

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/152969 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/00 (2006.01) *C08K 5/353* (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01) *A61L 27/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045860

(22) 国際出願日: 2019年11月22日(22.11.2019)

(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 2019-011378 2019年1月25日(25.01.2019) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP). 国立大学法人九州大学(**KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION**) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 Fukuoka (JP).

(72) 発明者:中田 善知(**NAKATA Yoshitomo**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 田中 賢(**TANAKA Masaru**); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, 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:** COPOLYMER, AQUEOUS SOLUTION, CROSS-LINKED PRODUCT, PHOTOCURABLE COMPOSITION, COATING FILM, MEDICAL DEVICE MATERIAL AND MEDICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 共重合体、水性溶液、架橋体、光硬化性組成物、塗膜、医療用具用材料及び医療用具

(57) **Abstract:** Provided are: a copolymer including a structural unit which is derived from a polymerizable double bond-containing monomer having two or more hydroxyl groups in an amount of at least 70% by mass, and a structural unit which is derived from a polymerizable double bond-containing monomer having a carboxyl group; a cross-linked product obtained by cross-linking a composition which contains a cross-linker having any functional group selected from an oxazoline group, an epoxy group and a carbodiimide group or contains a melamine resin-based cross-linker; etc.

(57) 要約: 70質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位、及び、カルボキシ基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む共重合体、並びにオキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤を含有する組成物を架橋してなる架橋体等。



WO 2020/152969 A1

明 細 書

発明の名称：

共重合体、水性溶液、架橋体、光硬化性組成物、塗膜、医療用具用材料及び医療用具

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、水性溶液、架橋体、光硬化性組成物、塗膜並びに当該架橋体又は塗膜を用いた医療用具用材料及び医療用具に関する。

背景技術

[0002] 医療用具は、血液等の生体成分や生体組織と接触する環境下で使用され、医療用具表面と生体成分や生体組織との親和性が低い場合、生体防御機構が活性化され、血液が凝固して血栓が形成される等の不具合が生じる。このため、医療用具は少なくとも生体成分や生体組織と接触する表面が生体適合性の高い材料で形成されていることが必要となる。

[0003] このような医療用具に用いられる材料として、種々の高分子材料が検討されている。例えば、特許文献1では、グリセロール基含有単量体由来の構造単位と、エチレン性不飽和基に炭素数4以上の有機基が結合した構造を有する不飽和単量体由来の構造単位とを有し、且つ所定のガラス転移温度を有する重合体を医療用具用材料として用いることが提案されている。特許文献1の重合体によれば、抗血栓性に優れるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-33846号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、医療用具に用いられる高分子材料は、取り扱い性等の観点から、タックが小さく、且つ耐久性、特に耐水性に優れることが望ましい。

[0006] そこで本発明は、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい医療用具用材料、当該医療用具用材料の製造に用いられる共重合体、水性溶液、架橋体、光硬化性組成物、塗膜、並びに上記医療用具用材料を備える医療用具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

[0007] 上記事情に鑑み、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、以下の〔１〕～〔１０〕に示す発明を完成させた。

〔１〕 ７０質量％以上の２以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位、及び、１質量％以上のカルボキシ基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む共重合体。

〔２〕 ２以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位は、グリセロール（メタ）アクリレート由来の構造単位を含む、〔１〕に記載の共重合体。

〔３〕 〔１〕又は〔２〕に記載の共重合体、並びに、オキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤を含有する水性溶液。

〔４〕 〔１〕又は〔２〕に記載の共重合体、並びに、オキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤を含有する組成物を架橋してなる架橋体。

〔５〕 ６０質量％以上の２以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む重合体を、エネルギー線照射により架橋してなる架橋体。

〔６〕 ６０質量％以上の２以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体、２以上の（メタ）アクリロイル基を有する架橋剤、及び光ラジカル発生剤を含有する光硬化性組成物。

〔７〕 〔６〕に記載の光硬化性組成物を、紫外線照射により重合及び架橋してなる架橋体。

〔８〕 〔４〕、〔５〕又は〔７〕に記載の架橋体を含む塗膜であって、当

該塗膜の表面の赤外吸収強度を A T R 法で測定したとき、波長 1720 cm^{-1} における吸光度に対する波長 3350 cm^{-1} における吸光度の比が、0.2 以上 1.0 未満である塗膜。

[9] [4]、[5] 若しくは [7] に記載の架橋体又は [8] に記載の塗膜を含む医療用具用材料。

[10] [9] に記載の医療用具用材料により表面をコーティングされた医療用具。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい医療用具用材料、当該医療用具用材料の製造に用いられる共重合体、水性溶液、架橋体、光硬化性組成物、塗膜、並びに上記医療用具用材料を備える医療用具を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本明細書中、「(メタ)アクリル酸」なる用語は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。「(メタ)アクリレート」のような類似の表現についても同様である。

[0010] <第1の実施形態の架橋体>

第1の実施形態の架橋体は、70質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体（以下、「単量体（A）」ともいう。）由来の構造単位、及び、カルボキシ基を有する重合性二重結合含有単量体（以下、「単量体（B）」ともいう。）由来の構造単位を含む共重合体、並びに後述する所定の架橋剤（A）を含有する組成物を架橋してなる架橋体である。

[0011] かかる架橋体は、親水性、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい。本実施形態の架橋体によりこのような効果を奏する理由は必ずしも明らかでないが、本発明者等は以下のように考えている。

すなわち、本実施形態の架橋体は、2以上の水酸基を有する単量体（A）由来の構造単位を70質量%以上含むため、親水性及び抗血栓性に優れたも

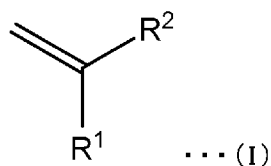
のとなる。さらに、本実施形態の架橋体は、共重合体における単量体（B）由来のカルボキシル基が架橋剤（A）により架橋されているため、耐水性に優れ、且つタックが小さいものとなる。

[0012] 以下、本実施形態の架橋体について詳述する。

[0013] （共重合体）

単量体（A）としては、重合性二重結合及び2以上の水酸基を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、下記式（I）で表される化合物であると好ましい。単量体（A）は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0014] [化1]



