルキル；または式－［（CR^{30}_2）$_{yy}$Ｏ］$_{xx}$（CR^{30}_2）$_{yy}$－のオリゴ－オキサアルキレン、ここに基－（CR^{30}_2）－は同一もしくは相異なり、各々の基－（CR^{30}_2）－基R^{30}は同一もしくは相異なり、各々のR^{30}は水素またはC_1～C_4アルキル、好ましくは水素であり、ｙｙは１～６、好ましくは２または３であり、そしてｘｘは１～１２、好ましくは１～６であるものである。

好適な基B^9は炭素原子１２個までのアルキレン、オキサアルキレン及びオリゴ－オキサアルキレン基を含む。

基B^9の特殊な例には－CH_2－、－CH_2CH_2－及び－（CH_2）$_6$－である。

基Q^5は陰イオン性または陽イオン性のいずれかであり得る。基Q^5が陰イオン性である場合、このものは例えばカルボキシレート。スルホネート、リン酸水素塩またはリン酸塩基であり得る。Q^5が陽イオン性である場合、このものは例えば各々のR^{31}が同一もしくは相異なり、かつ水素またはR^{31}の２個が一緒になって原子５～７個を含む複素環式環を形成する炭素原子１～６個のアルキル、好ましくは水素またはメチルである基－$N^{▲+▼}R^{31}_3$、Ｈｅｔが１個またはそれ以上の炭素原子１～４個のアルキル基で置換もしくは未置換の不飽和複素環式基例えばピリジルである基$N^{▲+▼}$Ｈｅｔ、或いは各々のR^{32}が同一もしくは相異なり、かつ水素または炭素原子１～６個のアルキルであり、R^{31}の２個が一緒になって原子５～７個を含む複素環式環を形成することができ、好ましくはメチルである基－$P^{▲+▼}R^{32}_3$であり得る。

イオン性基を持つコモノマーの特殊な例にはアクリル酸、メタクリル酸、２－スルホエチルメタクリレート、リン酸２－メタクリロイルオキシエチル、ｐ－スチレンスルホン酸、塩化２－（メタクリロイルオキシエチル）トリメチルアンモニウム、３－アミノプロピルメタクリルアミド及び塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウムが含まれる。

イオン性基を含むコモノマー例えば式（XIII）及び（XIV）のものは市販されるか、または通常の技術により公知の反応を用いて製造し得る。

Ａ．３．希釈コモノマー

Ａ．１．双性イオンを含む単量体の残基、並びに随時Ａ．２．アルキル（随時置換されていてもよい）疎水性基、反応性官能基またはイオン性基を含むコモノマーの残基に加え、ペンダント双性イオン基を持つ重合体（Ａ）は希釈コモノマーの残基からなり得る。

かかる希釈好ましくは例えば混和性を改善するために重合体に重合体（Ｂ）と配合するに望ましい物理的及び機械的特性を与えるために使用し得る。これらのものはいずれかの公知の通常のラジカル重合可能な、好ましくはエチレン性不飽和の、他のコモノマー（複数）と相溶性のタイプのものであり得る。

希釈コモノマーの特殊な例には、好ましくはエステル部分のアルキル基中に炭素原子１～４個を含むアルキル（アルク）アクリレート、例えばメチル（アルク）アクリレート；好ましくはアミンの各々のアルキル部分中に炭素原子１～４個及びアルキレン鎖中に炭素原子１～４個を含むモノ－または通常ジ－アルキルアミノ（アルク）アクリレート、例えば２－（ジメチルアミノ）エチル（アルク）アクリレート；（アルク）アクリルアミド、例えばアクリルアミド；好ましくはアミド部分のアルキル基中に炭素原子１～４個を含むアルキル－またはジアルキル（アルク）アクリルアミド；好ましくはヒドロキシルアルキル部分に炭素原子１～４個を含むヒドロキシアルキル（アルク）アクリレート、例えば２－ヒドロキシエチル（アルク）アクリレート；ビニル単量体、例えば好ましくはラクタム環中に原子５～７個を含むＮ－ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン、またはエステル、例えば酢酸ビニル；或いはスチレンまたは、例えばフェニル環上で炭素原子１～６個、好ましくは１～４個を含む１個またはそれ以上のアルキル基及び／または１個またはそれ

以上のハロゲン、例えばフッ素原子で置換されるスチレン誘導体例えば（ペンタフルオロフェニル）スチレンが含まれる。
他の適当な希釈コモノマーにはポリヒドロキシル、例えば糖、アルキル基が炭素原子１～４個を含む（アルク）アクリレート及び（アルク）アクリルアミド、例えば糖アクリレート、－メタクリレート、－エタクリレート、－アクリルアミド、－メタクリルアミド及び－エタクリルアミドが含まれる。適当な糖にはグルコース及びソルビトールが含まれる。殊に適当な希釈コモノマーにはメタクリロイルグルコースまたはソルビトールメタクリレートが含まれる。
更に挙げ得る希釈剤には特に好ましくは炭素原子２～４個の重合可能なアルケン、例えばエチレン、ジエン、例えばブタジエン、アルキレン無水物、例えば無水マレイン酸及びシアノ置換されたアルキレン、例えばアクリロニトリルが含まれる。
希釈コモノマーは通常の公知の方法により得ることができる。
上の希釈コモノマーの中であるものは不活性であり、そして単にこのものを含む共重合体の物理的及び機械的特性を改質化するために作用する。他のもの、並びに殊にヒドロキシアルキル（アルク）アクリレート及びポリヒドロキシル（アルク）アクリレートは単に物理的及び機械的特性を改質化することに加えて反応的な役割を有する。かかるコモノマーは交叉結合基と反応し得るか、または他の分子中の反応性基と反応してこのものを共重合体に結合させ得る官能基例えばヒドロキシル基を含む。
重合体（Ａ）の製造
重合可能なエチレン性不飽和基から製造されるペンダント双性イオン基を持つ重合体（Ａ）は重合に通常の技術により、代表的には熱または光化学重合により製造し得る。交叉結合を生成させ得るコモノマーを存在させる場合、重合条件は重合中に交叉結合が生じないように設定する。かくて例えば、活性照射への曝露により交叉結合を形成し得る単量体を含む重合体を製造するためには活性照射は用いない。
熱重合に対しては４０～１００℃、代表的には５０～８０℃の温度を用いる。光化学重合に対しては活性照射例えばガンマ、Ｕ．Ｖ．、可視またはマイクロウェーブ照射を使用し得る。代表的には波長２００～４００ｎｍのＵ．Ｖ．照射を用いる。
重合は一般に例えば溶媒として例えばアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、或いは重合体がプロトン性溶媒と反応する基を含まない場合は水または炭素原子１～４個を含むアルカノール例えばメタノール、エタノールまたはプロパン－２－オールを用いる溶液または分散体である反応媒質中で行う。また、上記溶媒のいずれかの混合物も使用し得る。
重合は通常は遊離基発生剤である１つまたはそれ以上の重合開始剤、通常は過酸化物またはアゾ開始剤例えば過酸化ベンゾイル、２，２′－アゾ－ビス（２－メチルプロピオニトリル）またはベンゾインメチルエーテルの存在下で行い得る。使用し得る他の重合開始剤は「ポリマー・ハンドブック（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ）」、第３版、Ｊ．ブランドラップ（Ｂｒａｎｄｒｕｐ）及びＥ．Ｈ．イマーグット（Ｉｍｍｅｒｇｕｔ）編、ウィリー・インターサイエンス出版（Ｐｕｂ．Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ）、ニューヨーク、１９８９に開示される。
一般に、重合は１～７２時間、好ましくは８～４８時間、例えば１６～２４時間、及び例えば窒素またはアルゴンの不活性雰囲気下で行う。重合体は一般に透析、非溶媒（例えばジエチルエーテルまたはアセトン）中での沈殿または限外濾過により精製する。生じる重合体は一般に真空下で５～７２時間乾燥し、そして１０，０００～１０百万、好ましくは即２０，０００～百万の分子量を有する。
双性イオン基及び更にコモノマーを含むコモノマーの残基からなる共重合体を製造するために用いる種々のコモノマーの正確な比及び特性は特殊な重合体（Ｂ）に配合するに殊に適する共重合体を与えるように調整し得る。本発明による重合体を与えるために重合させる単量体組成は最低０．０１％、好ましくは１％、より好ましくは５重量％の中心に永久に正の電荷を持つ双性イオン基を含む単量体及び最大９９．９％、好ましくは９９％、よ

り好ましくは９５重量％の他の単量体からなる。かかる他の単量体は随時置換されていてもよいアルキル（通常は疎水性）基、反応性官能基、イオン性基または希釈単量体を含む単量体であり得る。

重合体（Ａ）か双性イオン基を持つコモノマー及び随時置換されていてもよいアルキル基を含むコモノマーの残基からなる共重合体である場合、好ましくはコモノマー組成物は９５重量％以下、より好ましくは９０重量％以下、更により好ましくは８０重量％以下のアルキル基（例えば疎水性アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基）を含むコモノマーからなり、組成物の残りは双性イオン基希釈単量体及び／または交叉結合可能な単量体（即ち重合反応中に交叉結合する）を含むコモノマーである。かかる組成物は代表的には５０重量％までの希釈コモノマーからなる。希釈コモノマーが存在する場合、このものは好ましくは全コモノマー組成物の少なくとも１重量％、より好ましくは５重量％からなる。交叉結合可能なコモノマーは存在する場合は一般に全コモノマー組成物の０．１～２０重量％からなる。

