

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170928 A1

- (51) 国際特許分類:
A61B 5/0408 (2006.01) C08J 5/12 (2006.01)
A61N 1/05 (2006.01) C08J 9/42 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013393
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (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 2016-069353 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 西澤 松彦(NISHIZAWA Matsuhiko); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 長峯 邦明(NAGAMINE Kuniaki); 〒9808577 宮城県仙台

市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 富永 悌二(TOMINAGA Teiji); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 齋木 佳克(SAIKI Yoshikatsu); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 岩▲崎▼ 真樹(IWASAKI Masaki); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 中川 敦寛(NAKAGAWA Atsuhiko); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 川口 奉洋(KAWAGUCHI Tomohiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

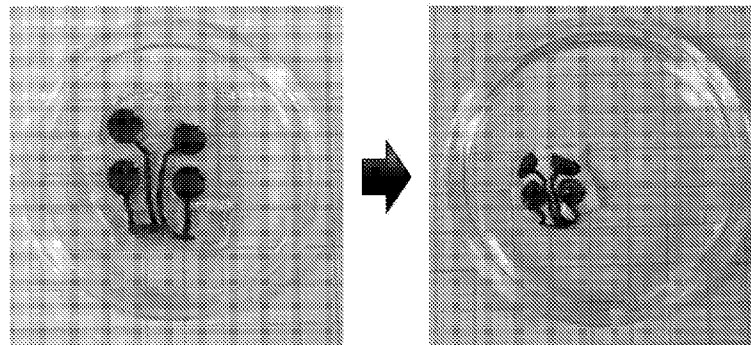
- (74) 代理人: 山口 健次郎, 外(YAMAGUCHI Kenjiro et al.); 〒1730004 東京都板橋区板橋二丁目6番8号 板橋中央ビル5階 森田・山口国際特許事務所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合材料

[図2]



22°C

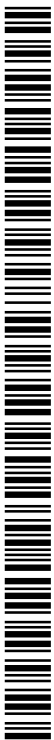
45°C (6分後)

AA

AA 6 minutes later

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composite material which can easily be recovered from inside a living organism. The problem addressed by the present invention is solved by a composite material obtained by joining a substrate and a temperature-responsive porous body to one another, and characterized by containing heat-generating particles. The present invention makes it possible to easily recover the composite material from the implantation site.

(57) 要約: 本発明の目的は、生体内から容易に回収することのできる複合材料を提供することである。前記課題は、本発明の基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料であって、前記複合材料が発熱性粒子を含むことを特徴とする複合材料によって解決することができる。本発明によれば、複合材料を装着部位から容易に回収することができる。



WO 2017/170928 A1



(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), ユーロアジア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、複合材料に関し、特には生体内で心電・筋電・脳電等の電気信号の計測等に用いる複合材料（例えば、複合電極体）に関する。本発明によれば、複合材料を装着部位から容易に回収することができる。

背景技術

[0002] 医療における診断・治療の手法として、各種機器を用いた、心電・筋電・脳電等の生体が発する電気信号の計測、及び通電（電気刺激）による生体機能の制御が、既に一般化している。かかる手法では、機器の一部である電極が、機器と生体とのインターフェースとなっている。

[0003] 最近、電極材料と、生体親和性に優れるハイドロゲルとを基板に用いた複合電極体が報告されている（特許文献1及び非特許文献1）。これらの複合電極体では、電極材料にハイドロゲル（多孔質体）を載せた状態で、導電性高分子の電解重合を行い、電極材料近傍において、電極材料表面から導電性高分子を伸長させることによって、導電性接着層を形成させている。これらの複合電極体では、ハイドロゲルを構成する高分子鎖と導電性高分子とが相互に絡み合うことにより、電極材料とハイドロゲルとが強固に接着することが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／157550号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：M. Sasaki, et al., Advanced Healthcare Materials, 2014, 3, 1919.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、更に研究を進め、基材（例えば、電極材料）とハイドロゲル（多孔質体）とを絶縁性ポリマーにより結合させた複合材料（複合電極体）を開発した。

しかしながら、これらの複合材料はその使用時に一定の体積を有するため、生体内における装着部位から、カテーテルなどを通して回収することは容易ではなかった。

従って、本発明の目的は、生体内から容易に回収することのできる複合材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、生体内から容易に回収することのできる複合材料について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、複合材料の多孔質体として温度応答性多孔質体を用い、そして複合材料に発熱性粒子を含有させることによって、複合材料を収縮させ、装着部位から容易に回収できることを見出した。具体的には、発熱性粒子から発生する熱を用いて温度応答性多孔質体を収縮させることにより、複合材料の体積を減少させ、生体内から容易に回収できることを見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

[1] 基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料であって、前記複合材料が発熱性粒子を含むことを特徴とする複合材料、

[2] 前記温度応答性多孔質体が、N置換（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、N-n-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイルペリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メタクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルペリジン、又はN-メタクリロイルモルホリン）、ポリオキシエチレンアルキルアミン誘導体

(例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル、(ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン) ブロックコポリマー、又はポリオキシエチレンラウリルアミン)、ポリオキシエチレンソルビタンエステル誘導体(例えば、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート)、(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)(メタ)アクリレート(例えば、(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)アクリレート又は(ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル)メタクリレート)、及びポリオキシエチレン(メタ)アクリル酸エステル誘導体(例えば、(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)(メタ)アクリレート)からなる群から選択される温度応答性モノマー由来のポリマー、若しくは前記2つ以上の温度応答性モノマー由来のコポリマー、又はN-イソプロピルアクリルアミド及びN-tert-ブチルアクリルアミドのコポリマーを含む温度応答性多孔質体であり、そして前記発熱性粒子が磁性粒子、金属ナノ粒子、及びカーボンナノチューブからなる群から選択される粒子である、
[1] に記載の複合材料、

[3] 前記複合材料が複合電極体である、[1] 又 [2] に記載の複合材料、

[4] 前記温度応答性多孔質体が基材から多孔質体に伸びるポリマーによって結合している、[1] ~ [3] のいずれかに記載の複合材料、

[5] 前記温度応答性多孔質体に伸びるポリマーが、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリアニリン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、及びポリフェニレスルフィドからなる群から選択される1つ以上の導電性高分子、又はポリ(メタ)アクリル酸若しくはこれらの塩(例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、又はアクリル酸・メタクリル酸アルキルコ

ポリマー等のポリ（メタ）アクリル酸類若しくはこれらの塩）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの重合体（例えば、P P E G D A又はP P E G D M）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）、ポリ2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、ポリ（N－イソプロピルアクリルアミド）、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、無水マレイン酸コポリマー、ポリアルキレンオキサイド系樹脂、ポリ（メチルビニルエーテル－a l t－マレイン酸無水物）とポリエチレングリコールとの架橋体、ポリエチレングリコール架橋体、N－ビニルアセトアミド架橋体、アクリルアミド架橋体、デンプン・アクリル酸塩グラフトコポリマー架橋物、及びシリコンからなる群から選択される絶縁性ポリマーである、[4]に記載の複合材料、