（式（I）中、 R^1 は、水素原子またはメチル基、 R^2 は、2以上の水酸基を有する有機基を示す。）

[0015] 式（I）において、 R^2 は、2以上の水酸基を有する有機基である。それらの中で、親水性を向上させる観点から、 $-\text{COOR}^3$ 基、 $-\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OR}^3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}^3$ 基、 $-\text{CONHR}^3$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}^3)_2$ 基または $-\text{NHCOR}^3$ 基（ R^3 は、2以上の水酸基を有する有機基を示す）であることが好ましい。

[0016] R^3 は、2以上の水酸基を有する有機基であり、親水性を向上させる観点から、好ましくは2以上の水酸基を有する炭素数1～30の有機基であり、より好ましくは2以上の水酸基を有する炭素数1～20の有機基である。この有機基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数4～20のポリオキシアルキレン基、炭素数7～20のアラルキル基が挙げられる。なお、1分子中に R^3 が2以上含まれる場合には、各 R^3 はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^3 には、例えば、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子、窒素原子、水

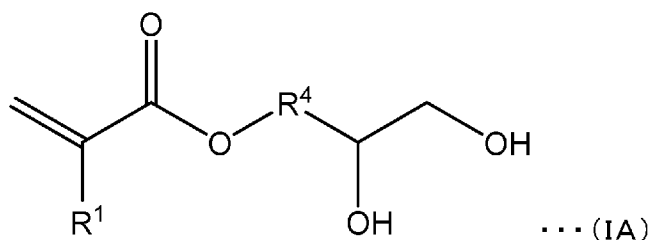
酸基以外の官能基などが含まれていてもよい。

[0017] 単量体 (A) としては、例えば、3 以上の水酸基を有する多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル、糖類と (メタ) アクリル酸とのエステル、アミノ基を有する糖類と (メタ) アクリル酸とのエステルが挙げられる。これらのエステルは、エステル化反応のみならず、エステル交換反応や (メタ) アクリル酸グリシジルエステルの開環反応によって調製されたものであってもよい。

[0018] 3 以上の水酸基を有する多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、ペンタエリスリトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールが挙げられる。糖類としては、例えば、グルコース、マンノース、ガラクトース、グロース、フルクトース、D-リボースなどの単糖類、当該単糖類から誘導されるグルコシド、ガラクトシド、フルクトシドなどをはじめ、これらの二量体、三量体が挙げられる。アミノ基を有する糖類としては、例えば、D-グルコサミンが挙げられる。

[0019] 単量体 (A) は、親水性を向上させる観点から、下記式 (I A) で表される (メタ) アクリル酸エステルであるとより好ましい。

[0020] [化2]



(式 (I A) 中、 R^1 は、水素原子またはメチル基、 R^4 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示す。)

[0021] 単量体 (A) は、親水性を向上させる観点から、グリセロールモノアクリレート (式 (I A) 中、 R^1 = 水素原子、 R^4 = メチレン基) 又はグリセロー

ルモノメタクリレート（式（1A）中、 R^1 =メチル基、 R^4 =メチレン基）であると更に好ましい。

[0022] 単量体（A）の分子量は、親水性を向上させる観点から、500以下であると好ましい。

[0023] 単量体（A）に由来する構造単位の含有量は、共重合体の総量に対して、70質量%以上である。親水性及び抗血栓性をより向上させる観点から、単量体（A）に由来する構造単位の含有量は、共重合体の総量に対して、80質量%～99質量%であると好ましく、90質量%～97質量%であるとより好ましい。

[0024] なお、単量体（A）に由来する構成単位は、共重合体中で2以上の水酸基を有する構成単位であればよい。すなわち、単量体（A）を用いて重合した構成単位であってもよく、2以上の水酸基が保護基により保護された単量体を重合した後に、保護基を脱保護する等ポリマーを変性することで水酸基を2以上有する構造を導入してもよい。

[0025] 単量体（B）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、ビニル安息香酸などのカルボキシ基含有脂肪族系単量体が挙げられる。これらの中で、アクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸が好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸がより好ましい。単量体（B）は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

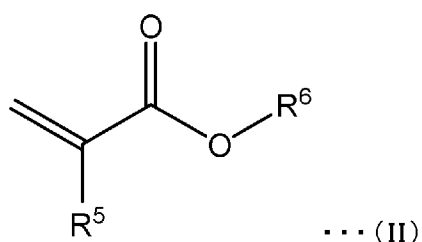
[0026] 単量体（B）に由来する構造単位の含有量は、共重合体の総量に対して、1質量%以上である。耐水性をより向上させる観点から、単量体（B）に由来する構造単位の含有量は、共重合体の総量に対して、2質量%～25質量%であると好ましく、3質量%～20質量%であるとより好ましい。

[0027] なお、単量体（B）に由来する構成単位は、共重合体中でカルボキシ基を有する構成単位であればよい。すなわち、単量体（B）を用いて重合した構

成単位であってもよく、エステル基等の他の置換基を有する単量体を重合した後に、エステル基等を加水分解等によりカルボキシ基に変換した構成単位であってもよい。

[0028] 本実施形態の共重合体は、上記単量体（A）及び（B）のいずれでもない単量体（C）由来の構造単位を含んでいてもよい。単量体（C）としては、例えば、エチレン性不飽和基に炭素数4以上の有機基が結合した構造を有する単量体が挙げられる。そのような単量体としては、式（11）で表される（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

[0029] [化3]



（式（11）中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は、炭素が連続して4個以上結合した炭素鎖を有する有機基を表す。）

[0030] 式（11）で表される（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-アミル、（メタ）アクリル酸s-アミル、（メタ）アクリル酸t-アミル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メ

タ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸 β -メチルグリシジル、(メタ) アクリル酸 β -エチルグリシジル、(メタ) アクリル酸(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル、(メタ) アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチルが挙げられる。

[0031] 上記エチレン性不飽和基に炭素数4以上の有機基が結合した構造を有する単体のうち、式(11)で表される(メタ)アクリル酸エステル以外のものとしては、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルモルホリン、N-ビニルカルバゾール等のN-ビニル類(ラクタム環を有するものを除く)、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソプロプルマレイミド、N-エチルマレイミド等のN置換マレイミド類が挙げられる。

[0032] また、単体(C)としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、及び(メタ)アクリル酸イソプロピルのいずれかの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等；エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン等のオレフィン類；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルマレイミド等を使用することもできる。

[0033] 単体(C)に由来する構造単位の含有量は、共重合体の総量に対して、25質量%以下であると好ましく、20質量%以下であるとより好ましく、10質量%以下であると更に好ましい。