好ましくは疎水性アルキル、フルオロアルキルまたはシロキサン基を含むコモノマー残基に対する双性イオン基を持つコモノマー残基のかかる共重合体のモル比は５：９５～８０：２０、より好ましくは１０：９０～５０：５０である。加えて共重合体は好ましくは５～５０モル％、より好ましくは１０～２５モル％の希釈単量体の残基及び／または０．１～２０モル％、より好ましくは１～１０モル％の交叉結合可能なコモノマーの残基からなり、但し希釈及び交叉結合可能なコモノマーの残基が共に存在する場合、これらのものは組合せて５０モル％、好ましくは３５モル％を越えない。

重合体（Ａ）が反応性基またはイオン性基からなるコモノマーの残基からなる共重合体である場合、好ましくは反応性基またはイオン性基を含む残基に対する双性イオン基を持つ残基のモル比は１０：９０～９５：５、より好ましくは５０：５０～９０：１０である。加えて共重合体は好ましくは５～５０モル％、より好ましくは１０～２５モル％の希釈単量体の残基及び／または０．１～２０モル％、より好ましくは１～１０モル％の交叉結合可能なコモノマーの残基からなり、但し希釈及び交叉結合可能なコモノマーの残基が共に存在する場合、これらのものは組合せて５０モル％、好ましくは３５モル％を越えない。

加えて単量体またはコモノマー組成物は更に重合開始剤、連鎖移動剤、酸、塩基、界面活性剤、乳化剤または通常のタイプの触媒からなることができ、各々は単量体の全重量を基準として０．１～５重量％、代表的には０．２～３重量％、好ましくは約０．５重量％の量である。

（Ｂ）所望の物理的及び／または機械的特性を有する重合体

本発明によれば、ペンダント双性イオン基を含む重合体（Ａ）を所望の物理的及び／または機械的特性を有する重合体（Ｂ）と配合する。かかる重合体は熱可塑性、エラストマー性または熱硬化性材料であり得る。好ましくは、重合体（Ｂ）は熱プラスチック例えばポリオレフィン、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリ（アルク）アクリレート例えばメチルメタクリレート、ポリウレタン、またはフッ素化されたポリオレフィンである。

殊に、重合体（Ｂ）は既に特殊な用途例えば生体医学用に使用する際に公知である重合体または共重合体、或いは重合体または共重合体の混合物であり得る。下の表１は本発明の配合物に使用し得る生体医学用途を有する公知の重合体を示す：

表１

重　合　体	使　　用
アクリレートエラストマー	人工器官
クロロスルホン化されたポリエチレン （Hypalon） 純天然ゴム	血管表面
ポリウレタン（Esthane）（Ostamer） （Biomer）（Pellethane）（Lycra/ Spandex）（Cardiothane）（Tecoflex）	人工器官、人工心臓、血管表面
シリコーンゴム（Silastic）	人工臓及び弁、血液酸素発生 フィルム、側路
セロファン　　透析膜 酢酸セルロース	
フルオロカーボン（Teflon）（PVDC） ポリスルホン　　（FEP）（PVOF）	血管及びバルク移植 分離膜
ポリヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA) ポリメチルメタクリレート（PMMA） （Lucite）（Plexiglas）（Perspex） ポリエチルメタクリレート(PEMA)	コンタクトレンズ、 ドラッグ･デリバー、 カテーテル、 縫合コーティング、人工器官、 創傷治療塗末
ポリアミド（Nylon）（Dacron） ポリエチレンテフタレート （Terylene）（Mylar） 絹	縫合糸、繊維布
ポリモノクロロｐ－キシレン エポキシ樹脂	移植用の電子部品のカプセル化剤
ポリエチレン（Vitrathene）	人工器官、チューブ
ポリプロピレン ポリカーボネート ポリスチレン	血液酸素発生器及び透析器の部品、 心臓弁
ポリビニルアルコール	透析フィルム
ポリ塩化ビニル（PVC） 塩化ビニル共重合体　人工器官	血液バッグ、血液チューブ、
ポリ塩化ビニリデン　血管表面	

一般的に本発明の配合物はペンダント双性イオン基を含む重合体（Ａ）１～９０重量％並びに所望の物理的及び／または機械的特性を有する重合体（Ｂ）９９～１０重量％を含む。重合体（Ａ）及び（Ｂ）の正確な比は配合に対する２つの重合体の相溶性に依存し、そして重合体をその相溶性と共に試験することが必要であり得る。このことは所望の機械的及び物理的特性のバランス並びに生体適合性を有する配合物を得るために異なった比率の重合体（Ａ）及び（Ｂ）を配合することにより達成し得る。殊に、２つの重合体の比率は所望の衝撃値、引張強さ、曲げモジュラス、低温ぜい性、摩擦係数、フィルム透過性、フ

ィルム引裂抵抗、フィルム収縮率、表面及び容積抵抗率、表面湿潤性及び／または接触角を得るように調整し得る。
重合体（Ａ）の最小量は特殊な重合体（Ｂ）、重合体（Ａ）中の双性イオン基の含有量及び配合物の所望の用途に依存する。しかしながら、重合体（Ａ）の含有量は未配合の重合体（Ｂ）と比較して配合物の生体適合特性に対して検出し得る改質化を与えるに十分であるべきである。好ましくは配合物は少なくとも１％、より好ましくは１０％、更により好ましくは３０％の重合体（Ａ）を含む。フィブリノーゲン吸収及び血小板活性化の各々における改善は重合体（Ｂ）単独の値の８０％より少ない、より好ましくは６０％より少ない値を達成させるようにするべきである。
改善された生体適合性はある部分でベース重合体と比較して増大された親水性によるものと考えられる。改善し、そしてまたある部分で増大された親水性による他の特性は潤滑性、即ち減少された摩擦係数である。増大された親水性による改善された湿潤性（表面上の水の接触角を測定することにより観察し得る）は双性イオン基により水を湿潤潤滑剤として多大に作用させ得る。このことは例えば生成物が他の表面と接触して、例えば体内で容易にすべることが必要とされる場合に望ましい特性であり、特に生成物例えばカテーテルなどが体と短時間のみ接触する場合に増大された潤滑性を伴う際に生体適合特性に対する最小の改質化が本発明において許容され得る。
この増大された潤滑性は製品の表面の水性液体の存在下での摩擦係数が結合された双性イオン基が与えられることにより減少される本発明に対するベースを更に形成する。
本発明において、双性イオン基は上の基Ｘにより定義されるもののいずれかであり得る。双性イオン基は表面でこのものが表面と接触する水性液体により除去されないように結合され、従って通常は表面を形成するか、または表面上にあり、そして水不溶性である重合体に共有結合する。ある状況において、双性イオン基がそれ自体水溶性であるが基体表面に水により例えば強いイオン結合または水素結合相互作用により結合されることにより除去し得ないように結合される重合体の部分になることが可能であり得る。
本発明の好適な具体例において、双性イオン基は適当な物理的及び／または機械的特性を有する重合体Ｂと配合される重合体Ａ上のペンダント基として製品の表面で導入され、次いで重合体の配合物は例えば上記のように成形により製品を製造するために用いられる。しかしながらまた、双性イオン基をかかる基を含む重合体を予備製造された製品の表面上に被覆することにより導入することができる。重合体は被覆後に水素結合性相互作用によるか、下層の重合体表面と共有結合を与える化学反応によるか、または被覆重合体及び被覆表面上の反応に荷電したイオン性基間の対イオン性吸引力により製品に結合させ得る。このタイプの生成物は我々の早期の出願（本明細書の第一の発明の優先日時では公開されていない）ＷＯ－Ａ－９３０１２２１に記載される。
製品が生成される反応性の、通常高分子の材料の表面で双性イオン基を有する製品を与える他の方法は予備生成された製品と双性イオン基及び材料と表面で反応するに適する化学的に反応性の基からなる試薬との化学反応による。このタイプの種々の誘導体化反応は我々の初期の出願であるヨーロッパ特許出願公開第０，０３２，６２２号、同第０．１５７，４６９号、ＷＯ－Ａ－８１１３６３９及びＷＯ－Ａ－９３０５０８１に記載される。更に双性イオン基を配合する方法は少なくとも１つの双性イオン基を有する単量体を含む単量体から重合体を製造することである。かかる単量体は例えば我々の初期の出願であるヨーロッパ特許出願公開第０，２７５，２９３号に記載されるポリエステルの製造、例えばヨーロッパ特許出願公開第０，１９９，７９０号に記載されるポリウレタンの製造、または例えばＷＯ－Ａ－９２０７８８５に記載されるエチレン性不飽和単量体からの付加重合体の製造に対してであり得る。
本発明の利用は第一には、例えば水性液体、通常は液体の存在下でいずれかの他の表面に対してスライドする必要があるいずれかの器具に対する医学分野においてである。かかる器具は例えばカテーテル、ガイド・ワイヤー、内視鏡、錠穴手術に用いる器具、吻合コネクターまたは他の永久ポート、種々のタイプの拡張器、コンタクトレンズ等に対してである。増大された潤滑性は水または他の水性液体の存在下での製品のすべり性を観察するこ

