

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163435 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 230/02 (2006.01) *C08F 230/08* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061341
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-078437 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石原 一彦 (ISHIHARA Kazuhiko); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 切通 義弘 (KIRITOSHI Yoshihiro); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT AND SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 表面処理用剤および表面処理方法

[図2]

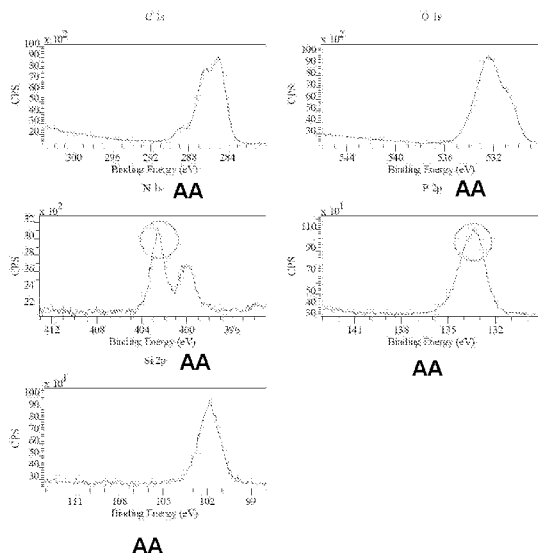


FIG. 2:
AA Binding Energy (eV)

(57) Abstract: Provided is a polymer for surface treatment. A compound represented by formula I; and a surface treatment agent which contains this compound.

(57) 要約: 表面処理用ポリマーの提供。式 I で示される化合物、及び当該化合物を含む表面処理剤。

WO 2016/163435 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 表面処理用剤および表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理ポリマーに関する。詳しくは、本発明は、タンパク質吸着抑制と潤滑性を高めるために、水中で基材表面に物理吸着し、安定したコーティング状態を保持する表面処理ポリマー、表面処理剤及び基材表面への修飾法に関する。

背景技術

[0002] 医療器具であるコンタクトレンズは、長時間使用に伴い、レンズ表面へのタンパク質吸着による酸素透過性の低下や装用感の低下が問題視されている。対策の一つとして、コンタクトレンズを出荷する段階のパッキングソリューションと呼ばれる保存液中に水溶性ポリマーを添加し、レンズ表面に吸着させて使用者の装用感を向上させる試みがなされている。そして、パッキングソリューション用材料として、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドのブロックポリマー等が用いられている例がある（非特許文献1）

しかしながら、これらのブロックポリマーは、表面処理された表面におけるタンパク質吸着抑制効果が十分ではない。

また、疎水性基材の表面処理方法として、側鎖にホスホリルコリン基を有するモノマーユニット、側鎖に疎水性基を有するモノマーユニット、及び側鎖にアジド基を有するモノマーユニットを有するポリマーを用いた方法（特許文献1）、あるいは、側鎖にホスホリルコリン基を有するモノマーユニット、側鎖に疎水性基を有するモノマーユニット、及び側鎖に第三級アミンを有するモノマーユニットを有するポリマーを用いた方法（特許文献2）などが知られている。さらに、多くの用途を目的とした表面処理ポリマーの作製が試みられている（非特許文献2、3）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5598891号

特許文献2：国際公開2013/118736号パンフレット

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Molecular Vision 2010; 16:272-282

非特許文献2：Kyoko Fukazawa, Kazuhiko Ishihara Synthesis of photoreactive phospholipid polymers for use in versatile surface modification of various materials to obtain extreme wettability. ACS Appl Mater Interfaces 2013 Aug 5;5(15):6832-6. Epub 2013 Aug 5.

非特許文献3：Kyoko Fukazawa, Kazuhiko Ishihara Simple surface treatment using amphiphilic phospholipid polymers to obtain wetting and lubricity on polydimethylsiloxane-based substrates Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 97(1) 70-75 (2012) doi:10.1016/j.colsurfb.2012.04.008

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、表面処理ポリマーを提供することを目的とする。

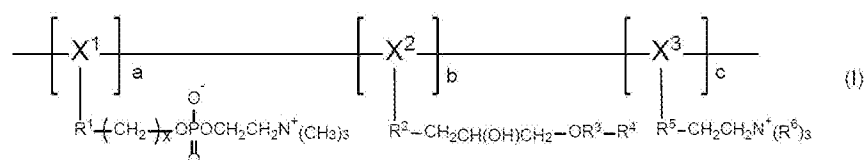
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、ポリマー中に疎水的なシリコンモノマーユニットとカチオン性モノマーユニットを導入することで、分子間相互作用を高め、基材への吸着効果を高める表面処理ポリマーを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0007] (1) 次式I：

[化1]

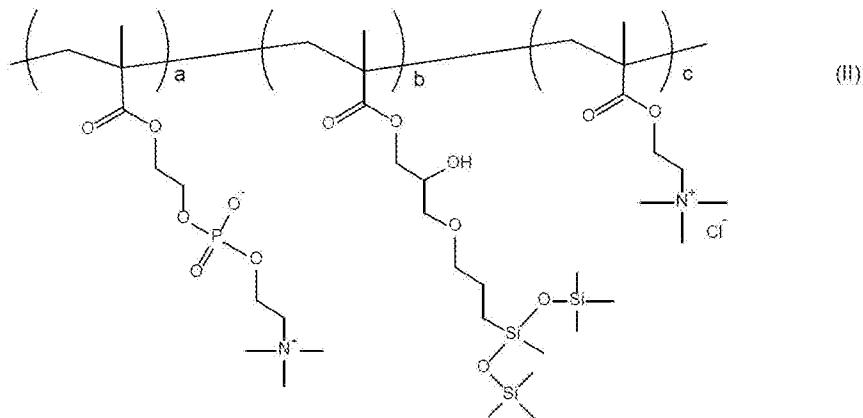


〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、重合した状態の重合性原子団を表し、 R^1 、 R^2 及び R^5 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニル基、又は $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 若しくは $-O-$ で示される基を表し、 R^3 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は、シロキサン結合を有する基を表し、 R^6 は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 x は1以上の整数を表し、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立して、2以上の整数を表し、 X^1 を含む構造単位と X^2 を含む構造単位と X^3 を含む構造単位とはランダムな順序で結合している。〕

で示されるポリマー化合物。

(2) 式Iで示される化合物が次式II：

[化2]



(式中、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立して2以上の整数を表し、各モノマーユニットはランダムな順序で結合している。)

で示される構造を有するポリマーである、(1)に記載のポリマー化合物。

(3) $a/(a+b+c)$ の値が0.10～0.85であり、 $b/(a+b+c)$ の値が0.1～0.70であり、 $c/(a+b+c)$ の値が0.05～0.70である、(1)又は(2)に記載のポリマー化合物。

(4) 疎水性基材の表面を親水化することができるものである、(1)～(3)のいずれか1項に記載のポリマー化合物。

(5) 前記(1)～(4)のいずれか1項に記載のポリマー化合物を含む、表面処理剤。

(6) 前記(5)に記載の処理剤を疎水性基材の表面に塗布する工程を含む、疎水性基材の表面処理方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、表面処理ポリマーが提供される。本発明の表面処理ポリマーは、タンパク質吸着抑制効果を有し、また低摩擦性及び高潤滑性を基材表面に付与することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]未処理基材 (SiHyMA) のXPSチャートを示す図である。

[図2]PMSiMe1(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理した基材 (SiHyMA) のXPSチャートを示す図である。

[図3]PMSiMe1(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理した後、SDS/生理食塩水(1%)で5分間超音波洗浄した基材 (SiHyMA) のXPSチャートを示す図である。を示す図である。

[図4]SiHyMAの接触角を測定した結果を示す図である。

[図5]タンパク質の吸着密度を測定した結果を示す図である。

[図6]タンパク質の吸着密度を測定した結果を示す図である。

[図7]タンパク質の吸着密度を測定した結果を示す図である。

[図8]タンパク質の吸着密度を測定した結果を示す図である。

[図9]未処理の市販基材 (ジョンソンエンドジョンソン(JJ)社) のXPSチャートを示す図である。

[図10]PMSiMe1(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理したJJ社基材のXPSチャートを示す図である。

[図11]PMSiMe1(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理した後、SDS/生理食塩水(1%)で5分間超音波洗浄したJJ社基材のXPSチャートを示す図である。

[図12]JJ社基材の接触角を測定した結果を示す図である。

[図13]接触角の測定装置を示す図である。

[図14]接触角の測定原理を示す図である。

[図15]未処理基材 (PSt) のXPSチャートを示す図である。

[図16]PMSiMe9(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理した基材 (PSt) のXPSチャートを示す図である。

[図17]PMSiMe9(0.5wt% pH9.18)でコーティング処理した後、SDS/生理食塩水(1%)で5分間超音波洗浄した基材 (PSt) のXPSチャートを示す図である。

[図18]基材 (PSt) の接触角を測定した結果を示す図である。

[図19]基材 (PSt) のタンパク質の吸着密度を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] 1. ポリマー化合物

本発明のポリマー化合物は、側鎖にホスホリルコリン基を含むユニット、側鎖に疎水性基を含むユニット、及び側鎖に第四級アンモニウム塩を含むユニットを有する三元系ポリマー化合物である。

本発明のポリマー化合物は、シリコーンハイドロゲルの主成分であるシリコーンとの疎水性相互作用を高めるため、シリコーン成分を含むモノマーをポリマーのユニット成分に取り入れたものである。本発明のポリマーを用いることで、疎水性相互作用による吸着効果のみならず、補助的に静電相互作用を発現させて基材に吸着・固定化させることができる。この際、コーティング溶液のpHを調整することにより、基材表面のカルボキシ基（アニオン）を完全に電離状態にする。そして、タンパク質吸着抑制効果、潤滑特性効果及び摩擦低減効果を発揮させるために、ホスホリルコリン基を有するユニットをポリマー成分に取り入れる。さらに、ホスホリルコリン基を有するユニットとカチオン性ユニットとの静電相互作用を高めて、確実にイオンコンプレックスを形成させて吸着・固定化させる。

[0012] (1) 三元系ポリマー

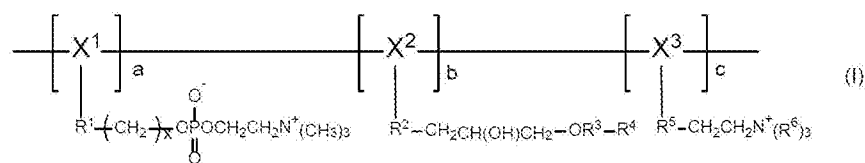
本発明のポリマー中、ホスホリルコリン基（PC基）は、生体膜の主成分であるリン脂質（ホスファチジルコリン）の極性基と同様の構造を有する極性基である。ホスホリルコリン基がポリマーに含有されることにより、当該ポリマーに、親水性（ぬれ性）、具体的には、生体膜の表面が有する極めて良

好な生体適合性、特に生体分子の非吸着性、及び非活性化特性が付与され、
 各種分子に対する非特異的吸着を効果的に抑制することができるため、ひい
 ては疎水性ポリマー材料等の疎水性基材表面に優れた防汚性を付与すること
 ができる。

また、本発明のポリマー中、疎水性基は、シリコン成分を含むポリマーであり、シロキサン結合を有している。これにより、処理対象である疎水性基材表面との吸着性を有し、表面コーティングの安定性を向上させることができる。

[0013] 本発明のポリマーは、限定はされないが、例えば、下記一般式 (I) で示される構造を有するポリマーが好ましく挙げられる。

[化3]



[0014] 式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、重合した状態の重合性原子団を表し、 R^1 、 R^2 及び R^5 は、互いに独立して、置換基を有していてもよいフェニル基、又は $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 若しくは $-O-$ で示される基を表し、 R^3 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は、シロキサン結合を有する基を表し、 R^6 は、 C_{1-5} アルキル基を表し、 x は1以上の整数を表し、 a 、 b 及び c は、互いに独立して、2以上の整数を表し、 X^1 を含む構造単位と X^2 を含む構造単位と X^3 を含む構造単位とはランダムな順序で結合している。

[0015] 式1において、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、重合した状態の重合性原子団を表すものであればよく、限定はされないが、具体的には、例えば、ビニル系モノマー残基、アセチレン系モノマー残基、エステル系モノマー残基、アミド系モノマー残基、エーテル系モノマー残基及びウレタン系モノマー残基等が好ましく、これらの中でも、ビニル系モノマー残基がより好ましい。

式 I において、 R^1 、 R^2 及び R^5 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニル基、又は $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 若しくは $-O-$ で示される基を表し、好ましくは、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 又は $-O-$ で示される基、より好ましくは $-C(O)O-$ で示される基である。

[0016] 式 I において、 R^6 は、それぞれ独立して、炭素数 1～5 (C_{1-5}) の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表す。

また、 x は、1 以上の整数を表し、好ましくは 1～12 の整数、より好ましくは 1～4 の整数、特に好ましくは 2 である。

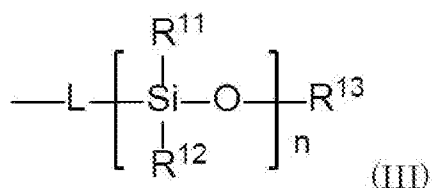
[0017] 式 I において、 X^1 を含む構造単位的具体例としては、限定はされないが、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、2-アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、N-(2-メタクリルアミド)エチルホスホリルコリン、4-メタクリロイルオキシブチルホスホリルコリン、6-メタクリロイルオキシヘキシルホスホリルコリン、10-メタクリロイルオキシデシルホスホリルコリン、 ω -メタクリロイルジオキシエチレンホスホリルコリン及び4-スチリルオキシブチルホスホリルコリン等に由来する構造単位が好ましく挙げられる。これらの中でも、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンに由来する構造単位が特に好ましい。2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) は、“Kazuhiko Ishihara, Tomoko Ueda, and Nobuo Nakabayashi, Polymer Journal, 22, 355-360 (1990)” に記載の方法等により調製することができ、また、その他のホスホリルコリン系化合物 (モノマー化合物) についても、当該方法及び常法に基づいて容易に調製することができる。

[0018] 式 I において、 R^3 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 R^3 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～6 (C_{1-6}) のアルキル基、炭素数 2～6 (C_{2-6}) のアルケニル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、炭素数 6～10 (C_{6-10}) のアリール基、好ましくはフェニル基が挙げられる。

式 I において、 R^4 は、シロキサン結合を有する基を表す。

[0019] 本発明において、シロキサン結合を有する基は、次式ⅠⅠⅠ：

[化4]



で示される。

[0020] 式ⅠⅠⅠにおいて、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、特に限定されるものではなく、それぞれ独立して、トリアルキルシリル基、鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、芳香族基、又は OR^{14} （ R^{14} は、トリアルキルシリル基、鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、芳香族基を表す。）で示される基を表す。

ここで、トリアルキルシリル基の「アルキル」としては、炭素数1～5のアルキルを表し、好ましくはメチルである。

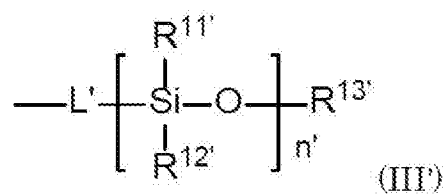
[0021] 炭化水素基としては、置換されていてもよい C_{1-6} アルキル基、置換されていてもよい C_{2-6} アルケニル基、置換されていてもよい C_{2-6} アルキニル基、置換されていてもよい C_{1-6} アルコキシ基などが挙げられる。芳香族基としては、例えば置換されていてもよい C_{6-10} アリール基が挙げられる。