[6]（1）基材及び温度応答性多孔質体を含む複合材料に発熱性粒子を含有させる工程を含む、複合材料の製造方法、

[7] 前記温度応答性多孔質体が、N置換（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、N n－プロピルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N－エチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N－アクリロイルピロリジン、N－アクリロイルペリジン、N－アクリロイルモルホリン、N－n－プロピルメタクリルアミド、N－イソプロピルメタクリルアミド、N－エチルメタクリルアミド、N，N－ジメチルメタクリルアミド、N－メタクリロイルピロリジン、N－メタクリロイルペリジン、又はN－メタクリロイルモルホリン）、ポリオキシエチレンアルキルアミン誘導体（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル、（ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン）ブロックコポリマー、又はポリオキシエチレンラウリルアミン）、ポリオキシエチレンソルビタンエステル誘導体（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート）、（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

）（メタ）アクリレート（例えば、（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）アクリレート、又は（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル）メタクリレート）及びポリオキシエチレン（メタ）アクリル酸エステル誘導体（例えば、（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）（メタ）アクリレート）からなる群から選択される温度応答性モノマー由来のポリマー、若しくは2つ以上の温度応答性モノマー由来のコポリマー、又はN-イソプロピルアクリルアミド及びN-tert-ブチルアクリルアミドのコポリマーを含む温度応答性多孔質体であり、そして前記発熱性粒子が磁性粒子、金属ナノ粒子、及びカーボンナノチューブからなる群から選択される粒子である、〔6〕に記載の複合材料の製造方法、

〔8〕前記複合材料が複合電極体である、〔6〕又は〔7〕に記載の複合材料の製造方法、

〔9〕前記複合材料が、基材の表面から温度応答性多孔質体中にモノマーを重合させ、基材と温度応答性多孔質体とを接着することによって得られる、〔6〕～〔8〕のいずれかに記載の複合材料の製造方法、

〔10〕前記モノマーが導電性モノマーであり、そして前記重合が導電性モノマーを含む電解質液中での電解重合である、〔9〕に記載の複合材料の製造方法、

〔11〕前記基材が、表面に重合開始部が導入された基材であり、前記モノマーが導電性モノマー又は絶縁性モノマーであり、そして前記重合が、モノマーを含浸させた温度応答性多孔質体中における重合開始部を重合開始点としたラジカル重合反応である、〔8〕又は〔9〕に記載の複合材料の製造方法、

〔12〕（1）基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料を加熱することによって、複合材料を収縮させる工程、及び（2）収縮させた複合材料を装着部位から回収する工程、を含む、複合材料回収方法、及び

〔13〕（A）前記加熱が基材に通電することによる加熱、マイクロ波による加熱、若しくは外部からの熱を印加することによる加熱、（B）前記複合

材料が磁性粒子を含み、そして加熱が交流磁場、若しくはマイクロ波による加熱、又は（Ｃ）前記複合材料が金属ナノ粒子を含み、そして加熱がレーザー光による加熱、である〔１２〕に記載の複合材料回収方法、に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の複合材料によれば、複合材料に発熱性粒子を含有させることによって、生体内の装着部位から複合材料を収縮させて回収することができる。従って、使用後の複合材料を、カテーテルなどを通して、又は生体内の狭窄部位からも、容易に回収することが可能である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] Fe_3O_4 粒子（直径 $1\ \mu\text{m}$ ）をあらかじめ含有した相互侵入網目構造ハイドロゲルを示す。

[図2] 本発明の発熱粒子体を含む複合電極体が、 22°C から 45°C に加温されることによって、収縮することを示した写真である。

[図3] 本発明の発熱粒子体を含む複合電極体が、 22°C から 45°C に加温されることによって、収縮することを示した写真である。

[図4] 45°C の加温によって収縮した複合電極体を $1\ \text{cm}$ 幅の入り口から回収する模擬実験を示した写真である。

発明を実施するための形態

[0010] [１] 複合材料

本発明の複合材料は、基材と多孔質体とが結合している複合材料であって、前記多孔質体が温度応答性多孔質体であり、そして複合材料が発熱性粒子を含む。本発明に用いる基材としては、導電性基材、又は絶縁性基材を用いることができる。本発明の複合材料は、好ましくは複合電極体である。また、本発明の複合材料は、好ましくは多孔質体が、基材から多孔質体に伸びるポリマーによって結合されている。

また、発熱性粒子は、複合材料の温度応答性多孔質体、又は基材に含まれることができる。更に、多孔質体、又は基材の表面に固定されていてもよい。

。

[0011] (導電性基材)

複合材料に用いる導電性基材は、導電性を有する限りにおいて、特に限定されるものではないが、例えば金属、炭素材料、導電性ポリマー材料、伸縮性材料、半導体、又はそれらの複合材料を挙げることができる。基材として、導電性材料を用いることにより、本発明の複合材料を複合電極体として用いることができる。

金属としては、金、白金、銀、チタン、アルミニウム、タングステン、銅、鉄、又はパラジウムを挙げることができる。炭素材料としては、カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック、グラッシーカーボン、グラフェン、フラーレン、カーボンファイバ、カーボンファブリック、又はカーボンエアロゲルを挙げることができる。導電性ポリマー材料としては、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリチオフェン、又はポリ(p-フェニレンスルフィド)を挙げることができる。伸縮性材料としては、ウレタン、シリコーンゴム、又はフッ素ゴムを挙げることができる。半導体としては、シリコン(Si)、ゲルマニウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化チタン、酸化銅、又は酸化銀を挙げることができる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0012] (絶縁性基材)

絶縁性基材としては、ガラス、又は一般的な樹脂や該樹脂を含む樹脂組成物を用いることができる。

ここで、樹脂としては、ポリウレタン、ポリプロピレン、ポリ乳酸、ポリ(ラクチド-ε-グリコリド)共重合体、ポリジオキサノン、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、アクリル酸エステル、アクリロニトリルエチレンプロピレンゴムスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレンアクリレート、ポリブタジエン、ビスマレイミドトリアジン、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレ

ート、セルロースアセテートプロピオネート、サイクリックブチルテレフタレート、クレゾールホルムアルデヒド、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドリンゴム、セルロースプロピオネート、塩素化塩化ビニル、クロロプレンゴム、カゼイン、セルローストリアセテート、ジアリルフタレート、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンジアミン四酢酸、エチレンエチルアクリレート、エチレンメチルアクリレート、エチレンメタクリル酸、エポキシ樹脂、エチレンプロピレンジエン三元共重合体、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチルビニルエーテル、パーフルオロゴム、ポリエチレン、ポリスチレン、ブチルゴム、イソプレンゴム、ジフェニルメタンイソシアネート、メラミンホルムアルデヒド、ニトリルゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイソブチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、スチレンブタジエン、シリコーン、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられ、特に、生体親和性、安定性の観点から、ポリウレタン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、シリコーン、ポリエステル、テフロン、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

また、ガラスは、ケイ酸塩を主成分とするものであるが、本明細書においてケイ酸塩は SiO_2 を含む。

なお、基材として、絶縁性基材を用いた場合、複合材料を電極又はセンサーとして用いるために、更に導電性材料を複合材料と一緒に用い、導電性材料と多孔質体とを接触させる。これによって、複合材料を電極又はセンサーとして使用することができる。導電性材料としては、例えば、前記導電性基材に用いた、材料を限定することなく、使用することができる。

[0013] (温度応答性多孔質体)

本発明の複合材料に含まれる温度応答性多孔質体は、熱によって収縮するものである限りにおいて、限定されるものではないが、水分が十分に存在する水中において熱によって収縮するものである。