とにより定性的に示し得る。日常技術により測定される摩擦係数は例えば双性イオン基を含まずに製造された製品または双性イオン基を含む重合体を比較して増大された潤滑性の定量的測定を与えるために使用し得る。
加えて、本発明の配合物は更に高分子材料に用いる通常の添加剤例えば可塑剤、フィラー、着色剤、ＵＶ吸収剤、酸化防止剤及び／または保存在例えば殺生物剤（ｂｉｏｃｉｄｅｓ）からなり、これらのものは配合物中に存在する重合体に適合するように通常の量で含有され得る。
更に本発明は双性イオン性ペンダント基を持つ予備生成された重合体（Ａ）及び所望の機械的及び／または物理的特性を有する重合体（Ｂ）を配合することからなる、本発明の配合物の製造方法を提供する。
かかる配合は固体また液体高分子材料に対する通常の技術により、公知の固体状態の物理的混合技術例えばロールーミリング、バンベリー混合、スクリュー押出及びディスク配合を含めた方法により行い得る。また、配合は重合体（Ａ）及び（Ｂ）の水性分散体及び／または溶液或いは有機溶媒中の重合体（Ａ）及び（Ｂ）の分散体及び／または溶液を用い、そして水及び／または溶媒を例えば蒸発または重合体の沈殿により除去し、続いて常法で液／固分離することにより行い得る。かかる配合は通常の液相配合技術例えば高または低剪断混合器を用いて行い得る。これらの技術は公知の重合体配合操作に対するものとして用いられる。日常的な方法を用い、所望の均一性を有する配合物を得るために適当な混合条件及び成分の選択を行い得る。交叉結合または他の化学反応は配合分野で公知のように混合中に行い得る。
重合体（Ｂ）が熱硬化性重合体である場合、かかる混合技術による配合は可能であり得ない。従ってかかる状況において、重合体（Ａ）を重合体（Ｂ）の単量体を有する配合物中にか、または重合体（Ｂ）の予備重合体に最終の重合体生成、例えば交叉結合の前に含めて熱硬化性材料を製造することが必要であり得る。明らかにかかる状況において、重合体（Ａ）は不利な効果なしに重合体（Ｂ）に対する重合条件及び／または交叉結合条件に耐えることができなければならない。また重合体（Ａ）が反応性または交叉結合可能な基である場合、これらのものは最終配合重合体の特性を改質化するために重合体（Ｂ）に対する熱硬化反応または交叉結合を行い得る。
本発明は更に本発明による高分子配合物から製造される成形製品を提供する。かかる製品は例えば製品の表面を生物学的液体と接触させる、上の表１に挙げられる用途に対し、特殊な本材料の特性に適する所望の最終成形に必要とされる通常の方法、例えば押出または射出成形または他の成形技術及び／または機械により製造され得る。生物学的液体は通常はタンパク質または細胞含有液体、例えば血液、血漿、血清またティア・フィルム（ｔｅａｒ　ｆｉｌｍ）である。
殊に、本発明の配合物は外科移植または人工器官、生物分離装置、血液担体バッグ、透析膜、血液酸素供給フィルム、人工器官、体外吻合またはカテーテル用のチューブ、診断用カテーテルに対するコネクター、ストッパー、閉鎖器、外科用ドレープ（ｄｒａｐｅ）及びテープ、並びに生体医学用カプセル化材における使用に適する。加えて、これらのものは電子部品に対するケーシング、コンタクトレンズ、眼内レンズ及び他の眼内移植物並びに細胞培養材料としての使用に適する。
本発明の配合物は用いる広い範囲のベーズ重合体Ａ及びＢに許容され、そして重合体が配合前に未反応の単量体または低分子量オリゴマーを簡単に除去して精製し、低分子量不純物による汚染の問題なしに生成物を提供し得るためにＷＯ－Ａ－９３０５０８１により製造される双性イオン基を有するグラフト重合体に好ましい。
本発明を次の実施例により説明する：

実施例

本発明による配合物を評価するために次の分析法を用いた：

含水量

配合物の試料を脱イオン化水中でソーキングし、平衡に達した場合に除去し、過剰の表面水を除去し、試料を秤量し、更に重量が変化しなくなるまで真空下で乾燥し（例えば適当

ならば６０～１２０℃の範囲の昇温下で）、そして再秤量した。

酵素免疫法を用いるタンパク質吸着

この分析法は表面での血清の成分であるヒトフィブリノーゲンの吸着を測定する。このタンパク質は血液との接触で表面に一般的に吸着されるタンパク質の代表である。本分析法は他のタンパク質の吸着を測定するために容易に改質化し得る。

未処理材料（対照として）及び下記の重合体で処理した材料のディスク（直径７ｍｍ）を製造し、そしてマイクロプレートのウェル中で少なくとも１０分間リン酸緩衝食塩水（ＰＳＢ）で洗浄した。試料をヒト血漿（３００μｌ）と共に１０分間インキュベートし、次にＰＳＢで３回洗浄した。各々の試験試料及び各々の対照試料をヒトフィブリノーゲン－特異性抗体（３００μｌ）で３０分間処理し、そして再びＰＳＢで３回洗浄した。試料に対する抗体の非特異的結合に対する対照として、各々の試料をまた非特異的抗体（３００μｌ）と共に３０分間インキュベートした。西洋ワサビパーオキシダーゼ及び第１の抗体に特異的な第２の抗体（３００μｌ）の配合体を試験試料及び対照の両方に加え、そして洗浄前に３０分間インキュベートした。試験試料及び対照の各々を新たなマイクロプレートに移し、リン酸塩－クエン酸塩緩衝液中の２，２′－アジノ－ビス（３－エチルベンズチアゾリン－６－スルホン酸）（ＡＢＴＳ）の溶液（３００μｌ、０．６ｍｇ／ｍｌ）を加え、そして反応を１０分間進行させた。この時点で混合物（２００μｌ）を除去し、そして蒸留水中のクエン酸及びアジ化ナトリウムの溶液（２０μｌ、それぞれ０．２１ｇ／ｍｌ及び２ｍｇ／ｍｌ）に加えた。溶液の光学的濃度をＴｅｃｈｇｅｎ自動プレートリーダーを用い、ブランクとしてＡＢＴＳ溶液を用いて６５０ｎｍで測定した。

ＡＢＴＳを用いる以外の別の方法において、各々の試料を新たなマイクロプレートのウェルに移し、リン酸塩－クエン酸塩緩衝液中のｏ－フェニレンジアミン（ＯＰＤ）の溶液（３００μｌ、０．４ｍｇ／ｍｌ）を加え、そして反応を１０分間進行させた。この時点で混合物（２００μｌ）を各々のウェルから除去し、そして溶液の光学的濃度をＴｅｃｈｇｅｎ自動プレートリーダーを用いてブランクとしてＯＰＤ溶液を用いて４５０ｎｍで測定した。

活性化された血小板実験

血液をダブルシリンジ法を用いて健康な成人ボランティアから捕集し、血液の最初を５ｍｌを捨てた。血液をプラスチックチューブ中にてクエン酸塩１容量に対する９容量の比でクエン酸三ナトリウム（３２ｇ／ｌ）中に捕集した。試料を使用するまでスパイラルミキサー（ｓｐｉｒａｌ　ｍｉｘｅｒ）上で室温で保持した。

対照としての未処理材料及び下記の重合体で処理した材料のディスク（直径７ｍｍ）を製造し、そしてマイクロプレートのウェル中に置いた。試料をＰＢＳ中で４回洗浄する前に新鮮なクエン酸塩加全血（２００μｌ）と共にロータリーミキサー上で３０分間インキュベートした。血小板活性を専売分析法により測定した［リンドン（Ｌｉｎｄｏｎ）、Ｊ．Ｎ．ら、Ｂｌｏｏｄ、６８、３５５（１９８６）］。

別の方法において、試験試料の半分をクエン酸塩加血液（２００μｌ）と共にインキュベートし、そして残りをＰＢＳ中で４回洗浄する前にフェース・シェーカー（ｐｈａｓｅ　ｓｈａｋｅｒ）上でＥＤＴＡ処理血液と共に３０分間インキュベートした。血小板活性を生体材料の表面上でこの血小板活性マーカーの存在を検出するためのＧＭＰ１４０に対する抗体を用いる酵素免疫アッセイによる上記のタンパク質の検出法と同様に測定した。血小板内からカルシウムを抽出するＥＤＴＡの存在下で、ＥＤＴＡ処理血液とのインキュベートが非特異的抗体中での培養に対する必要性を除いて、活性化に対する非特異的対照として作用するように、活性化を阻害した。

実施例１

リン酸ポリ（２－（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）／高密度ポリエチレン配合物の製造

高密度ポリエチレン樹脂（３５ｇ、０．９６４ｇ／ｃｍ、Ｍｗ＝１２５，０００、Ｍｎ＝１８，０００）をツー・ロール・ミル（ｔｗｏ　ｒｏｌｌ　ｍｉｌｌ）上にてハイド（ｈ

ｉｄｅ）中で１５０℃で製造した。リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）（１５ｇ）を加え、そして混合物を１０分間配合した。次にハイドを除去し、室温に冷却し、細片に切断し、そしてポリエチレンテレフタレート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^{2}の圧力、１４５℃、１０分間）。フィルムをそのタンパク質吸着及び血小板活性化特性に対して試験した。結果は下の表２にある。