[0034] 上記共重合体は、上述の単体を適宜選択して重合反応を行うことにより製造することができる。重合反応の際の単体の好ましい使用量は、上記共重合体におけるこれらの単体由来の構造単位の好ましい含有量と同様である。

。

[0035] 上記重合反応は、重合開始剤の存在下で重合反応を行うことが好ましい。重合開始剤としては、例えば、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ジメチル 2, 2' -アゾビス（2 -メチルプロピオネート）、2, 2' -アゾビス（イソブチロニトリル）等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酢酸、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物等が好適である。これらの重合開始剤は、単独で使用されてもよく、2 種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

重合開始剤の使用量としては、重合反応に使用される単量体の使用量 1 モルに対して、0. 0 1 g 以上 1 0 g 以下であると好ましく、0. 1 g 以上 5 g 以下であるとより好ましい。

[0036] 上記重合反応は、溶媒を使用せずに行ってもよいが、溶媒を使用することが好ましい。溶媒としては、水、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられ、環境汚染防止の観点等から、水であると好ましい。これらの溶媒は、単独で使用されてもあるいは 2 種以上の混合物の形態で使用されてもよい。溶媒の使用量としては、重合反応に使用される単量体 1 0 0 質量部に対して 4 0 ~ 2 5 0 質量部が好ましい。

[0037] 上記重合反応は、通常、0℃以上で行われることが好ましく、また、1 5 0℃以下で行われることが好ましい。より好ましくは、4 0℃以上であり、更に好ましくは、6 0℃以上であり、特に好ましくは、8 0℃以上である。また、より好ましくは、1 2 0℃以下であり、更に好ましくは、1 1 0℃以下である。上記重合温度は、重合反応において、常にほぼ一定に保持する必要はなく、一度または二度以上変動（加温または冷却）してもよい。重合反応は、常圧、加圧、減圧のいずれの条件下で行ってもよい。

[0038] 上記重合反応において、単量体や重合開始剤等は、それぞれ反応器に一括で添加してもよく、逐次的又は連続的に添加してもよい。

[0039] 共重合体の製造方法は、上記重合反応工程以外の他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、熟成工程、中和工程、重合開始剤や連鎖移動剤の失活工程、希釈工程、乾燥工程、濃縮工程、精製工程が挙げられる。

[0040] (架橋剤 (A))

本実施形態の架橋剤 (A) は、オキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤である。これらの架橋剤は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0041] オキサゾリン基を有する架橋剤は、オキサゾリン基を2以上有するオキサゾリン基含有化合物である。

[0042] オキサゾリン基含有化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド、オキサゾリン環含有重合体が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの中で、反応性を向上させる観点から、オキサゾリン環含有重合体が好ましく、水溶性を有するオキサゾリン環含有重合体がより好ましい。

[0043] オキサゾリン環含有重合体は、例えば、株式会社日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700、エポクロスK-2010

、エポクロスK-2020、エポクロスK-2030等として商業的に容易に入手することができる。これらのなかでは、反応性を向上させる観点から、株式会社日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700等の水溶性を有するオキサゾリン環含有重合体が好ましい。

[0044] エポキシ基を有する架橋剤は、エポキシ基を2以上有するエポキシ基含有化合物である。

[0045] エポキシ基含有化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル等のエポキシ基を2つ有する化合物；3官能以上のポリエチレングリコールのグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のエポキシ基を3つ以上有する化合物が挙げられる。

[0046] カルボジイミド基を有する架橋剤は、カルボジイミド基を2以上有するカルボジイミド基含有化合物である。その具体例としては、カルボジライトSV-02、カルボジライトE-01（商品名；日清紡ケミカル株式会社製）が挙げられる。

[0047] メラミン樹脂系架橋剤としては、例えば、メラミンにホルマリンを作用させた化合物又はそのアルキル変性物が挙げられる。その具体例としては、サイテック・インダストリーズ社製の「サイメル」（登録商標）300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158、三和ケミカル社の「ニカラック」（登録商標）E-2151、MW-100LM、MX-750LM、が挙げられる。

[0048] 上記架橋体において、架橋剤（A）の使用量は、共重合体100質量部に

対して、0.5～30質量部であると好ましく、1～25質量部であるとより好ましく、3～20質量部であるとより好ましい。

[0049] 架橋前の共重合体及び架橋剤（A）は、取り扱い性等の観点から、共重合体及び架橋剤（A）を含有する水性溶液とすることが好ましい。水性液体は、基材上に容易に塗布することが可能であり、得られる塗膜を架橋させることにより、基材上に架橋体を形成することができる。

[0050] 水性溶液とは、水又は含水率が50質量%以上である水と親水性有機溶媒との混合溶媒の溶液を意味する。親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、アリルアルコールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなどのケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチルなどの脂肪族有機酸アルキルエステル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテルが挙げられる。これらの親水性有機溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。水性媒体としては、水が好ましい。

[0051] 水性溶液における共重合体及び架橋剤（A）の濃度は特に限定されないが、例えば、0.5～20質量%とすることができる。

[0052] また、共重合体及び架橋剤（A）は、それぞれ別々に溶解させた水性溶液を調製した上で、基材上に架橋剤（A）の溶液、共重合体の溶液の順で塗布した後に架橋させてもよい。

[0053] 上述の共重合体及び架橋剤（A）を架橋させる際の条件は、用いる架橋剤（A）の種類に合わせて調整することができるが、例えば、50～150℃

で5～120分熱処理する条件で架橋させることができる。

[0054] 本実施形態の架橋体は、親水性や抗血栓性に優れるので、船底塗料、防汚塗料等の塗料、また、金属、繊維、布帛、ガラス、樹脂、中空糸、セラミックス、多孔質、膜など種々の基材の防汚処理、防曇処理、帯電防止、親水化処理、汚染防止処理、アンチファウリング処理等の表面処理に適しており、特に医療用具、医療用機器の表面処理に好適である。

[0055] <第2の実施形態の架橋体>

第2の実施形態の架橋体は、60質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む重合体を、エネルギー線照射により架橋してなる架橋体である。

[0056] かかる架橋体は、親水性、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい。本実施形態の架橋体によりこのような効果を奏する理由は必ずしも明らかでないが、本発明者等は以下のように考えている。