温度応答性多孔質体の収縮する温度は、特に限定されるものではないが、生体内で使用することを考慮すると、体温以上の温度で収縮するものが好ましい。従って、温度応答性多孔質体の収縮温度は、好ましくは38℃以上であり、より好ましくは40℃以上であり、更に好ましくは42℃以上である。収縮温度の上限は、特に限定されるものではないが、例えば100℃以下であり、好ましくは70℃以下であり、より好ましくは60℃以下であり、更に好ましくは50℃以下である。

[0014] 具体的には、温度応答性多孔質体を形成するモノマーとしては、N置換(メタ)アクリルアミド誘導体(例えば、N-n-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイルペリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メタクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルペリジン、又はN-メタクリロイルモルホリン)、ポリオキシエチレンアルキルアミン誘導体(例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル、(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン)ブロックコポリマー、又はポリオキシエチレンラウリルアミン)、ポリオキシエチレンソルビタンエステル誘導体(例えば、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート)、(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)(メタ)アクリレート(例えば、(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)アクリレート、又はポリオキシエチレン(メタ)アクリル酸エステル誘導体(例えば、(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)(メタ)アクリレート(例えば、(ポリオキシエチレンラ

ウリルエーテル) アクリレート、(ポリオキシエチレンオレイルエーテル) メタクリレート)) などの温度応答性モノマーを挙げることができる。これらの温度感受性ポリマー及びこれらの少なくとも2種のモノマーからなるコポリマーも利用できる。また、N-イソプロピルアクリルアミドとN-tert-ブチルアクリルアミドとのコポリマーも利用できる。(メタ)アクリルアミド誘導体を含むポリマーを使用する場合、このポリマーにその他の共重合可能なモノマーを、下限臨界溶液温度を有する範囲で共重合してもよい。更に、P(N-isopropylacrylamide-co-butylmethacrylate)、Pluronic、Poloxamers、又はTetronicを用いることもできる。前記の温度応答性モノマーのうち、特にN-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、又は(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン)ブロックコポリマーは、熱による収縮率が高いため、好ましく使用することができる。

温度応答性多孔質体の含水率は、特に限定されるものではないが、60～99.5質量%が好ましく、より好ましくは70～99質量%であり、更に好ましくは80～99質量%である。

[0015] (発熱性粒子)

本発明に用いる発熱性粒子は、特定の刺激により発熱できる粒子である限りにおいて、特に限定されるものではないが、例えば、交流磁場、マイクロ波によって発熱する磁性粒子、又は光(紫外、可視光、赤外)によって発熱する金属ナノ粒子、近赤外線照射で発熱するカーボンナノチューブを挙げることができる。

[0016] 磁性粒子は、好ましくは磁性材料、強磁性、反強磁性、フェリ磁性、反フェリ磁性又は超常磁性の材料から構成され、より好ましくは鉄酸化物(特に超常磁性の鉄酸化物)、酸化物層を備えた純鉄、又は一般式 $M(II)Fe_2O_4$ (MはCo、Ni、Mn、Zn、Cu、Cd、Baまたは他のフェライトである)で表される材料、から構成される。これらの材料から作製される磁性粒子は、交流磁場によって加熱できる。

例えば、磁性粒子は、鉄酸化物、特にマグネタイト(Fe_3O_4)、マグヘ

マイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) またはこれらの2つの酸化物の混合物から構成され、そして好ましくは超常磁性である。一般に、好ましい磁性粒子は、式 FeO_x (x は1~2の数を表す) によって表され得る。しかし、磁性粒子を非磁性材料、例えば、二酸化ケイ素 (SiO_2) に組み込むことも可能である。磁性粒子の粒子径は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である。磁性粒子の平均粒子径も、限定されるものではないが、好ましくは $2\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ であり、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である。

粒子形状も特に限定されるものではないが、球状、ロッド状、又は不定形などの粒子を用いることができる。

[0017] 金属ナノ粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、金ナノ粒子、又は銀ナノ粒子を挙げることができる。金属ナノ粒子の粒子径は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であり、更に好ましくは $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ である。金属ナノ粒子の平均粒子径も、限定されるものではないが、好ましくは $2\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ であり、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である。

金属ナノ粒子の粒子形状も特に限定されるものではないが、球状、ロッド状、又は不定形などの粒子を用いることができる。例えば、ロッド状金微粒子の長軸長さが $5 \sim 100\text{ nm}$ 、短軸長さが $3 \sim 30\text{ nm}$ であり、アスペクト比 $2 \sim 20$ 、局在表面プラズモン共鳴の最大吸収波長が $700 \sim 2000\text{ nm}$ の範囲の粒子を用いることができる。

[0018] 複合材料に含まれる発熱性粒子の含有率は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、複合材料及び発熱性粒子の全体量に対して、好ましくは $0.001 \sim 10$ 重量%であり、より好ましくは 0

、0.02～5重量%であり、更に好ましくは0.005～1重量%である。
発熱性粒子の含有率が前記の範囲であることにより、適正な発熱量が得られ、熱収縮性多孔質体を効率よく、収縮させることができる。

[0019] (ポリマー)

前記基材と多孔質体とは、好ましくは基材から多孔質体に伸びるポリマーによって基材と多孔質体とが結合している。前記基材と温度応答性多孔質体とを結合させるポリマーは、特に限定されるものではないが、導電性高分子又は絶縁性ポリマーを挙げることができる。導電性高分子又は絶縁性ポリマーが基材から重合により温度応答性多孔質体の内部に伸長することにより、前記基材と温度応答性多孔質体とを強固に結合させることができる。

[0020] 導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(以下、PEDOTと称することがある)、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリアニリン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニルスルフィド、又はその2つ以上の混合物を挙げることができ、好ましくはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、又はポリピロールである。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0021] 絶縁性ポリマーとしては、特に限定されるものではないが、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸・メタクリル酸アルキルコポリマー等のポリ(メタ)アクリル酸類及びこれらの塩；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートの重合体(PPEGDA、PPEGDM)、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシビニルポリマー

、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、無水マレイン酸コポリマー、ポリアルキレンオキサイド系樹脂、ポリ（メチルビニルエーテル－*alt*－マレイン酸無水物）とポリエチレングリコールとの架橋体、ポリエチレングリコール架橋体、*N*－ビニルアセトアミド架橋体、アクリルアミド架橋体、デンプン・アクリル酸塩グラフトコポリマー架橋物等の合成高分子；シリコーン；等が挙げられ、特に、周辺環境に応じた変形が無い（温度やpH等で膨潤度が変化しない）ことから、ポリアクリルアミド、ポリ（*N*，*N*－ジメチルアクリルアミド）、PPEGDA、PPEGDMが好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0022] 複合材料は、前記基材から伸びる、通電のための配線を有してもよい。

[0023] [2] 複合材料の製造方法

本発明の複合材料の製造方法は、（1）基材及び温度応答性多孔質体を含む複合材料に発熱性粒子を含有させる工程を含む。そして、好ましくは、前記複合材料は、基材の表面から温度応答性多孔質体中にモノマーを重合させ、基材と温度応答性多孔質体とを接着することによって得られる。本発明の複合材料の製造方法において用いられる基材、発熱性粒子、及び温度応答性多孔質体は、前記「[1] 複合材料」の項に記載のものを用いることができる。また、本発明の複合材料の製造方法において用いることのできるモノマーは、導電性モノマー又は絶縁性モノマーである。「導電性モノマー」とは、重合体となって前記導電性ポリマーとなるモノマーであり、「絶縁性モノマー」とは、重合体となって絶縁性ポリマーとなるモノマーである。前記基材は、好ましくは電極であり、従って複合材料は、好ましくは複合電極体である。すなわち、本発明の製造方法によって得られる複合材料は、好ましくは複合電極体である。また、前記複合材料は、好ましくは多孔質体が、基材から多孔質体に伸びるポリマーによって結合されている。