実施例２

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－オクタデシルメタクリレート（１：２）／高密度ポリエチレン配合物の製造

高密度ポリエチレン樹脂（３５ｇ、０．９６４ｇ／ｃｍ、Ｍｗ＝１２５，０００、Ｍｎ＝１８，０００）をツー・ロール・ミル上にて１５０℃でハイド中で製造した。リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－オクダデシルメタクリレート（１：２）（１５ｇ）を加え、そして混合物を１５分間配合した。次にハイドを除去し、室温に冷却し、細片に切断し、そしてポリエチレンテレフタレート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^2、１４５℃、１０分間）。

実施例３

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）／低密度ポリエチレン配合物の製造

低密度ポリエチレン樹脂（３５ｇ、０．９２０ｇ／ｃｍ）をツー・ロール・ミル上にて１５０℃でハイド中で製造した。リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）（１５ｇ）を加え、そして混合物を１０分間配合した。次にハイドを除去し、室温に冷却し、細片に切断し、そしてポリエチレンテレフタレート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^2、１４５℃、１０分間）。フィルムをタンパク質沈殿及び血小板活性化試験に付し、そして結果を表２に示す。

表２

分析結果及び対照

％減少対（対照）１００％に規格化

実施例No.	タンパク質吸着	血小板活性化
1	５９（非配合ＨＤＰＥ）	３７（非配合ＨＤＰＥ）
2	４９（非配合ＬＤＰＥ）	５２（非配合ＬＤＰＥ）

実施例４

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－オクタデシルメタクリレート（１：２）／低密度ポリエチレン配合物の製造

低密度ポリエチレン樹脂（３０ｇ、０．９２０ｇ／ｃｍ）をツー・ロール・ミル上にて１５０℃でハイド中で製造した。リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－オクタデシルメタクリレート（１：２）（２０ｇ）を加え、そして混合物を１０分間配合した。次にハイドを除去し、室温に冷却し、細片に切断し、そしてポリエチレンテレフタレート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^2、１４５℃、１０分間）。

実施例５

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩／天然ゴムラテックス配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（２．００ｇ）を水（６．００ｇ）に溶解し、この溶液に天然ゴムラテックス（６．００ｇ、３７％固体）を撹拌しながら加えた。少量の凝集した物質（１０ｇ乾燥重量）が生成し、そして除去した。次に混合物を中心を除き、ブルドッグ・クリップ（ｂｕｌｌ ｄｏｇ ｃｌｉｐ）でガラスにはさんだＰＴＦＥのシートにより生成されたウェル中でガラス板上にキャスティングした。次にキャストフィルムを乾燥器中にて１４０℃で２０分間硬化し、蒸発により水を除去した。次に淡褐色の透明なシートを室温に冷却し、次に水で繰り返し洗浄し（容易に湿潤）、クリーム色に着色した不透明なシートを得た。シートは高度の自己粘着性を有しており、そしてそれ自体非可逆的に容易に粘着した。シートは（２２％）の含水量を有していた。

実施例６

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－臭化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム（７：３）／天然ゴムラテックス配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－臭化２－メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム（７：３）（２．５ｇ）を水（７．２０ｇ）に溶解し、そしてガラスウールを通して濾過し、溶液６．７０ｇを得た。この溶液に天然ゴムラテックス（６．００ｇ、３７％固体）を撹拌しながら加えた。少量の凝集した物質（０．２４ｇ乾燥重量）が生成し、そして除去した。次に混合物を中心を除き、ブルドッグ・クリップでガラスにはさんだＰＴＦＥのシートにより生成されたウェル中でガラス板上にキャスティングした。次にキャストフィルムを乾燥器中にて１４０℃で２０分間硬化した。次に淡褐色の透明なシートを室温に冷却し、次に水で繰り返し洗浄し（容易に湿潤）、高度に膨潤したクリーム色に着色した不透明なシートを得た。シートは粘着性でなく、そして触れると高度に潤滑性であった。シートは８６％の含水量を有し、そして対照キャスト天然ゴムラテックスシートの５１％に対してフィブリノーゲン吸着の減少を示した。

実施例７

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（４：１）／天然ゴムラテックス配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（４：１）（２．００ｇ）及び水酸化ナトリウム（０．１１７８ｇ）を水（６．００ｇ）に溶解し、そしてこの溶液に天然ゴムラテックス（６．００ｇ、３７％固体）を撹拌しながら加えた。次に混合物を中心を除き、ブルドッグ・クリップでガラスにはさんだＰＴＦＥのシートにより生成されたウェル中のガラス板上にキャスティングした。次にキャストフィルムを乾燥器中にて１４０℃で２０分間硬化した。次に淡褐色の透明なシートを室温に冷却し、次に水で繰り返し洗浄し（容易に湿潤）、クリーム色に着色した不透明なシートを得た。シートは粘着性であり、そして触れると潤滑性であった。

実施例８

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩／天然ゴムラテックス配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（２．００ｇ）を水（６．００ｇ）に溶解し、そしてこの溶液に天然ゴムラテックス（６．００ｇ、３７％固体）を撹拌しながら加えた。少量の凝集した物質（０．１０ｇ乾燥重量）が生成し、そして除去した。次に混合物を中心を除き、ブルドッグ・クリップでガラスにはさんだＰＴＦＥのシートにより生成されたウェル中のガラス板上にキャステ

ィングした。次にキャストフィルムを乾燥器中にて１４０℃で２０分間硬化した。次に淡褐色の透明なシートを室温に冷却し、次に水で繰り返し洗浄し（容易に湿潤）、クリーム色に着色した不透明なシートを得た。シートは高度の自己粘着性を有し、そしてそれ自体容易に非可逆的に粘着した。

実施例９

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）／メタクリレート配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）（３．００ｇ）、メチルメタクリレート（７．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を２枚の厚さ０．５ｍｍのスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレード（ｂｌａｄｅ）を用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは１６％の含水量を有し、そしてメチルメタクリレートの対照キャストシートの４１％に対してフィブリノーゲン吸着の減少を示した。

実施例１０

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）／ポリカーボネート配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）（３．００ｇ）、ポリカーボネート（７．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは１３％の含水量を有していた。

実施例１１

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）／ポリスチレン配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）（３．００ｇ）、ポリスチレン（７．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは１０％の含水量を有しており、そしてポリスチレンの対照キャストシートの２８％に対してフィブリノーゲン吸着の減少を示した。

実施例１２

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）／ポリスルホン配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）（５．００ｇ）、ポリスルホン（７．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは１１％の含有水量を有していた。

実施例１３

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）／メチルメタクリレート配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート（１：２）（３．００ｇ）、メチルメタクリレート（５．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール

製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは２６％の含水量を有し、そしてメチルメタクリレートの対照キャストシートの４８％に対してフィブリノーゲン吸着の減少を示した。

実施例１４

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ブチルメタクリレート（１：２）／メチルメタクリレート配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ブチルメタクリレート（１：２）（３．６２ｇ）、メチルメタクリレート（６．３８ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは１９％の含水量を有し、そしてメチルメタクリレートの対照キャストシートの６４％に対してフィブリノーゲン吸着の減少を示した。

実施例１５

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート－コ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（１：１：１）／メチルメタクリレート配合物の製造

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コードデシルメタクリレート－コ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（１：１：１）（２．００ｇ）、メチルメタクリレート（８．００ｇ）、ジクロロメタン（４０．０ｇ）及びメタノール（１．０ｇ）を混合し、分散体を得た。この混合物を厚さ０．５ｍｍの２枚のスチール製スペーサー及びスチール製延伸ブレードを用いてガラス板上にキャスティングした。キャストフィルムを空気中で１６時間乾燥し、次に水中に貯蔵した。シートは７％の含水量を有していた。

実施例１６

ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）／ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）共重合体及びリン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－アルキルメタクリレート共重合体の７０：３０溶液配合物

ＰＡＮ／ＰＶＣ（４２ｇ）をリン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩共重合体（表に挙げられるコモノマーを含む）（１８ｇ）と混合し、そして６０℃でピロリジノン（６６０ｇ）に溶解した。室温で透明のままである淡黄色の溶液が生じた。配合した重合体を水（７Ｌ）に滴下しながら加えて単離し、沈殿を生成させた。沈殿した重合体を水（２８Ｌ）で洗浄し、そして真空中にて６０℃で乾燥した。結果を表３に示す。

表 3

実施例	共重合体			元素分析実測値（理論値）			
	アルキルメタクリレート	アルキルメタクリレート：リン酸メタクリロイルオキシエチル-2′-（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩の比	収率（%）	C	H	N	P
16.1	ドデシル	2：1	96	53.5 (55.4)	6.6 (6.7)	7.7 (8.8)	1.1 (1.1)
16.2	オクタデシル	2:1	98	54.2 (56.5)	6.7 (6.9)	7.7 (8.7)	0.93 (0.96)
16.3	オクタデシル	1:2	97	50.9 (53.2)	6.2 (6.4)	8.1 (9.2)	1.8 (2.0)

