

(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
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013889 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/20 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024900

(22) 国際出願日: 2024年7月10日(10.07.2024)

(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 2023-114846 2023年7月13日(13.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社シード (SEED CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1138402 東京都文京区本郷二丁目40番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊東 優貴 (ITO, Yuki); 〒1138402 東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会社シード内 Tokyo (JP). 山崎 佳子 (YAMAZAKI, Yoshiko); 〒1138402 東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会社シード内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 森本 敏明 (MORIMOTO, Toshiaki); 〒1070052 東京都港区赤坂2-21-15 赤坂OSビル5階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE CARBOSILOXANE DENDRON AND POLYMER COMPOUND CONTAINING POLYMERIZABLE CARBOSILOXANE DENDRON AS CONSTITUENT COMPONENT

(54) 発明の名称: 重合性カルボシロキサンデンドロンおよび重合性カルボシロキサンデンドロンを構成成分として含む高分子化合物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polymerizable carbosiloxane dendron which can be expected to improve versatility in a functional material by having excellent compatibility and copolymerization with a copolymerizable hydrophilic compound. Said purpose is resolved by, for example, a polymerizable carbosiloxane dendron represented by general formula (1): X-L-D. In general formula (1), X is a (meth)acryloyloxyalkyl residue, L is a dicarbonyl residue, and D is a carbosiloxane dendron.

(57) 要約: 本発明の目的は、共重合可能な親水性化合物との優れた相溶性および共重合性を有することにより、機能性材料への汎用性を向上させることが期待できる、重合性カルボシロキサンデンドロンを提供することにある。上記目的は、一般式(1): X-L-Dで示される、重合性カルボシロキサンデンドロンなどにより解決される。ここで、一般式(1)中、Xは、(メタ)アクリロイルオキシアルキル残基であり、Lは、ジカルボニル残基であり、Dは、カルボシロキサンデンドロンである。



WO 2025/013889 A1

明 細 書

発明の名称：

重合性カルボシロキサンデンドロンおよび重合性カルボシロキサンデンドロンを構成成分として含む高分子化合物

技術分野

[0001] 本発明は新規な重合性カルボシロキサンデンドロンおよび該カルボシロキサンデンドロンを構成成分として含む高分子化合物に関する。さらに詳しくは、該重合性カルボシロキサンデンドロンは、重合性官能基と、デンドロン構造との間にジカルボニル残基を有する新規な重合性カルボシロキサンデンドロンである。

背景技術

[0002] デンドリマーは、一つの核から高度に分岐した構造が中心部から放射状に広がり、分岐点の数はコアから表面に向かって増加していく構造であり、低粘度性、高反応性、高溶解性および低ガラス転移温度といった特徴的な性質を持っていることから、その応用が注目されている。

[0003] そして、デンドロンは、くさび形をした単分散デンドリマーのセグメントであり、複数の末端基と、中心部分に反応性の高い官能基を1つ有する構造を有し、デンドリマーと同様にその応用が注目されている。

[0004] 有機ケイ素デンドリマーまたは有機ケイ素デンドロンとしては、例えば、ポリシロキサン構造を核として、シロキサン結合とシルアルキレン結合とが交互に配列した高分岐構造を有するカルボシロキサン（例えば、特許文献1を参照）や、重合性官能基を分子内に有するカルボシロキサンが知られている（例えば、特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-072784号公報

特許文献2：特開2001-040093号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1におけるカルボシロキサンは、デンドリマー構造を有するものの、分子内に重合性官能基を有していないため、他の共重合可能な化合物（重合性モノマー）との共重合性がない。また、特許文献2におけるカルボシロキサンは、デンドロン構造を有し、分子内に重合性官能基を有するものの、親水性基がないために、他の共重合可能な親水性化合物（親水性モノマー）との相溶性が低い。

[0007] そのため、カルボシロキサндеンドロンを構成成分として含む高分子化合物、特にハイドロゲルを形成する場合において、特許文献1で開示されるカルボシロキサндеンドリマーは重合性官能基がないため、該カルボシロキサндеンドリマーを構成成分とすることができないという問題がある。また、特許文献2で開示されるカルボシロキサндеンドロンは、親水性モノマーとの相溶性が低いことから、均一なモノマー混合液が得られず、十分な共重合反応に供することができず、結果として、ハイドロゲルを形成することができない、または形成することができたとしても、白濁などがなく良好なハイドロゲルを形成することができないという問題がある。したがって、高分子化合物の構成成分となる重合性モノマーの適用範囲が制限されることとなり、機能性材料としての組成物への適用範囲が限定されるため、汎用性に問題がある。

[0008] そこで、本発明は、共重合可能な親水性化合物との優れた相溶性および共重合性を有することにより、機能性材料への汎用性を向上させることが期待できる、新規な重合性カルボシロキサндеンドロンおよび該重合性カルボシロキサндеンドロンを構成成分として含む高分子化合物、特にハイドロゲルを提供することを発明が解決しようとする課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討するなかで、分子内における、重合性官能基とデンドロン構造とを連結するリンカーの構造に着目した

。そして、リンカーの構造中に極性基を導入することにより、重合性カルボシロキサンデンドロンと他の共重合可能な化合物とを構成成分として含む高分子化合物を得る場合において、化合物同士の相溶性と共重合性を向上させることが可能ではないかと考えた。

[0010] 上記した考えの下で研究開発を進めて試行錯誤を繰り返すなかで、驚くべきことに、極性基としてジカルボニル残基を分子内に有する重合性カルボシロキサンデンドロンは、他の共重合可能な化合物との相溶性と共重合性に優れることを見出した。さらに驚くべきことに、このような重合性カルボシロキサンデンドロンを用いることによって、共重合可能な親水性化合物との相溶性および共重合性が向上することから、透明で良好なハイドロゲルを形成する高分子化合物を創作することに成功した。

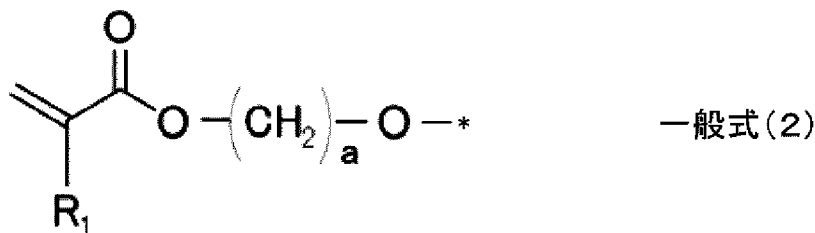
本発明は、これらの考えや成功例に基づき完成された発明である。

[0011] したがって、本発明によれば、以下の各態様が提供される。

[1] 一般式(1) : X-L-D

(一般式(1)中、Xは、下記一般式(2)で示される、(メタ)アクリロイルオキシアルキル残基であり、

[化1]



(一般式(2)中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、aは1~4の整数である。*は、一般式(2)と下記一般式(3)との結合部位である。)

Lは、下記一般式(3)で示される、ジカルボニル残基であり、および

5の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基または下記一般式(6)で示されるシリル基を示す。*は、一般式(5)と上記一般式(4)との結合部位である。)

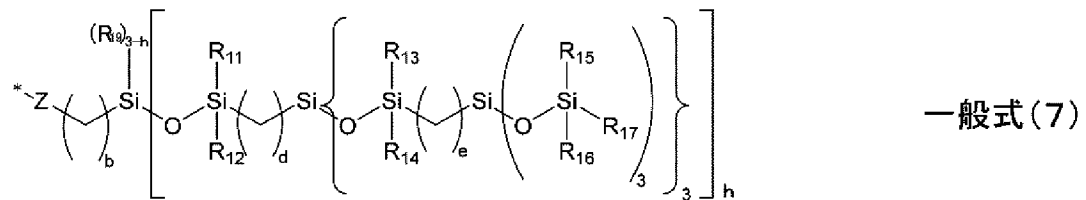
[化5]



(一般式(6)中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。*は、一般式(6)と上記一般式(5)との結合部位である。)、または

Dは、下記一般式(7)で示される、カルボシロキサンデンドロンである。

[化6]



(一般式(7)中、Zは、OまたはNHを示し、bは1~5の整数であり、dおよびeは、それぞれ独立して、2~5の整数であり、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ は、それぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル基を示し、 R_{17} は、炭素数1~4のアルキル基または上記一般式(5)で示される置換のアルキル基を示し、hは2~3の整数であり、 R_{10} はメチル基を示す。*は、一般式(7)と上記一般式(3)との結合部位である。))

で示される、重合性カルボシロキサンデンドロン。

[2] 前記一般式(2)において、 R_1 がメチル基であり、aが2の整数である、[1]に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

[3] 前記一般式(3)において、Yが炭素数2のアルキレン基である、[1]に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

[4] 前記一般式(4)において、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ がメチル基である、[1]に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

[5] 前記一般式(4)において、 R_6 がメチル基又はエチル基である、[4]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