[0024] 《発熱性粒子含有工程（1）》

発熱性粒子含有工程においては、基材及び温度応答性多孔質体を含む複合材料に発熱性粒子を含有させる。

発熱性粒子は、基材、温度応答性多孔質体、又は基材及び温度応答性多孔質体が結合した複合材料に含ませることができる。発熱性粒子は、基材又は温度応答性多孔質体の内部に含まれてもよく、基材又は温度応答性多孔質体の表面に固定されてもよい。

例えば、基材に発熱性粒子を含有させる場合、基材を、発熱性粒子が懸濁した液体に浸漬することによって、基材に発熱性粒子を含ませる、又は吸着させることができる。

また、発熱性粒子を温度応答性多孔質体に含ませる場合、発熱性粒子を含む温度応答性多孔質体の原料をゲル化することによって、発熱性粒子を含む多孔質体を作製することができる。更に、温度応答性多孔質体を、発熱性粒子が懸濁した液体に浸漬することによって、温度応答性多孔質体に発熱性粒子を含ませる、又は吸着させることもできる。

更に、基材と温度応答性多孔質体とが結合した複合材料を、発熱性粒子が懸濁した液体に浸漬することによって、温度応答性多孔質体及び基材に発熱性粒子を含ませる、又は吸着させることもできる。

更に、発熱性粒子を懸濁した懸濁液を、浸漬法、噴霧法、印刷法（例えば、インクジェット印刷法、又はスクリーン印刷法）、射出法、蒸着法、又は煙霧法によって、基材、温度応答性多孔質体、又は複合材料の表面に固定することもできる。

[0025] 例えば、基材、温度応答性多孔質体、又は基材及び温度応答性多孔質体が結合した複合材料に、発熱性粒子を含浸させる場合は、以下のように実施することができる。

基剤、温度応答性多孔質体、又は複合材料を、発熱性粒子を分散させた分散液に浸漬させる。発熱性粒子は、基剤、温度応答性多孔質体、又は複合材料に吸着される。

発熱粒子を分散させる液は、発熱性粒子が分散できる限りにおいて特に限定されないが、水、有機溶媒、又はイオン液体を用いることができる。

浸漬温度も、特に限定されないが、例えば1～100℃で行うことができ

る。また、浸漬時間も特に限定されるものではないが、例えば5分～48時間で行うことができる。

[0026] また、温度応答性多孔質体に発熱性粒子を含有させる場合は、温度応答性多孔質体の製造時に、発熱性粒子を含有させることもできる。すなわち、発熱性粒子を含む温度応答性多孔質体の原料をゲル化することによって、発熱性粒子を含む温度応答性多孔質体を作製することができる。

複合材料に含有させる発熱性粒子の量は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、複合材料及び発熱性粒子の全体量に対して、好ましくは0.001～10重量%であり、より好ましくは0.002～5重量%であり、更に好ましくは0.005～1重量%である。発熱性粒子の含有率が前記の範囲になるように、含浸等において、調整することができる。

[0027] 基剤及び温度応答性多孔質体の積層、並びに基材及び温度応答性多孔質体の接着は、本分野において公知の方法を用いることもできるが、例えば以下のように行ってもよい。

例えば、温度応答性多孔質体を基材に積層することによって、基材及び温度応答性多孔質体を結合させる。

温度応答性多孔質体（熱応答性ハイドロゲル）のゲル化は、公知の方法に従って、行うことができる。すなわち、それぞれの材料のゲル化方法に従って行うことができる。以下に、代表的な温度応答性多孔質体のゲル化方法の例を示す。

[0028] (NIPAAmとアルギン酸から成る、相互侵入網目構造ハイドロゲル)

12.4gのN-イソプロピルアクリルアミド、0.8gのアルギン酸ナトリウム、及び架橋剤5.1mgのN,N'-メチレンビスアクリルアミドを100mLの蒸留水に溶解する。5分間、窒素ガスをこの混合溶液に導入し脱酸素処理した後、50μLテトラメチルエチレンジアミンD、500μL過硫酸アンモニウムを添加する。厚さ0.5mmのシリコンシートをスペーサーとして挟んだガラス基板間に混合溶液を充填し、窒素雰囲気下で12時

間、N-イソプロピルアクリルアミドのゲル化を進行させる。得られたハイドロゲルを100mMの塩化カルシウム水溶液に一晩浸漬し、アルギン酸ポリマーの架橋反応を進行させることで相互侵入網目構造ハイドロゲルを得ることができる。

[0029] 温度応答性多孔質体に発熱性粒子を含有させる場合、熱収縮性多孔質体の原料に含まれる発熱性粒子の含有量は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、熱収縮性多孔質体及び発熱性粒子の全体量に対して、好ましくは0.001～10重量%であり、より好ましくは0.002～5重量%であり、更に好ましくは0.005～1重量%である。

[0030] (基材の形成)

基材は、基材形成用基板の上に形成されてもよい。基材形成用基板は、基材のパターンを形成することができる限りにおいて、限定されるものではない。素材としては、例えばガラス、プラスチック、布、又は木材を挙げることができるが、平坦であり電極との密着性が低いという点でガラスが好ましい。基材形成用基板の形状も、限定されるものではなく、板状の基板に基材パターン（電極パターン）を形成してもよく、棒状の基材の表面に基材パターン（電極パターン）を形成してもよい。

そして、形成された基材に、作製された温度応答性多孔質体を積層してもよい。また、基材上に、温度応答性多孔質体を形成することによって、温度応答性多孔質体を積層してもよい。

[0031] また、別の実施態様としては、独立した基材の上に、形成した温度応答性多孔質体を積層してもよい。また、独立した基材上に、温度応答性多孔質体をゲル化して形成することによって、温度応答性多孔質体を積層してもよい。

[0032] 《接着工程（2）》

本発明の接着工程においては、前記基材の表面から温度応答性多孔質体中にモノマーを重合させることによって、基材と温度応答性多孔質体とを接着

することができる。接着方法は、特に限定されるものではないが、電解重合による接着、又はラジカル重合反応による接着を挙げることができる。

[0033] 《電解重合による接着》

電解重合による接着においては、導電性モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、導電性基材から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、導電性基材と多孔質体とを接着する。導電性高分子のモノマーとしては、具体的には、3, 4-エチレンジオキシチオフェン（以下、EDOTと称することがある）、アセチレン、ピロール、チオフェン、ビチオフェン、イソチオフェン、ドデシルチオフェン、イソナイトチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、アニリン、イソチアナフテン、チアジル、フェニレン、フルオレン、ジアセチレン、アセン、パラフェニレン、チエニレンビニレン、フェニルスルフィド、又はその混合物を挙げることができる。

電解重合による接着においては、モノマーを溶媒に溶解し、多孔質体のゲルに加え、導電性基材に電位を印加することによって、導電性高分子を電解重合する。溶媒中のモノマーの濃度は、適宜決定することができるが、例えば1～500 mMで行うことができ、好ましくは10～100 mMである。電解重合で印加する電位も、適宜決定することができるが、好ましくは0.5～1.5 Vである。