置換基の具体例としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシ基、アミノ基、シリル基、メタンスルホニル基、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、 C_{2-6} アルキニル基、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{6-10} アリール基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{2-7} アシル基または C_{2-7} アルコキシカルボニル基などを挙げることができる。

[0022] L はリンカーを表し、単結合、又は鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、若しくは芳香族基を表す。 n の繰り返し数は特に限定されるものではないが、例えば n は1～10の整数、好ましくは1～5の整数（例えば1、2、3）である。

[0023] また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} には、それぞれ独立して、さらに式IIIと同じ繰り返し単位となる次式（III'）：

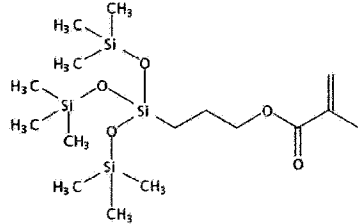
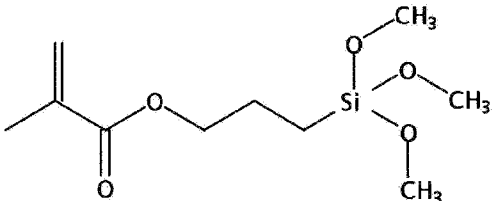
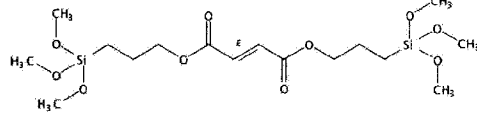
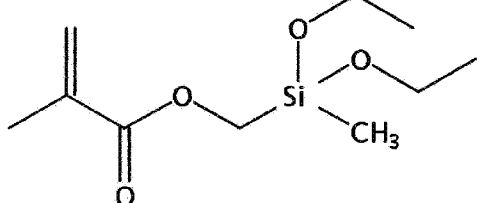
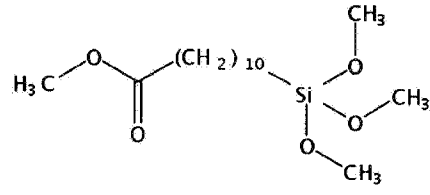
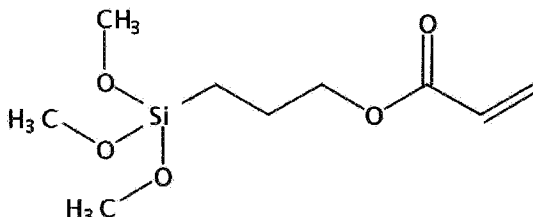
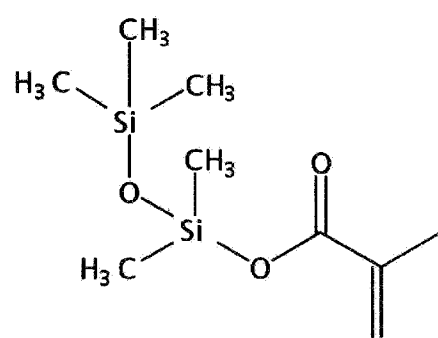
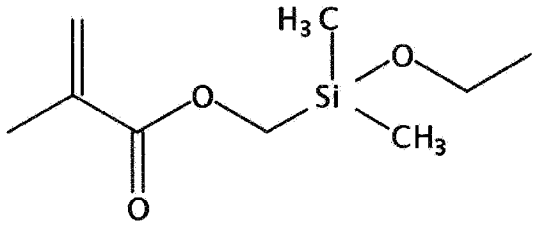
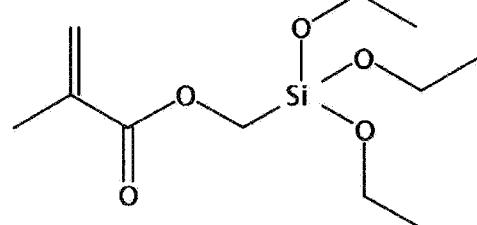
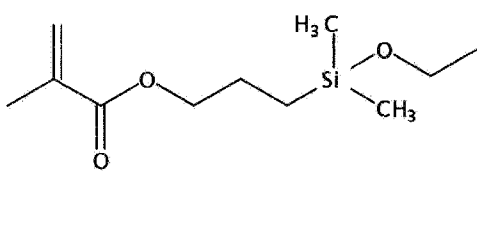
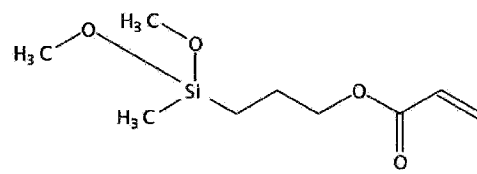
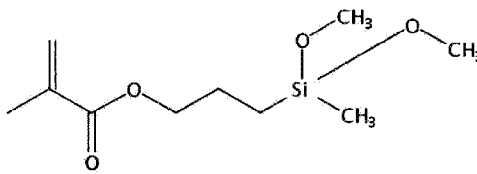
[化5]



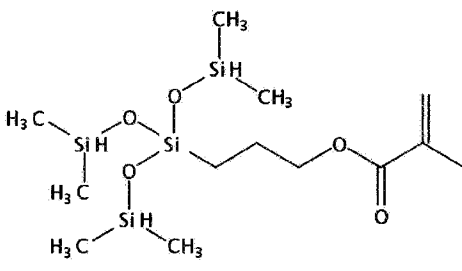
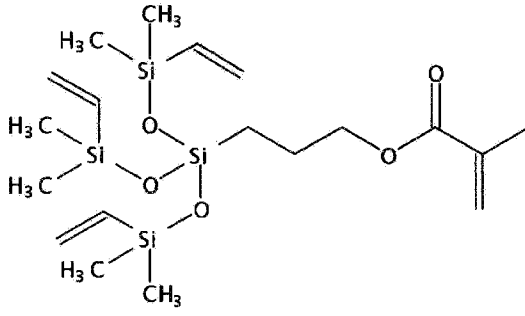
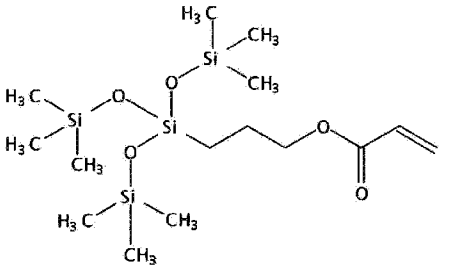
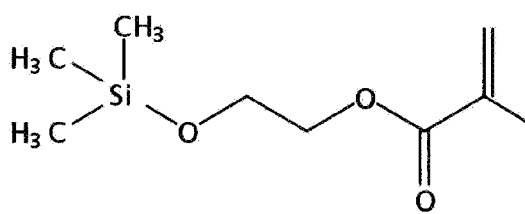
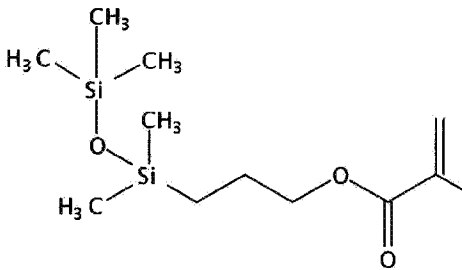
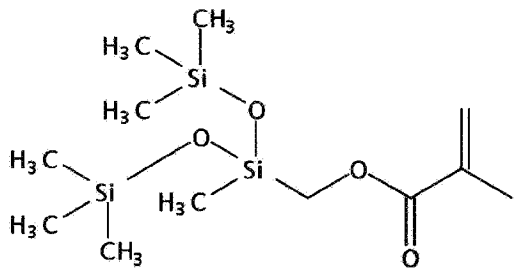
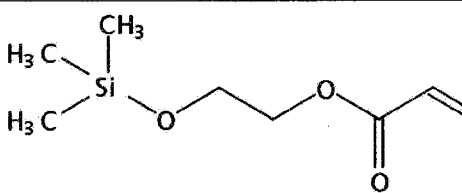
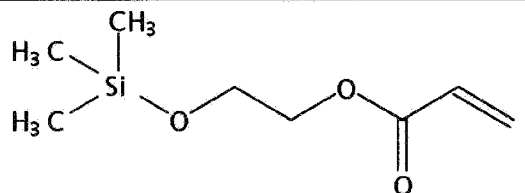
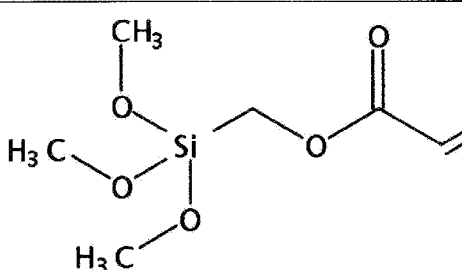
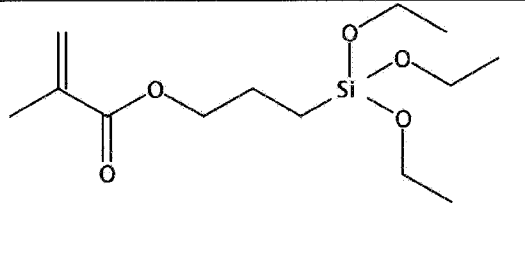
で示される基が連結されていてもよい。R^{11'}、R^{12'}、R^{13'}、n' 及びL'の定義は、前記R¹¹、R¹²、R¹³、n 及びLの定義と同様である。

[0024] シロキサン結合を有する基となるシリコーンモノマーの具体例を、下記表1及び表2に示すが、これらに限定されるものではない。

[表1-1]

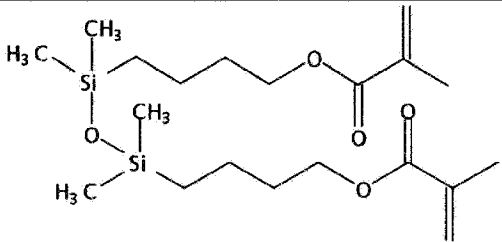
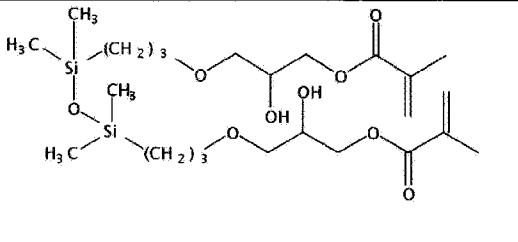
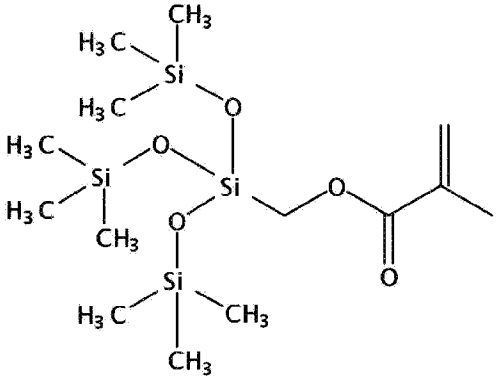
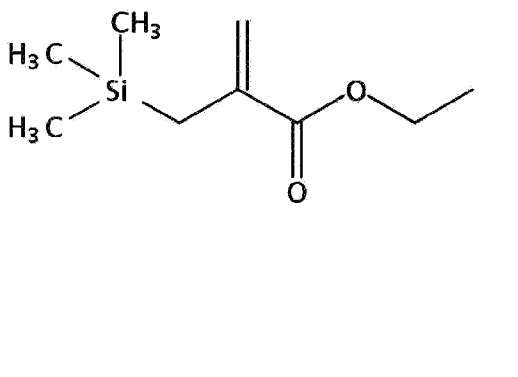
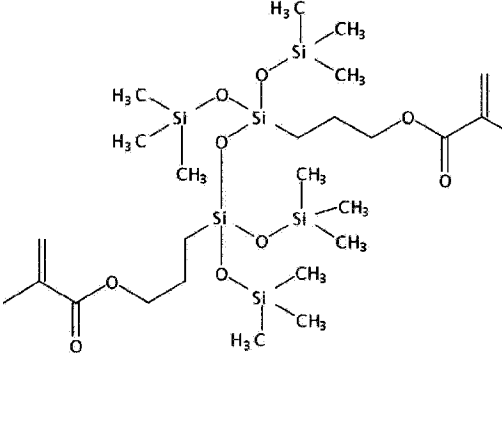
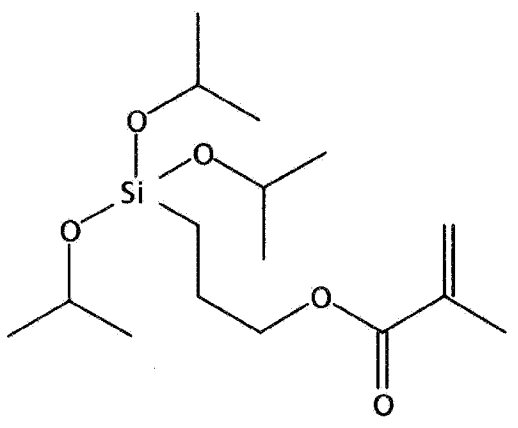
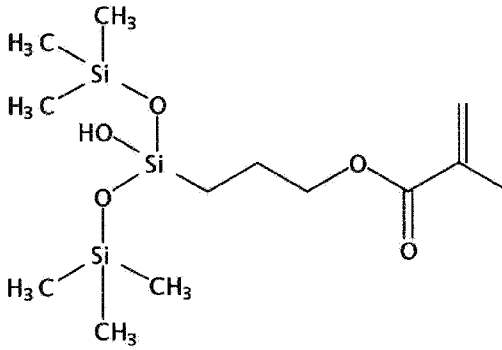
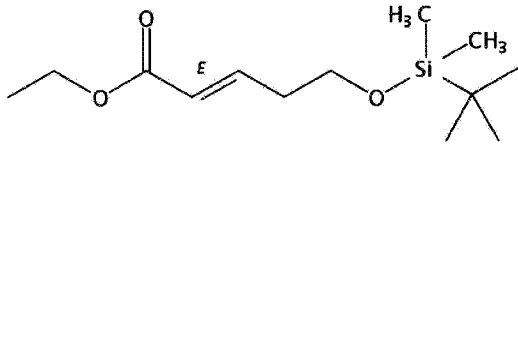
[表1-2]