[6] 前記一般式(4)において、 b が3の整数であり、 c が2の整数であり、 g が2～3の整数である、[4]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

[7] 前記一般式(7)において、 $R_{11} \sim R_{16}$ がメチル基である、[1]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

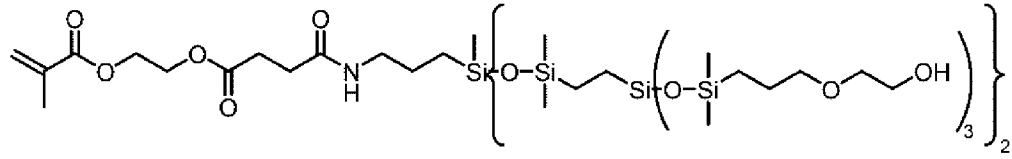
[8] 前記一般式(7)において、 R_{17} がメチル基又はエチル基である、[7]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

[9] 前記一般式(7)において、 b が3の整数であり、 d が2の整数であり、 e が3の整数であり、 h が2～3の整数である、[7]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

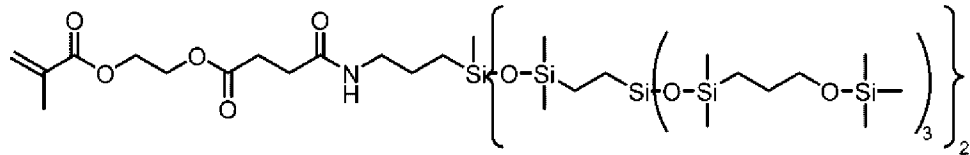
[10] 前記一般式(6)において、 $R_8 \sim R_{10}$ がメチル基又はエチル基である、[1]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

[11] 前記重合性カルボシロキサンドロンが下記式で示される、[1]に記載の重合性カルボシロキサンドロン。

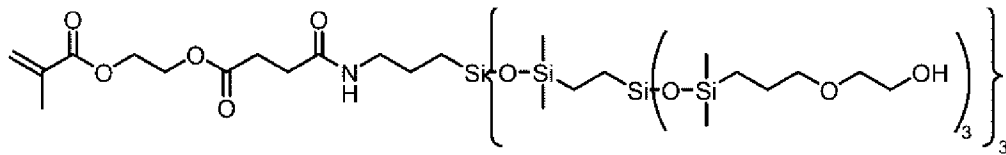
[化7]



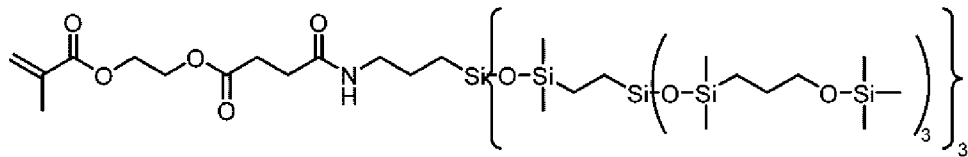
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-1)



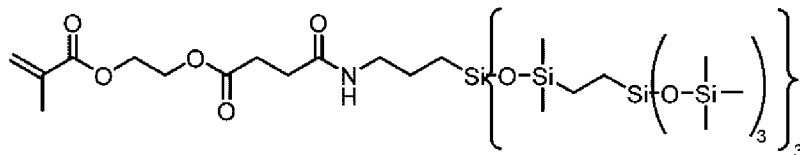
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-2)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-3)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-4)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-5)

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれかに記載の重合性カルボシロキサンデンドロンと、該重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な化合物とを構成成分として含む、高分子化合物。

[1 3] 前記重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な化合物が、少なくとも1種の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な親水性

化合物である、[12]に記載の高分子化合物。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、分子内に重合性官能基と、デンドロン構造との間にジカルボニル残基を有することにより、共重合可能な親水性化合物との優れた相溶性および共重合性を有するので、機能性材料への汎用性を向上させることが期待できる、新規な重合性カルボシロキサンデンドロンを提供することができる。具体的には、本発明の重合性カルボシロキサンデンドロンは、共重合可能な親水性化合物との相溶性および共重合性が向上することから、少なくとも構成成分に本発明の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な親水性化合物とを有する高分子化合物であるハイドロゲルを形成する際に、透明で良好なハイドロゲルを形成することができる。したがって、高分子化合物の構成成分となる重合性モノマーの選択範囲が拡大することとなり、機能性材料としての組成物への汎用性が向上する。その結果として、デンドロンの特徴的な性質と、所望するハイドロゲルの特性とを併せ持つ、多様なハイドロゲルを得ることが可能になることから、新たなハイドロゲルの応用も期待される。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書における各用語は、別段の定めがない限り、高分子化合物およびハイドロゲルを扱う化学業界における当業者により通常用いられている意味で使用され、不当に限定的な意味を有するものとして解釈されるべきではない。また、本明細書においてなされている推測および理論は、本発明者らのこれまでの知見および経験によってなされたものであることから、本発明はこのような推測および理論のみによって拘泥されるものではない。

[0014] 「および／または」との用語は、列記した複数の関連項目のいずれか1つ、または2つ以上の任意の組み合わせ若しくは全ての組み合わせを意味する。

「含む」は、含まれるものとして明示されている要素以外の要素を付加できることを意味する（「少なくとも含む」と同義である）が、「からなる」

および「から本質的になる」を包含する。すなわち、「含む」は、明示されている要素および任意の1種若しくは2種以上の要素を含み、明示されている要素からなり、または明示されている要素から本質的になることを意味し得る。要素としては、成分、工程、条件、パラメーター等の制限事項等が挙げられる。

[0015] 数値範囲の「～」は、その前後の数値を含む範囲であり、例えば、「0%～100%」は、0%以上であり、かつ、100%以下である範囲を意味する。「超過」および「未満」は、その前の数値を含まずに、それぞれ下限および上限を意味し、例えば、「1超過」は1より大きい数値であり、「100未満」は100より小さい数値を意味する。

整数値の桁数と有効数字の桁数とは一致する。例えば、1の有効数字は1桁であり、10の有効数字は2桁である。また、小数値は小数点以降の桁数と有効数字の桁数とは一致する。例えば、0.1の有効数字は1桁であり、0.10の有効数字は2桁である。

[0016] 以下、本発明の一態様である重合性カルボシロキサシロキサンデンドロンおよび該重合性カルボシロキサシロキサンデンドロンを構成成分として含む高分子化合物の詳細について説明するが、本発明の技術的範囲は本項目の事項によつてのみに限定されるものではなく、本発明はその目的を達成する限りにおいて種々の態様をとり得る。

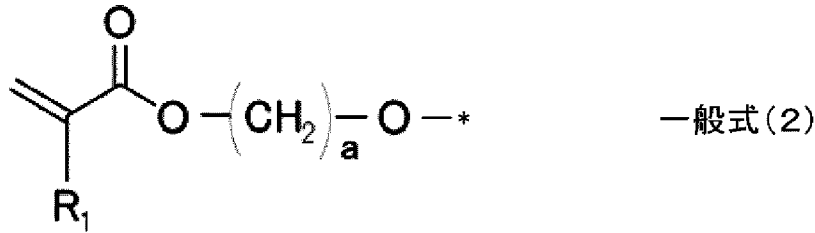
[0017] 本発明の一態様の重合性カルボシロキサシロキサンデンドロンは、下記一般式(1)で示される。

一般式(1) : X-L-D

[0018] 一般式(1)において、Xは、下記一般式(2)で示される、(メタ)アクリロイルオキシアルキル残基である。

[0019]

[化8]



[0020] 一般式(2)中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 a は1~4の整数である。 $*$ は、一般式(2)と下記一般式(3)との結合部位である。

a は1~4の整数であり、 $-(\text{CH}_2)_a-$ が示す基としては、炭素数1~4の直鎖状の炭化水素基が挙げられる。

[0021] 一般式(1)において、 L は、下記一般式(3)で示される、ジカルボニル残基である。本発明の重合性カルボシロキサンドロンにおいて、リンカー(L)がジカルボニル残基であることにより、共重合可能な化合物、特に共重合可能な親水性化合物との優れた相溶性および共重合性を有するものとなる。

[0022] [化9]



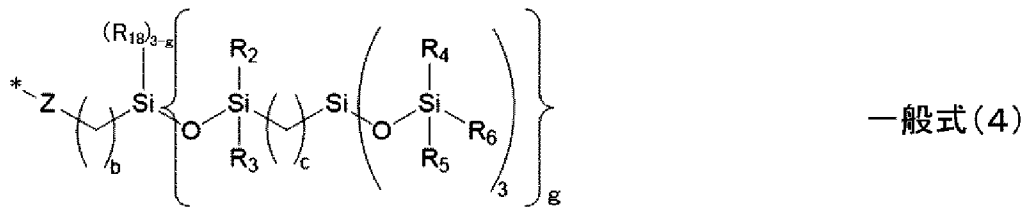
[0023] 一般式(3)中、 Y は、炭素数1~8のアルキレン基またはフェニレン基を示す。 $*$ は、一方が一般式(3)と上記一般式(2)との結合部位であり、他方が一般式(3)と下記一般式(4)または下記一般式(7)との結合部位である。

L としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボニル残基が挙げられるが、本発明の重合性カルボシロ

キサンドロンを合成する際の反応性を考慮した場合、Yの炭素数が1～4であるマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸のジカルボニル残基が好ましく用いられる。

[0024] 一般式(1)において、Dは、下記一般式(4)または下記一般式(7)で示される、カルボシロキサンドロン部分である。

[0025] [化10]



[0026] 一般式(4)中、Zは、OまたはNHを示し、bは1～5の整数であり、cは2～5の整数であり、R₂～R₅は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を示し、R₆は、炭素数1～4のアルキル基または下記一般式(5)で示される置換のアルキル基を示し、gは2～3の整数であり、R₁₈はメチル基を示す。*は、一般式(4)と上記一般式(3)との結合部位である。

[0027] [化11]



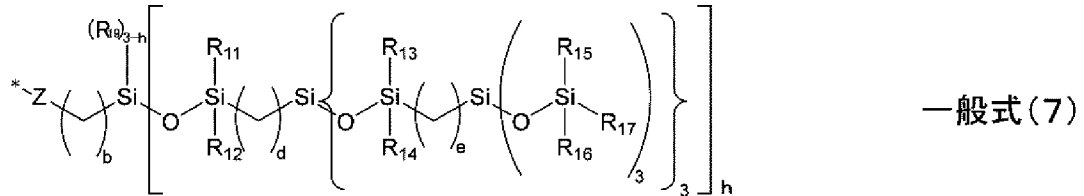
[0028] 一般式(5)中、fは2～5の整数であり、R₇は、水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基または下記一般式(6)で示されるシリル基を示す。*は、一般式(5)と上記一般式(4)との結合部位である。

[0029] [化12]



一般式(6)中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。*は、一般式(6)と上記一般式(5)との結合部位である。

[0030] [化13]



[0031] 一般式(7)中、Zは、OまたはNHを示し、bは1～5の整数であり、dおよびeは、それぞれ独立して、2～5の整数であり、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_{17} は、炭素数1～4のアルキル基または上記一般式(5)で示される置換のアルキル基を示し、hは2～3の整数であり、 R_{19} はメチル基を示す。*は、一般式(7)と上記一般式(3)との結合部位である。

[0032] 本発明の重合性カルボシロキサンデンドロンにおいて、 $R_2 \sim R_5$ または $R_{11} \sim R_{16}$ は、これらのうちの全てが相違する置換基であってもよく、これらのうちの2種乃至4種、あるいは、2種乃至6種が同一の置換基であってもよい。

[0033] $R_2 \sim R_5$ または $R_{11} \sim R_{16}$ が示すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの炭素数1～4の飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられるが、側鎖の高が大きくなることにより分子の疎水性が高くなることが懸念されるため、本発明においては、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0034] R_6 と R_{17} が、アルキル基の場合、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの炭素数1～4の飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられるが、側鎖の高が大きくなることにより分子の疎水性が高くなることが懸念されるた

め、本発明においては、メチル基、エチル基がより好ましい。

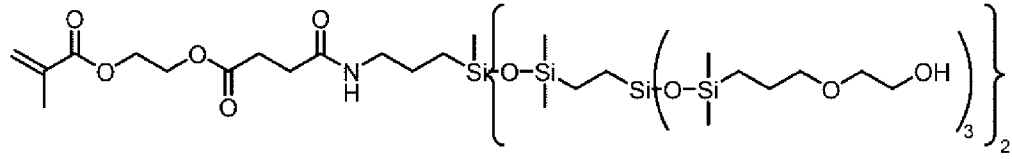
[0035] また、 R_6 と R_{17} が、一般式(5)の場合、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、ヒドロキシメトキシエチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシプロポキシエチル基、ヒドロキシメトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、3-ヒドロキシプロポキシプロピル基、トリメチルシロキシエチル基、トリエチルシロキシエチル基、トリメチルシロキシプロピル基、トリエチルシロキシプロピル基などが挙げられるが、その他の共重合可能な化合物との相溶性や、得られるハイドロゲルの物理化学的特性を考慮した場合、2-ヒドロキシエトキシエチル基、トリメチルシロキシエチル基が好ましい。

[0036] $R_8 \sim R_{10}$ が示すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基などの炭素数1~3の飽和脂肪族炭化水素基などが挙げられるが、側鎖の嵩が大きくなることにより分子の疎水性が高くなることが懸念されるため、本発明においては、メチル基、エチル基がより好ましい。

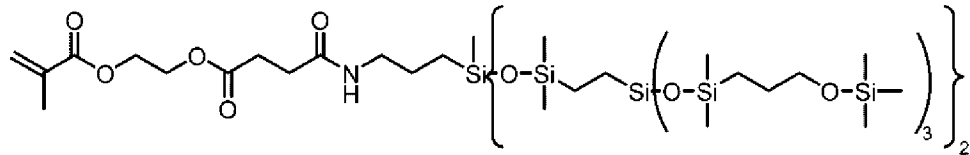
[0037] 一般式(1)で示される重合性カルボシロキサシンドロンのより具体的な態様としては、例えば、下記式で示される重合性カルボシロキサシンドロン(1-1)~(1-5)などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0038]

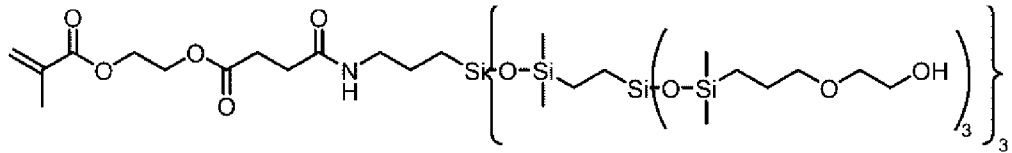
[化14]



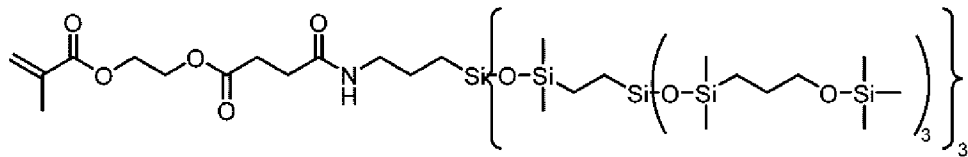
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-1)



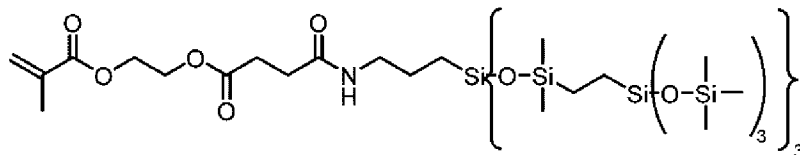
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-2)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-3)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-4)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-5)

[0039] 重合性カルボシロキサンデンドロンの製造方法は特に限定されないが、例えば、後述する実施例に記載の方法、該方法を適宜改変して所望の重合性カルボシロキサンデンドロンを得る方法などが挙げられる。

[0040] 本発明の一態様の高分子化合物は、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンの1種を単独で、または、2種以上を組合せたものと、さらに

、これらと共重合可能な化合物とを共重合反応に供することにより、形成することができる。

[0041] 本発明の一態様の高分子化合物における一般式(1)で示される重合性カルボシロキサンデンドロンの好ましい配合量は、特に限定されないが、例えば、高分子化合物の全量に対して、0.1~75質量%であり、好ましくは0.3~70質量%、より好ましくは0.5~65質量%である。一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンの配合量が0.1質量%未満の場合、得られる高分子化合物において、デンドロン構造が有する効果が発現されにくくなる。一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンの配合量が75質量%を超過する場合、得られる高分子化合物に白濁や、強度の低下が生じやすくなるため好ましくない。

[0042] 本発明の一態様の高分子化合物における、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な化合物は、通常知られているとおりのモノマー成分になり得るものであれば特に限定されないが、例えば、共重合可能な親水性化合物が好適に用いられる。共重合可能な親水性化合物を利用して得られた高分子化合物は、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンは極性基としてジカルボニル残基が導入されたものであることから、特に共重合可能な親水性化合物との相溶性および共重合性に優れ、透明で良好なハイドロゲルを形成する高分子化合物を得ることができる。このような特性を有する高分子化合物は、種々の用途に適用でき、例えば、ハイドロゲル、医療用デバイス、眼用レンズ、DDSデバイスなどとしても利用可能である。

[0043] 本発明の一態様の高分子化合物における、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと重合可能な化合物は、通常知られているとおりのモノマー成分になり得るものであれば特に限定されないが、例えば、親水性化合物が好適に用いられる。