実施例１７

ＰＡＮ／ＰＶＣ共重合体及びリン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－アルキルメタクリレートの溶液配合物からの限外濾過膜の製造

上の実施例１６からの配合された物質をピロリジノンに溶解し、１０乃至２０重量容量％間の溶液を生成させた。膜を清浄なガラス板上に１００乃至２００μｍ間（代表的には１５０μｍ）の厚さでキャスティングした。溶媒を５０％の相対湿度で５秒乃至５分間の間蒸発させ、次に膜を水浴中に浸漬した。５００乃至１，０００，０００ダルトン間の呼称カット・オフ（ｃｕｔ－ｏｆｆ）を有する非対称性限外濾過膜が生じた。膜は非配合物質と同様の物理特性を有していた。配合された物質上には測定できるタンパク質吸着はなかったが、ＰＡＮ／ＰＶＣはかなりのタンパク質吸着を示した。

実施例１８

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）ポリウレタン（Ｔｅｃｏｆｌｅｘ）配合物の製造

Ｔｅｃｏｆｌｅｘ（２０ｇ）、リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）（１．１ｇ）、酢酸エチル（４０ｇ）及びプロパン－２－オール（４０ｇ）を混合し、溶液を生成させ、次に溶媒をロータリー・エバポレータで除去した。次に乾燥配合した物質をポリエチレンテレフタレート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^2、１００℃、１０分間）。

実施例１９

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）ポリウレタン（Ｔｅｃｏｆｌｅｘ）配合物の製造

Ｔｅｃｏｆｌｅｘ（７．５ｇ）、リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）（２．５ｇ）、ジクロロメタン（１００ｇ）を混合し、溶液を生成させ、次に溶媒をロータリー・エバポレータ上で除去した。次に乾燥配合した物質をポリエチレンテレフタレ

ート受けシート間でフィルムに圧縮した（１０トン／ｆｔ^2、１１０℃、１０分間）。

参考例１

リン酸２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩及びその均質重合体の製造

次の反応式Ａにより製造を説明する。

ａ）２－クロロ－１，３－ジオキサホスホラン（１）

圧力均一化滴下濾斗、還流冷却器（ＣａＣｌ$_2$保護管を設置）及びマグネチック・スターラーを備えたフラスコ中にジクロロメタン（５００ｍｌ）中の三塩化リン（２２０ｍｌ；３４６．３ｇ；２．５２モル）の溶液を入れた。次にエチレングリコール（１３９ｍｌ；１５４．７ｇ、２．４９モル）をＨＣｌの発生が過剰になり過ぎないように滴下濾斗を介して滴下しながら加えた。エチレングリコールの添加の際に、冷却器を蒸留用に配置し、そしてジクロロメタンを大気圧で除去した。蒸留温度が６０℃に達した場合、フラスコを水流ポンプを用いて真空蒸留用に配置し、次に蒸留して沸点３６～４０℃／２１ｍｍＨｇの無色の移動液体（湿った空気中で発煙）として２－クロロ－１，３－ジオキサホスホラン（１５８ｍｌ；２２４．５ｇ；７１．３％）を得た。［４５．５～４７℃／２０ｍｍＨｇ、ルーカス（Ｌｕｃａｓ）ら、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，７２、５４９１（１９５０）参照］。

ＩＲ（ｃｍ$^{-1}$、薄いフィルム）２９８０、２９０５、１４７０、１２１０、１００５、９３０、８１３、７７０。

ｂ）２－クロロ－２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン（２）

マグネチック・スターラー、還流冷却器（ＣａＣｌ$_2$保護管を設置）及び焼結ガラスガス導入管を備えたフラスコ中に乾燥ベンゼン（２００ｍｌ）中の２－クロロ－１，３，２－ジオキサホスホラン（１００．８ｇ；０．７９７モル）の溶液を入れた。溶液を撹拌し、そして酸素の安定した気流を溶液を通して吹き込んだ。反応は温和な発熱性であり、そして温度制御は溶媒を還流させることにより達成させた。酸素を反応混合物に６時間通した。溶媒をロータリー・エバポレータにより除去し、そして無色の移動性残渣を蒸留して沸点９５～９７℃／０．２ミリバールの無色移動液体として２－クロロ－２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン（２）（８７．４１ｇ；７７％）を得た。［１０２．５～１０５℃／１ミリバール、エドムンドソン（Ｅｄｍｕｎｄｓｏｎ）、Ｃｈｅｍ．Ｉｎｄ．（ロンドン）、１８２８（１９６２）；７９℃／０．４ミリバール、ウメダ（Ｕｍｅｄａ）ら、Ｍａｋｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．，３、４５７（１９８２）参照］

ＩＲ（ｃｍ$^{-1}$、薄いフィルム）２９９０、２９１０、１４７５、１３７０、１３１０、１２２０、１０３０、９３０、８６５、８３０。

ｃ）２（２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イルオキシ）エチルメタクリレート（３）

マグネチック・スターラー、低温温度計及びシリカゲル保護管を備えた圧力平均化濾斗を設置したフラスコ中に乾燥ジエチルエーテル（３００ｍｌ）中の２－ヒドロキシエチルメタクリレート（２０．００ｇ、０．１５４モル）及びトリエチルアミン（１５．６０ｇ；０．１５４モル）の溶液を入れた。溶液を乾燥し、そして－２０乃至３０℃間に冷却した。次に乾燥ジエチルエーテル（２０ｍｌ）中の新たな蒸留した２－クロロ－２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン（２）（２１．９ｇ；０．１５４モル）の溶液を３０分間にわたって滴下しながら加え、その際に添加中に温度を－２０℃で保持した。撹拌をこの温度で更に１時間続け、次に反応混合物を室温に更に１時間加温した。沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去し、そして乾燥エーテルで十分洗浄した。エーテルを一緒にした濾液及び洗浄液からロータリー・エバポレータにより除去した。次に曇った油残基を乾燥ジエチルエーテル（５０ｍｌ）と共に５分間振盪し、更にトリエチルアミン塩酸塩を生成物を沈殿させ、このものを再び濾過により除去した。ロータリー・エバポレータ上でのエーテルの除去により（３）（３４．１８ｇ；９４．３％）が無色の粘性油として得られた。

ＩＲ（cm^{-1}、薄いフィルム）１７２０、１６４０、１４５０、１３６０、１３１０、１２９０、１１７０、１０３０、９３０、８５０。
ＮＭＲ（$CDCl_3$；６０ＭＨｚ，δｐｐｍ）１．９５（ｓ，３Ｈ）、４．２５－４．７０（ｍ，８Ｈ）、５．７０（ｍ，１Ｈ）、６．２５（ｍ，１Ｈ）。
R_f ０．９（SiO_2、１０％メタノール：９０％ジクロロメタンで溶出；スポットはモリブデンブルー噴霧試薬及びヨウ素蒸気で可視加）。
ｄ）リン酸２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（４）
ホスホラン（３）（６７．２０ｇ；０．２８５モル）を乾燥アセトニトリル１００ｍｌに溶解し、そして厚い壁の組織培養瓶中に入れた。次にホスホラン溶液を乾燥アセトニトリル（１００ｍｌ）中の無水トリメチルアミン（２５．７４ｇ；０．４３０モル）の溶液で処理した。次に容器を封鎖し、そして５０℃に保持した水浴中に３０時間置いた。容器を開け、そして溶液を沸騰させた。溶液を熱い間に濾過し、次に結晶化のために放置した。生成物を濾過により捕集し、そして殆んどの溶媒を吸引により除去した。次に湿潤生成物を無水エーテルで十分洗浄し、次に減圧下で乾燥し、白色無定形の、吸湿性固体（５１．１６ｇ；６１％）として（４）を得た。母液の蒸留により極めて粘性の油（２０．００ｇ；２３％）が得られ、このものから更に－２０℃で静置した際に生成物（４）から結晶化した。ＴＬＣ［シリカゲル板、メタノール／ジクロロメタン（１：１ｖ／ｖ）で溶出］によりR_f ０．１の１個のスポットが示され、これはドラゲンドルフ（Ｄｒａｇｅｎｄｏｒｆｔ's）試薬、モリブデンブルー噴霧試薬及びヨウ素蒸気により明らかにされた。
ＩＲ（cm^{-1}、１７２０、１６４０、１３２０、１３００、１２３０、１１７０、９７０、７５０。
ＮＭＲ（D_2O；６０ＭＨｚ；δｐｐｍ）２．０（ｓ，３Ｈ）、３．２７（ｓ，９Ｈ）、３．６０－４．５０（ｍ，８Ｈ）、５．８０（ｍ，１Ｈ）及び６．２５（ｍ，１Ｈ）。
ＣＨＮ実測地：
Ｃ４２．９８％ Ｈ７．８８％ Ｎ４．４２％ Ｐ１０．５１％
ＣＨＮ理論値：
Ｃ４４．７５％ Ｈ７．４６％ Ｎ４．７５％ Ｐ１０．５１％。
ｅ）リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩の製造
リン酸（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（２０ｇ）をプロパン－２－オール（２００ｍｌ）に溶解し、そして溶液に窒素を吹き込んだ（３０分間）。２，２′－アゾービス（２－メチルプロピオニトリル）（０．０４０ｇ）を加え、そして温度を６０℃に上昇させた。反応溶液を窒素下で４０時間撹拌し、次に溶液を室温に冷却した。溶媒をロータリー・エバポレータ上で除去し、そして固体をジクロロメタン／メタノール（８０：２０）溶液（１００ｍｌ）に再溶解した。重合体をアセトン（１．５Ｌ）中での沈殿により単離し、続いて窒素雰囲気下で真空濾過した。次に生成物を真空下にて室温で乾燥し、１８．２ｇ（９１％）の収量を得た。
ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD）４．１－４．４（ｂ）、４．０－４．２（ｂ）、３．６－３．８（ｂ）、３．３（ｓ）、１．８－２．２（ｂ）、１．０－１．６（ｂ）、１．０－１．２（ｂ）、０．８－１．１（ｂ）。
ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４３１、２９６０、１７２３、１４８４、１２４０、１１７、１０８８、９６９、７９２。
参考例２
ジメチル（２－メタクリロイルオキシエチル）－（１（２－スルホプロピル））アンモニウムベタイン内部塩
２（ジメチルアミノ）エチルメタクリレートを真空蒸留し、次に０．１Ｍジクロロメタンに溶解した。この溶液に等モル量のプロパンスルトンを加えた。ベタインが溶液から徐々に沈殿し、濾過により回収し、そして冷ジクロロメタンで洗浄した。反応は反応式Ｂに示す。