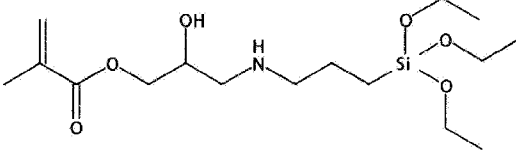
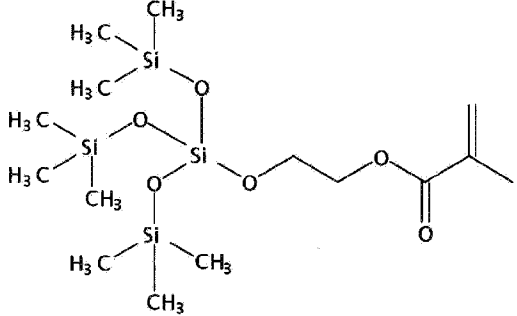
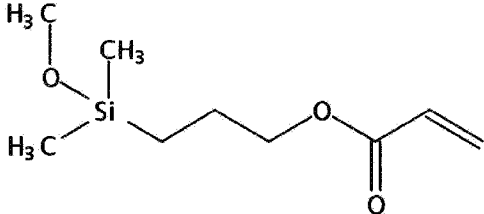
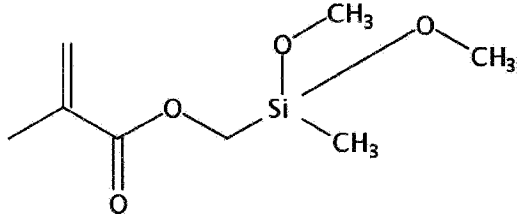
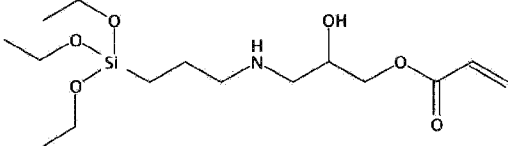
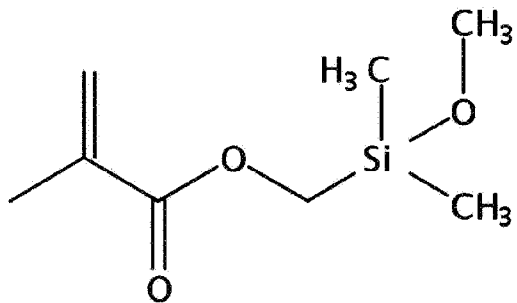
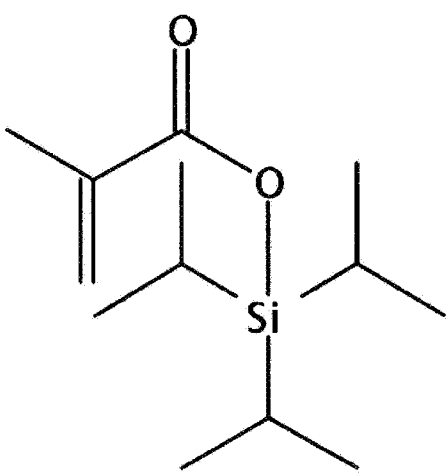
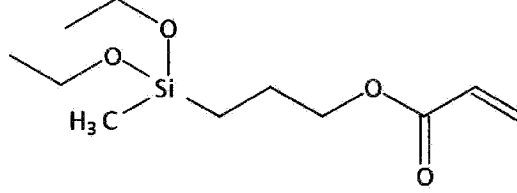
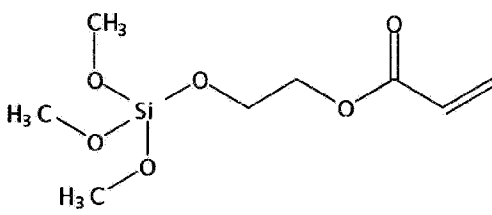
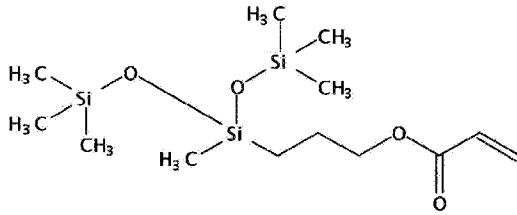
[表1-3]

• Cl⁻	

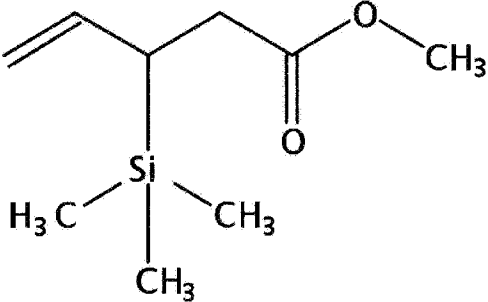
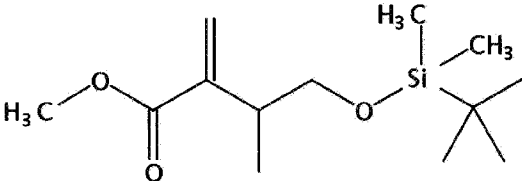
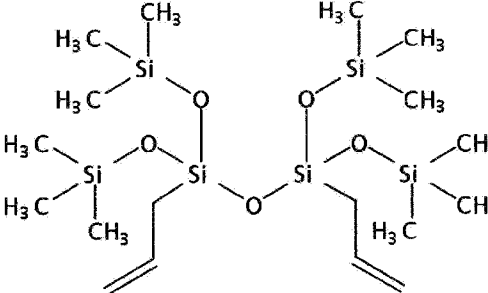
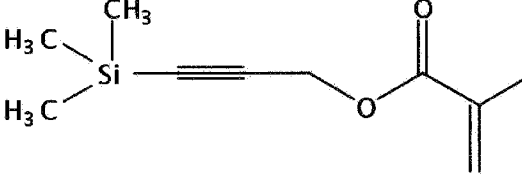
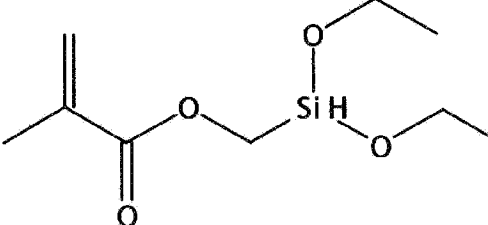
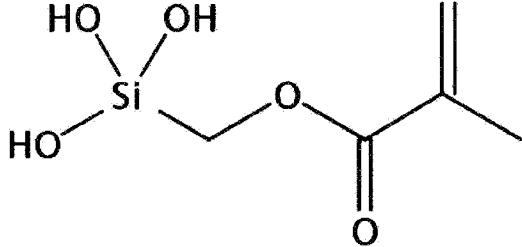
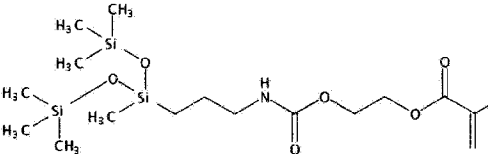
[表1-4]

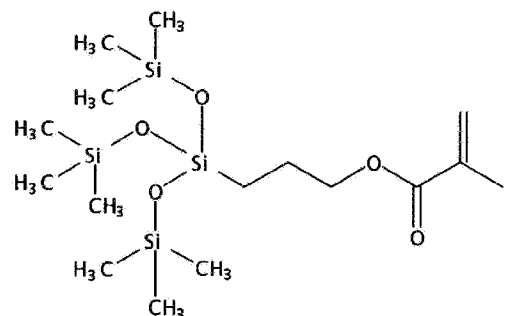
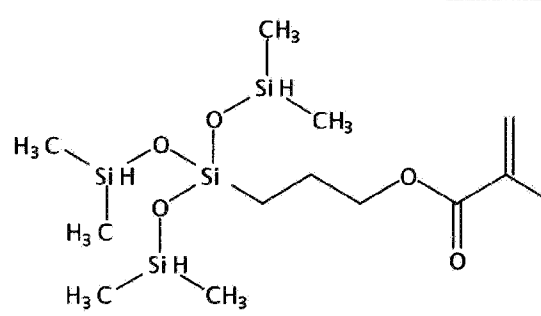
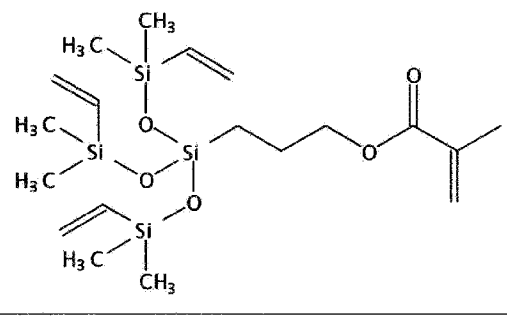
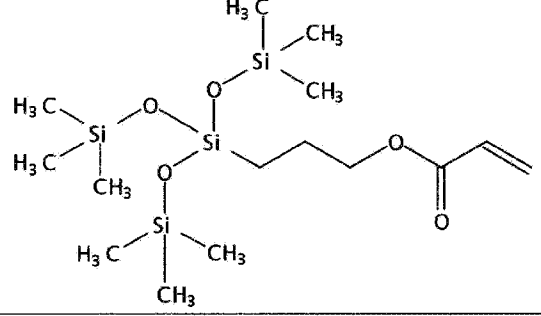
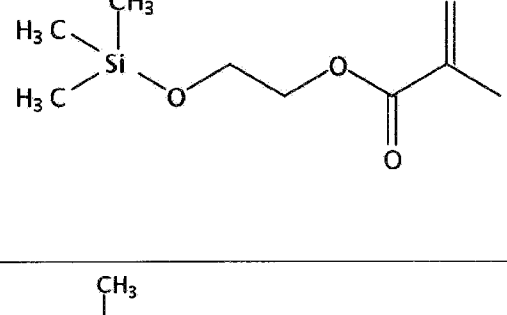
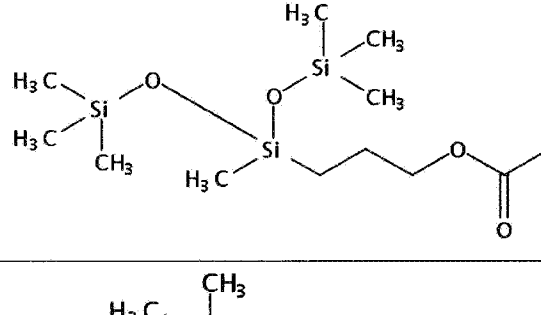
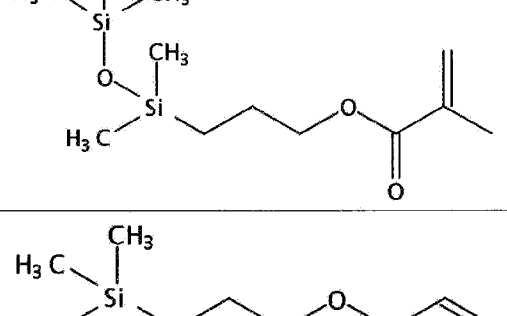
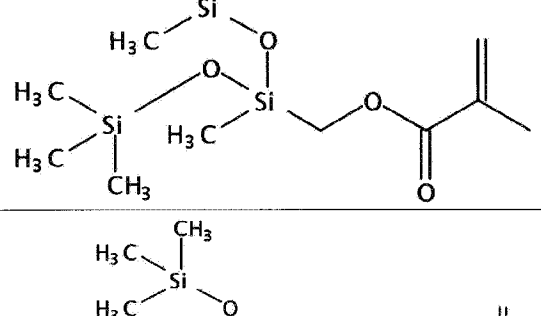
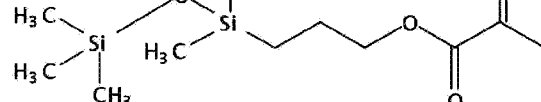
[表1-5]

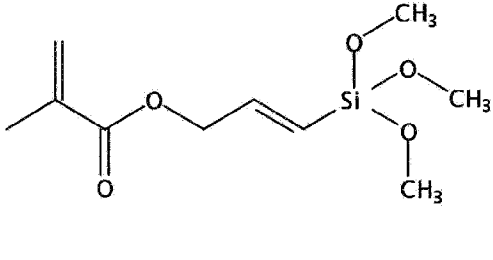
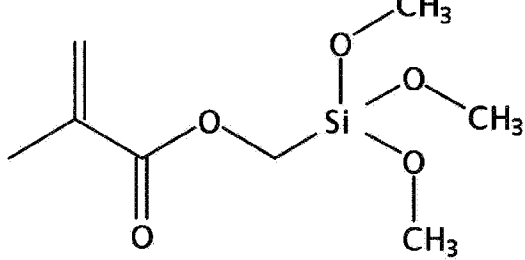
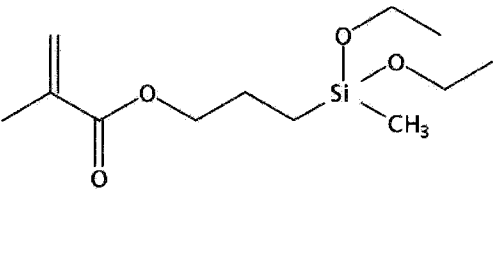
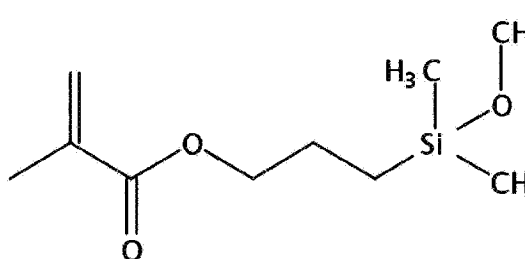
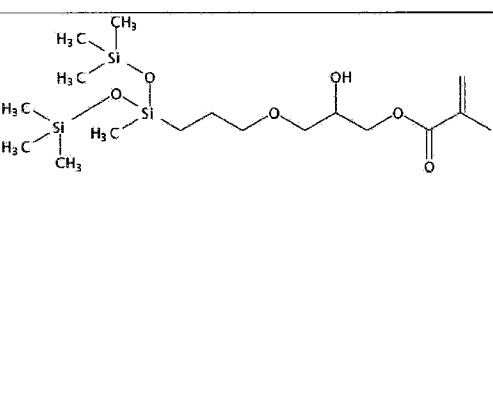
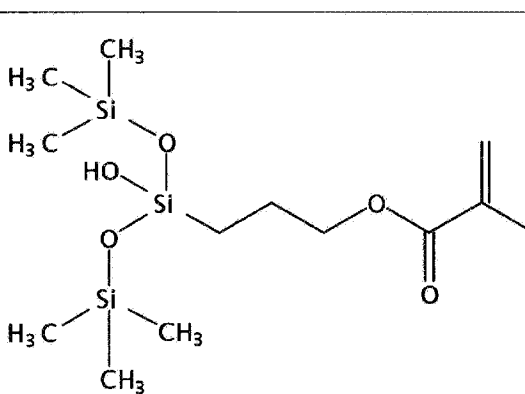
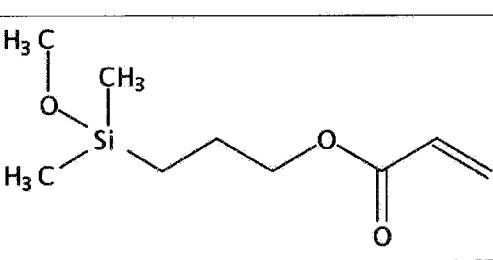
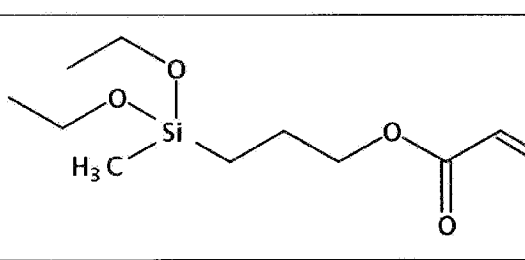
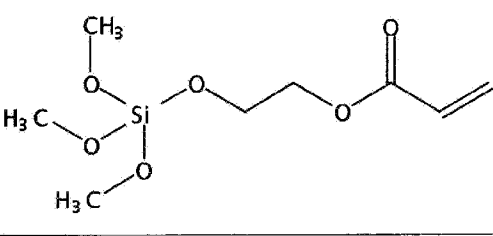
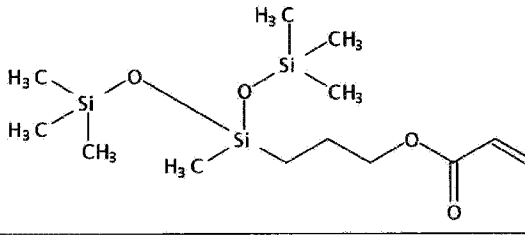
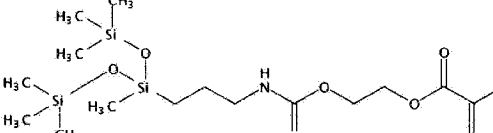
[表1-6]

 Chemical structure of a vinyl-substituted ester with a trimethylsilyl group. The structure shows a vinyl group attached to a carbon atom, which is also bonded to a trimethylsilyl group (Si(CH₃)₃) and a methoxy carbonyl group (COOCH₃).	 Chemical structure of an ester with a trimethylsilyl group and a methyl group. The structure shows a methyl group attached to a carbon atom, which is also bonded to a trimethylsilyl group (Si(CH₃)₃) and a methoxy carbonyl group (COOCH₃).
 Chemical structure of a cyclic siloxane with vinyl groups. The structure shows a cyclic siloxane ring with two vinyl groups attached to the silicon atoms.	 Chemical structure of an ester with a trimethylsilyl group and a vinyl group. The structure shows a vinyl group attached to a carbon atom, which is also bonded to a trimethylsilyl group (Si(CH₃)₃) and a methoxy carbonyl group (COOCH₃).
 Chemical structure of an ester with a trimethylsilyl group and a vinyl group. The structure shows a vinyl group attached to a carbon atom, which is also bonded to a trimethylsilyl group (Si(CH₃)₃) and a methoxy carbonyl group (COOCH₃).	 Chemical structure of a silanol with a vinyl group. The structure shows a silanol group (Si(OH)₂) attached to a carbon atom, which is also bonded to a vinyl group and a methoxy carbonyl group (COOCH₃).
 Chemical structure of a siloxane with a vinyl group and an amide group. The structure shows a siloxane ring with a vinyl group and an amide group attached to the silicon atoms.	