[0044] 一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な親水性化合物は、通常知られているとおりの親水性のモノマー成分になり得るもの

であれば特に限定されないが、例えば、N，N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、グリセロールメタクリレートなどの(メタ)アクリル系モノマー、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドなどのビニル系モノマーなどが挙げられ、これらを単独で1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0045] 一般式(1)の重合性カルボシロキサンドロンと共重合可能な親水性化合物の配合量は特に限定されないが、例えば、高分子化合物の全量に対して、25~99.9質量%であり、好ましくは30~99.7質量%、より好ましくは35~99.5質量%である。一般式(1)の重合性カルボシロキサンドロンと共重合可能な親水性化合物の種類や配合量により、所望の柔軟性や、含水率を有した高分子化合物、特にハイドロゲルを得ることが可能となる。

[0046] 本発明の一態様の高分子化合物に強度、形状安定性や柔軟性を付与するために、一般式(1)の重合性カルボシロキサンドロンと共重合可能な疎水性化合物としてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル(メタ)アクリレートなどを用いることができ、所望の物性に合わせ、単独で1種または2種以上を適宜配合できる。

[0047] 一般式(1)の重合性カルボシロキサンドロンと共重合可能な疎水性

化合物の配合量は特に限定されないが、例えば、高分子化合物の全量に対して、0～30質量%であり、好ましくは0～20質量%である。一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な疎水性化合物の配合量が30質量%を超える場合、得られる高分子化合物の強度、形状安定性、柔軟性などが低下する可能性がある。

[0048] 本発明の一態様の高分子化合物に耐熱性や機械的特性を付与するために、構成成分としてエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系架橋性化合物、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリアリルホスフェート、トリアリルトリメリテート、ジアリルエーテル、N,N-ジアリルメラミン、ジビニルベンゼン等のビニル系架橋性化合物などの架橋性化合物を用いることが可能であり、所望の物性に合わせ、単独で1種または2種以上を適宜配合できる。

[0049] 架橋性化合物の配合量は特に限定されないが、例えば、高分子化合物の全量に対して、0.01～10質量%であり、好ましくは0.05～3質量%である。架橋性化合物の配合量が10質量%を超える場合、得られる高分子化合物の柔軟性などが低下する可能性がある。

[0050] 本発明の一態様の高分子化合物は、当業者により知られている工程を組み合わせることで製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、下記工程(1)～(3)を含むことができる。

(1) 構成成分である一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロン、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な親水性化合物、一般式(1)の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な疎

水性化合物、架橋性化合物などのモノマー化合物の混合物に、重合開始剤を添加し、攪拌および溶解することによりモノマー混合液を得る工程；

(2) 得られたモノマー混合液を所望の成型型に入れ、共重合反応により共重合体を得る工程；

(3) 共重合体を冷却および成型型から剥離し、必要に応じて切削、研磨した後に、成形した共重合体を水和膨潤させて高分子化合物（ハイドロゲル）を得る工程。

[0051] 重合開始剤としては、一般的なラジカル重合開始剤であるラウロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化系重合開始剤；アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などのアゾ系重合開始剤などを単独または2種以上を組み合わせて使用できる。重合開始剤の添加量としては、モノマーの共重合反応を促進する十分量であれば特に限定されず、例えば、重合成分のモノマー総質量に対して10～7000ppmが好ましい。

[0052] 共重合体を得る工程は、モノマー混合液を金属、ガラス、プラスチックなどの成型型に入れ、密閉し、恒温槽などで段階的または連続的に25℃～120℃の範囲で昇温し、5時間～120時間で重合を完了させることにより実施できる。重合に関しては、紫外線、電子線、ガンマ線などを用いることが可能である。また、モノマー混合液に水や有機溶媒を添加することで溶液重合を適応することが可能である。

[0053] 高分子化合物を得る工程は、重合終了後、室温に冷却し、得られた重合体を成型型から剥離し、必要に応じて切削、研磨した後に、水和膨潤させてハイドロゲルとする。使用する液体（膨潤液）としては、例えば、水、生理食塩水、等張性緩衝液などが挙げられる。膨潤液を60～100℃に加温し、一定時間浸漬させ膨潤状態とする。また、膨潤処理時に重合体に含まれる未重合モノマーを除去することが好ましい。

[0054] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の課題を解決し得る限り、本発明は

種々の態様をとることができる。

実施例

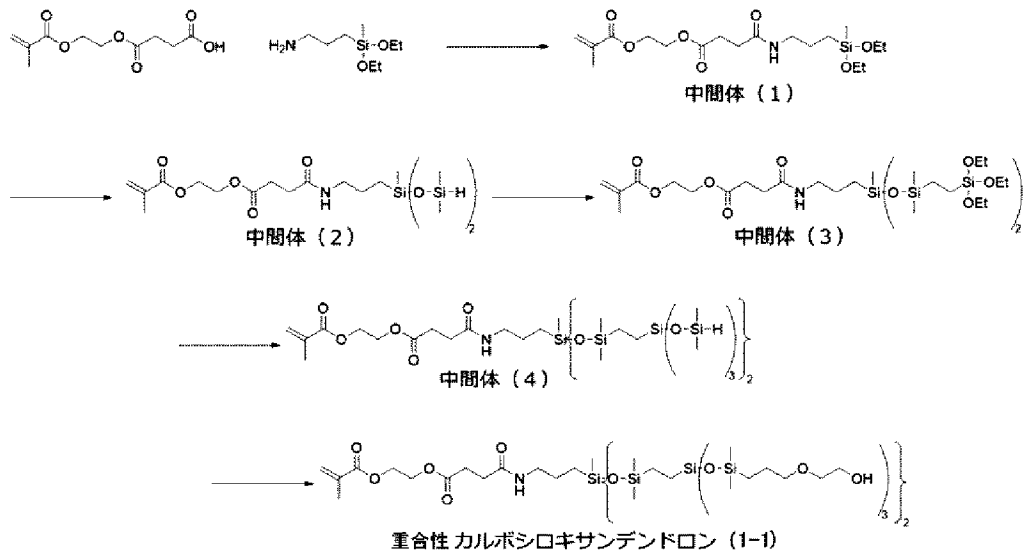
[0055] [リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンデンドロン (2分岐構造) の合成]

実施例 1. 重合性カルボシロキサンデンドロン (1-1) の合成

1-1. 概要

以下の合成スキーム (1) に従って、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンデンドロン (1-1) を合成した。

[0056] [化15]



スキーム (1)

[0057] 1-2. 中間体 (1) の合成

3-アミノプロピルジエトキシシメチルシラン 15.00 g、メタクリロイルオキシエチルコハク酸 18.00 g、4-ジメチルアミノピリジン 0.96 g、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 15 g と超脱水ジクロロメタン 60 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体 (1) 23.49 g を得た。

[0058] 得られた中間体(1)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.35 (s, 4H), 3.76 (q, 4H), 3.23 (q, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.58 (m, 2H), 1.22 (t, 6H), 0.61 (t, 2H), 0.21 (s, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: -5.09

[0059] 1-3. 中間体(2)の合成

1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン53.6g、パラトルエンスルホン酸0.98gおよび水3.24mLの混合溶液に、中間体(1)23gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で4時間攪拌した。反応溶液を分液ロートへ移し、純水、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体(2)7.82gを得た。

[0060] 得られた中間体(2)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.70 (m, 2H), 4.34 (s, 4H), 3.22 (q, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.52 (m, 2H), 0.50 (t, 3H), 0.19 (d, 12H), 0.06 (s, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: -6.19, -19.06

[0061] 1-4. 中間体(3)の合成

トリエトキシビニルシラン16.05g、0.2%白金(0)-1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液1.5mLと超脱水テトラヒドロフラン10mLの混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら60℃に加熱した。得られた溶液に、中間体(2)7.82gと、超脱水テトラヒドロフラン10mLの混合溶液を30分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を60℃でさらに4時間攪拌した。反応溶液を減圧

濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である中間体(3) 11.17 gを得た。

[0062] 得られた中間体(3)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.35 (s, 4H), 3.82 (q, 12H), 3.21 (q, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.50 (m, 2H) 1.23 (t, 18H), 0.55 (s, 6H), 0.45 (m, 2H), 0.07 (s, 12H), 0.02 (s, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.40, -22.28, -44.72

[0063] 1-5. 中間体(4)の合成

1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン 20.0 g、パラトルエンスルホン酸 0.23 g および水 2.30 mL の混合溶液に、中間体(3) 11.5 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で 4 時間攪拌した。反応溶液を分液ロートへ移し、純水、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体(4) 8.60 g を得た。

[0064] 得られた中間体(4)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 4.72 (m, 5H), 4.34 (s, 4H), 3.21 (q, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 0.46 (m, 9H), 0.20 (d, 30H), 0.07 (s, 12H), 0.02 (s, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.52, -5.95, -22.39, -62.54