すなわち、本実施形態の架橋体は、2以上の水酸基を有する単量体由来の構造単位を60質量%以上含むため、親水性及び抗血栓性に優れたものとなる。さらに、本実施形態の架橋体は、重合体がエネルギー線照射により架橋されているため、耐水性に優れ、且つタックが小さいものとなる。

[0057] 以下、本実施形態の架橋体について詳述する。

[0058] 2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体としては、上述の第1の実施形態における単量体(A)と同様のものを用いることができる。単量体(A)に由来する構造単位の含有量は、重合体の総量に対して、60質量%以上であり、75質量%以上であると好ましく、90質量%以上であるとより好ましく、100質量%であると更に好ましい。

[0059] 本実施形態の重合体は、単量体(A)以外の単量体、例えば上述の第1の実施形態における単量体(B)及び／又は単量体(C)を含んでいてもよい。本実施形態の重合体が、単量体(A)以外の単量体を含む場合のその含有量は、40質量%以下であると好ましく、25質量%以下であるとより好ましく、10質量%以下であると更に好ましい。

[0060] 本実施形態の重合体は、例えば、上述の第1の実施形態における共重合体と同様の重合反応の条件で製造することができる。

[0061] 架橋の際に適用されるエネルギー線としては、電子線、 γ 線、放射線、紫外線等を用いることができ、好ましくは波長150～450nmの紫外線である。このような波長を発する光源としては、例えば、太陽光線、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、ガリウム灯、キセノン灯、フラッシュ型キセノン灯、カーボンアーク灯、LED型UV光源が挙げられる。紫外線照射の際の照度は、好ましくは0.1～100mW/cm²、より好ましくは1～75mW/cm²、更に好ましくは5～50mW/cm²であり、照射時間は、好ましくは15～180分間、より好ましくは30～120分間、更に好ましくは45～90分間である。このような条件で紫外線照射を行うと、光ラジカル発生剤なしでも上記重合体を架橋させることができる。

[0062] 本実施形態の架橋体は、親水性や抗血栓性に優れるので、船底塗料、防汚塗料等の塗料、また、金属、繊維、布帛、ガラス、樹脂、中空糸、セラミックス、多孔質、膜など種々の基材の防汚処理、防曇処理、帯電防止、親水化処理、汚染防止処理、アンチファウリング処理等の表面処理に適しており、特に医療用具、医療用機器の表面処理に好適である。

[0063] <第3の実施形態の架橋体>

第3の実施形態の架橋体は、60質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体、2以上の（メタ）アクリロイル基を有する架橋剤（以下、「架橋剤（B）」ともいう。）、及び光ラジカル発生剤を含有する光硬化性組成物を、紫外線照射により重合及び架橋してなる架橋体である。

[0064] かかる架橋体は、親水性、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい。本実施形態の架橋体によりこのような効果を奏する理由は必ずしも明らかでないが、本発明者等は以下のように考えている。

すなわち、本実施形態の架橋体は、2以上の水酸基を有する単量体由来の構造単位を60質量%以上含むため、親水性及び抗血栓性に優れたものとな

る。さらに、本実施形態の架橋体は、単量体が架橋剤（B）により架橋されているため、耐水性に優れ、且つタックが小さいものとなる。

[0065] 以下、本実施形態の架橋体について詳述する。

[0066] （光硬化性樹脂組成物）

2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体としては、上述の第1の実施形態における単量体（A）と同様のものを用いることができる。光硬化性樹脂組成物における単量体（A）の含有量は、60質量%以上であり、65質量%以上であると好ましく、70質量%以上であるとより好ましい。

[0067] 架橋剤（B）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート等のビスフェノール変性ジ（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テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリス〔エチルオキシ（メタ）アクリレート〕、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリル酸エステル又はその部分エステルが挙げられる。

[0068] 光硬化性樹脂組成物における架橋剤（B）の含有量は、特に限定されないが、例えば0.1～10質量%であると好ましく、0.5～8質量%であるとより好ましく、1～5質量%であると更に好ましい。

[0069] 光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインおよびそのアルキルエーテ

ル類；アセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1，1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア184）、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類が挙げられる。

[0070] 光硬化性樹脂組成物における光ラジカル発生剤の含有量は、特に限定されないが、例えば0.1～10質量%であると好ましく、0.5～8質量%であるとより好ましく、1～5質量%であると更に好ましい。

[0071] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分を含んでいてもよい。その具体例としては、上述の第1の実施形態における単量体（B）又は（C）等が挙げられ、式（11）で表される（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

[0072] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物が、上述の成分以外の成分を含む場合のその含有量は、35質量%以下であると好ましく、30質量%以下であるとより好ましく、25質量%以下であると更に好ましい。

[0073] 紫外線としては、波長150～450nmの紫外線を適用することができる。紫外線照射の条件は特に限定されないが、例えば、紫外線照射の照度0.1～100mW/cm²、照射時間1～15分の条件とすることができる。

[0074] 本実施形態の架橋体は、親水性や抗血栓性に優れるので、船底塗料、防汚塗料等の塗料、また、金属、繊維、布帛、ガラス、樹脂、中空糸、セラミックス、多孔質、膜など種々の基材の防汚処理、防曇処理、帯電防止、親水化

処理、汚染防止処理、アンチファウリング処理等の表面処理に適しており、特に医療用具、医療用機器の表面処理に好適である。

[0075] <塗膜>

本実施形態の塗膜は、上述の第1、第2又は第3の実施形態の架橋体を含む。かかる塗膜は、例えば、上述の架橋体又はその前駆体の溶液を、医療用具又は適切な基材上に塗布し、適切な条件で乾燥後、必要に応じて架橋条件に付すことにより得られる。

[0076] 乾燥状態での塗膜の表面の赤外吸収強度をATR法で測定したとき、波長 1720 cm^{-1} における吸光度に対する波長 3350 cm^{-1} における吸光度の比（波長 3350 cm^{-1} における吸光度／波長 1720 cm^{-1} における吸光度）は、0.2以上1.0未満であると好ましく、0.25以上0.8以下であるとより好ましく、0.3以上0.6以下であると更に好ましい。なお、波長 3350 cm^{-1} 又は波長 1720 cm^{-1} は、それぞれ架橋体中の水酸基又はカルボキシ基に対応する波長であり、上記吸光度の比は架橋体中の水酸基の量に対するカルボキシ基の量の比に相当する。