[表2-1]

 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OCCCC(=O)C=C</chem>
 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OSi(C)(C)C=C</chem>	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OCCCC(=O)C=C</chem>
 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>
 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>
 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCCCOSi(C)(C)OSi(C)(C)OSi(C)(C)C</chem>

[表2-2]

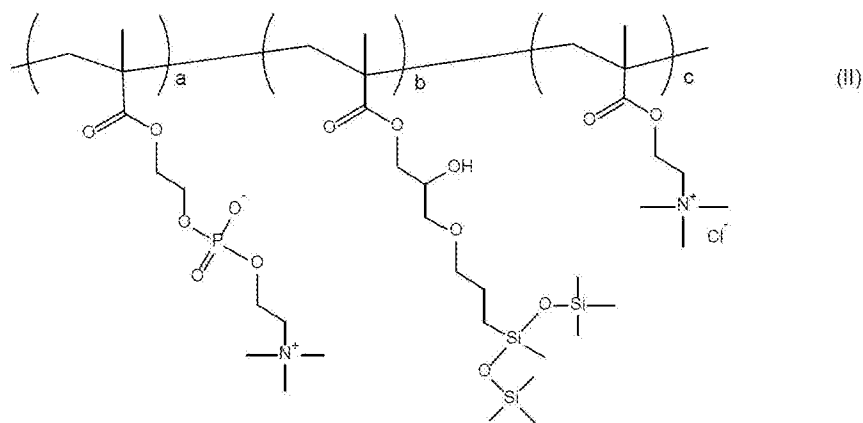
	
	
	
	
	
	

[0025] 式Iで示されるポリマー構造において、 X^1 を含む構造単位と X^2 を含む構造

単位と X^3 を含む構造単位とは、ランダムな順序で結合していてもよく、限定はされない。

さらに、上記一般式Ⅰで示される構造を有するポリマーの具体例としては、限定はされないが、下記一般式ⅠⅠで示される構造を有するポリマーが好ましく挙げられる。

[化6]



(式中、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立して2以上の整数を表し、各モノマーユニットはランダムな順序で結合している。)

[0026] 式ⅠⅠにおいて、ホスホリルコリン基を含む側鎖を有する構造単位（MP Cユニットともいう）と、シロキサン結合を含む側鎖を有する構造単位（疎水性ユニットともいう）と、第四級アンモニウム塩を含む側鎖を有する構造単位（静電相互作用ユニットともいう）とは、式Ⅰと同様、ランダムな順序で結合していてもよく、限定はされない。

上記式Ⅰ及びⅠⅠで示されるポリマーにおいては、 a 、 b 及び c は、特に限定はされず、それぞれ独立して、2以上の整数であればよいが、ここで、 $a/(a+b+c)$ の値は0.10～0.85であることが好ましく、より好ましくは0.2～0.85、さらに好ましくは0.3～0.60であり、 $b/(a+b+c)$ の値は0.1～0.70であることが好ましく、より好ましくは0.10～0.60、さらに好ましくは0.2～0.60であり、 $c/(a+b+c)$ の値は0.05～0.60であることが好ましく、より好ましくは0.05～0.50、さらに好ましくは0.1～0.40である

。

[0027] 上記式Ⅰ及びⅡで示されるポリマーの重量平均分子量は、限定はされないが、例えば、5,000～1,000,000が好ましく、より好ましくは10,000～300,000である。

上記式Ⅰ及びⅡで示される構造を有するポリマーは、必要に応じ、他のモノマー由来の構造単位を含むものであってもよく、限定はされないが、通常、他のモノマー由来の構造単位の割合は、ポリマーを構成する全構造単位に対して、30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下である。

式Ⅰ及びⅡで示されるポリマーの合成については、モノマー化合物の調製及びそれらの重合を含め、基本的には、当業者の技術水準に基づき、常法により行うことができる。

[0028] 2. 表面処理剤

本発明の表面処理剤は、本発明の上記三元系ポリマーを主要成分として含むものであり、対象基材である疎水性基材の表面を親水化することができるものである。

本発明の表面処理剤は、後述するように、疎水性基材の表面に塗布することにより表面処理を行うことができるものである。

本発明の表面処理剤は、上記三元系ポリマー以外に、一般的に基材の表面処理剤の成分として用いられる任意の他の成分（例えば、各種溶媒等）を含むものであってもよく、限定はされない。溶媒としては、例えば、水とエタノールとの混合溶媒等が好ましく挙げられる。

[0029] 本発明の表面処理剤は、通常、溶液状のものであることが好ましく、主要成分として含まれる前記三元系ポリマーの濃度は、例えば、0.05重量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.2重量%以上、さらに好ましくは0.25重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上である。

さらに、本発明の処理剤を溶液として使用する場合のpHは、4～11で

あり、好ましくは6～10である。

[0030] 本発明の表面処理剤の対象基材となる疎水性基材としては、限定はされないが、例えば、各種疎水性ポリマー材料等が好ましく挙げられる。疎水性ポリマー材料としては、例えば以下のものが挙げられる。

(i) ポリメタクリル酸メチル（メタクリル樹脂；PMMA）等のアクリル系ポリマー

(ii) ポリジメチルシロキサン(PDMS)等の各種シリコーンゴム（置換シリコーン、変性シリコーンを含む等）

(iii) ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びポリオレフィン等の有機物からなるもの

(iv) 金属、セラミックスあるいはガラス系基材にシランカップリング剤で表面処理したもの等

[0031] 基材の形状は、特に限定はされず、例えば、板状、ビーズ状及び繊維状の形状のほか、板状の基材に設けられた穴や溝なども挙げられる。

また、基材の用途としては、限定はされないが、例えば、歯科材料、歯科用器具、各種医療用デバイス、コンタクトレンズ、人工臓器、バイオチップ、バイオセンサー、酸素富加膜及び細胞保存器具等が挙げられる。歯科材料としては、例えば、有床義歯、架工義歯、インプラント義歯及びクラウン等の歯科用補綴物が好ましく挙げられる。

[0032] 3. 表面処理方法

(1) 表面処理方法

本発明の表面処理方法は、対象基材である疎水性基材の表面を親水化する方法であり、具体的には、上述した本発明の表面処理剤を基材の表面に塗布する工程（塗布工程）を含む方法である。

[0033] 塗布工程においては、本発明のポリマーを主要成分として含む表面処理剤を用いて行えばよく、限定はされない。

対象基材の表面が疎水性の場合は、水溶液をはじきコーティングすることが困難になることがある。そのような場合は、 O_2 プラズマ処理を行うことが

できる。O₂プラズマ処理により、基材表面に水酸基やカルボキシ基が生成されるため、親水性が向上する。また、本発明のポリマー化合物において、第四級アンモニウム塩を側鎖に有する構造単位は静電相互作用ユニットとして機能することから、ポリマーの基材への吸着効果を高めることができる。静電相互作用ユニットは、静電相互作用による基材への吸着と、MPCポリマーの水溶性を高める効果を有している。

[0034] MPCと疎水性ユニット、静電ユニットによるポリマーにより、水中でコンタクトレンズ表面に吸着・固定させることで、タンパク質吸着抑制効果、表面親水性の向上、摩擦の軽減を図ることができる。

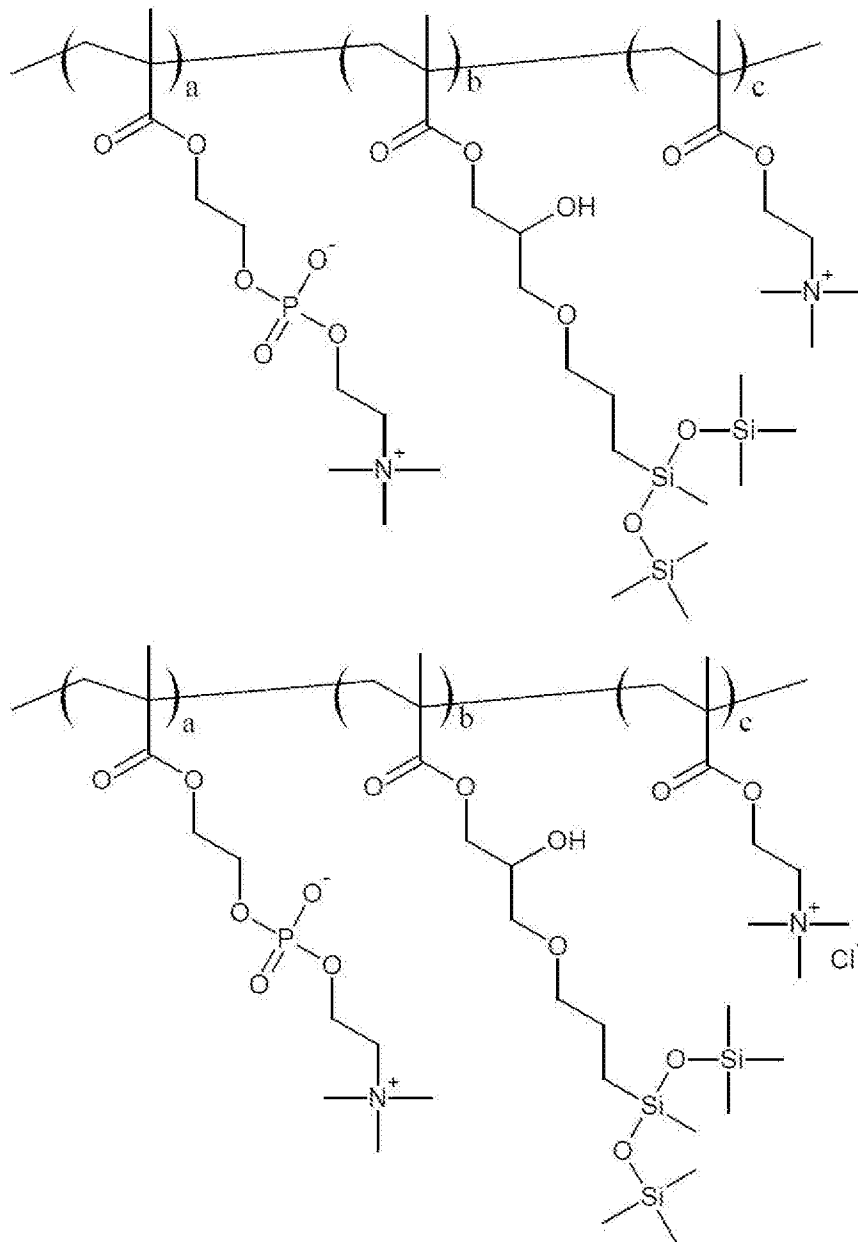
[0035] 本発明の表面処理方法の対象基材となる疎水性基材としては、限定はされないが、その種類、形状及び用途等は、前記列挙したものと同様のものが例示できる。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0036] 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) (C₁₁H₂₂N₀O₆P Mw=295.27 CAS 67881-98-5) モノマーと、疎水性ユニットとしてMethyl-di(trimethylsiloxy)-silyl propyl glycerol methacrylate (SiMAA2) C₁₇H₃₈O₆Si₃ Mw=422.7 CAS 69861-02-5) モノマー、カチオン性ユニットとしてMethacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (Metac) (C₉H₁₈ClN₀O₂ Mw= 207.7 CAS 5039-78-1)モノマーを用いた3元共重合体(PMSiMe、次式)の合成

[化7]



[0037] (1) MPCポリマーの合成(PMSiMe)

MPCモノマー、疎水性モノマーとしてSiMAA2、カチオン性モノマーとしてMe t a cを用いる。

各モノマーと開始剤（アゾビスイソブチロニトリルAIBN C₈H₁₂N₄ Mw=164.21 CAS 78-67-1）を計りとり、エタノール15mLにモノマーが0.5mol/Lになるよう溶解した後、溶液を試験管に移し、0℃においてアルゴンバブリングして系

中の酸素を脱気した（20分間）。

試験管をガスバーナーで封管し、60℃オイルバス中で重合反応させた（24時間）。反応後、試験管を開管して反応溶液をエーテル/クロロホルム=9/1 800 mL中に滴下して再沈殿させ精製した。沈殿物を桐山ロート紙フィルターで減圧ろ過により回収し、減圧乾燥後、純水に溶解した。ポリマー水溶液を限外ろ過装置（テクノオフィス・カネコ製ゲンゴロウ）にて連続限外ろ過を行い、未反応モノマーを除去し、凍結乾燥により試料を得た（表3）。

[表3]

	MPC (g)	SiMAA2 (g)	Metac (g)	AIBN (mg)
PMSiMe1	1.5613	0.4756	0.2348	3.08
モル比	70	15	15	
PMSiMe5	1.2235	0.4833	0.4712	3.08
モル比	55	15	30	
PMSiMe6	1.225	0.4812	0.4693	12.32
モル比	55	15	30	
PMSiMe7	0.8875	0.4766	0.702	3.08
モル比	40	15	45	
PMSiMe9	0.8915	0.7936	0.5489	3.08
モル比	40	25	35	

SiMAA2 Gelest, Inc

Metac Alfa Aesar

AIBN 和光純薬工業

[0038] (2) シリコンハイドロゲルSiHyMAの調製

架橋剤としてEthylene glycol dimethacrylate (EGDMA(C₁₀H₁₄O₄ Mw= 198.22 CAS 97-90-5)、親水性モノマーとしてN,N-Dimethylacrylamide (DMA)(C₅H₉NO Mw=99.13 CAS 2680-03-7)、シリコンモノマーとしてMethyl-di(trimethylsiloxy)-silyl propyl glycerol methacrylate (SiMAA2、下記) C₁₇H₃₈O₆Si₃ Mw=422.7 CAS 69861-02-5)、カルボキシ基含有モノマーとしてMethacrylic Acid (MAA) (Mw=86.1)、光開始剤としてイルガキュア369(Mw=366.5)（下記式）を用い、