[0065] 1-6. 重合性カルボシロキサンデンドロン(1-1)の合成

エチレングリコールモノアリルエーテル 4.78 g、0.2%白金(0)

− 1, 3 − ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液 0. 80 mL と超脱水テトラヒドロフラン 5. 40 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら 60 °C に加熱した。得られた溶液に、中間体 (4) 4. 00 g と超脱水テトラヒドロフラン 5. 40 mL の混合溶液を 30 分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を 60 °C でさらに 4 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である重合性カルボシロキサンデンドロン (1 − 1) 4. 10 g を得た。

[0066] 得られた重合性カルボシロキサンデンドロン (1 − 1) の NMR スペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6. 13 (s, 1 H), 5. 60 (s, 1 H), 4. 34 (s, 4 H), 3. 72 (t, 12 H), 3. 54 (t, 12 H), 3. 44 (t, 12 H), 3. 19 (q, 2 H), 2. 69 (t, 2 H), 2. 46 (t, 2 H), 1. 95 (s, 3 H), 1. 63 (m, 12 H), 1. 49 (m, 2 H), 0. 55 (m, 12 H), 0. 46 (m, 7 H), 0. 33 (m, 2 H), 0. 10 (s, 48 H), 0. 02 (s, 3 H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8. 43, 7. 81, − 22. 27, − 65. 02

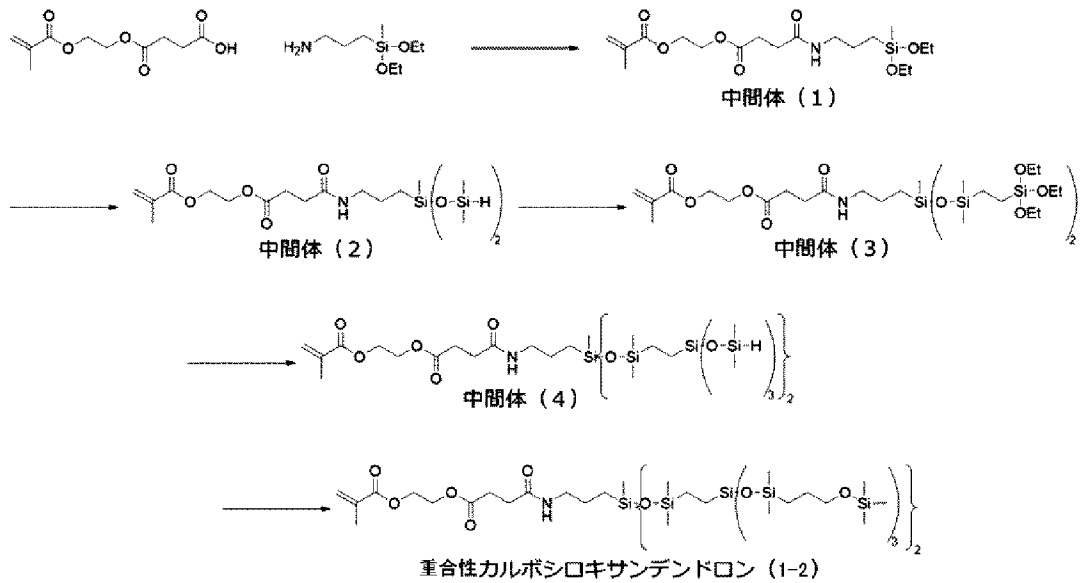
[0067] 実施例 2. 重合性カルボシロキサンデンドロン (1 − 2) の合成

2 − 1. 概要

以下の合成スキーム (11) に従って、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンデンドロン (1 − 2) を合成した。

[0068]

[化16]



スキーム (II)

[0069] 2-2. 中間体 (1) ~ (4) の合成

上記重合性カルボシロキサンデンドロン (1-1) の合成における、中間体 (1) ~ (4) と同一の合成方法により、中間体 (1) ~ (4) を合成した。

[0070] 2-3. 重合性カルボシロキサンデンドロン (1-2) の合成

エアリルオキシトリエチルシラン 4.06 g、0.2%白金 (0) - 1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液 0.80 mL と超脱水テトラヒドロフラン 5.40 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら 60°C に加熱した。得られた溶液に、中間体 (4) 4.00 g と超脱水テトラヒドロフラン 5.40 mL の混合溶液を 30 分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を 60°C でさらに 4 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である重合性カルボシロキサンデンドロン (1-2) 1.97 g を得た。

[0071] 得られた重合性カルボシロキサンデンドロン (1-2) の NMR スペクト

ルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.11 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.23 (s, 4H), 3.50 (t, 12H), 3.18 (q, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.43 (t, 2H), 1.92 (s, 3H), 1.52 (m, 14H), 0.55 (m, 12H), 0.43 (m, 8H), 0.30 (m, 2H), 0.09 (d, 102H), 0.04 (s, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 16.86, 6.64, 7.89, -22.45, -65.03

[0072] [リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンドロン (2分岐構造) を含むハイドロゲルの形成]

実施例3. ハイドロゲル1の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサンドロン (1-1) 50質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート49質量部、エチレングリコールジメタクリレート1質量部、AIBN 3000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成型型に入れ、25~120°Cの範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成型型から取り出した重合体を、約70°Cの50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25°Cの生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル1を得た。

[0073] 実施例4. ハイドロゲル2の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサンドロン (1-1) 65質量部、ジメチルアクリルアミド13質量部、N-ビニルピロリドン13質量部、2-ヒドロキシブチルメタクリレート3.55質量部、ラウリルアクリレート5質量部、エチレングリコールジメタクリレート0.45質量部、AIBN 3000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成型型に入れ、25~120°Cの範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成型型から取り出した重合体を

、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル2を得た。

[0074] 実施例5. ハイドロゲル3の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-2)65質量部、ジメチルアクリルアミド13質量部、N-ビニルピロリドン13質量部、2-ヒドロキシブチルメタクリレート3.55質量部、ラウリルアクリレート5質量部、エチレングリコールジメタクリレート0.45質量部、AIBN 3000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成形型に入れ、25~120℃の範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成形型から取り出した重合体を、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル3を得た。

[0075] [リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(3分岐構造)の合成]

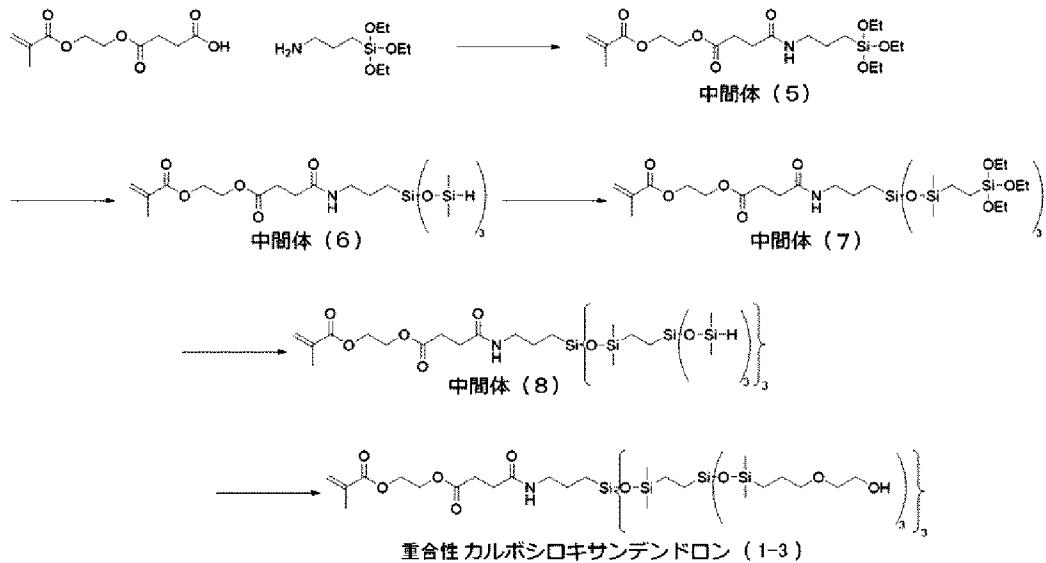
実施例6. 重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-3)の合成

6-1. 概要

以下の合成スキーム(111)に従って、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-3)を合成した。

[0076]

[化17]



(III)

[0077] 6-2. 中間体 (5) の合成

3-アミノプロピルトリエトキシシラン8. 80 g、メタクリロイルオキシエチルコハク酸9. 10 g、4-ジメチルアミノピリジン0. 48 g、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩7. 58 gと超脱水ジクロロメタン18 mLの混合溶液をアルゴン雰囲気下、室温で24時間攪拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体(5) 14. 30 gを得た。

