

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 21 年 2 月 19 日 (2009.2.19)

【公表番号】特表 2008-533215 (P2008-533215A)

【公表日】平成 20 年 8 月 21 日 (2008.8.21)

【年通号数】公開・登録公報 2008-033

【出願番号】特願 2007-548949 (P2007-548949)

【国際特許分類】

C 0 8 B 11/08 (2006.01)

A 6 1 F 13/49 (2006.01)

A 6 1 F 13/53 (2006.01)

A 6 1 L 15/00 (2006.01)

C 0 8 B 11/12 (2006.01)

B 0 1 J 20/26 (2006.01)

A 0 1 N 25/04 (2006.01)

A 0 1 N 25/10 (2006.01)

A 2 3 L 1/05 (2006.01)

A 2 3 L 1/06 (2006.01)

A 2 3 L 1/30 (2006.01)

C 0 8 B 15/10 (2006.01)

A 6 1 L 15/60 (2006.01)

A 6 1 L 27/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 B 11/08 Z B P

A 4 1 B 13/02 D

A 6 1 L 15/00

C 0 8 B 11/12

B 0 1 J 20/26 D

A 0 1 N 25/04 1 0 3

A 0 1 N 25/10

A 2 3 L 1/04

A 2 3 L 1/06

A 2 3 L 1/30 Z

C 0 8 B 15/10

A 6 1 F 13/18 3 0 7 A

A 6 1 L 27/00 V

【手続補正書】

【提出日】平成 20 年 12 月 24 日 (2008.12.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa) およびヒドロキシエチルセルロース (HEC) の水溶液を、酸触媒の存在下に、架橋剤としてのカルボジイミドで架橋させる工程であって、該水溶液におけるカルボキシメチルセルロースナトリウム塩および

ヒドロキシエチルセルロースの全濃度が、水の重量に対して少なくとも3wt%であり、該水溶液におけるカルボジイミドの濃度が、水の重量に対して少なくとも5wt%である工程；

(ii) 得られたゲルを、極性溶媒中で膨潤させることによって、少なくとも1回洗浄する工程；および

(iii) セルロースに対する非溶剤中で、転相によりゲルを乾燥させる工程を含んで成る、高吸収性ポリマーヒドロゲルの製造法。

【請求項2】

該水溶液のpHが3.5～4.5である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

カルボキシメチルセルロースナトリウム塩およびヒドロキシエチルセルロースを、分子スパーサとしてのポリアルキレン-グリコールの存在下に架橋させる請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

該ポリアルキレン-グリコールが、分子量800～1,000,000のポリエチレングリコールである請求項1または3に記載の方法。

【請求項5】

該水溶液における、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩対ヒドロキシエチルセルロースの重量比が、0/1～5/1、好ましくは1/1～3/1である請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

カルボジイミドが、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(WSC)である請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

極性溶媒が、メタノールまたは水、好ましくは蒸留水である請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

ゲルを、乾燥前に水で洗浄する請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

セルロースに対する非溶剤がアセトンである請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

酸触媒がクエン酸の水溶液である請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載の方法によって得られる高吸収性ポリマーヒドロゲル。

【請求項12】

請求項11に記載の高吸収性ポリマーヒドロゲルの、下記における吸収材料としての使用：

水および/または水溶液を吸収でき、かつ/または水または水溶液と接触した際に膨潤できる製品、特に、栄養補助食品；農業において使用される、水および/または栄養分および/または植物化学物質の制御放出装置；個人衛生用の吸収性製品；水または水溶液と接触した際に、大きさを有意に変化させるように適合された玩具および道具；生物医学装置。

【請求項13】

請求項11に記載のポリマーヒドロゲルを吸収材料として含んで成る製品であって、個人衛生用吸収性製品；栄養補助食品；農業において特に使用される水および/または栄養分および/または植物化学物質の制御放出装置；水または水溶液と接触した際に、大きさを有意に変化させるように適合された玩具および道具；生物医学装置、特に吸収性包帯から成る群から選択される製品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0013】

実際には、水溶液中でのCMCNaのカルボジイミド仲介架橋によって得られる生成物は、使用された特定のカルボジイミドに依存して、程度の差はあるがより高い粘度を有する「ゼラチン」の外観を有する[4、7]。さらに、水中でのその吸収能力は比較的 low、乾燥状態のポリマーの重量の約50倍である。カルボキシメチルセルロースおよび他の多糖、特にヒアルロン酸に基づき、フィルムで生成され、組織間の術後癒着の予防用の充填剤として医療に一般に使用されている、前記のタイプのゲルは、現在、市販されている[7]。架橋し、次に空気乾燥した後得られるゼラチン状溶液の単純流延によって、フィルムが得られる。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0021