EGDMA : 1

MAA : 2.5

DMA : 6.4

SiMAA2 : 10

のモノマー組成比で混合し、イルガキュア369 0.1に対してモノマー総量が100となるように溶液を調整した（表4）。

[表4]

	イルガキュア 369	EGDMA	MAA	DMA	SiMAA2
仕込み量	58.53mg	0.317g	3.440g	10.126g	6.776g
モル比	1	10	250	640	100

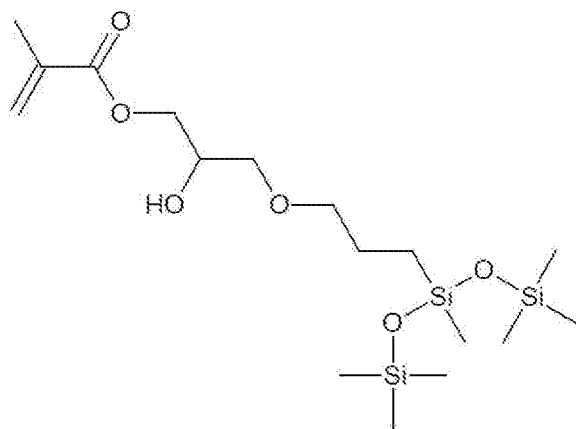
EGDMA 東京化成工業

DMA 東京化成工業

SiMAA2 Gelest, Inc

MAA 東京化成工業

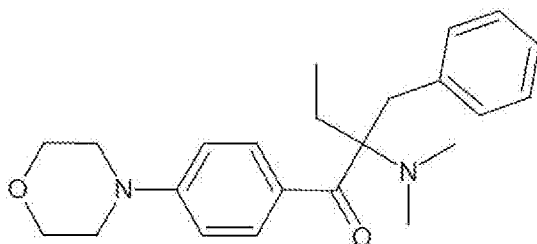
[化8]



SiMAA2

69861-02-5

[化9]



IRGACURE 369

[0039] 内側を70mm x 70mm にくりぬいたシリコンゴム（厚さ0.5mm）をスペーサ

ーとし、PET板(3mm x 100mm x 100mm)で挟み込んでモールドを作製した。モールド内にモノマー溶液を流し込み、UVを30分間照射することで硬化させた。

硬化後、サンプルを2-プロパノール/水=7/3に浸漬し、未反応物を除去し精製した。溶媒を2回交換した後、純水に置換し、純水を2回交換した後、pH9.18緩衝液に浸漬した。3時間後、純水に置換し、純水を2回交換して得られたサンプルから、φ13mmの打ち抜きでディスク状に打ち抜き、純水中で超音波洗浄を繰り返し、生理食塩水に置換してサンプルを得た。

[0040] (3) MPCポリマーコーティング

各PMSiMe(0.5wt% pH9.18) 溶液中にシリコンハイドロゲルを一晩浸漬して取り出し、生理食塩水に置換してサンプルとした。

[0041] (4) XPS測定によるコーティングMPCポリマーの確認

MPCポリマーコーティングを施したサンプルを生理食塩水でリンスを50回行った後、自然乾燥に続いて減圧乾燥し、XPS(X線光電子分光法)測定装置(島津製作所Kuratos)を用いて、サンプル基材表面の元素分析を行った。また一部のサンプルはSDS/生理食塩水中にて超音波洗浄(5分間)を行い、リンスした後、自然乾燥、減圧乾燥を経てサンプルとした。

[0042] (5) 結果

MPCポリマーコーティングを施したSiHyMA表面に、基材であるSiHyMAには存在しない133eV付近のPならびに403eV付近に4級アンモニウムNのピークを確認した(図1~3)。いずれもMPCポリマー由来のピークであり、SiHyMA表面でのMPCポリマーの存在を示している。

MPCポリマーコーティングを施した後にSDS1%水溶液で超音波洗浄(5分間)したSiHyMA表面にも、MPCポリマーの存在を確認した。

実施例 2

[0043] 接触角測定

水中接触角を、自作の測定装置を用いてキャプティブバブル法で測定した。

測定装置：図13、14に示す測定装置を組み上げ、ハイドロゲルサンプルをOリングで治具に固定し、治具をポンプで吸引して水中で保持した。マイクロシリンジから気泡を押しだしてサンプル表面に吸着させ、CMOSカメラで吸着した気泡を撮影し、画像処理により水中接触角を求めた。図14中、接触角 θ が大きいほど、基材表面の親水性が高いことを意味する。

結果

未処理のSiHyMAでは 161° だったものが、MPCポリマー処理したサンプルでは、 166° 以上に向上した（図4）。またコーティング後、SDS1%溶液で超音波洗浄したサンプルも同様の効果を示した。

実施例 3

[0044] タンパク質吸着

(1) 方法

タンパク質吸着実験として、涙液に含まれる主成分であるリゾチーム(1.9mg/mL)、ラクトフェリン(1.8mg/mL)、アルブミン(0.2mg/mL)、 γ グロブリン(0.02mg/mL)を用いて測定。人工涙液(ATS)として(3.92mg/mL)が報告されているため、それぞれのタンパク溶液も3.92mg/mLに統一して用いた。

[0045] 試薬：

γ グロブリン，ヒト血清由来（Wako）

アルブミン，ヒト血清由来（Wako）

リゾチーム，卵白由来（塩酸リゾチーム、卵白由来）（Wako）

ラクトフェリン，牛乳由来（Wako）

[0046] 未処理SiHyMA並びにMPCポリマーコーティングを施したSiHyMAを各タンパク質溶液にそれぞれ6枚ずつ一晩浸漬(37℃)した。SiHyMAを取り出して生理食塩水中でリンスを50回行い、生理食塩水に一晩浸漬(37℃)した。SiHyMAを取り出して生理食塩水中でリンスを50回行い、SDS/生理食塩水(1%)中、超音波洗浄して表面に吸着しているタンパク質を回収し、 μ BCA法（BCA Protein Assay Reagent Kit サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）により定量した。

[0047] (2) 結果

γ グロブリンの場合、未処理SiHyMAに比べて、PMSiMeコーティング処理したいずれのサンプルも、タンパク吸着が見られなかった。

PMSiMeコーティング処理により、ラクトフェリン、リゾチーム、A T Sでも、タンパク吸着を抑える結果を示した。

実施例 4

[0048] 市販シリコンハイドロゲルの酸素プラズマ処理による改質

(1) 方法

市販シリコンハイドロゲルとして、ワンデー アキュビュー トゥルーアイ（登録商標）（ジョンソンエンドジョンソン）をケースから取り出し、生理食塩水に置換して自然乾燥させた後、プラズマ装置（ヤマト科学PR500）にて処理（100w 酸素流量30ml/min）した。プラズマ処理したサンプルを各PMSiMe(0.5wt% pH9.18)の各溶液中に一晩浸漬して取り出し、生食水に置換してサンプルとした。

[0049] ・XPS測定によるコーティングMPCポリマーの確認

MPCポリマーコーティングを施したサンプルを生理食塩水でリンス50回行った後、自然乾燥に続いて減圧乾燥し、XPS（X線光電子分光法）測定装置（島津製作所Kuratos）を用いて、サンプル基材表面の元素分析を行った。また一部のサンプルはSDS/生理食塩水中にて超音波洗浄（5分間）を行い、リンスした後、自然乾燥、減圧乾燥を経てサンプルとした。

[0050] (2) 結果

MPCポリマーコーティングを施したワンデー アキュビュー トゥルーアイ表面に、基材であるワンデー アキュビュー トゥルーアイには存在しないMPCポリマー由来の133eV付近のPならびに403eV付近に4級アンモニウムNのピークを確認した（図9～11）

SDS1%水溶液で超音波洗浄したサンプルにも、MPCポリマーの存在を確認できた。

[0051] ワンデー アキュビュー トゥルーアイのサンプルについては、通常の方法で

はMPCポリマーは全く吸着しない結果であったが、酸素プラズマ処理に続いてpH9.18中でコーティングすることで、PMSiMeシリーズはすべて吸着していることを確認した。基材表面に、酸素プラズマ処理によるカルボキシ基の生成が予想され、SiHyMAと同様の効果を示したものと考えられる。

実施例 5

[0052] 接触角測定

(1) 方法

水中接触角を、測定装置を用いてキャプティブバブル法で測定した。

(2) 結果

未処理のワンデーアキュビュートゥルーアイでは153°だったものが、MPCポリマー処理したワンデーアキュビュートゥルーアイでは、いずれも158°以上に向上した。またコーティング後、SDS1%溶液で超音波洗浄したサンプルも同様の効果を示した(図12)。

実施例 6

[0053] ポリスチレン (PSt) の酸素プラズマ処理による改質

(1) 方法

汎用ポリマーの一つであるポリスチレン (PSt) (厚さ0.2mm) を、 $\phi 13$ mmのディスク状に打ち抜き、エタノールで洗浄して自然乾燥させた後、プラズマ装置 (ヤマト科学PR500) にて処理 (100w 酸素流量30ml/min) した。

[0054] MPCポリマーコーティング

酸素プラズマ処理したPStを、SiHyMAへの高い吸着効果を示したPMSiMe9(0.5wt% pH9.18) 溶液中に一晩浸漬して取り出し、生理食塩水に置換してサンプルとした。

[0055] XPS測定によるコーティングMPCポリマーの確認

MPCポリマーコーティングを施したPStを生理食塩水でリンスを50回行った後、自然乾燥に続いて減圧乾燥し、XPS (X線光電子分光法) 測定装置 (島津製作所Kuratos) を用いて、PSt基材表面の元素分析を行った。また一部のPStはSDS/生理食塩水中にて超音波洗浄 (5分間) を行い、リンスした後、自然乾

燥、減圧乾燥を経てサンプルとした。

[0056] (2) 結果

MPCポリマーコーティングを施したPSt表面に、基材であるPStには存在しない133eV付近のPならびに403eV付近に4級アンモニウムNのピークを確認した(図15～17)。いずれもMPCポリマー由来のピークであり、PSt表面でのMPCポリマーの存在を示している。

MPCポリマーコーティングを施した後にSDS/生理食塩水中にて超音波洗浄(5分間)したPSt表面にも、MPCポリマーの存在を確認した。

酸素プラズマ処理に続いてpH9.18中でコーティングすることで、PMSiMe9が表面に吸着していることを確認した。基材表面に、酸素プラズマ処理によるカルボキシ基の生成が予想され、SiHyMAと同様の効果を示したものと考えられる。

[0057] 接触角測定

(1) 方法

水中接触角を、測定装置を用いてキャプティブバブル法で測定した。

(2) 結果

未処理のPStでは110°だったものが、プラズマ処理あるいはプラズマ処理後にMPCポリマー処理したPStでは、いずれも170°前後に大きく向上した。またコーティング後、SDS1%溶液で超音波洗浄したPStも同様の効果を示した(図18)。

[0058] タンパク質吸着

(1) 方法

未処理PSt並びに酸素プラズマ処理したPSt、酸素プラズマ処理後にMPCポリマーコーティングを施したPStを人工涙液(ATS)(3.92mg/mL)にそれぞれ6枚ずつ一晩浸漬(37℃)した。PStを取り出して生理食塩水中でリンスを50回行い、SDS/生理食塩水(1%)中、超音波洗浄して表面に吸着しているタンパク質を回収し、μBCA法(BCA Protein Assay Reagent Kit サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)により定量した。

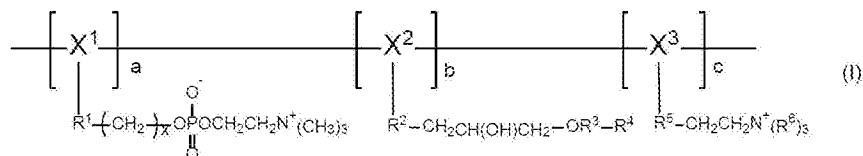
(2) 結果

接触角測定では、プラズマ処理によりPStの表面は親水性に改質された結果を示したが、プラズマ処理したPStは未処理PStと同様のタンパク吸着量を示した。一方で、プラズマ処理後にMPCポリマーコーティングを施したPSt表面にはタンパク吸着が全くみられなかった（図19）。

請求の範囲

[請求項1] 次式1：

[化10]

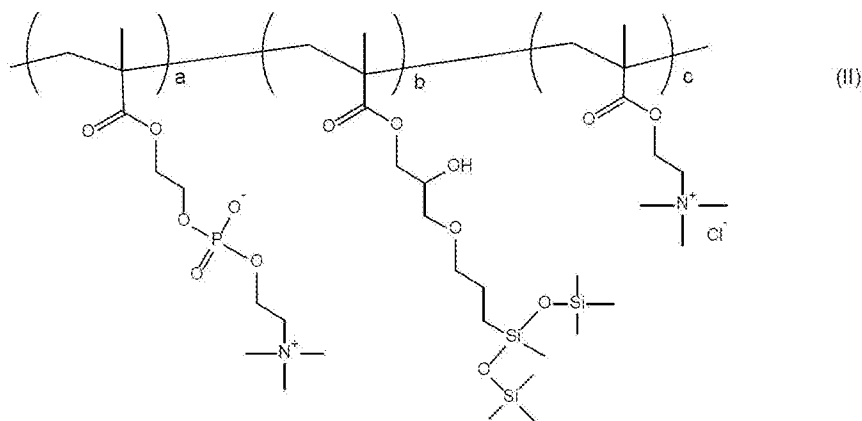


〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立して、重合した状態の重合性原子団を表し、 R^1 、 R^2 及び R^5 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニル基、又は $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 若しくは $-O-$ で示される基を表し、 R^3 は、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表し、 R^4 は、シロキサン結合を有する基を表し、 R^6 は、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基を表し、 x は1以上の整数を表し、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立して、2以上の整数を表し、 X^1 を含む構造単位と X^2 を含む構造単位と X^3 を含む構造単位とはランダムな順序で結合している。〕

で示されるポリマー化合物。

〔請求項2〕 式1で示される化合物が次式11:

[化11]



(式中、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立して2以上の整数を表し、各モノマーユニットはランダムな順序で結合している。)

で示される構造を有するポリマーである、請求項1に記載のポリマー

化合物。

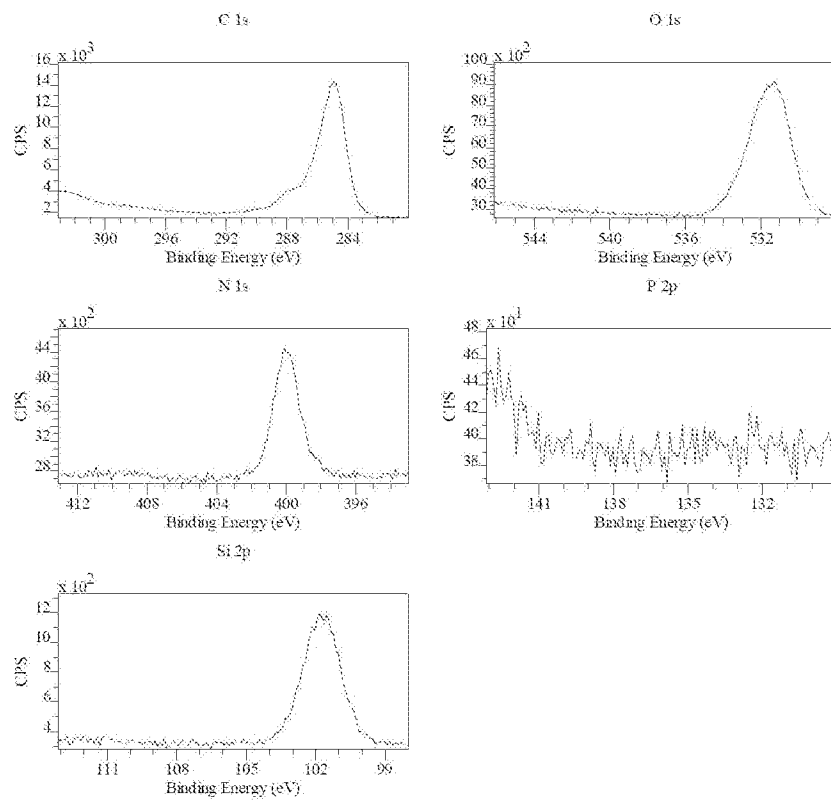
[請求項3] $a / (a + b + c)$ の値が $0.10 \sim 0.85$ であり、 $b / (a + b + c)$ の値が $0.1 \sim 0.70$ であり、 $c / (a + b + c)$ の値が $0.05 \sim 0.70$ である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー化合物。