[0078] 得られた中間体(5)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6. 13 (s, 1H), 5. 60 (s, 1H), 4. 34 (s, 4H), 3. 82 (q, 4H), 3. 24 (q, 2H), 2. 70 (t, 2H), 2. 46 (t, 2H), 1. 95 (s, 3H), 1. 62 (m, 2H), 1. 23 (t, 9H), 0. 63 (t, 2H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: -45. 61

[0079] 6-3. 中間体 (6) の合成

1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン 19.80 g、パラトルエン
スルホン酸 0.48 g および水 1.13 mL の混合溶液に、中間体 (5) 8.
00 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で 4 時間攪拌し
た。反応溶液を分液ロートへ移し、純水、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲル
クロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体 (6) 6.04 g を
得た。

[0080] 得られた中間体 (6) の NMR スペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.10 (s, 1H),
5.57 (s, 1H), 4.68 (s, 3H), 4.32 (s, 4H),
3.19 (t, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.44 (t, 2H), 1.
92 (s, 3H), 1.51 (m, 2H), 0.49 (q, 2H), 0.
18 (s, 18H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: -5.44, -6
6.22

[0081] 6-4. 中間体 (7) の合成

トリエトキシビニルシラン 8.30 g、0.2%白金 (0) - 1, 3-ジ
ビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液 0.7 mL と超脱
水テトラヒドロフラン 5.80 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌し
ながら 60°C に加熱した。得られた溶液に、中間体 (6) 4.60 g と、超
脱水テトラヒドロフラン 5.8 mL の混合溶液を 30 分かけて滴下した。滴
下が終了した後に、反応溶液を 60°C でさらに 4 時間攪拌した。反応溶液を
減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより
、無色透明の液体である中間体 (7) 4.60 g を得た。

[0082] 得られた中間体 (7) の NMR スペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H)
, 5.60 (s, 1H), 4.34 (s, 4H), 3.81 (m, 18H)
, 3.21 (q, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.47 (t, 2H)
, 1.95 (s, 3H), 1.52 (m, 2H), 1.23 (t, 27H)

, 0.56 (m, 10H), 0.45 (m, 2H), 0.08 (s, 18H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.82, -44.47, -66.29

[0083] 6-5. 中間体(8)の合成

1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン6.77g、パラトルエンスルホン酸0.11gおよび水0.92mLの混合溶液に、中間体(7)4.60gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で4時間攪拌した。反応溶液を分液ロートへ移し、純水、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体(8)4.10gを得た。

[0084] 得られた中間体(8)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 4.27 (m, 7H), 4.34 (s, 4H), 3.21 (m, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.45 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.52 (m, 2H), 0.48 (m, 14H), 0.20 (d, 48H), 0.08 (s, 18H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.85, -5.95, -62.55, -66.51

[0085] 6-6. 重合性カルボシロキサンデンドロン(1-3)の合成

エチレングリコールモノアリルエーテル5.50g、0.2%白金(0)-1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液0.80mLと超脱水テトラヒドロフラン5.50mLの混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら60℃に加熱した。得られた溶液に、中間体(8)4.10gと超脱水テトラヒドロフラン5.50mLの混合溶液を30分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を60℃でさらに4時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である重合性カルボシロキサンデンドロン

(1-3) 1.50 g を得た。

[0086] 得られた重合性カルボシロキサンデンドロン (1-3) のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.13 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 4.34 (s, 4H), 3.72 (t, 18H), 3.54 (t, 18H), 3.45 (t, 18H), 3.19 (m, 2H), 2.69 (t, 2H), 2.46 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.63 (m, 18H), 1.52 (m, 2H), 0.46 (m, 32H), 0.09 (s, 71H)

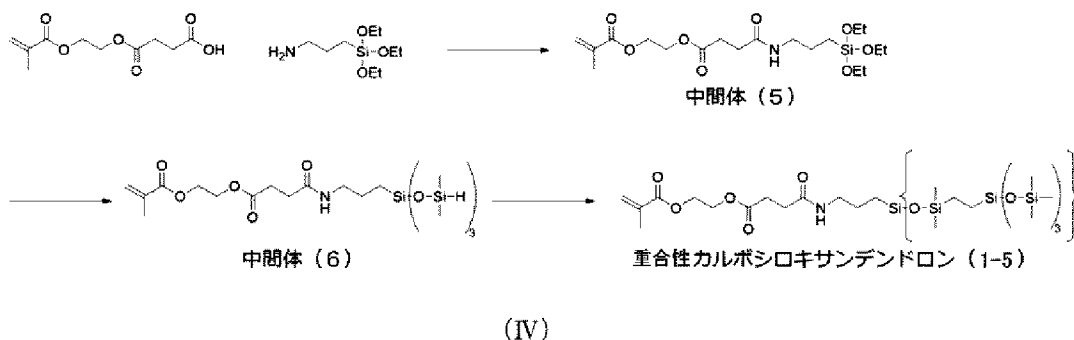
$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.82, -62.04, -65.03

[0087] 実施例 7. 重合性カルボシロキサンデンドロン (1-5) の合成

7-1. 概要

以下の合成スキーム (IV) に従って、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンデンドロン (1-5) を合成した。

[0088] [化18]



[0089] 7-2. 中間体 (5) ~ (6) の合成

上記重合性カルボシロキサンデンドロン (1-3) の合成における、中間体 (5) ~ (6) と同一の合成方法により、中間体 (5) ~ (6) を合成した。

[0090] 7-3. 重合性カルボシロキサンデンドロン (1-5) の合成

1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメチル-3-[(トリメチルシリル)オキシ]-3-ビニルトリシロキサン18.6g、0.2%白金(O)-1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液0.80mLと超脱水テトラヒドロフラン6.00mLの混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら60℃に加熱した。得られた溶液に、中間体(2)6.04gと超脱水テトラヒドロフラン6.00mLの混合溶液を30分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を60℃でさらに4時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である重合性カルボシロキサンデンドロン(1-5)6.33gを得た。

[0091] 得られた重合性カルボシロキサンデンドロン(1-5)のNMRスペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.12 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 4.33 (s, 4H), 3.20 (q, 2H), 2.69 (t, 2H), 2.44 (t, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 0.45 (m, 10H), 0.34 (m, 7H), 0.09 (s, 118H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.84, 7.20, -64.81, -66.52

[0092] [リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサンデンドロン(3分岐構造)を含むハイドロゲルの形成]

実施例8. ハイドロゲル4の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサンデンドロン(1-3)50質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート49質量部、エチレングリコールジメタクリレート1質量部、AIBN 3000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成型型に入れ、25~120℃の範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成型型から取り出した重合体を、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させ

た後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル4を得た。

[0093] 実施例9. ハイドロゲル5の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-3)65質量部、ジメチルアクリルアミド13質量部、N-ビニルピロリドン13質量部、2-ヒドロキシブチルメタクリレート3.55質量部、ラウリルアクリレート5質量部、エチレングリコールジメタクリレート0.45質量部、AIBN 3000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成形型に入れ、25~120℃の範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成形型から取り出した重合体を、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル5を得た。

[0094] 実施例10. ハイドロゲル6の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-3)62.81質量部、ジメチルアクリルアミド21.56質量部、N-ビニルピロリドン13.74質量部、メタクリル酸1.26質量部、トリエチレングリコールジメタクリレート0.63質量部、AIBN 7000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合液を成形型に入れ、25~120℃の範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成形型から取り出した重合体を、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル6を得た。

[0095] 実施例11. ハイドロゲル7の形成

表1に従い、重合性カルボシロキサシロキサンデンドロン(1-5)62.81質量部、ジメチルアクリルアミド21.56質量部、N-ビニルピロリドン13.74質量部、メタクリル酸1.26質量部、トリエチレングリコールジメタクリレート0.63質量部、AIBN 7000ppmを量り取った後に、窒素置換をしながら室温にて30分間攪拌した。攪拌後、モノマー混合

液を成形型に入れ、25～120℃の範囲で24時間かけて昇温させ、重合体を得た。成形型から取り出した重合体を、約70℃の50%エタノール溶液で膨潤させた後に、25℃の生理食塩水に約1時間浸漬することでハイドロゲル7を得た。

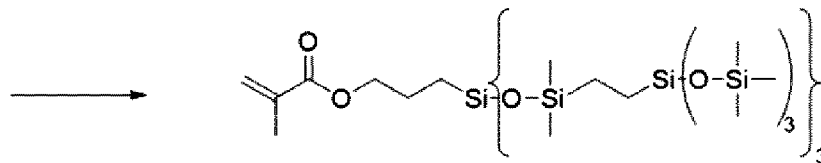
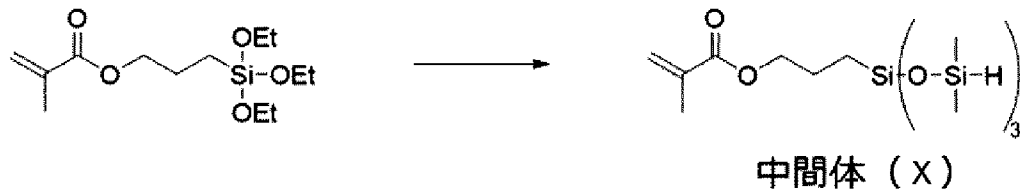
[0096] [リンカーにジカルボニル残基を有さない重合性カルボシロキサンデンドロンの合成]