[0077] 塗膜の厚さは、用途に合わせて適宜調整することができるが、例えば、0.01～5 μm とすることができる。

[0078] <医療用具用材料及び医療用具>

本実施形態の医療用具用材料は、上述の架橋体又は塗膜を含む。かかる医療用具用材料は、上述の架橋体又は塗膜を含むため、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい。本実施形態の医療用具用材料は、このような性質を有することから、血液と接触しても血栓を生じにくい抗血栓性材料、医療用具において生体成分又は生体組織と接触する部分を構成する材料、細胞培養基材等として好適に適用することができる。

[0079] 本実施形態の医療用具は、上述の医療用具用材料により表面をコーティングされたものである。かかる医療用具は、上述の架橋体又は塗膜を含むため、抗血栓性及び耐水性に優れ、且つタックが小さい。

[0080] 本実施形態の医療用具は、生体成分又は生体組織と接触する部分の少なく

とも一部が上記医療用具用材料を用いて構成されていればよいが、生体成分又は生体組織と接触する部分の面積の50%以上が上記医療用具用材料で覆われていることが好ましく、80%以上覆われていることがより好ましく、生体成分又は生体組織と接触する部分の全てが上記医療用具用材料で覆われていることが更に好ましい。

本実施形態の医療用具は、いずれの生体成分や生体組織と接触する用途にも用いることができるが、血液と接触する用途に用いられることは、好適な実施形態の1つである。

[0081] 各種医療用具の生体成分又は生体組織と接触する部分に上記医療用具用材料を保持させる方法としては、医療用具又はその部品の表面を医療用具用材料でコーティングする方法、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線によるグラフト重合を利用して医療用具の表面と医療用具用材料とを結合させる方法、医療用具の表面の官能基と医療用具用材料とを反応させて結合させる方法等、種々の方法を用いることができる。コーティング法を用いる場合、医療用具又はその部品の表面を医療用具用材料でコーティングする方法として、塗布法、スプレー法、ディップ法等のいずれの方法を用いてもよい。

[0082] 上記医療用具用材料を保持させる医療用具の材質は特に制限されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリル樹脂、スチロール樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セルロース、セルロースアセテート等のいずれの材質のものであってもよい。また、金属、セラミックス及びこれらの複合材料等も例示でき、複数の基体より基材が構成されていてもよい。金属としては、金、銀等の貴金属、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル、クロム、チタン等の卑金属、及びこれらの金属の合金並びにこれらの表面が金めっきされたものが例示できるがこれらに限定されるものではない。金属は単体

で用いてもよく、機能性を付与するために他の金属との合金又は金属の酸化物として用いてもよい。価格や入手の容易さの観点から、ニッケル、銅及びこれらを主成分とする金属を用いることが好ましい。ここで、主成分とは、上記基体を形成する材料のうち50重量%以上を占める成分をいう。基材の形態も特に制限されず、成形体、繊維、不織布、多孔質体、粒子、フィルム、シート、チューブ、中空糸や粉末等のいずれの形態でもよい。

[0083] 本実施形態の医療用具用材料を細胞培養基材として使用する場合、医療用具用材料をそのまま用いてもよく、所定の基材上にコーティングして用いてもよい。

基材の材質は特に制限されず、木綿、麻等の天然高分子、ポリエステル、ナイロン、オレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、ポリカーボネート、スチロール樹脂、シリコン樹脂等の合成高分子等を用いることができる。また、金属、セラミックス及びこれらの複合材料等も例示でき、複数の基体より基材が構成されていてもよい。金属としては、金、銀等の貴金属、銅、アルミニウム、タングステン、ニッケル、クロム、チタン等の卑金属、及びこれらの金属の合金並びにこれらの表面が金めっきされたものが例示できるがこれらに限定されるものではない。金属は単体で用いてもよく、機能性を付与するために他の金属との合金又は金属の酸化物として用いてもよい。価格や入手の容易さの観点から、ニッケル、銅及びこれらを主成分とする金属を用いることが好ましい。ここで、主成分とは、上記基体を形成する材料のうち50重量%以上を占める成分をいう。

基材の形態も特に制限されず、成形体、繊維、不織布、多孔質体、粒子、フィルム、シート、チューブ、中空糸や粉末等のいずれの形態でもよい。

[0084] 本実施形態の医療用具用材料は、人工血管や人工臓器等の人工生体組織用や、血液フィルター、各種カテーテル、若しくは各種ステント等；生体組織

と接触する用具用の部材として、また、細胞培養基材、血液透析装置用の部材、血液若しくは組織検査用器具の部材等；生体由来成分（細胞や血液等）と接触する用具用の部材として適用することができる。すなわち、本実施形態における医療用具には、生体組織と接触する用具、生体由来成分（細胞や血液等）と接触する用具等が含まれる。

実施例

[0085] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0086] <合成例>

[GLMA（グリセロールモノアクリレート）]

攪拌子を入れた反応容器にガス導入管、温度計、冷却管、及び、留出液受器に繋がったTの字管を付し、アクリル酸メチル230g、2，2－ジメチル－1，3－ジオキソラン－4－メタノール（DOM）70gを仕込み、ガス導入管を通して酸素／窒素混合ガス（酸素濃度7vol%）を吹き込みながら反応溶液を攪拌し、オイルバス（バス温110℃）で加熱を開始した。留出液に水が出てこなくなってから、チタンテトライソプロポキシド4.5gを反応容器に添加し、エステル交換反応を開始させた。生成してくるメタノールをアクリル酸メチルで共沸留去しながら、ガスクロマトグラフィ（GC）分析によりiPGLMA（イソプロピリデングリセリルアクリレート）／DOMの面積比を追跡した。反応開始から7時間後のGC分析で、iPGLMA／DOMの面積比が9／1を超えたのを確認し、反応を終了し、室温まで冷却した。反応液に精製水150gと抽出溶媒として酢酸エチル300gを加え10分攪拌した。チタンテトライソプロポキシドの加水分解により生じた酸化チタンの沈殿を、吸引濾過で除いた濾液を分液漏斗に移し、有機層と水層を分離した。有機層を精製水で2回洗浄したのち、ロータリーエバポレーターに移し、残存アクリル酸メチル及び軽沸成分を留去し、iPGLMA 96gを得た。