参考例３

リン酸１［４（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン］－２″－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩の製造

合成を反応式Ｃに示す。

４－ヒドロキシ－１（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン（５）

ブタンジオール（４０ｍｌ；４０．６８ｇ；０．４５２モル）を１００ｍｌ入り丸底フラスコ中に撹拌し、そしてカリウムブチラート（１７．６０ｇ；０．１４４モル）を用いて一部ずつ処理した。最初の反応は発熱的であった。反応混合物を室温で１．５時間撹拌した。次に生じた曇った溶液をクロロメチルスチレン（２０．００ｇ；０．１３１モル）で処理した。スチレンは上部の淡緑色層を形成し、（着色は阻害剤の存在による）、その色調は１８－クラウン－６（０．４９ｇ；１．８６×10^{-3}モル）の添加の際にかなり濃くなった。フラスコに栓をし、光から保護し、そして室温で２８時間撹拌した。次に混合物を水（１２０ｍｌ）中に注ぎ、そしてジクロロメタンで抽出した（４×５０ｍｌ）。一緒にした有機抽出液を乾燥し（$MgSO_4$）、そして蒸発させて粘性の黄色油（９３２．７ｇ）を得た。この油を少量のＣｕＣｌから蒸留し、ＴＬＣ上である不純物を示す生成物を得た。縁に油をシリカゲル上でのクロマトグラフにかけ、最初はジクロロメタン／ペトロール（１：１）で溶出させて不純物を除去した。次に生成物を酢酸エチル／ペトロール（１：１）でカラムから溶出させた。溶媒の蒸発により無色の油が得られ、このものを蒸留して沸点１５０～１５２°／０．４ミリバールの無色の油として所望のスチリルブチルアルコールを得た。収量１８．７０ｇ；６９．２％。

ＮＭＲ（６０ＭＨｚ：$CDCl_3$）１．５５（ｍ，４Ｈ　Ｃ－CH_2－Ｃ）；３．５０（ｍ，５Ｈ，１Ｈ　ｅｘｃｈ．；Ｏ－CH_2－，Ｏ－Ｈ）、４．４５（ｓ，２Ｈ；Ａｒ－CH_2－）、５．５０（ｄｄ，２Ｈ，ビニル性）、６．７５（ｄｄ，ビニル性）、７．４０（ｍ，４Ｈ，Ａｒ－Ｈ）。

ＩＲ　３４０２、２９３８、２８８８、１６３１、１６０２、１５８２、１５１１、１４８０、１４４５、１３８２、１３２０、１１１６、１０６３、９２０、９０７、８２７、８０１、７１６及び６６７cm^{-1}

４（２－オキソ－１，２，３－ジオキサホスホラン－２－イルオキシル－１（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン（６）

４－ヒドロキシ－１（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン（５）（１０．０３ｇ；４８．６９ミリモル）及び乾燥したトリエチルアミン（４．９２ｇ、４８．６９ミリモル）を乾燥ジエチルエーテル（１５０ｍｌ）に溶解し、そして生じた溶液を厳密に乾燥したフラスコ中に置いた。溶液を－３０℃に冷却し、そして２－クロロ－２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン（６．９４ｇ；４８．６９ミリモル）を３０分間にわたって滴下しながら加え、その際に温度を－３０℃で保持した。次に反応混合物を更に２時間撹拌し、その間に温度を１０℃に上昇させた。混合物を濾過し、そして沈殿を乾燥エーテルで洗浄した。濾液を蒸発させ（２０℃／２１ｍｍ）、曇った油を得た。残渣を乾燥エーテル５０ｍｌと共に振盪し、そして再濾過した。濾液の蒸発により粘性の黄色油（１３．７３ｇ；９０．４％）として生成物を得た。

ＴＬＣ（１０％メタノール、９０％ジクロロメタンで溶出）は１つの大きなスポットを示し、このものを酸モリブデート試薬で染色した。

（R_f０．６１）、ＩＲ（薄いフィルム）３４５８、２９４５、２９１７、２８６０、１６３０、１６０２、１５８１、１４７５、１４１９、１３６３、１２８３、１１０３、１０３２、８４２、８２０、８０７、８００、７１５、６１０及び４２１cm^{-1}。

リン酸１［４（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン］－２″－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（７）

トリメチルアミン（２．００ｇ、３３．９ミリモル）を反応容器中に蒸留し、そして液体窒素で凍結した。次に無水アセトニトリル（４０ｍｌ）中の４（２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イルオキシ）－１－（４′－ビニルベンジルオキシ）ブタン（６）（１０．００ｇ、３２．１ミリモル）の溶液を反応容器に加え、次にこのものを封

鎖し、そしてサーモスタット付きの水浴中に置いた（５０℃で５０時間）。次に反応容器を室温に冷却し。解放し、そして反応混合物をその元の容積の約半分に蒸発させた（２１ｍｍ圧力）。次に濃縮した溶液を室温で撹拌し、その間に無水エーテル（２００ｍｌ）を滴下しながら加え、生成物を粘性油として沈殿させた。次に混合物を－１０℃で数時間放置した。生成物を上澄固体をデカンテーションで除去することにより捕集した。ＴＬＣ（メタノール／ジクロロメタン１：１で溶出）はR_f０．０～０．１で１つの大きなスポットを示し、このものをドラゲンドルフ試薬及び酸モリブデートの両方で染色した。

参考例４

リン酸２（アクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩の製造

合成は本質的に参考例１に記載のものと同様であり、そして反応式Ａに示すものと同様の合成戦略を用いた。

（ａ）２－（２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イルオキシ）エチルアクリレート

乾燥ジエチルエーテル（２５０ｍｌ）中の２－ヒドロキシエチルアクリレート（１１．５ｍｌ、０．１Ｍ）及びトリエチルアミン（１４．６ｍｌ）を窒素下にて－２５℃に冷却し、そして乾燥ジエチルエーテル中の２－クロロ－２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン（１４．３ｇ）の溶液を２０分間にわたって加えた。混合物を－２０℃で更に１時間撹拌し、次に更に１時間にわたって１０℃に加温した。沈殿を濾過し、酢酸エチル（１００ｍｌ）で洗浄し、そして一緒にした濾液及び洗浄液を減圧下で蒸発させ、淡黄色油（２１ｇ）を得た。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（２００ＭＨｚ）δ（CD_3CN）６．４（１Ｈ，ｄｄ）、６．２（１Ｈ，ｄｄ）、５．９（１Ｈ，ｄｄ）、４．０－３．６（８Ｈ，複合体）ｐｐｍ。

（ｂ）リン酸２－（アクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩の製造

アセトニトリル（５０ｍｌ）中の２－（２－オキソ－１，３，２－ジオキサホスホラン－２－イルオキシ）エチルアクリレート（２１ｇ、０．０９５Ｍ）を圧力反応器中にて５０℃で１７時間アセトニトリル（１５０ｍｌ）中のトリエチルアミン（１２，１ｇ）の溶液で処理した。混合物を冷却し、そして過剰のトリエチルアミンのあるものを減圧下での蒸発により除去した。

固体物質を窒素下で濾過し、アセトニトリル（２０ｍｌ）及びジエチルエーテル（５０ｍｌ）で洗浄し、次に減圧下で乾燥し、無色の油（１２．１ｇ、４５％）を得た。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（２００ＭＨｚ）δ（D_2O）６．４５（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ１．２及び１７．１Ｈｚ）、６．２５（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ１．２及び１０．２５Ｈｚ）、６．０２（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ１．２３及び１０．２５Ｈｚ）、４．４（２Ｈ，ｍ）、４．３（２Ｈ，ｍ）、４．２（２Ｈ，ｍ）、３．６（２Ｈ，ｍ）、及び３．２（９Ｈ，ｓ）ｐｐｍ。