[請求項4] 疎水性基材の表面を親水化することができるものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー化合物。

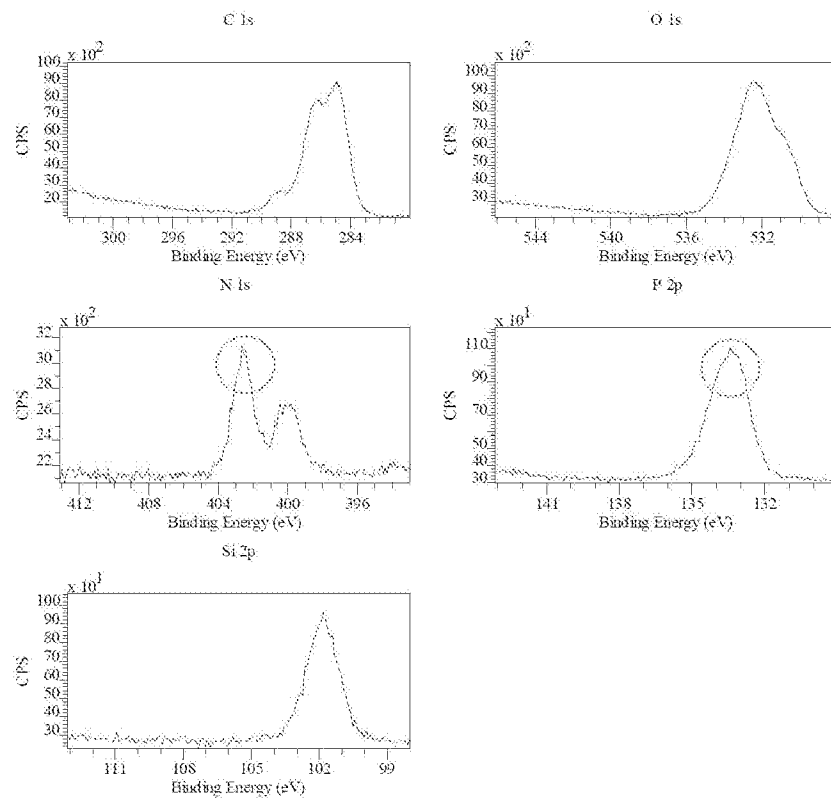
[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー化合物を含む、表面処理剤。

[請求項6] 請求項 5 に記載の処理剤を疎水性基材の表面に塗布する工程を含む、疎水性基材の表面処理方法。

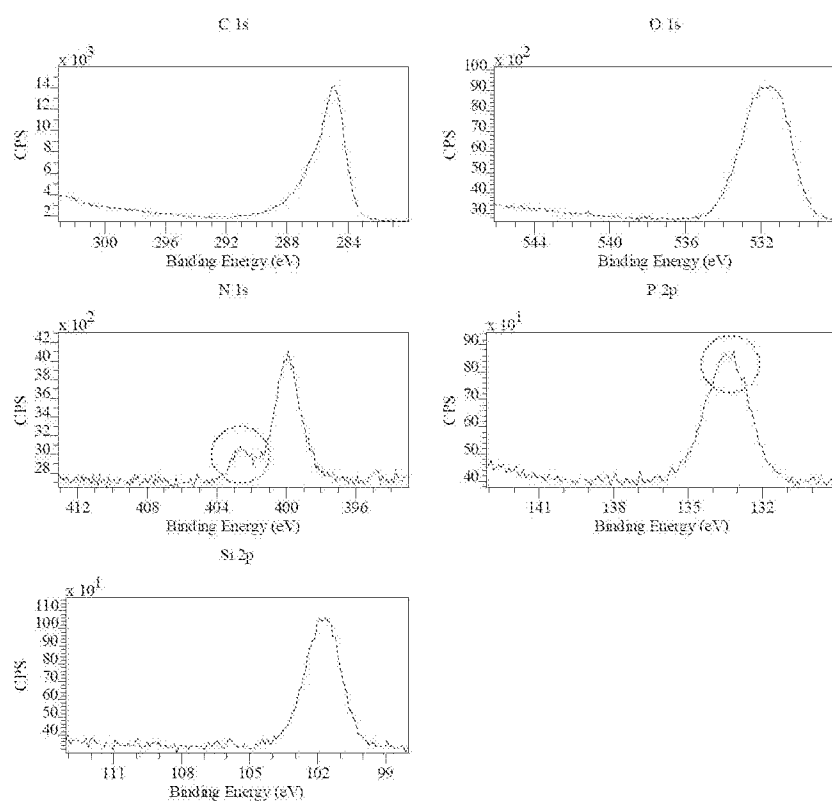
[図1]



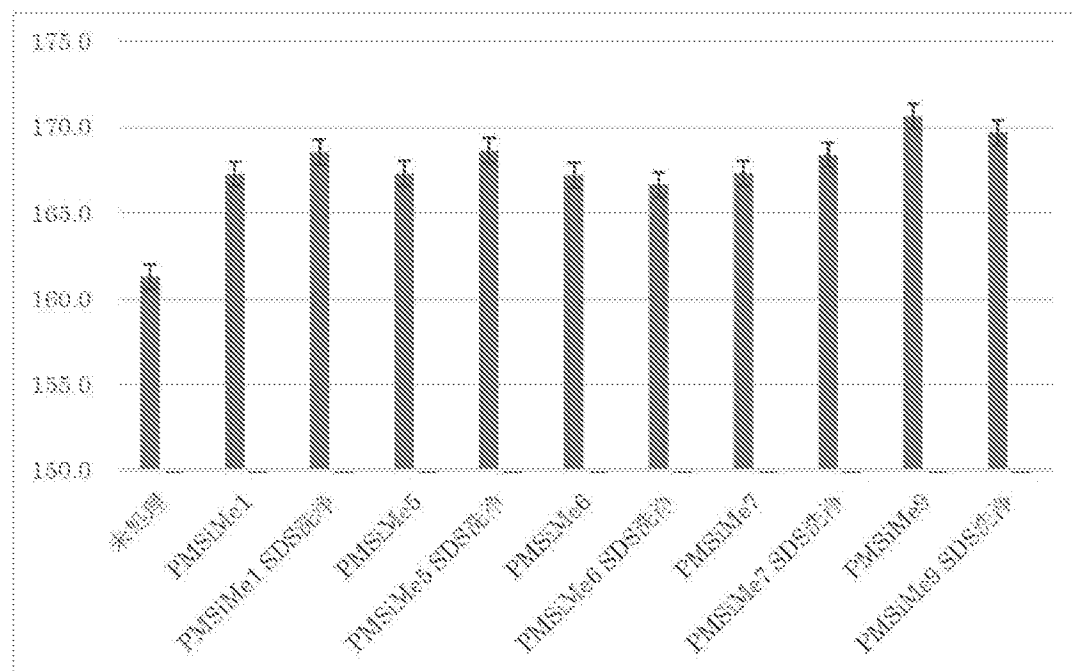
[図2]



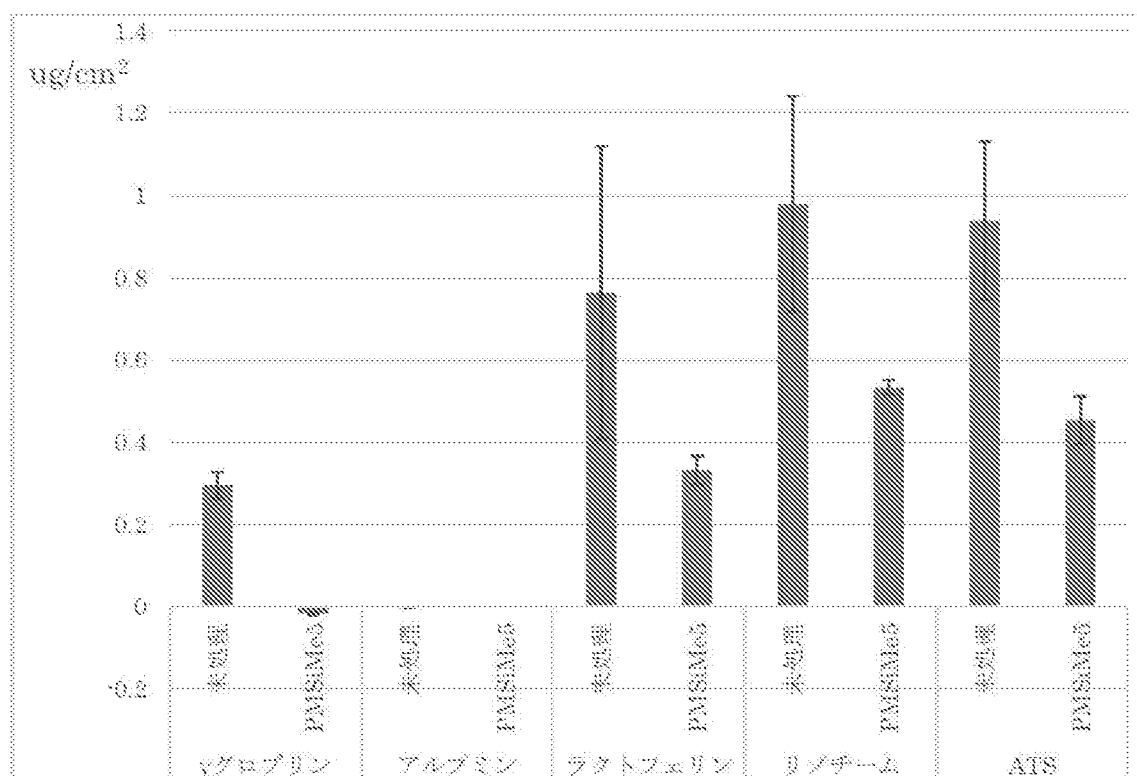
[図3]



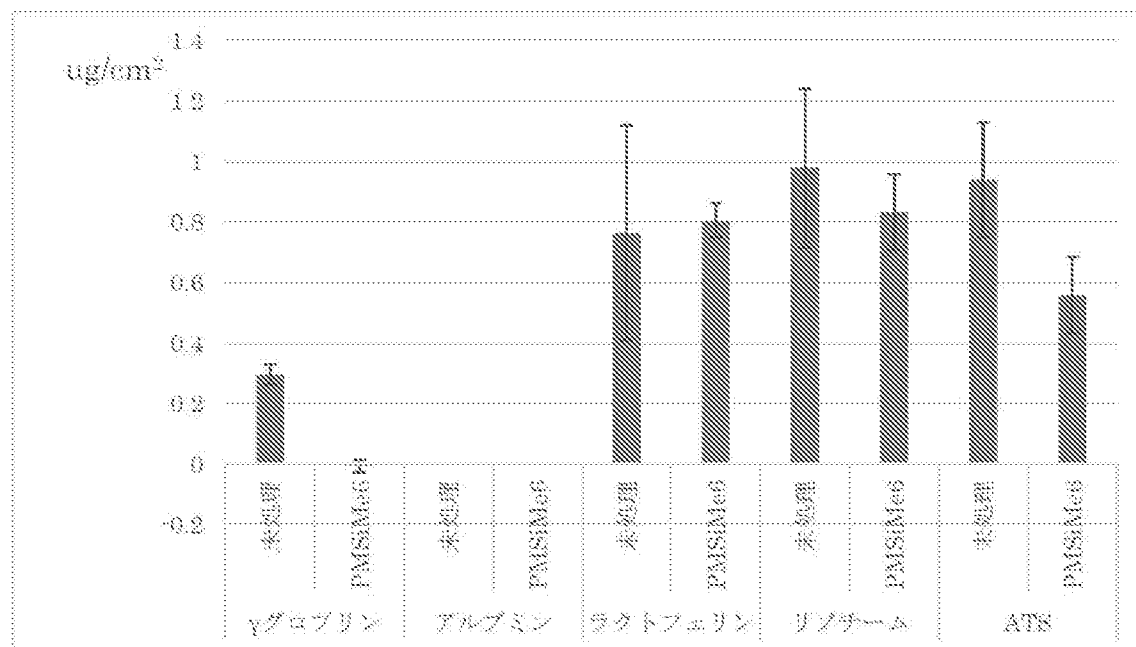
[図4]



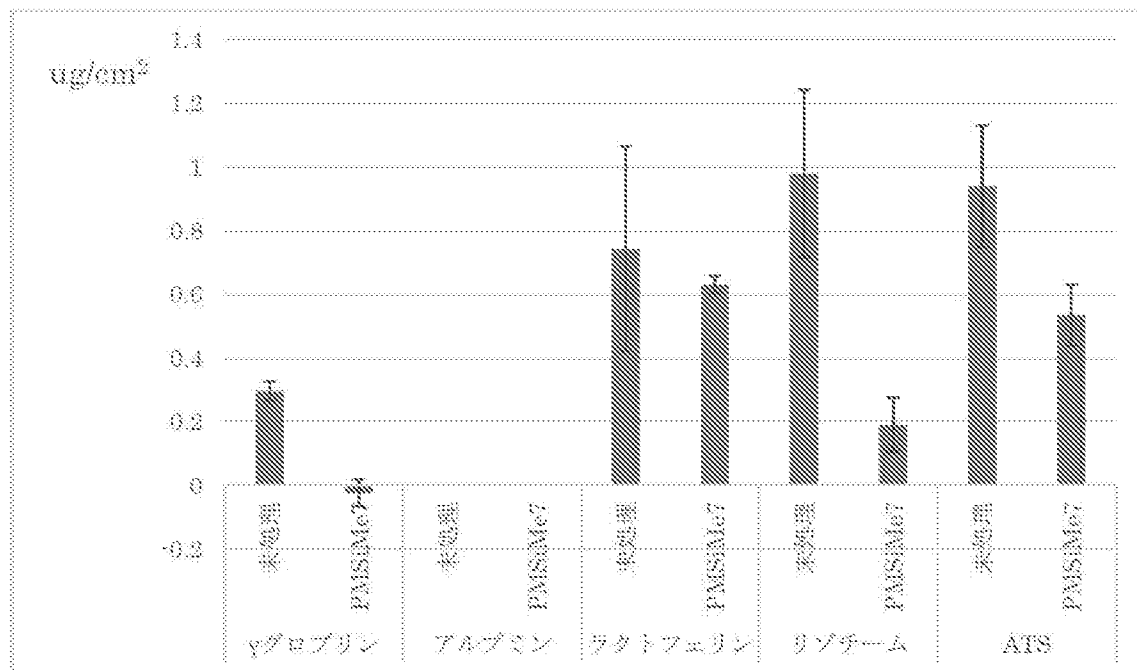
[図5]