攪拌子を入れたナスフラスコにガス導入管を設け、精製水160mlとi

PGLMA 80 gを加えて溶解させた後に、予め水に浸漬後に風乾した固体酸触媒アンバーリスト 15 J w e t（オルガノ社製）を 35 g加えた。ガス導入管を通して酸素／窒素混合ガス（酸素濃度 7 v o l %）を吹き込みながら反応溶液を攪拌し、室温下で脱保護反応を開始させた。GC分析によりGLMA／iPGLMAの面積比を追跡し、面積比が 99／1を超えたのを確認し、4時間で反応を終了した。固体酸触媒を濾別して得られた濾液をn-ヘキサンで洗浄し、未反応 iPGLMAを除いた。水層を減圧濃縮し、目的とするGLMA 53 gを得た。

[0087] [共重合体 1]

攪拌子を入れた反応容器にガス導入管、温度計、冷却管を付し、単量体としてGLMA 13.3 g、アクリル酸（AA）0.7 g、溶媒としてイオン交換水 125.0 gを仕込み、窒素ガスを流しながら 98℃まで昇温した。アゾ系ラジカル重合開始剤 0.007 g（和光純薬株式会社製、商品名：VA086）をイオン交換水 1.0 gに溶解した溶液を投入し、重合反応を開始した。温度を 99℃以上に保ちながら、反応を7時間継続し、その間、反応開始から1時間後、3時間後、5時間後にそれぞれ、0.0035 gのVA086をイオン交換水 0.5 gに溶解した溶液を投入した。

得られた重合体は、GPCにより測定した重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）が、369,000であった。また、E型粘度計により測定した反応液の溶液粘度は 25℃において 19.1 mPa・sであった。

[0088] [共重合体 2]

攪拌子を入れた反応容器にガス導入管、温度計、冷却管を付し、単量体としてGLMA 40.0 g、アクリル酸（AA）5.0 g、ブチルアクリレート（BA）45.0 g、溶媒としてイオン交換水 25.0 gとエタノール 75.0 gを仕込み、窒素ガスを流しながら 88℃まで昇温した。アゾ系ラジカル重合開始剤 0.01 g（和光純薬株式会社製、商品名：V-601）をイオン交換水 0.25 g、エタノール 0.75 gに溶解した溶液を投入し、重合反応を開始した。温度を 89℃以上に保ちながら、反応を7時間継続し

、その間、反応開始から1時間後、3時間後、5時間後にそれぞれ、0.01 gのV-601をイオン交換水0.25 g、エタノール0.75 gに溶解した溶液を投入した。

得られた重合体は、GPCにより測定した重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）が、378,000であった。また、E型粘度計により測定した反応液の溶液粘度は25℃において7010 mPa・sであった。

[0089] [共重合体3]

攪拌子を入れた反応容器にガス導入管、温度計、冷却管を付し、単量体としてGLMA 24.0 g、ブチルアクリレート（BA）6.0 g、溶媒としてエタノール20.0 gを仕込み、窒素ガスを流しながら88℃まで昇温した。アゾ系ラジカル重合開始剤0.015 g（和光純薬株式会社製、商品名：V-601）をエタノール0.5 gに溶解した溶液を投入し、重合反応を開始した。温度を89℃以上に保ちながら、反応を5時間継続し、その間、反応開始から2時間後、3時間後にそれぞれ、0.015 gのV-601を、エタノール0.5 gに溶解した溶液を投入した。

得られた重合体は、GPCにより測定した重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）が、36,000であった。また、E型粘度計により測定した反応液の溶液粘度は25℃において2410 mPa・sであった。

[0090] [GLMAホモポリマー]

攪拌子を入れた反応容器にガス導入管、温度計、冷却管を付し、単量体としてGLMA 14.0 g、溶媒としてイオン交換水125.0 gを仕込み、窒素ガスを流しながら98℃まで昇温した。アゾ系ラジカル重合開始剤0.007 g（和光純薬株式会社製、商品名：VA086）をイオン交換水1.0 gに溶解した溶液を投入し、重合反応を開始した。温度を99℃以上に保ちながら、反応を7時間継続し、その間、反応開始から1時間後、3時間後、5時間後にそれぞれ、0.0035 gのVA086をイオン交換水0.5 gに溶解した溶液を投入した。

得られた重合体は、GPCにより測定した重量平均分子量（標準ポリスチ

レン換算)が、292,000であった。また、E型粘度計により測定した反応液の溶液粘度は25℃において19.1 mPa・sであった。

[0091] <評価方法>

後述する実施例1～8及び比較例1～5で得られた試料フィルムを、以下の方法で評価した。その結果を表1～3に示す。

[0092] [接触角]

試料フィルム裏面に両面テープを張り付け、試料台に固定し、接触角計を用いて、水中で1.5μlの空気泡をフィルム表面に接触させ、接触角を測定した。

[0093] [防曇性]

<呼気テスト>

試料フィルムの塗布面に口を大きく開けた状態で呼気を吹きかけ、表面の曇り状態を目視で判定した。

[0094] [水浸漬試験]

試料フィルムを水道水に室温で24時間浸漬し、浸漬前後の塗布面の状態を目視で比較した。

[0095] [流水試験]

試料フィルムの塗布面を水道水2.5L/minの流水に3分間晒し、前後の状態を目視で比較した。

[0096] [塗膜厚み]

マイクロメーターにより測定した。

[0097] [表面状態]

<タック(指触法)>

ポリエチレン製の保護手袋(株式会社精宏社製、サクラメン手袋、スタンダードタイプ)を着用し、指で試料フィルムの表面を5回、押す離すを繰り返した際にベタツキを感じるかどうかで表面のタックの有無を判定した。

[0098] [吸光度比]

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製Nicolet N

EXUS 670 FT-IRを用いて、1回反射ダイヤモンド水平ATR法により、積算回数32回で吸光度を測定した。波数 1720 cm^{-1} における吸光度に対する波数 3350 cm^{-1} における吸光度の比を計算し、吸光度比とした。吸光度比を測定する前に、 $120^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間、乾燥機により試料フィルムを充分乾燥し、デシケーター中で放冷し、測定直前にデシケーターから取り出して測定した。

[0099] <実施例1>

共重合体としての上記共重合体1を固形分換算で100重量部、及び架橋剤としてのエポクロスWS-700（オキサゾリン系架橋剤；株式会社日本触媒製）を固形分換算で10重量部配合し、エタノール／イオン交換水＝75／25（wt／wt）の混合溶媒で希釈して濃度10％に調整した。得られた溶液を、基材としてのペットフィルム（東レ　ルミラー）上に、バーコーターを用いて塗布し、室温で乾燥後、熱風乾燥機により 120°C で30分間、熱処理し試料フィルムとした。