[0034] 《ラジカル重合反応による接着》

ラジカル重合反応としては、限定されるものではないが、熱反応、光反応、又は酸化還元反応を挙げることができる。

[0035] （重合開始部導入）

ラジカル重合反応の場合、まず基材表面に重合開始部を導入する。重合開始部としては、（Irgacure（登録商標）シリーズの）アルキルフェノンタイプ、アシルフォスフィンオキサイドタイプ、分子内水素引き抜きタイプ、オキシムエステル等のその他のタイプ、イソブチルベンゾインエーテル、イソプロピルベンゾインエーテル等のベンゾインエーテルタイプ、ベンジルメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンジ

ルケタールタイプ、ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン等のケトンタイプ等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0036] 重合開始部の導入においては、オゾン処理（カルボキシル基の導入）、酸素プラズマ処理、コロナ放電処理、UV処理（例えば、ベンゾフェノンの導入）、シランカップリング剤による処理、チオール化合物による処理等を用いてよく、また、重合開始部は、上記基材表面の処理により、直接的に導入してもよく、重合開始部は、上記処理後に、例えば、エステル結合やアミド結合等を介して、更に結合させてもよい。具体的には、重合開始部導入工程では、例えば、平板上に置かれた前述の基材（例えば、ポリウレタン）にオゾンを照射して、基材表面にカルボキシル基を導入し、次いで、このカルボキシル基に、ヒドロキシル基を備える α -ヒドロキシアルキルフェノンを、縮合剤を用いて結合させることができる。

また、例えば、平板上に置かれた前述の基材（例えば、ポリプロピレン）の表面にベンゾフェノンを塗布させ、次いで、塗布後の基材に紫外線を照射して、基材表面にベンゾフェノン部分を導入することができる。

[0037] （モノマー含浸）

本実施形態では、次いで、温度応答性多孔質体中にモノマーを含浸させる。ここでは、モノマーとして、重合体となって絶縁性ポリマーとなり得るモノマーを用いている。具体的には、モノマー含浸工程では、例えば、温度応答性多孔質体がハイドロゲルである場合、ハイドロゲルをモノマー水溶液に含浸することができる。

また、例えば、温度応答性多孔質体が高分子ハイドロゲルである場合、高分子ハイドロゲルを、一旦、水に含浸させて、重合反応の副生成物や残存モノマー等の共雑物を洗浄（除去）した後に、モノマー水溶液に含浸することができる。モノマーとしては、重合体となって絶縁性ポリマーとなり得るモノマーとしてもよく、重合体となって導電性ポリマーとなり得るモノマーとしてもよい。

[0038] 絶縁性ポリマーとなり得るモノマーとしては、前述の絶縁性ポリマーを構成する単量体としてよく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸・メタクリル酸アルキル等の（メタ）アクリル酸類及びこれらの塩；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGDA、PEGDM）、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、N－イソプロピルアクリルアミド、ビニルピロリドン、スチレンスルホン酸、エチレングリコール、無水マレイン酸、アルキレンオキサイド、メチルビニルエーテル－a l t－マレイン酸無水物、N－ビニルアセトアミド、デンプン；シラノール；等が挙げられ、特に、周辺環境に応じた変形が無い（温度やpH等で膨潤度が変化しない）ことから、アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、PEGDA、PEGDMが好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0039] （ラジカル重合）

本実施形態では、更に、重合開始部を重合開始点としてモノマーの重合反応を行う。モノマーの重合の開始反応としては、熱反応、光反応、又は酸化還元反応が挙げられ、反応制御の容易性から、光反応が好ましい。これらは、1つ単独で用いてもよく、2つ以上組み合わせて用いてもよい。重合開始反応の条件は、重合開始部特性に応じて、適宜定めることができる。重合反応の条件は、モノマーの特性に応じて、適宜定めることができる。

[0040] 光反応としては、重合開始部としてIrgacureシリーズの光重合開始剤の使用が挙げられる。重合開始部を有する導電性基材表面に、モノマーを含有させた多孔質体を設置し、UV（302nm、強度：370μW/cm²）を6分間照射することによって、絶縁性ポリマーを重合開始部から多孔質体内に成長させることができる。

[0041] [3] 複合材料回収方法

本発明の複合材料回収方法は、（1）基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料を加熱することによって、複合材料を収縮させる工程、及

び（２）収縮させた複合材料を装着部位から回収する工程、を含む。

[0042] 《複合材料収縮工程（１）》

複合材料の収縮工程（１）においては、複合材料を加熱することによって、複合材料を収縮させる。複合材料を収縮させる方法は、特に限定されるものではないが、電極への通電による加熱、マイクロ波による加熱、外部からの熱を印加することによる加熱、交流磁場による加熱、又はレーザー光による加熱を挙げることができる。

本発明の回収方法において、前記複合材料は、好ましくは複合電極体である。また、前記複合材料は、好ましくは多孔質体が、基材から多孔質体に伸びるポリマーによって結合されている。

[0043] （粒子を含まない場合の加熱（Ａ））

複合材料が、粒子を含まない場合は、電極への通電による加熱、マイクロ波による加熱、又は外部からの熱を印加することによる加熱により、複合材料を収縮させることができる。これらの加熱により粒子を含まない複合材料を収縮させることができるが、磁性粒子又は金属ナノ粒子を含む複合材料もこれらの加熱で収縮させることができる。

電極への通電による加熱

本発明の複合材料に用いる多孔質体は、温度応答性多孔質体である。従って、電極への通電によって発生するジュール熱の加熱により、収縮することができる。すなわち、発熱性粒子を含まない温度応答性多孔質体を用いた複合材料であっても、電極への通電による加熱によって収縮させることが可能である。

マイクロ波による加熱

マイクロ波により、ハイドロゲル中の水分子を振動させそして発熱させるにより、熱収縮性多孔質体を収縮させることができる。マイクロ波は、電波の中で最も短い波長域であり、一般的には波長１ｍから１００μｍ、周波数３００MHzから３THzの電波（電磁波）を意味する。マイクロ波の発振源として、マグネトロン、クライストロン、進行波管（TWT）、ジャイロ

トロン、又はガンダイオードを用いた回路などを用いることができる。マイクロ波によって、水分子又は磁性粒子が発熱し、ハイドロゲルを収縮させることができる。この発熱を利用して、熱収縮性多孔質体を収縮することができる。

マイクロ波の発生は、例えば組織焼灼用に使うマイクロ波発生プローブ（例えば、アルフレッサファーマ社製の焼灼術用電気手術ユニット）を用いることができる。

[0044] 外部からの熱を印加することによる加熱

複合材料に対しては、外部から熱を印加することによって、例えばハイドロゲルを収縮させることができる。具体的には、遠赤外線印加による加温法を挙げることができ、例えば温熱療法器具を用いて、体外から加熱することができる。加熱療法器具としては、インディバ社、又はフィジオプライム社の高周波温熱機器などを用いて加熱することができる。