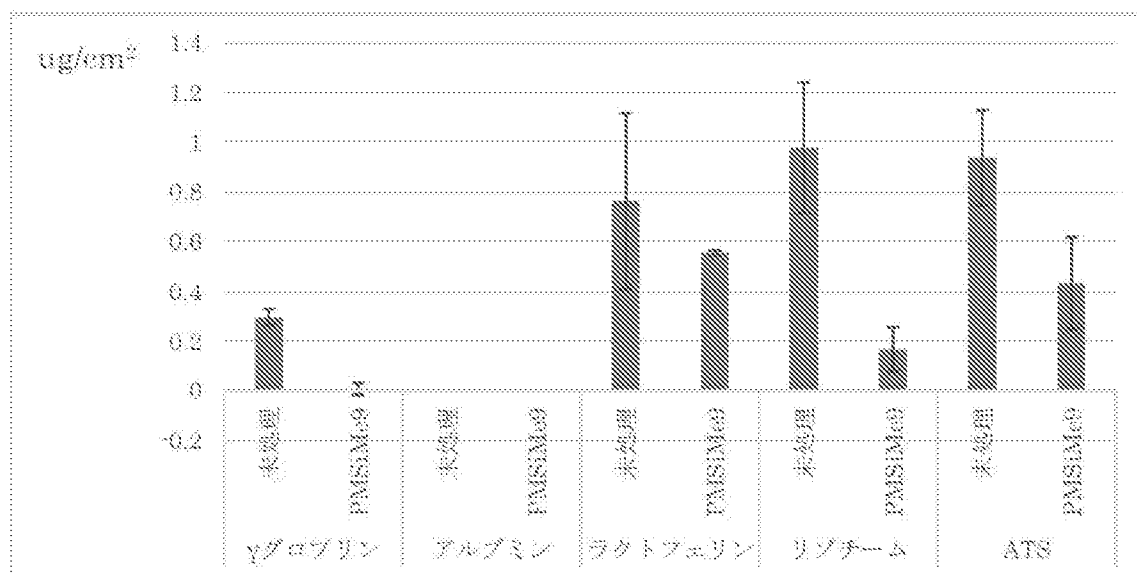
[図6]



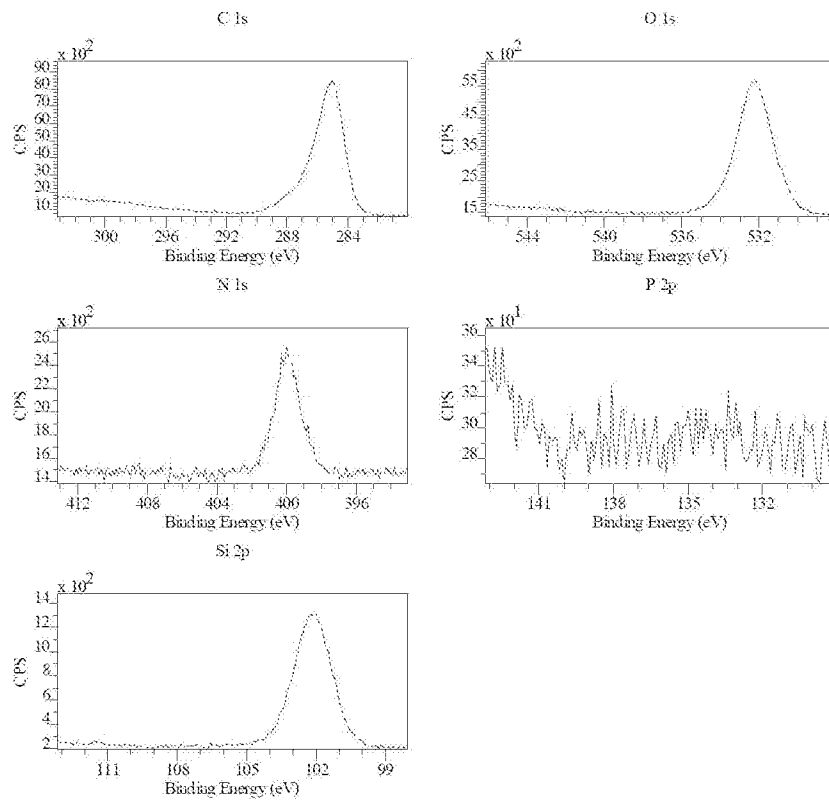
[図7]



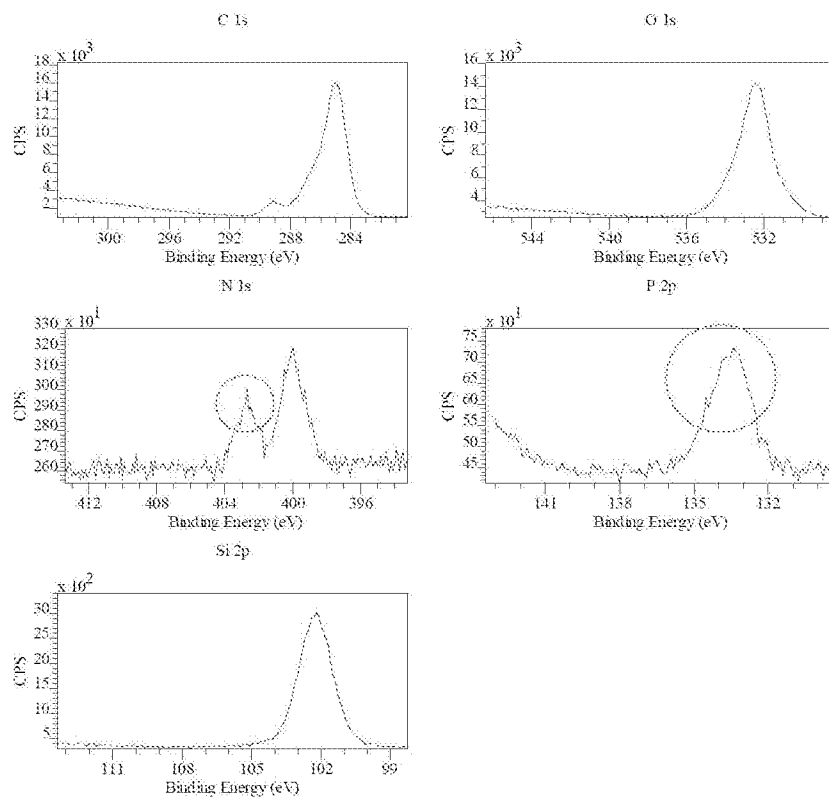
[図8]



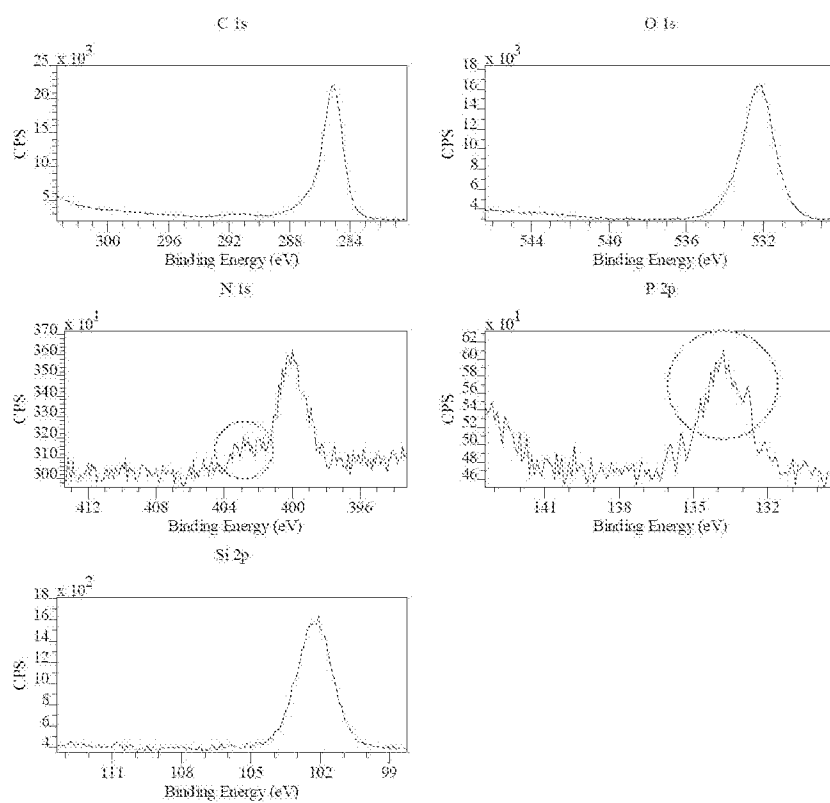
[図9]



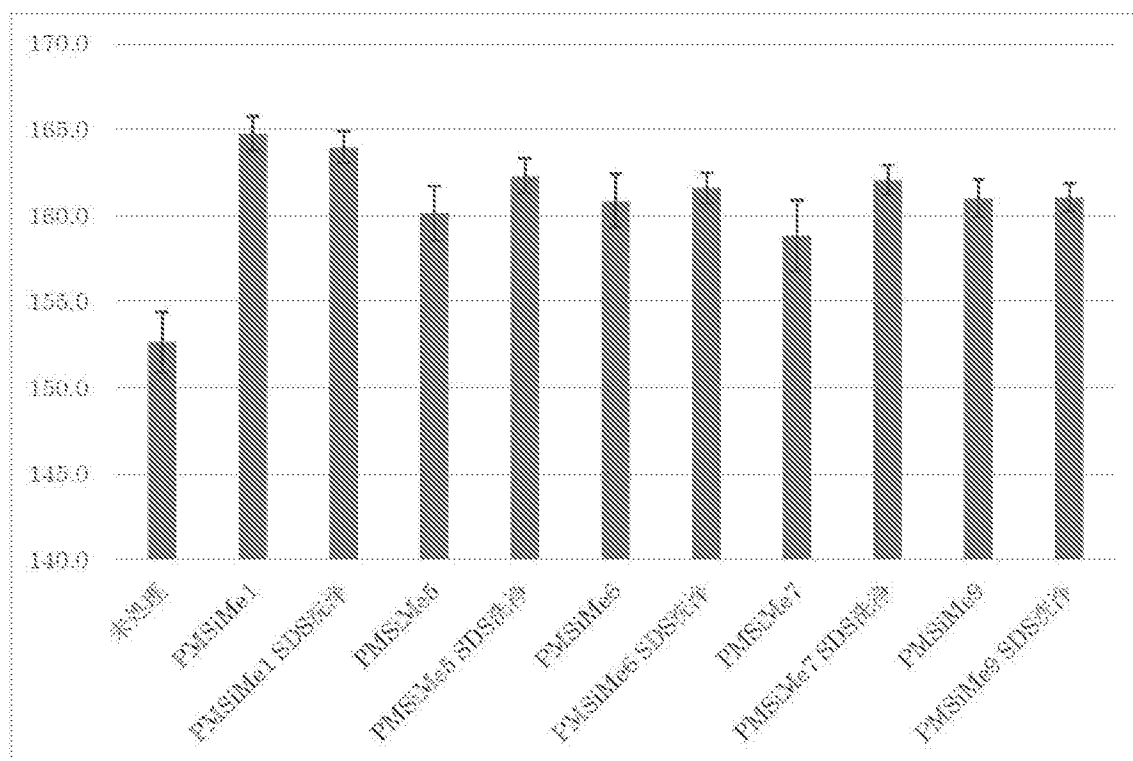
[図10]



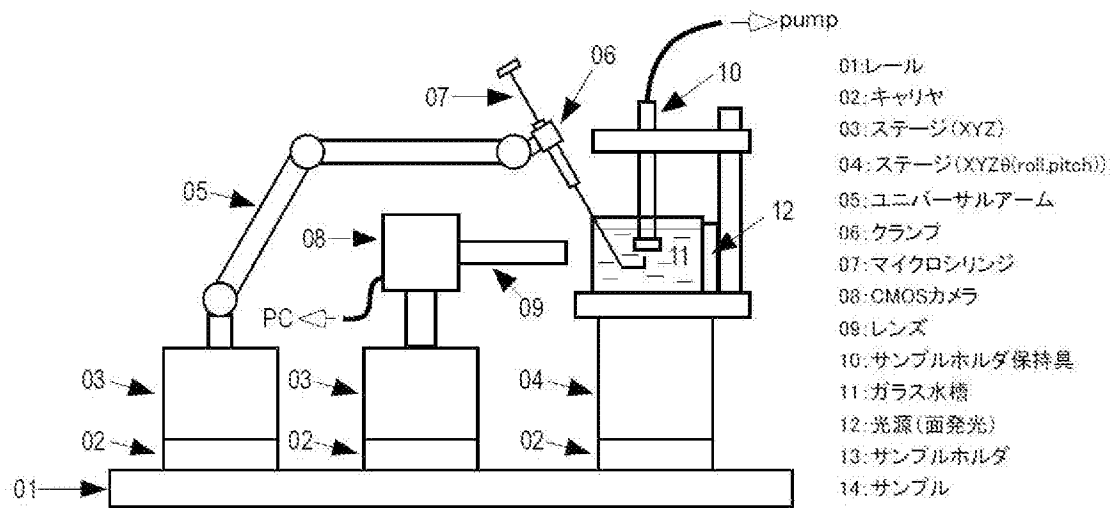
[図11]



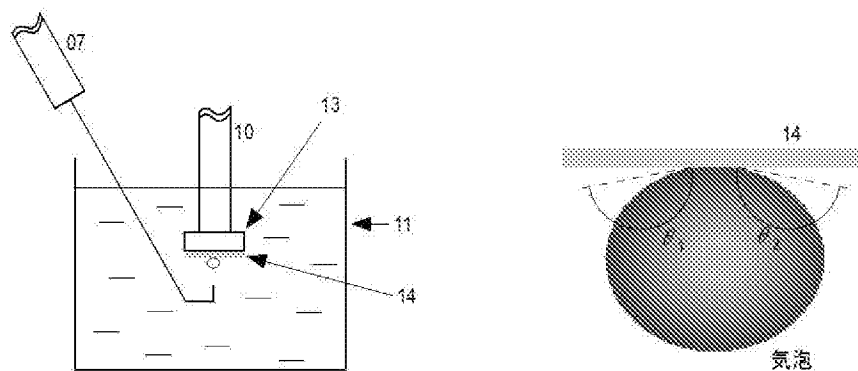
[図12]