参考例５

ドデス－７－イン－１－イルメタクリレート

ジクロロメタン（６０ｍｌ）中のドデス－７－イル－１－オール（２５ｇ）に蒸留したトリエチルアミン（１４．１ｇ）を加えた。混合分物を氷浴（０．５℃）中で冷却し、そして撹拌し、その際にジクロロメタン（５０ｍｌ）中の蒸留した塩化メタクリロイルを１０分間にわたって加えた。反応の温度を周囲温度に加温し、そして混合物を２時間撹拌した。水（１５０ｍｌ）を加え、有機相を除去し、続いて水（２×１５０ｍｌ）及び飽和炭酸水素ナトリウム溶液（２×１５０ｍｌ）で抽出し、食塩水（１５０ｍｌ）で洗浄し、そして無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、淡黄色の油状液体を生成させ、このものを塩化銅（Ｉ）の存在下で減圧下（０．１８ミリバール、１０６～１１０℃）にて蒸留し、ドデス－７－イル－１－イルメタクリレート、１７ｇ、収率５０％を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，$CDCl_3$）：０．９０（ｔ，３Ｈ）、１．４５（ｍ，１０Ｈ）、１．７０（ｍ，２Ｈ）、１．９５（ｓ，３Ｈ）、２．１５（ｍ，６Ｈ）

、４．１５（ｔ，２Ｈ）、５．５５（ｓ，１Ｈ）、６．１０（ｓ，１Ｈ）。

参考例６

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ドデシルメタクリレート（１：２）の製造

リン酸２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（１２．０６ｇ、０．０４０９モル）及びｎ－ドデシルメタクリレート（２０．５２ｇ、０．０８０８モル）をプロパン－２－オール（２１５ｍｌ）及び酢酸エチル（８５ｍｌ）に溶解した。溶液を窒素気流下にて２３℃で３０分間撹拌し（２５０ｒｐｍ）、２，２′－アゾービス（２－メチルプロピオニトリル）（０．０６４５ｇ、０．３９ミリモル）を加え、窒素の流れを１０ｍｌ／分に減少させ、そして反応温度を６０℃に上昇させた。この温度及び窒素流速を４０時間保持した。

混合物を冷却し、そして真空濾過した。濾液をロータリー・エバポレータを用いて乾固するまで蒸発させ、そしてジクロロメタン（１２０ｍｌ）及びメタノール（１０ｍｌ）に溶解した。重合体をこの混合物からアセトン（２５００ｍｌ）中での沈殿、真空濾過及び乾燥により単離した。重合体をジクロロメタン（１００ｍｌ）及びメタノール（３０ｍｌ）に再溶解し、そして上記にように単離した。

７０～８０％の収率で得られた生じた重合体は白色粉末であった。

ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD／$CDCl_3$）４．２－４．４（ｂ）、３．８－４．２（ｂ）、３．６－３．８（ｂ）、３．３（ｓ）、１．８－２．２（ｂ）、１．５－１．８（ｂ）、１．２－１．５（ｓ）、０．８－１．０（ｓ）

ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４３０、２９２９、２８５４、１７３２、１４６９、１２４６、１１５６、１０８９、９６８、７８８。

元素分析

理論値　Ｃ６４．５、Ｈ９．９、Ｎ１．８、Ｐ３．９

実測値　Ｃ５９．０、Ｈ１０．０、Ｎ１．８、Ｐ３．９

重合体はブタノール：クロロホルム（５０：５０）中にて２５℃で１．１３±０．０２（溶媒としてメタノール：ＴＨＦを用いて製造する場合）及び１．２６±０．２（溶媒としてプロパン－２－オール：酢酸エチルを用いて製造する場合）の相対粘度を有していた。

参考例７

リン酸ポリ（２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－オクタデシルメタクリレート（１：２）の製造

メタノール（３０ｍｌ）及びＴＨＦ（７０ｍｌ）に溶解したリン酸２（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（３．０ｇ、０．０１０２モル）及びｎ－オクタデシルメタクリレート（６．９ｇ、０．０２０４モル）を用いて参考例６に記載する方法と同様に重合体を得た。

生じた収率５５％で得られる重合体は白色の固体であった。

ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD／$CDCl_3$）４．２－４．４（ｂ）、３．８－４．２（ｂ）、３．６－３．８（ｂ）、３．３（ｓ）、１．８－２．２（ｂ）、１．５－１．８（ｂ）、１．２－１．５（ｓ）、０．８－１．０（ｓ）

ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４３０、２９２９、２８５４、１７３２、１４６９、１２４６、１１５６、１０８９、９６８、７８８。

重合体はエタノール：クロロホルム（５０：５０）中にて２５℃で１．２６±０．０２の相対粘度を有していた。

参考例８

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－臭化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウ（７：３）の製造

リン酸（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（４．５ｇ）及び臭化メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウ７５％水溶液（２．０ｇ）をエタノールに溶解し、そして溶液に窒素を吹き込んだ（３０分間）。２，２′－アゾービス（２－メチルプロピオニトリル）（０．０２０ｇ）を加え、そして温度を６０

℃に上昇させた。反応溶液を窒素下で２４時間撹拌し、次に溶液を室温に冷却した。重合体をアセトン（５００ｍｌ）中での沈殿に続いて窒素雰囲気下の真空濾過により単離した。次に生成物を真空下にて室温で乾燥し、４．０ｇ（６７％）の収量で得た。
ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD）４．２－４．４（ｂ）、４．１－４．３（ｂ）、４．０－４．２（ｂ）、３．７（ｂ）、３．３（ｓ）、１．８－２．２（ｂ）、１．２－１．４（ｂ）、１．０－１．２（ｂ）、０．８－１．１（ｂ）
ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４２６、２９５９、１７２４、１４８４、１２４５、１１６６、１０７８、９６９、７９１。

参考例９

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（４：１）の製造

リン酸（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（８．５０ｇ）及び３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（１．２６ｇ）をプロパン－２－オール（９７．６ｇ）に溶解し、そして溶液に窒素を吹き込んだ（３０分間）。２，２′－アゾ－ビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．０１２ｇ）を加え、そして温度を６０℃に上昇させた。反応溶液を窒素下で１６時間撹拌し、次にエタノールを加えた。次に溶液を室温に冷却し、そして重合体をアセトン（１．５Ｌ）中での沈殿に続いて窒素雰囲気下での真空濾過により単離した。粗製生成物を真空下にて室温で乾燥し、次にエタノール（１００ｍｌ）に再溶解した。最終生成物を酢酸エチル／アセトン（８０：２０）溶液（１．５Ｌ）中での沈殿に続いて窒素雰囲気下での真空濾過により単離した。固体を真空下にて室温で乾燥し、８．３ｇ（８５％）の収量のものを生成させた。
ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD）４．４－４．６（ｂ）、４．２－４．４（ｂ）、４．１－４．３（ｂ）、４．０－４．２（ｂ）、３．７－３．９（ｂ）、３．６－３．８（ｂ）、３．３（ｓ）、１．８－－２．２（ｂ）、１．１－１．４（ｂ）、１．０－１．２（ｂ）、０．９－１．１（ｂ）
ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４４６、２９６０、１７２４、１４８４、１２４５、１１６４、１０８９、９７０、７９０。

参考例１０

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ｎ－ブチルメタクリレート（１：２）の製造

リン酸（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（２１．９３ｇ）及びｎ－ブチルメタクリレート（２１．１４ｇ）を酢酸エチル／プロパン－２－オール（２８：７２）溶液（５４５ｍｌ）に溶解し、そして溶液に窒素を吹き込んだ（３０分間）。２，２′－アゾ－ビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．１１９ｇ）を加え、そして温度を６２℃に上昇させた。反応溶液を窒素下にて４０時間撹拌し、次に溶液を４０℃に冷却した。溶媒をロータリー・エバポレータ上で除去し、そして固体をジクロロメタン／メタノール（９２：８）溶液（１５３ｍｌ）に再溶解した。重合体をジエチルエーテル（１．７５Ｌ）中での沈殿に続いての窒素雰囲気下での真空濾過により単離した。粗生成物を真空下にて室温で乾燥し、次にジクロロメタン／メタノール（９２：８）溶液（１５３ｍｌ）に再溶解した。最終生成物をジエチルエーテル（１．７５Ｌ）中での沈殿に続いての窒素雰囲気下での真空濾過により単離した。固体を真空下にて室温で乾燥し、３１．２ｇ（７２％）の収量のものを生成させた。
ＮＭＲ（２００ＭＨｚ，δｐｐｍ，CD_3OD）４．２－４．４（ｂ）、４．０－４．２（ｂ）、３．９－４．１（ｂ）、３．６－３．８（ｂ）、３．３（ｓ）、１．７－２．０（ｂ）、１．６－１．８（ｂ）、１．４－１．６（ｂ）、０．８－１．２（ｓ）
ＩＲ（cm^{-1}，ＫＢｒ，ディスク）３４３６、２９６１、１７２８、１４８９、１２４４、１１６５、１０８８、９５９、７９３
元素分析
理論値　　Ｃ５５．９７　　Ｈ８．７１　　Ｎ２．４２

実測値　Ｃ５１．９５　Ｈ８．４１　Ｎ２．６５

参考例１１

リン酸ポリ（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩－コ－ドデシルメタクリレート－コ－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（１：１：１）の製造