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0021】

一般に、格子の吸収能力（ポリマーの親水性度、および単位容積当たりの架橋数に主として依存する）は、高分子鎖に結合したイオン基またはイオン化可能基の存在によって特に増加し；この場合、同一荷電間の静電反発力の作用によるポリマー網状構造の増大、およびゲルの内部と外部の間に形成された荷電不均衡の両方によって、吸収が促進され、その結果、「ドナン効果」によって、より多くの水が吸収される。

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0025

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0025】

洗浄工程により、あらゆる不純物、未反応化合物、およびカルボジイミド加水分解によって生成された尿素を除去することができる。洗浄は、ゲルを極性溶媒、例えばメタノールまたは水に入れることによって行われ、それによって、ゲルが膨潤し、ポリマー網状構造に組み込まれていない全ての物質が放出される。水は、好ましい極性溶媒であり、蒸留水がさらに好ましい。最大限のゲル膨潤を得るために、この工程に必要とされる水の量は、ゲル自体の初期量の約10～20倍である。工業規模においてこの工程で使用される多量の水、ならびに関連する廃物処理および/または再生利用を考慮すれば、本発明に使用されるような非毒性先駆物質を合成工程において使用することの重要性が明らかである。

## 【手続補正5】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0026

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0026】

洗浄工程は、使用される極性溶媒を必要に応じて変更して、数回繰り返してよい。例えば、メタノールを有機洗浄溶媒として使用し、次に、蒸留水を使用してもよい。

## 【手続補正6】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0027

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0027】

次の乾燥工程は、セルロースに対する非溶剤中、転相法を使用して行われる。セルロースに対する非溶剤は、芳香族溶剤や、アセトンなどである。この方法は、毛管現象によってゲルの吸収能力を向上させる微孔質最終構造を得ることを可能にする。さらに、孔が連続または開放である場合、即ち、微細孔が相互に連絡している場合、ゲルの吸収/脱離速度も向上する。非溶剤中への完全膨潤ヒドロゲルの浸漬は、それが、白色微粒の形態のガラス質固形物として沈殿するまで、水の排除を伴う転相を生じる。短時間で乾燥ゲルを得るために、非溶剤での濯ぎが必要な場合もある。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

一般的合成用の通常の実験用ガラス器具および換気フードおよび化学作業台に加えて、特性決定に使用した装置は、JEOL JSM-6500F 走査電子顕微鏡 (SEM)、Sartorius 10<sup>-5</sup>g 精密はかり、Iscro ミキサーおよびARES型レオメータを含む。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

攪拌を停止し、ゲルの形成を待った。24時間後、溶液がゲル化し、得られたゲルを多量の蒸留水に入れて、あらゆる不純物および未反応化合物を除去した。蒸留水を24時間ごとに交換すると、ゲルが5日後に最大再膨潤に達した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

攪拌を停止し、ゲルの形成を待った。24時間後、溶液が流動しなくなり、得られたゲルを多量の蒸留水に入れて、あらゆる不純物および未反応先駆物質を除去した。蒸留水を24時間ごとに交換すると、ゲルが5日後に最大再膨潤に達した。この時点で、精製ゲルをアセトン中で乾燥させた：平衡状態に達するまで、量の漸減が観察され、該平衡状態は、収縮する試料からの水の放出後に形成されたアセトン-水混合物の濃度、アセトン中約36%、に相当する。平衡状態に達した際に、アセトン-水混合物を除去し、新しい純アセトンと入れ換える。試料がその中に保持している全ての水を完全に除去して、容器の下部において白色ガラス質粉末になるまで、その工程を繰り返した。次に、粉末を40℃で炉に数分間入れ、それによって残留する微量のアセトンを除去した。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

攪拌を停止し、ゲルの形成を待った。24時間後、溶液が完全にゲル化し、得られたゲルを多量の蒸留水に入れて、あらゆる不純物および未反応化合物を除去した。蒸留水を24時間ごとに交換すると、ゲルが5日後に最大再膨潤に達した。この時点で、精製ゲルをアセトン中で乾燥させた：平衡状態に達するまで、量の漸減が観察され、該平衡状態は、収縮

する試料からの水の放出後に形成されたアセトン-水混合物の濃度、アセトン中約36%、に相当する。平衡状態に達した際に、アセトン-水混合物を除去し、新しい純アセトンと入れ換える。試料がその中に保持している全ての水を完全に除去して、容器の下部において白色ガラス質粉末になるまで、その工程を繰り返した。次に、粉末を40℃で炉に数分間入れ、それによって残留する微量のアセトンを除去した。