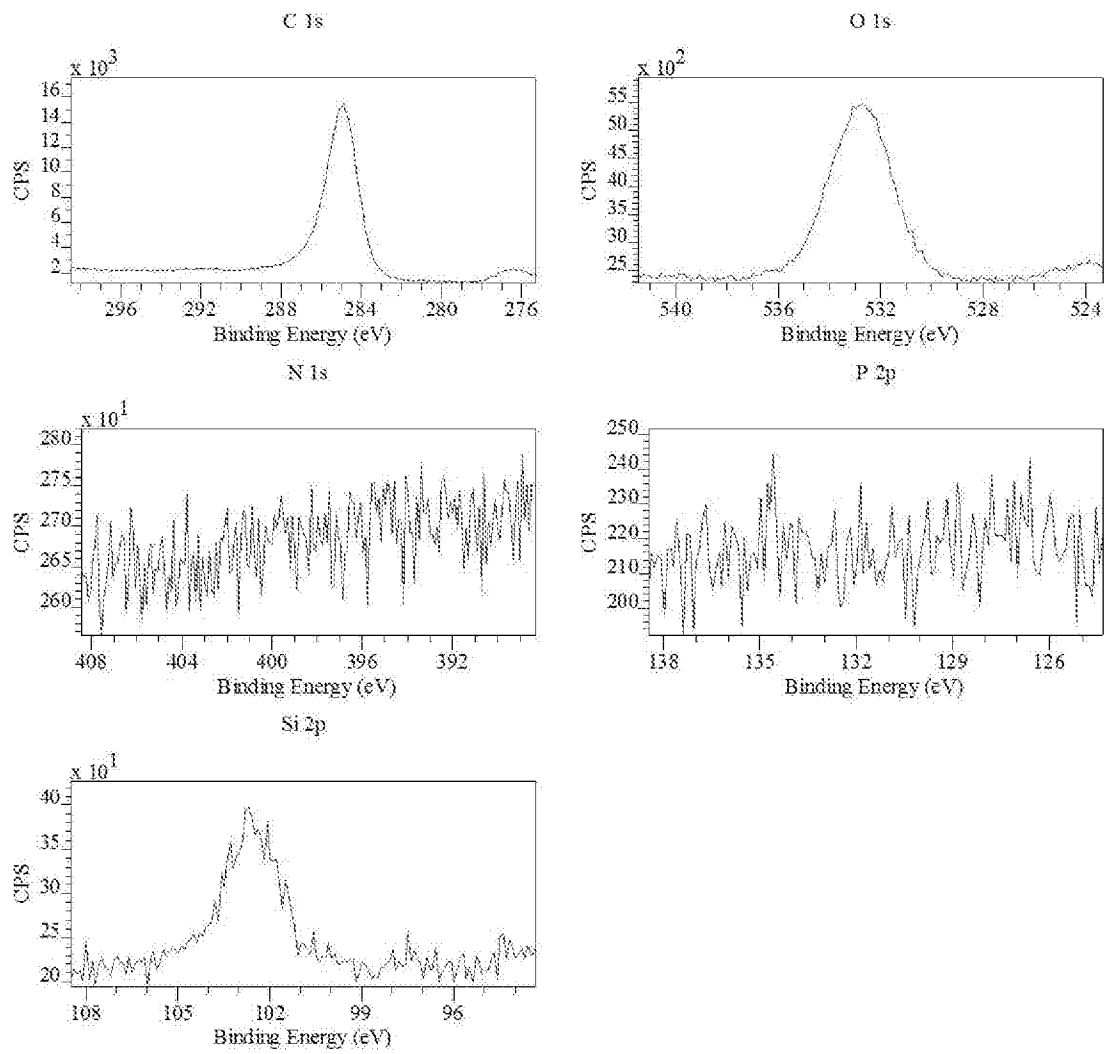
[図13]



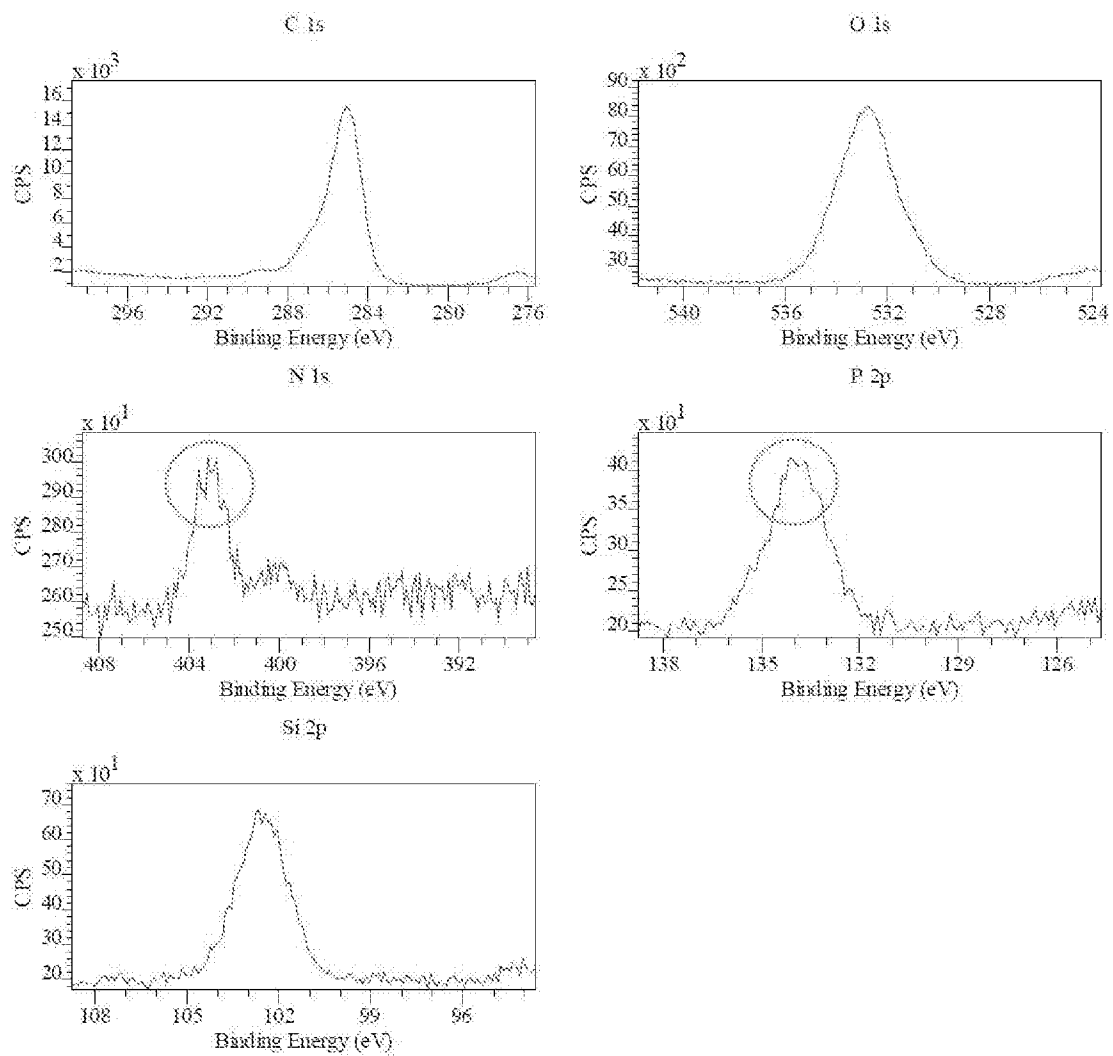
[図14]



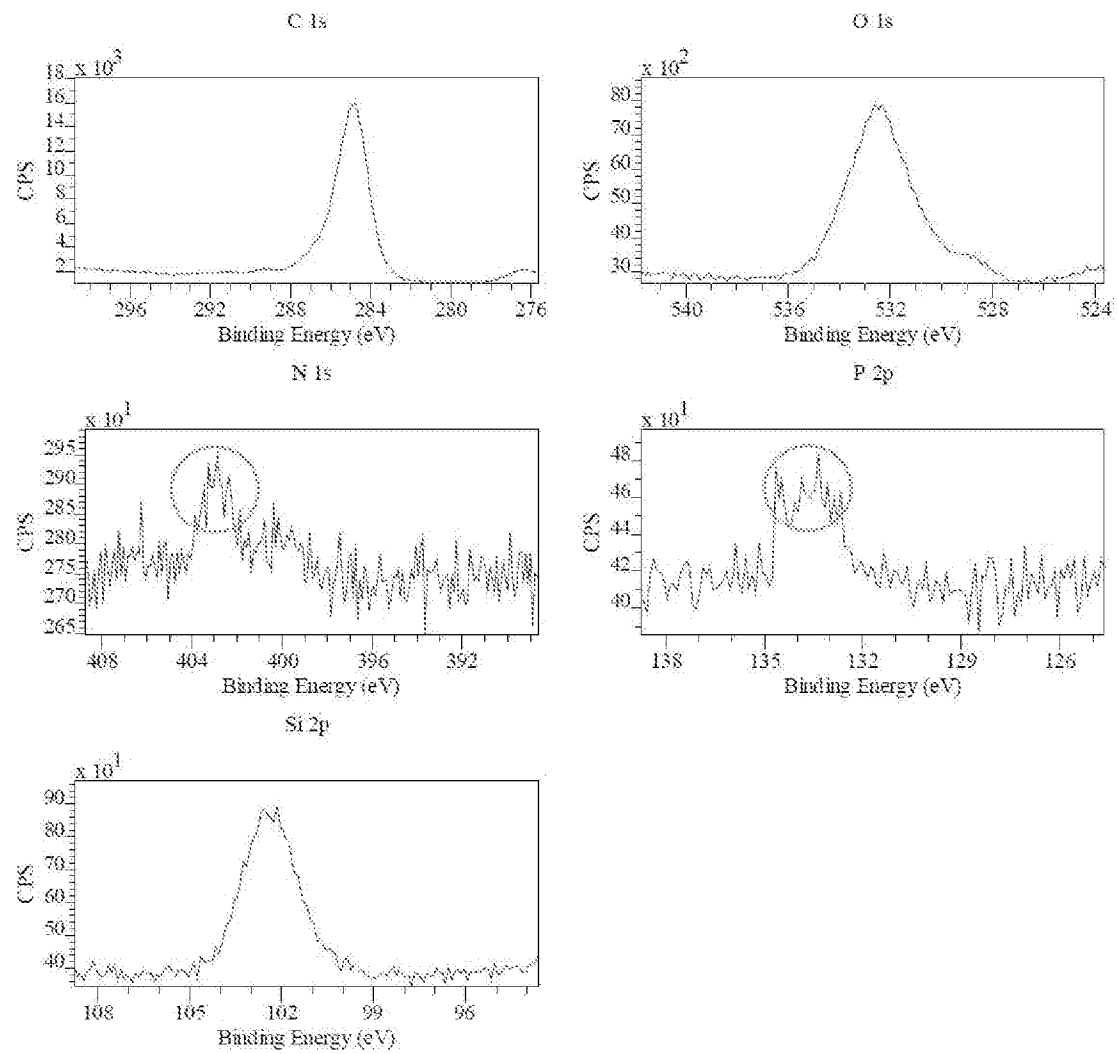
[図15]



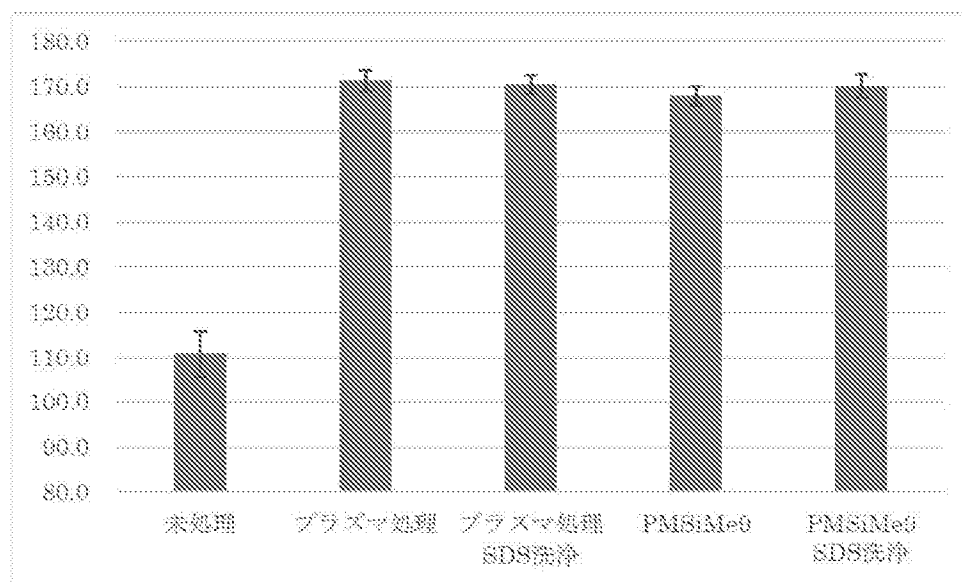
[図16]



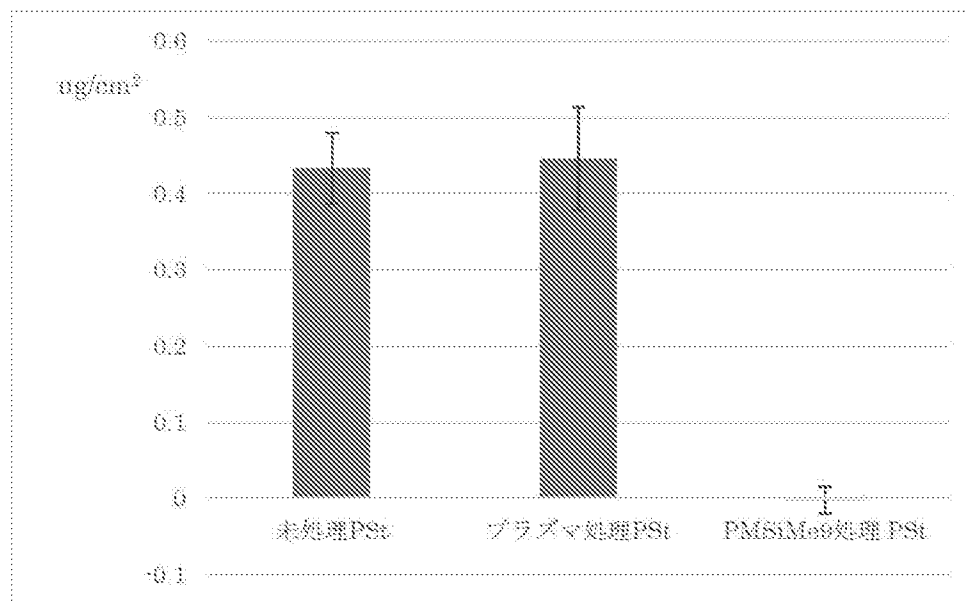
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F230/02(2006.01)i, C08F220/34(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i,
C09K3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F230/02, C08F220/34, C08F230/08, C09K3/00

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-197513 A (NOF Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2010/055914 A1 (The University of Tokyo), 20 May 2010 (20.05.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	WO 2013/118736 A1 (The University of Tokyo), 15 August 2013 (15.08.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June 2016 (08.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-101475 A (The University of Tokyo), 05 June 2014 (05.06.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2014-533304 A (Vertellus Specialties Inc.), 11 December 2014 (11.12.2014), entire text & US 2013/0059926 A1 entire text & GB 201115112 D & WO 2013/033553 A1 & EP 2751153 A1 & CN 104066756 A	1-6
P, A	JP 2015-63577 A (The University of Tokyo), 09 April 2015 (09.04.2015), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F230/02(2006.01)i, C08F220/34(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F230/02, C08F220/34, C08F230/08, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-197513 A (日本油脂株式会社) 2007.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2010/055914 A1 (国立大学法人 東京大学) 2010.05.20, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2013/118736 A1 (国立大学法人 東京大学) 2013.08.15, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

4 J

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-101475 A (国立大学法人 東京大学) 2014. 06. 05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-533304 A (ヴァーテラス・スペシャリティーズ・インコーポレーテッド) 2014. 12. 11, 全文 & US 2013/0059926 A1, 全文 & GB 201115112 D & WO 2013/033553 A1 & EP 2751153 A1 & CN 104066756 A	1-6
P, A	JP 2015-63577 A (国立大学法人 東京大学) 2015. 04. 09, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6