比較例1. 重合性カルボシロキサンデンドロン (X) の合成

1-1. 概要

以下の合成スキーム (V) に従って、リンカーにジカルボニル残基を有さない下記式で示される重合性カルボシロキサンデンドロン (X) を合成した。

[0097] [化19]

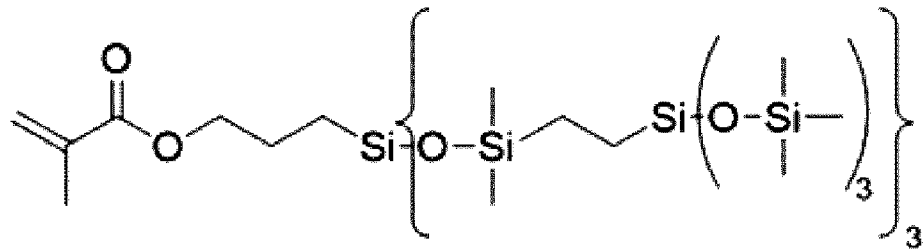


重合性カルボシロキサンデンドロン (X)

スキーム (V)

[0098]

[化20]



重合性カルボシロキサンデンドロン(X)

[0099] 1-2. 中間体 (X) の合成

1, 1, 3, 3-トリメチルジシロキサン 5.5 g、パラトルエンスルホン酸 0.18 g および水 0.90 mL の混合溶液に、3-(トリエトキシシリル) プロピルメタクリレート 3.0 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに室温で 4 時間攪拌した。反応溶液を分液ロートへ移し、純水、飽和食塩水で洗浄後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製して透明液体である中間体 (X) 3.46 g を得た。

[0100] 得られた中間体 (X) の NMR スペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.11 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.72 (m, 3H), 4.10 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.72 (m, 2H), 0.57 (m, 2H), 2.21 (d, 18H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: -5.57, -63.89

[0101] 1-3. 重合性カルボシロキサンデンドロン (X) の合成

1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメチル-3-[(トリメチルシリル)オキシ]-3-ビニルトリシロキサン 7.30 g、0.2%白金(0)-1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンテトラヒドロフラン溶液 0.5 mL と超脱水テトラヒドロフラ 2.4 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下で攪拌しながら 60°C に加熱した。得られた溶液に、中間体 (X) 1.73 g と、

超脱水テトラヒドロフラン 2.4 mL の混合溶液を 30 分かけて滴下した。滴下が終了した後に、反応溶液を 60 °C でさらに 4 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製することにより、無色透明の液体である、重合性カルボシロキサンデンドロン (X) 4.22 g を得た。

[0102] 得られた重合性カルボシロキサンデンドロン (X) の NMR スペクトルは以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 6.09 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 4.06 (t, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.71 (m, 2H), 0.49 (m, 8H), 0.34 (m, 6H), 0.09 (s, 99H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8.73, 7.15, -64.79, -66.48

[0103] [リンカーにジカルボニル残基を有さない重合性カルボシロキサンデンドロンを含むハイドロゲルの形成]

比較例 2. ハイドロゲルの形成

重合性カルボシロキサンデンドロン (1-1) に代えて、重合性カルボシロキサンデンドロン (X) を用いた以外は、実施例 3 と同様に、ヒドロキシエチルメタクリレート 49 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 1 質量部、AIBN 3000 ppm を混合した。

[0104] 比較例 3. ハイドロゲルの形成

重合性カルボシロキサンデンドロン (1-1) に代えて、重合性カルボシロキサンデンドロン (X) を用いた以外は、実施例 4 と同様に、ジメチルアクリルアミド 13 質量部、N-ビニルピロリドン 13 質量部、2-ヒドロキシブチルメタクリレート 3.55 質量部、ラウリルアクリレート 5 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 0.45 質量部、AIBN 3000 ppm を混合した。

[0105] [評価]

実施例 3～5, 8～11 及び比較例 2～3 におけるモノマー混合液の相溶性、および、得られたハイドロゲルの外観（透明性）について評価した。結果を表 1 に示す。

[0106]

[表1]

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例2	比較例3
重合性カルボシロキサジエンドロン(1-1)	50	65	-	-	-	-	-	-	-
重合性カルボシロキサジエンドロン(1-2)	-	-	65	-	-	-	-	-	-
重合性カルボシロキサジエンドロン(1-3)	-	-	-	50	65	62.81	-	-	-
重合性カルボシロキサジエンドロン(1-5)	-	-	-	-	-	-	62.81	-	-
重合性カルボシロキサジエンドロン(X)	-	-	-	-	-	-	-	50	65
ヒドロキシエチルメタクリレート	49	-	-	49	-	-	-	49	-
ジメチルアクリルアミド	-	13	13	-	13	21.56	21.56	-	13
N-ビニルピロリドン	-	13	13	-	13	13.74	13.74	-	13
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	-	3.55	3.55	-	3.55	-	-	-	3.55
ラウラルアクリレート	-	5	5	-	5	-	-	-	5
メタクリル酸	-	-	-	-	-	1.26	1.26	-	-
エチレンジグリコールジメタクリレート	1	0.45	0.45	1	0.45	-	-	1	0.45
トリエチレンジグリコールジメタクリレート	-	-	-	-	-	0.63	0.63	-	-
AIBN	3000 ppm	3000 ppm	3000 ppm	3000 ppm	3000 ppm	7000 ppm	7000 ppm	3000 ppm	3000 ppm
モノマー相溶性	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
ハイドロゲル外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	-	-

[0107] 表1の結果より、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロ

キサリデンンドロン（1-1）、（1-2）、（1-3）および（1-5）を用いた場合（実施例）においては、均一なモノマー溶液が得られ、透明なハイドロゲルを形成することができた。このことから、リンカーにジカルボニル残基を有する重合性カルボシロキサリデンンドロンは、他の共重合可能な化合物、特に共重合可能な親水性化合物との相溶性および共重合性が高いことが示唆された。

一方、リンカーにジカルボニル残基を有さない重合性カルボシロキサリデンンドロン（X）を用いた場合（比較例）においては、均一なモノマー溶液が得られず、共重合反応に供することができず、ハイドロゲルを形成することができなかった。このことから、リンカーにジカルボニル残基を有さない重合性カルボシロキサリデンンドロンは、他の共重合可能な化合物、特に共重合可能な親水性化合物との相溶性および共重合性が低いことが示唆された。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の一態様である重合性カルボシロキサリデンンドロンおよびそれを構成成分として含む高分子化合物は、ハイドロゲル、医療用デバイス、眼用レンズ、DDSデバイスなどの原料として使用可能である。

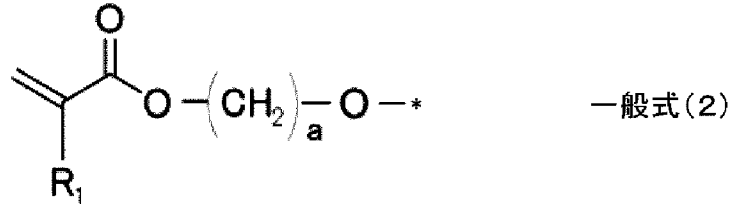
請求の範囲

[請求項1]

一般式(1) : X-L-D

(一般式(1)中、Xは、下記一般式(2)で示される、(メタ)アクリロイルオキシアルキル残基であり、

[化1]



(一般式(2)中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、aは1～4の整数である。*は、一般式(2)と下記一般式(3)との結合部位である。)

Lは、下記一般式(3)で示される、ジカルボニル残基であり、および

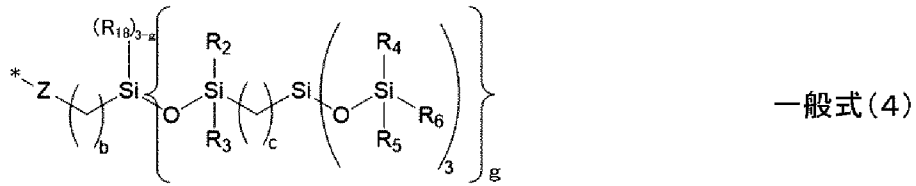
[化2]



(一般式(3)中、Yは、炭素数1～8のアルキレン基またはフェニレン基を示す。*は、一方が一般式(3)と上記一般式(2)との結合部位であり、他方が一般式(3)と下記一般式(4)または下記一般式(7)との結合部位である。)

Dは、下記一般式(4)で示される、カルボシロキサンドロン、

[化3]