[0100] <実施例2～5、比較例1、2>

共重合体及び架橋剤の種類及び配合比、並びに基材を表1に示すとおりに変更した他は、実施例1と同様にして、試料フィルムを得た。表1中の商品名又は略語の詳細を以下に示す。

（架橋剤）

WS700：エポクロスWS-700（オキサゾリン基含有架橋剤；株式会社日本触媒製）

DEGDGE：ジエチレングリコールジグリシジルエーテル（エポキシ基含有架橋剤；和光純薬株式会社製）

MX035：ニカラックMX035（メラミン樹脂架橋剤；日本カーバイド工業株式会社製）

V-02：カルボジライト V-02（カルボジイミド基含有架橋剤；日清紡ケミカル株式会社製）

（基材）

P E T : ポリエチレンテレフタレート

O P P : 2 軸延伸ポリプロピレン

[0101] <実施例 6>

上記共重合体 1 と、エポクロス WS-700（オキサゾリン系架橋剤；株式会社日本触媒製）を、それぞれエタノール／イオン交換水＝75／25（w t／w t）の混合溶媒で希釈して濃度 10%の溶液を調製した。まず、エポクロス WS-700 の溶液をペットフィルム（東レ　ルミラー）上にバーコーターを用いて塗布し、室温で乾燥後、その上から、共重合体 1 の溶液をバーコーター用いて塗布した。室温で乾燥した後、熱風乾燥機により、120℃で30分間、熱処理し、試料フィルムとした。

[0102]

[0103] <実施例 7>

上記 G L M A ホモポリマーの反応溶液をエタノールで 10 倍に希釈した溶液を、バーコーターを用いてポリプロピレン標準板（日本テストパネル社）上に塗布し、室温で乾燥した後、卓上型 UV 硬化装置 H C T 4 0 0 B - 2 8 H B（セン特殊光源社製）を用いて 365 nm での照度 20 mW / c m² で 1 時間、UV 照射し、試料フィルムとした。

[0104] <比較例 3>

UV 照射しなかったこと以外は実施例 3 と同様にして、試料フィルムを製作した。

[0105] [表2]

		実施例7	比較例3
<評価> 親水性	接触角	気泡付着せず	測定不能(溶解)
	防曇性	あり	あり
耐水性	水浸漬試験	変化なし	溶解
	流水試験	変化なし	溶解
塗膜厚み(μm)		3	3
表面状態		ツクなし	ツクあり
吸光度比		0.34	0.34

[0106] <実施例 8、比較例 4、5>

表 3 に記載の配合で単量体、架橋剤及び光ラジカル発生剤を混合し、ペットフィルム（東レ ルミラー）上に、バーコーターを用いて塗布し、卓上型 UV 硬化装置 H C T 4 0 0 B - 2 8 H B（セン特殊光源社製）を用いて 365 nm での照度 20 mW / c m² で 3 分間、UV 照射し、試料フィルムとした。表 3 中の商品名又は略語の詳細を以下に示す。

（単量体）

G L M A : 上記グリセロールモノアクリレート

B A : ブチルアクリレート

（架橋剤）

N P G D A : ネオペンチルグリコールジアクリレート

（光ラジカル発生剤）

I Q - 1 8 4 : イルガキュア 1 8 4

[0107] [表3]

		実施例8	比較例4	比較例5
＜配合＞ (重量部)	GLMA	78	30	20
	BA	18	66	76
	NPGDA	2	2	2
	IQ-184	2	2	2
＜評価＞ 親水性	接触角	気泡付着せず	150°	142°
	防曇性	あり	あり	なし
耐水性	水浸漬試験	変化なし	変化なし	変化なし
	流水試験	変化なし	変化なし	変化なし
塗膜厚み(μm)		3	3	3
表面状態		ツクなし	ツクあり	ツクあり
吸光度比		0.22	0.11	0.08

[0108] 後述する実施例9～16及び比較例6～8の試料フィルムを作製し、以下の方法で血小板粘着試験を行った。なお、比較例9は、コントロール評価として、ペットフィルムについて血小板粘着試験を行った。血小板粘着試験の結果、及び試料フィルムの塗膜厚みの測定結果を表4に示す。

[0109] ＜血小板粘着試験＞

試料上にクエン酸ナトリウムで抗凝固したヒト新鮮多血小板血漿0.2 mLをピペットで滴下し、37℃で60分間静置した。続いてリン酸緩衝溶液でリンスし、試料フィルム表面に粘着した血小板をグルタルアルデヒドで固定した後、室温で十分に乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察し、評価した。

[0110] ＜実施例9～13、比較例6＞

実施例1～5及び比較例1で用いた溶液をエタノールで希釈して濃度1%に調整した。得られた希釈溶液を、スピンコーターにより、ペットフィルム（東レ ルミラー）上に塗布し、室温で乾燥後、熱風乾燥機により120℃で30分間、熱処理し、試料フィルムとした。

[0111] ＜実施例14＞

実施例6で用いたエポクロスWS-700の溶液及び共重合体1の溶液を、それぞれエタノールで希釈して濃度1%に調整した。まず、エポクロスWS-700の希釈溶液をペットフィルム（東レ ルミラー）上にスピンコーターにより塗布し、室温で乾燥後、その上から、共重合体1の溶液をスピンコーターにより塗布した。室温で乾燥した後、熱風乾燥機により、120℃で

30分間、熱処理し、試料フィルムとした。

[0112] <実施例15>

実施例7で用いた溶液をエタノールで希釈して濃度1%に調整した。得られた希釈溶液を、スピンのコーターにより、ペットフィルム（東レ ルミラー）上に塗布し、室温で乾燥後、卓上型UV硬化装置HCT400B-28HB（セン特殊光源社製）を用いて365nmでの照度20mW/cm²で1時間、UV照射し、試料フィルムとした。

[0113] <実施例16、比較例7、8>

実施例8及び比較例4及び5で用いた溶液をエタノールで希釈して濃度1%に調整した。得られた希釈溶液を、スピンのコーターにより、ペットフィルム（東レ ルミラー）上に塗布し、室温で乾燥後、卓上型UV硬化装置HCT400B-28HB（セン特殊光源社製）を用いて365nmでの照度20mW/cm²で3分間、UV照射し、試料フィルムとした。

[0114] [表4]