[0045] （磁性粒子を含む場合の加熱（B））

マイクロ波による加熱

マイクロ波により、磁性粒子を発熱させることにより、熱収縮性多孔質体を収縮させることができる。マイクロ波は、電波の中で最も短い波長域であり、一般的には波長1 mから100 μ m、周波数300 MHzから3 THzの電波（電磁波）を意味する。マイクロ波の発振源として、マグネトロン、クライストロン、進行波管（TWT）、ジャイロトロン、又はガンダイオードを用いた回路などを用いることができる。マイクロ波によって、水分子又は磁性粒子が発熱し、ハイドロゲルを収縮させることができる。この発熱を利用して、熱収縮性多孔質体を収縮することができる。

マイクロ波の発生は、例えば組織焼灼用に使うマイクロ波発生プローブ（例えば、アルフレッサファーマ社製の焼灼術用電気手術ユニット）を用いることができる。

[0046] 交流磁場による加熱

磁性粒子は、交流磁場中で磁気モーメントの緩和が遅れることにより磁気

エネルギーが熱に変換され発熱する。磁場振幅強度の大きさとして、通常 1 mT 以上、好ましくは 5 mT 以上、さらに好ましくは 10 mT 以上、また、通常 1000 mT 以下、好ましくは 200 mT 以下、さらに好ましくは 100 mT 以下である。磁場が小さすぎると発熱効果は得られない可能性がある。磁場が大きすぎると高周波磁場が正常な身体に悪影響を及ぼす可能性がある。磁場の周波数は、通常 1 kHz 以上、好ましくは 10 kHz 以上、更に好ましくは 100 kHz 以上、また、通常 1000 kHz 以下、好ましくは 900 kHz 以下、さらに好ましくは 800 kHz 以下である。周波数が小さすぎると発熱効果は得られない可能性がある。周波数が大きすぎると高周波磁場が正常な身体に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0047] (金属ナノ粒子を含む場合のレーザー光による加熱 (C))

熱収縮性多孔質体が金属ナノ粒子を含んでいる場合は、レーザー光により金属ナノ粒子を発熱させ、熱収縮性多孔質体を収縮させることができる。レーザー光は、金属ナノ粒子の表面で吸収され、熱に変換される。この変換された熱を利用して、熱収縮性多孔質体を収縮することができる。

レーザー光の発生は、例えば内視鏡手術時に用いる蛍光ナビゲーション用光源 (KARL STORZ Endoskope 社製 蛍光イメージングシステム) を用いることができる。

[0048] 《回収する工程 (2)》

複合材料の回収工程 (2) においては、収縮させた複合材料を装着部位から回収する。具体的には、収縮した複合材料 (複合電極) を、カテーテルなどを通して、回収することができる。

実施例

[0049] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

[0050] 《実施例 1》

本実施例では、磁性ナノ粒子 (Fe_3O_4) を含む N-イソプロピルアクリルアミドのゲルを用いた複合電極体を作製した。

まず、12.4 gのN-イソプロピルアクリルアミド（和光純薬製）、0.16 gのアルギン酸ナトリウム（Sigma Aldrich製）、及び架橋剤5.1 mgのN, N' メチレンビスアクリルアミド（和光純薬製）を100 mLの蒸留水に溶解した。5分間、窒素ガスをこの混合溶液に導入し脱酸素処理した後、50 μ L テトラメチルエチレンジアミン（和光純薬製）、500 μ L 過硫酸アンモニウム（和光純薬製）を添加した。厚さ0.5 mmのシリコンシートをスペーサーとして挟んだガラス基板間に混合溶液を充填し、窒素雰囲気下で12時間、N-イソプロピルアクリルアミドをゲル化した。得られたハイドロゲルを100 mMの塩化カルシウム水溶液（和光純薬製）に一晩浸漬し、アルギン酸ポリマーの架橋反応を進行させることで相互侵入網目構造ハイドロゲルを得た。

次に電極を作製した。スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、86%エタノール-イソプロパノール、蒸留水の順で15分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに10重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピコート（1000 rpm、20秒）し、100℃のホットプレートを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。重合溶液は、1-ブタノールを2 mL、1 MのEDOTモノマー溶液を0.22 mL、400 mMポートルエンスルホン酸鉄（III）含有1-ブタノール溶液を6.5 mL（EDOT酸化剤、ドーパントイオン）、10重量%ポリウレタン/テトラヒドロフラン溶液を22.5 mL、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を4.17 mL混合して調製した。マイクロインジェクター（EzROBO-Ace ST4040、岩下エンジニアリング）を用いてスライドガラスに上記の重合溶液をライン形状（幅5 mm、長さ10 mm）に塗布した。100℃のホットプレートで10分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタンパターンを形成した。

電極とハイドロゲルを接着した。前記のハイドロゲルを前記の導電性ウレタンパターン表面に設置した。重合溶液は、蒸留水中に、EDOTモノマー

を50 mM、LiClO₄（ドーパントイオン）を100 mMとなるように添加して調製した。重合溶液を多孔質体に0.5 mL滴下し、導電性ウレタンと重合溶液に、1.0 V（vs. Ag/AgCl）の電位を印加して、重合量300 mC/cm²、電解酸化重合を行った。PEDOT重合後、基板を室温の蒸留水に30分間浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させた。ハイドロゲルを基板から剥離し、導電性ウレタンがパターンニングされた温度応答性複合電極体を得た。

得られた温度応答性複合電極体を45℃に加温した蒸留水に浸漬して収縮させた後、Fe₃O₄磁性ナノ粒子分散水溶液（直径20 nm、Cytodiagnostics製）に浸漬し、膨潤過程でゲル内にナノ粒子を取り込ませ、ゲル内に磁性ナノ粒子を吸着させた。

[0051] 《実施例2》

本実施例では、磁性粒子（Fe₃O₄）をN-イソプロピルアクリルアミドのゲルに、予め含有させた複合電極体を作製した。

まず、12.4 gのN-イソプロピルアクリルアミド（和光純薬製）、0.16 gのアルギン酸ナトリウム（Sigma Aldrich製）、及び架橋剤5.1 mgのN,N'-メチレンビスアクリルアミド（和光純薬製）を100 mLの蒸留水に溶解した。100 mgのFe₃O₄粒子（直径1 μm、高純度化学研究所）を上記溶液に混合した。5分間、窒素ガスをこの混合溶液に導入し脱酸素処理した後、50 μLテトラメチルエチレンジアミン（和光純薬製）、500 μL過硫酸アンモニウム（和光純薬製）を添加した。厚さ0.5 mmのシリコンシートをスペーサーとして挟んだガラス基板間に混合溶液を充填し、窒素雰囲気下で12時間、N-イソプロピルアクリルアミドをゲル化した。得られたハイドロゲルを100 mMの塩化カルシウム水溶液（和光純薬製）に一晩浸漬し、アルギン酸ポリマの架橋反応を進行させることで相互侵入網目構造ハイドロゲルを得た。図1は、Fe₃O₄粒子（直径1 μm）をあらかじめ含有した相互侵入網目構造ハイドロゲルを示す。

次に電極を作製した。スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセト

ン、86%エタノールーイソプロパノール、蒸留水の順で15分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに10重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（1000 rpm、20秒）し、100℃のホットプレートを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。重合溶液は、1-ブタノールを2 mL、1 MのEDOTモノマー溶液を0.22 mL、400 mM p-トルエンスルホン酸鉄（III）含有1-ブタノール溶液を6.5 mL（EDOT酸化剤、ドーパントイオン）、10重量%ポリウレタン／テトラヒドロフラン溶液を22.5 mL、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を4.17 mL混合して調製した。マイクロインジェクター（EzROBO-Ace ST4040、岩下エンジニアリング）を用いてスライドガラスに上記の重合溶液をライン形状（幅5 mm、長さ10 mm）に塗布した。100℃のホットプレートで10分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタンパターンを形成した。