(一般式(4)中、Zは、OまたはNHを示し、bは1～5の整数であり、cは2～5の整数であり、R₂～R₅は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を示し、R₆は、炭素数1～4のアルキル基または下記一般式(5)で示される置換のアルキル基を示し、gは2～3の整数であり、R₁₈はメチル基を示す。*は、一般式(4)と上記一般式(3)との結合部位である。)

[化4]



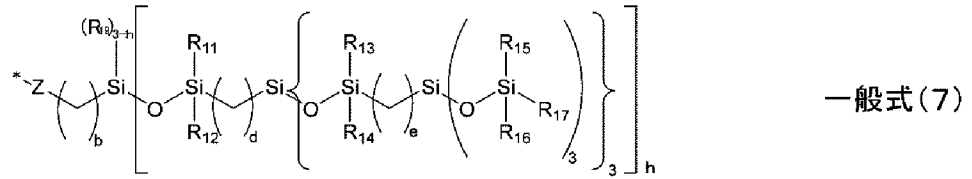
(一般式(5)中、fは2～5の整数であり、R₇は、水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基または下記一般式(6)で示されるシリル基を示す。*は、一般式(5)と上記一般式(4)との結合部位である。)

[化5]



(一般式(6)中、R₈～R₁₀は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。*は、一般式(6)と上記一般式(5)との結合部位である。)、またはDは、下記一般式(7)で示される、カルボシロキサンデンドロンである。

[化6]



(一般式(7)中、Zは、OまたはNHを示し、bは1～5の整数であり、dおよびeは、それぞれ独立して、2～5の整数であり、R₁₁～R₁₆は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を示し、R₁₇は、炭素数1～4のアルキル基または上記一般式(5)で示される置換のアルキル基を示し、hは2～3の整数であり、R₁₉はメチル基を示す。*は、一般式(7)と上記一般式(3)との結合部位である。))

で示される、重合性カルボシロキサンデンドロン。

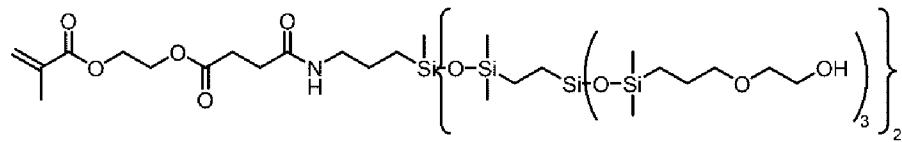
- [請求項2] 前記一般式(2)において、R₁がメチル基であり、aが2の整数である、請求項1に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項3] 前記一般式(3)において、Yが炭素数2のアルキレン基である、請求項1に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項4] 前記一般式(4)において、R₂～R₅がメチル基である、請求項1に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項5] 前記一般式(4)において、R₆がメチル基又はエチル基である、請求項4に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項6] 前記一般式(4)において、bが3の整数であり、cが2の整数であり、gが2～3の整数である、請求項4に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項7] 前記一般式(7)において、R₁₁～R₁₆がメチル基である、請求項1に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項8] 前記一般式(7)において、R₁₇がメチル基又はエチル基である、請求項7に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。
- [請求項9] 前記一般式(7)において、bが3の整数であり、dが2の整数であ

り、 e が 3 の整数であり、 h が 2 ～ 3 の整数である、請求項 7 に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

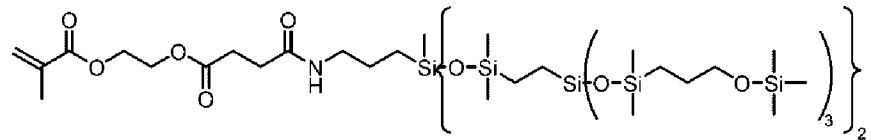
[請求項10] 前記一般式 (6) において、 $R_8 \sim R_{10}$ がメチル基又はエチル基である、請求項 1 に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

[請求項11] 前記重合性カルボシロキサンデンドロンが下記式で示される、請求項 1 に記載の重合性カルボシロキサンデンドロン。

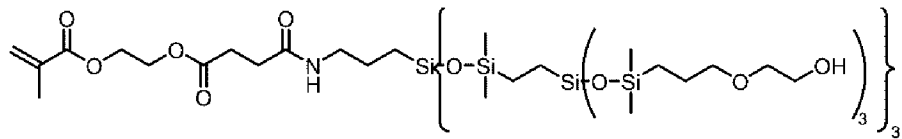
[化7]



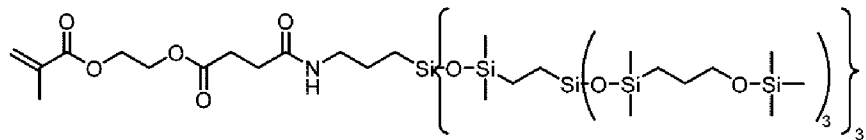
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-1)



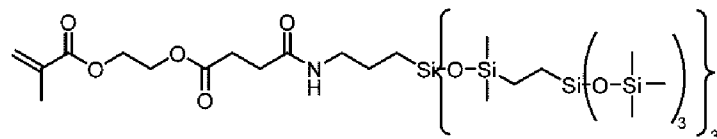
重合性カルボシロキサンデンドロン(1-2)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-3)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-4)



重合性カルボシロキサンデンドロン(1-5)

[請求項12] 請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の重合性カルボシロキサンデンドロンと、該重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な化合

物とを構成成分として含む、高分子化合物。

[請求項13] 前記重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な化合物が、少なくとも1種の重合性カルボシロキサンデンドロンと共重合可能な親水性化合物である、請求項12に記載の高分子化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024900**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 77/20(2006.01)i; **C08F 290/06**(2006.01)i
 FI: C08G77/20; C08F290/06

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)

C08G77/00-77/62; C08F290/00-290/14; C08F299/00-299/08; C08F20/00-20/70; C08F30/00-30/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y A	WO 2010/082659 A1 (NOF CORPORATION) 22 July 2010 (2010-07-22) claims	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2019-53125 A (NOF CORPORATION) 04 April 2019 (2019-04-04) claims	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2001-40093 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.) 13 February 2001 (2001-02-13) claims, paragraphs [0002]-[0004]	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2014-40512 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 06 March 2014 (2014-03-06) claims, paragraph [0006]	1-10, 12, 13 11

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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

03 September 2024

Date of mailing of the international search report

17 September 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024900

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-80303 A (NOF CORPORATION) 18 May 2017 (2017-05-18) claims	1-13
A	JP 2000-63225 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.) 29 February 2000 (2000-02-29) claims	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/024900

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2010/082659	A1	22 July 2010	EP 2388281 A1 claims CN 102257022 A	

JP	2019-53125	A	04 April 2019	(Family: none)	

JP	2001-40093	A	13 February 2001	US 6306992 B1 claims, column 1 lines 16-67 EP 1072602 A1 KR 10-2001-0049919 A	

JP	2014-40512	A	06 March 2014	US 2015/0216787 A1 claims, paragraph [0005] CN 104661645 A KR 10-2015-0047521 A	

JP	2017-80303	A	18 May 2017	(Family: none)	

JP	2000-63225	A	29 February 2000	US 6280748 B1 claims EP 963751 A2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/20(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i FI: C08G77/20; C08F290/06		
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）） C08G77/00-77/62; C08F290/00-290/14; C08F299/00-299/08; C08F20/00-20/70; C08F30/00-30/10 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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
Y A	WO 2010/082659 A1 (日油株式会社) 22.07.2010 (2010-07-22) 請求の範囲	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2019-53125 A (日油株式会社) 04.04.2019 (2019-04-04) 特許請求の範囲	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2001-40093 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 13.02.2001 (2001-02-13) 特許請求の範囲、 [0002] - [0004]	1-10, 12, 13 11
Y A	JP 2014-40512 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 06.03.2014 (2014-03-06) 特許請求の範囲、 [0006]	1-10, 12, 13 11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 03.09.2024	国際調査報告の発送日 17.09.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	

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 2017-80303 A (日油株式会社) 18.05.2017 (2017 - 05 - 18) 特許請求の範囲	1-13
A	JP 2000-63225 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 29.02.2000 (2000 - 02 - 29) 特許請求の範囲	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/024900

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/082659	A1	22.07.2010	EP	2388281	A1	
				特許請求の範囲			
				CN	102257022	A	

JP	2019-53125	A	04.04.2019	(ファミリーなし)			

JP	2001-40093	A	13.02.2001	US	6306992	B1	
				特許請求の範囲、第1欄第16-67行			
				EP	1072602	A1	
				KR	10-2001-0049919	A	

JP	2014-40512	A	06.03.2014	US	2015/0216787	A1	
				特許請求の範囲、[0005]			
				CN	104661645	A	
				KR	10-2015-0047521	A	

JP	2017-80303	A	18.05.2017	(ファミリーなし)			

JP	2000-63225	A	29.02.2000	US	6280748	B1	
				特許請求の範囲			
				EP	963751	A2	