リン酸（メタクリロイルオキシエチル）－２′－（トリメチルアンモニウム）エチル内部塩（７．２３ｇ）、ドデシルメタクリレート（２．３５）及び１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（４．９２ｇ）を酢酸エチル／プロパン－２－オール（５０：５０）溶液（１００ｍｌ）に溶解し、そして溶液に窒素を吹き込んだ（３０分間）。２，２′－アゾ－ビス（２－メチルプロピオニトリル）（０．０１６ｇ）を加え、そして温度を６０℃に上昇させた。反応溶液を窒素下で４０時間撹拌し、次に溶液を室温に冷却した。溶媒をロータリー・エバポレータ上で除去し、そして固体をジクロロメタン（３０ｍｌ）に再溶解した。重合体をアセトン（１．５Ｌ）中での沈殿に続いて窒素雰囲気下での真空濾過により単離した。次に生成物を真空下にて室温で乾燥し、８．３ｇ（８３％）の収量のものを生成させた。

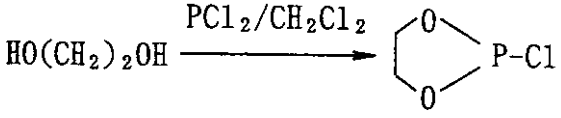
参考例１２

天然ゴムラテックスシートの製造

天然ゴムラテックス（６．００ｇ、３７％固体）を水（６．００ｇ）に撹拌しながら加えた。次に混合物を中心を除いてブルドッグ・クリップでガラスにはさんだＰＴＦＥのシートにより生成されたウェル中のガラス板にキャスティングした。次にキャストフィルムを乾燥器中にて１４０℃で２０分間硬化させた。次に淡褐色の透明なシートを室温に冷却し、次に水で繰り返し洗浄し（乏しい湿潤性）、クリーム色に着色した不透明なシートを得た。シートは高度の自己粘着性を有し、そしてそれ自体非可逆的に容易に付着した。

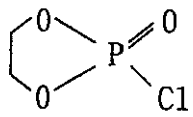
反応式A

工程（ａ）



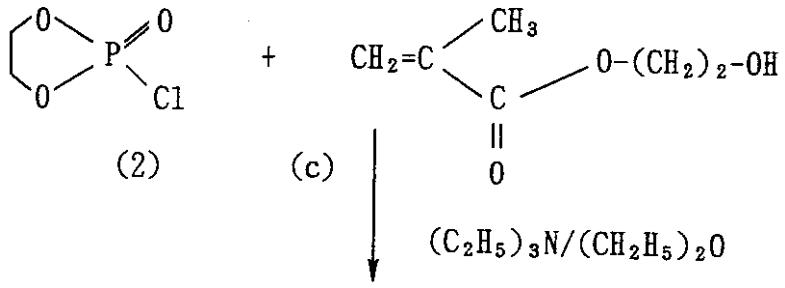
(1)

工程 （ｂ）

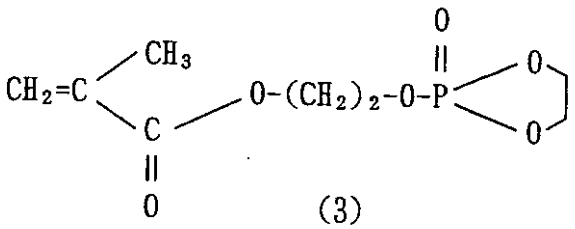


(2)

工程（ｃ）

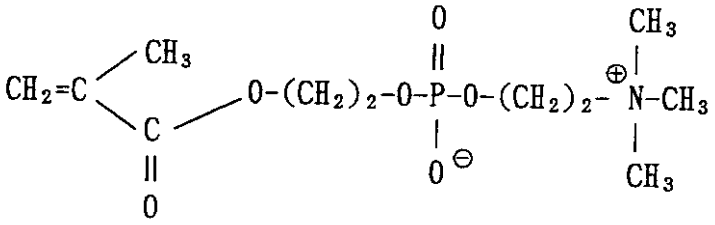


(2) (c)



(3)

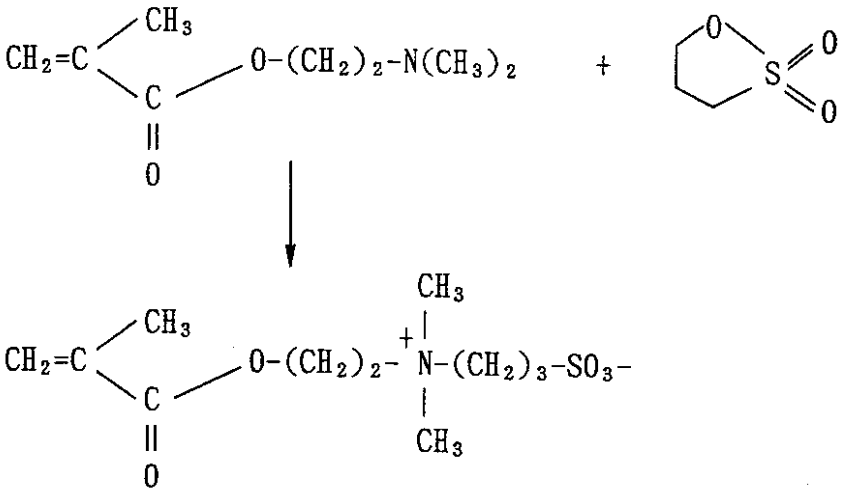
工程（ｄ）



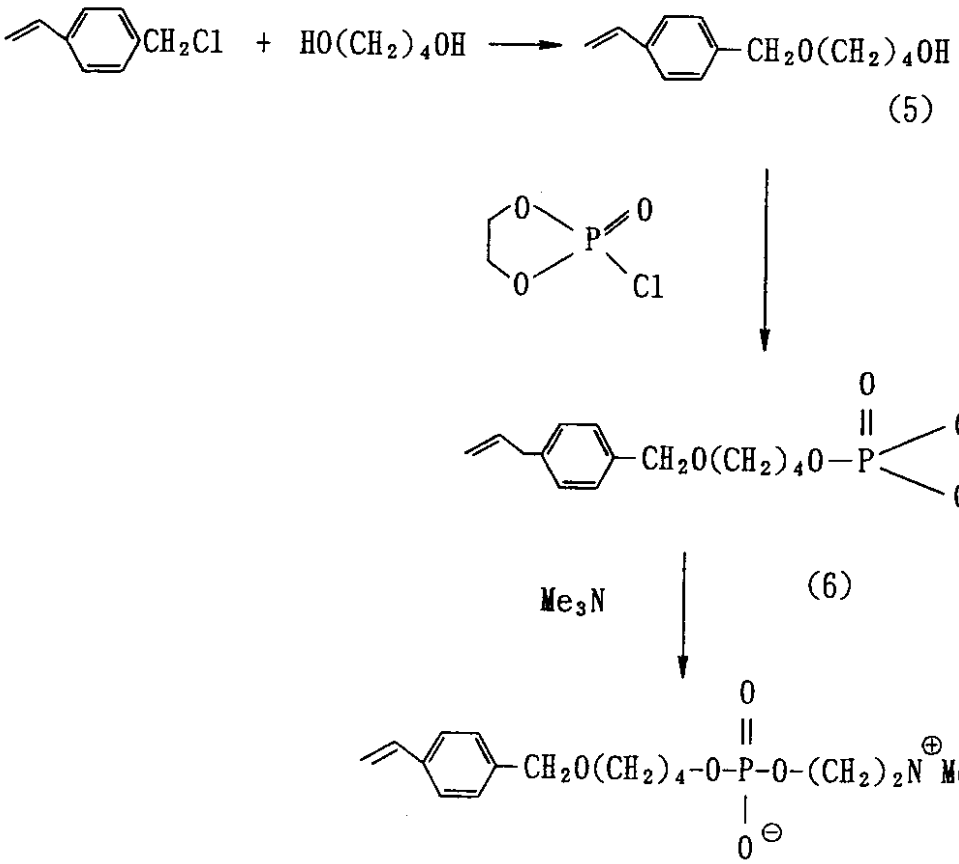
(4)

工程（ａ）～（ｄ）は参考例１における工程に対応する

反応式Ｂ



反応式Ｃ



(5)

(6)

(7)

フロントページの続き

(72)発明者　ストラツトフオード，ピーター・ウイリアム
イギリス国ミドルセツクス　ユービー８　３ピーキユー・アクスブリツジ・キングストンレイン・ブルネルサイエンスパーク（番地なし）・バイオコンパテイブルズリミテツド内
(72)発明者　リマー，スチーブン
イギリス国ミドルセツクス　ユービー８　３ピーキユー・アクスブリツジ・キングストンレイン・ブルネルサイエンスパーク（番地なし）・バイオコンパテイブルズリミテツド内

審査官　中川　淳子

(56)参考文献　特開昭５８－０７９０４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０１５３８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１２４７１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０２８４３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１５３０４８（ＪＰ，Ａ）
特公昭５２－０２７６５２（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５５－０４８２６１（ＪＰ，Ａ）
高文子論文集，１９７８年，35/7，423-427

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L101/00 - 101/16