電極とハイドロゲルを接着した。前記のハイドロゲルを前記の導電性ウレタンパターン表面に設置した。重合溶液は、蒸留水中に、EDOTモノマーを50 mM、LiClO₄（ドーパントイオン）を100 mMとなるように添加して調製した。重合溶液を多孔質体に0.5 mL滴下し、導電性ウレタンと重合溶液に、1.0 V（vs. Ag/AgCl）の電位を印加して、重合量300 mC/cm²、電解酸化重合を行った。PEDOT重合後、基板を室温の蒸留水に30分間浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させた。ハイドロゲルを基板から剥離し、導電性ウレタンがパターンニングされた温度応答性複合電極体を得た。

[0052] 《加熱による収縮試験》

実施例1で得られた複合電極体を加熱によって収縮させる試験を行った（図2）。複合電極体を、室温（22℃）の人工脳髄液（アートセレブ、大塚製薬製）から45℃の人工脳髄液に移すことで、6分で約1/4の体積に収縮した。

また、実施例2で得られた複合電極体を加熱によって収縮させる試験を行った（図3）。この電極体も、室温（22℃）の人工脳髄液（アートセレブ、大塚製薬製）から45℃の人工脳髄液に移すことで、6分で約1/4の体積に収縮した。

[0053] 《回収試験》

実施例1で得られた複合電極体を用いて回収の模擬試験を行った（図4）。幅1cmの入口を有するアクリル製のチャンバーを作製した。1cmの入り口からチャンバーに乾燥した複合電極体を挿入した。人工脳髄液でチャンバーを満たし、乾燥した複合電極体を膨潤させた。チャンバーを45℃に加熱することによって、複合電極体を収縮させ収、1cmの入り口から回収した。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の被覆複合材料は、心電・筋電・脳電等の生体が発する電気信号の計測、及び通電（電気刺激）による生体機能の制御に用いることができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変法や改良は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料であって、前記複合材料が発熱性粒子を含むことを特徴とする複合材料。
- [請求項2] 前記温度応答性多孔質体が、N置換（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、N-n-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メタクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルピペリジン、又はN-メタクリロイルモルホリン）、ポリオキシエチレンアルキルアミン誘導体（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル、（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン）ブロックコポリマー、又はポリオキシエチレンラウリルアミン）、ポリオキシエチレンソルビタンエステル誘導体（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート）、（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）（メタ）アクリレート（例えば、（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）アクリレート又は（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル）メタクリレート）、及びポリオキシエチレン（メタ）アクリル酸エステル誘導体（例えば、（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）（メタ）アクリレート）からなる群から選択される温度応答性モノマー由来のポリマー、若しくは前記2つ以上の温度応答性モノマー由来のコポリマー、又はN-イソプロピルアクリルアミド及びN-t-ブチルアクリルアミドのコポリマーを含む温度応答性多孔質体であり、そして前記発熱性粒子が磁性粒子、金属ナノ粒子、及びカーボンナノチューブからなる群から選択される粒子である、請求項1に記載の複合材料。

- [請求項3] 前記複合材料が複合電極体である、請求項1又は2に記載の複合材料。
- [請求項4] 前記温度応答性多孔質体が基材から多孔質体に伸びるポリマーによって結合している、請求項1～3のいずれか一項に記載の複合材料。
- [請求項5] 前記温度応答性多孔質体に伸びるポリマーが、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフエン）、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリビチオフエン、ポリイソチオフエン、ポリドデシルチオフエン、ポリイソナイトチオフエン、ポリ－3－ヘキシルチオフエン、ポリアニリン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、及びポリフェニレスルフィドからなる群から選択される1つ以上の導電性高分子、又はポリ（メタ）アクリル酸若しくはこれらの塩（例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、又はアクリル酸・メタクリル酸アルキルコポリマー等のポリ（メタ）アクリル酸類若しくはこれらの塩）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートの重合体（例えば、PPEGDA又はPPEGDM）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）、ポリ2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、ポリ（N－イソプロピルアクリルアミド）、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、無水マレイン酸コポリマー、ポリアルキレンオキサイド系樹脂、ポリ（メチルビニルエーテル－a l t－マレイン酸無水物）とポリエチレングリコールとの架橋体、ポリエチレングリコール架橋体、N－ビニルアセトアミド架橋体、アクリルアミド架橋体、デンプン・アクリル酸塩グラフトコポリマー架橋物、及びシリコンからなる群から選択される絶縁性ポリマーである、請求項4に記載の複合材料。

[請求項6] 基材及び温度応答性多孔質体を含む複合材料に発熱性粒子を含有させる工程を含む、複合材料の製造方法。

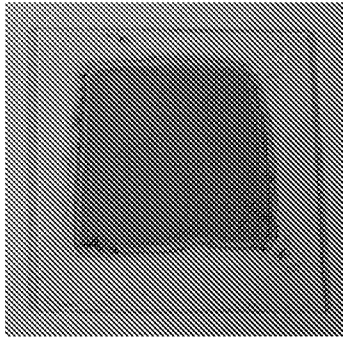
[請求項7] 前記温度応答性多孔質体が、N置換（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、N-*n*-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイルペリジン、N-アクリロイルモルホリン、N-*n*-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メタクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルペリジン、又はN-メタクリロイルモルホリン）、ポリオキシエチレンアルキルアミン誘導体（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル、（ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン）ブロックコポリマー、又はポリオキシエチレンラウリルアミン）、ポリオキシエチレンソルビタンエステル誘導体（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート）、（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）（メタ）アクリレート（例えば、（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）アクリレート、又は（ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル）メタクリレート）及びポリオキシエチレン（メタ）アクリル酸エステル誘導体（例えば、（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）（メタ）アクリレート）からなる群から選択される温度応答性モノマー由来のポリマー、若しくは2つ以上の温度応答性モノマー由来のコポリマー、又はN-イソプロピルアクリルアミド及びN-*t*-ブチルアクリルアミドのコポリマーを含む温度応答性多孔質体であり、そして前記発熱性粒子が磁性粒子、金属ナノ粒子、及びカーボンナノチューブからなる群から選択される粒子である、請求項6に記載の複合材料の製造方法。

[請求項8] 前記複合材料が複合電極体である、請求項6又は7に記載の複合材

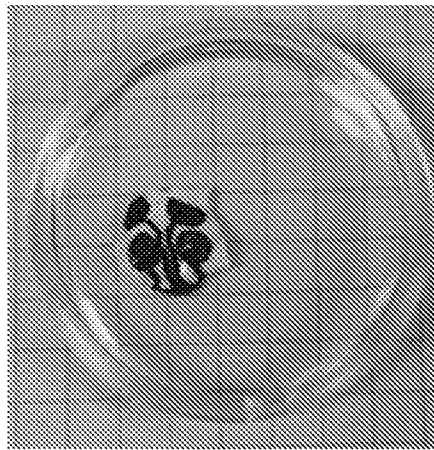
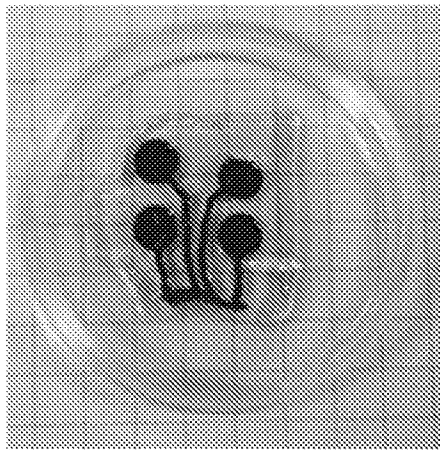
料の製造方法。