	配合	塗膜厚み	評価結果(5視野の電子顕微鏡観察より)
実施例9	実施例1配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例10	実施例2配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例11	実施例3配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例12	実施例4配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例13	実施例5配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例14	実施例6配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例15	実施例7配合	約0.1μm	血小板粘着なし
実施例16	実施例8配合	約0.1μm	血小板粘着なし
比較例6	比較例1配合	約0.1μm	血小板粘着あり。一部、活性化して伸展した血小板細胞あり。
比較例7	比較例4配合	約0.1μm	血小板粘着あり。一部、活性化して伸展した血小板細胞あり。
比較例8	比較例5配合	約0.1μm	血小板粘着あり。一部、活性化して伸展した血小板細胞あり。
比較例9	PETフィルム	---	血小板粘着多数。活性化して伸展した血小板が多い。

請求の範囲

- [請求項1] 70質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位、及び、1質量%以上のカルボキシ基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む共重合体。
- [請求項2] 2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位は、グリセロール（メタ）アクリレート由来の構造単位を含む、請求項1に記載の共重合体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の共重合体、並びに、オキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤を含有する水性溶液。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の共重合体、並びに、オキサゾリン基、エポキシ基及びカルボジイミド基より選ばれるいずれかの官能基を有する架橋剤又はメラミン樹脂系架橋剤を含有する組成物を架橋してなる架橋体。
- [請求項5] 60質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体由来の構造単位を含む重合体を、エネルギー線照射により架橋してなる架橋体。
- [請求項6] 60質量%以上の2以上の水酸基を有する重合性二重結合含有単量体、2以上の（メタ）アクリロイル基を有する架橋剤、及び光ラジカル発生剤を含有する光硬化性組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の光硬化性組成物を、紫外線照射により重合及び架橋してなる架橋体。
- [請求項8] 請求項4、5又は7に記載の架橋体を含む塗膜であって、
当該塗膜の表面の赤外吸収強度をATR法で測定したとき、波長 1720 cm^{-1} における吸光度に対する波長 3350 cm^{-1} における吸光度の比が、0.2以上1.0未満である塗膜。
- [請求項9] 請求項4、5若しくは7に記載の架橋体又は請求項8に記載の塗膜を含む医療用具用材料。

[請求項10] 請求項9に記載の医療用具用材料により表面をコーティングされた医療用具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F8/00(2006.01)n, C08F220/04(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/353(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, A61L27/16(2006.01)i

FI: C08F220/26, C08F220/04, C08K5/1515, C08K5/353, C08L33/14, A61L27/16, C08J5/18CEY, C08F8/00

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)

Int.Cl. C08F8/00, C08F220/04, C08F220/26, C08K5/1515, C08K5/353, C08L33/14, C08J5/18, A61L27/16

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 2010-539263 A (COGNIS IP MANAGEMENT GMBH) 16.12.2010 (2010-12-16), claims, paragraphs [0022], [0030], table 3, example 7	1, 2, 5-7, 9 3, 4, 8, 10
X A	JP 4-370106 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 22.12.1992 (1992-12-22), claims, example 5	5-7, 9 1-4, 8, 10
X A	JP 2007-206654 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 16.08.2007 (2007-08-16), claims, synthesis example 2	1, 2 3-10
X A	JP 3947754 B1 (SEIKO ADVANCE KK) 25.07.2007 (2007-07-25), claims, paragraphs [0017], [0037], [0038]	5-10 1-4



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
27.01.2020

Date of mailing of the international search report
10.02.2020

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/JP2019/045860

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 2018-149070 A (KYUSHU UNIVERSITY) 27.09.2018 (2018-09-27), claims, examples	1-10
A	JP 2017-101162 A (YAMAGATA UNIV.) 08.06.2017 (2017-06-08), claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/045860

JP 2010-539263 A	16.12.2010	US 2011/0092659 A1 claims, paragraphs [0021], [0029], table 3, example 7 WO 2009/036903 A1 EP 2188317 B1 CN 101802030 A
JP 4-370106 A	22.12.1992	(Family: none)
JP 2007-206654 A	16.08.2007	(Family: none)
JP 3947754 B1	25.07.2007	(Family: none)
JP 2018-149070 A	27.09.2018	(Family: none)
JP 2017-101162 A	08.06.2017	US 2017/0157304 A1 claims, examples DE 102016122755 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/00(2006.01)n; C08F 220/04(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; C08K 5/1515(2006.01)i; C08K 5/353(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; A61L 27/16(2006.01)i FI: C08F220/26; C08F220/04; C08K5/1515; C08K5/353; C08L33/14; A61L27/16; C08J5/18 CEY; C08F8/00		
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）） C08F8/00; C08F220/04; C08F220/26; C08K5/1515; C08K5/353; C08L33/14; C08J5/18; A61L27/16 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 2010-539263 A（コグニス・アイピー・マネージメント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）16.12.2010（2010-12-16） 特許請求の範囲、0022、0030、表3、実施例7	1,2,5-7,9
A		3,4,8,10
X	JP 4-370106 A（セイコーエプソン株式会社）22.12.1992（1992-12-22） 特許請求の範囲、実施例5	5-7,9
A		1-4,8,10
X	JP 2007-206654 A（東洋インキ製造株式会社）16.08.2007（2007-08-16） 特許請求の範囲、合成例2	1,2
A		3-10
X	JP 3947754 B1（株式会社セイコーアドバンス）25.07.2007（2007-07-25） 特許請求の範囲、0017、0037、0038	5-10
A		1-4
A	JP 2018-149070 A（国立大学法人九州大学）27.09.2018（2018-09-27） 特許請求の範囲、実施例	1-10
☒ 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 27.01.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020
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） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2017-101162 A (国立大学法人山形大学) 08.06.2017 (2017 - 06 - 08) 特許請求の範囲、実施例	1-10

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/JP2019/045860

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-539263	A	16.12.2010	US 2011/0092659 A1 特許請求の範囲、0021、0029、表3、実施例7 WO 2009/036903 A1 EP 2188317 B1 CN 101802030 A	
JP	4-370106	A	22.12.1992	(ファミリーなし)	
JP	2007-206654	A	16.08.2007	(ファミリーなし)	
JP	3947754	B1	25.07.2007	(ファミリーなし)	
JP	2018-149070	A	27.09.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-101162	A	08.06.2017	US 2017/0157304 A1 特許請求の範囲、実施例 DE 102016122755 A	