- [請求項9] 前記複合材料が、基材の表面から温度応答性多孔質体中にモノマーを重合させ、基材と温度応答性多孔質体とを接着することによって得られる、請求項6～8のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。
- [請求項10] 前記モノマーが導電性モノマーであり、そして前記重合が導電性モノマーを含む電解質液中での電解重合である、請求項9に記載の複合材料の製造方法。
- [請求項11] 前記基材が、表面に重合開始部が導入された基材であり、前記モノマーが導電性モノマー又は絶縁性モノマーであり、そして前記重合が、モノマーを含浸させた温度応答性多孔質体中における重合開始部を重合開始点としたラジカル重合反応である、請求項8又は9に記載の複合材料の製造方法。
- [請求項12] (1) 基材と温度応答性多孔質体とが結合している複合材料を加熱することによって、複合材料を収縮させる工程、及び
(2) 収縮させた複合材料を装着部位から回収する工程、を含む、複合材料回収方法。
- [請求項13] (A) 前記加熱が基材に通電することによる加熱、マイクロ波による加熱、若しくは外部からの熱を印加することによる加熱、
(B) 前記複合材料が磁性粒子を含み、そして加熱が交流磁場、若しくはマイクロ波による加熱、又は
(C) 前記複合材料が金属ナノ粒子を含み、そして加熱がレーザー光による加熱、
である請求項12に記載の複合材料回収方法。

[図1]



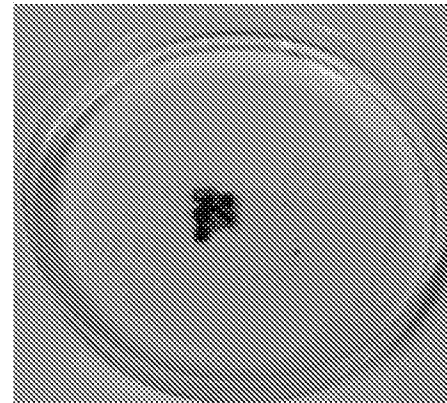
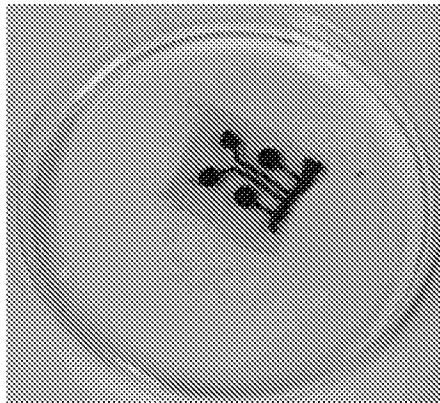
[図2]



22°C

45°C (6分後)

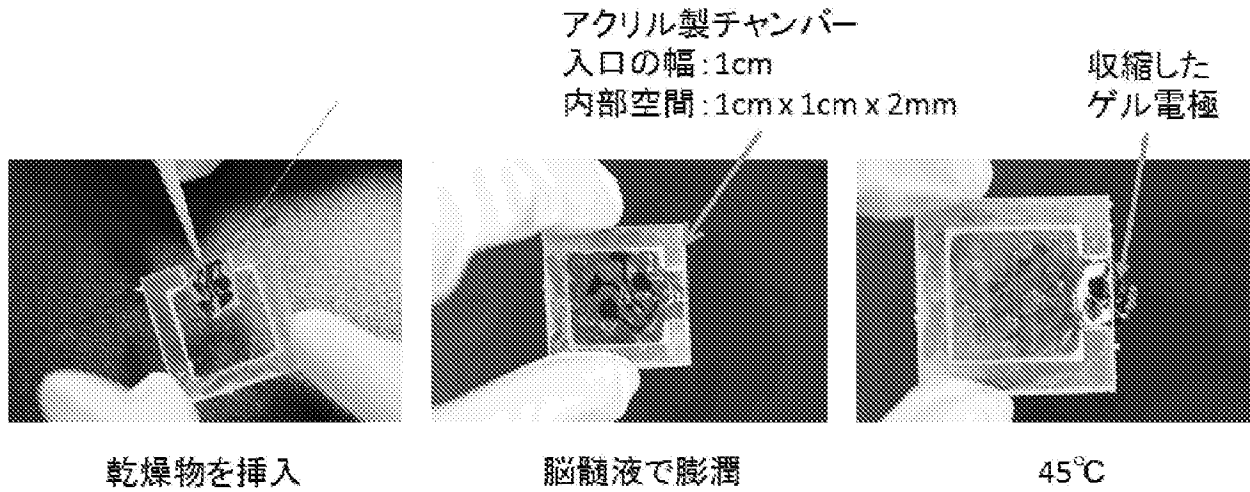
[図3]



室温 (25°C)

45°C (6分後)

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61B5/0408(2006.01)i, A61N1/05(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C08J3/075(2006.01)i, C08J5/12(2006.01)i, C08J9/42(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L101/14(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)

A61B5/0408, A61N1/05, B32B5/18, C08J3/075, C08J5/12, C08J9/42, C08K3/00, C08L101/14

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-525768 A (MED Institute, Inc.), 16 July 2009 (16.07.2009), paragraphs [0028] to [0034], [0038], [0049] & US 2007/0299518 A1 paragraphs [0031] to [0037], [0041], [0052] to [0054] & WO 2007/092179 A2 & EP 1976484 A2 & AU 2007212697 A	1-3, 6-8 4, 5, 9, 10 11-13
Y A	WO 2014/157550 A1 (Tohoku University), 02 October 2014 (02.10.2014), paragraphs [0016] to [0017], [0035] to [0038] & US 2016/0141065 A1 paragraphs [0062] to [0068], [0098] to [0103] & EP 2979726 A1	4, 5, 9, 10 11-13

☐ 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
15 June 2017 (15.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61B5/0408(2006.01)i, A61N1/05(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C08J3/075(2006.01)i, C08J5/12(2006.01)i, C08J9/42(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L101/14(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. A61B5/0408, A61N1/05, B32B5/18, C08J3/075, C08J5/12, C08J9/42, C08K3/00, C08L101/14

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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
X Y A	JP 2009-525768 A (エム イー ディ インスティテュート インク) 2009.07.16, [0028] - [0034], [0038], [0049] & US 2007/0299518 A1 [0031]-[0037], [0041], [0052]-[0054] & WO 2007/092179 A2 & EP 1976484 A2 & AU 2007212697 A	1-3, 6-8 4, 5, 9, 10 11-13
Y A	WO 2014/157550 A1 (国立大学法人東北大学) 2014.10.02, [0016]-[0017], [0035]-[0038] & US 2016/0141065 A1 [0062]-[0068], [0098]-[0103] & EP 2979726 A1	4, 5, 9, 10 11-13

☐ 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

15.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

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)

松本 隆彦

2 Q

2914

電話番号 03-3581-1101 内線 3292