

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-332123**(P2004-332123A)**

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004. 11. 25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

D06M 15/59

D06M 15/59

4 F006

C08J 7/04

C08J 7/04

CERT

4 L033

D06M 15/27

C08J 7/04

CEZ

// **C08L 23:02**

D06M 15/27

C08L 67:02

C08L 23:02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-125039 (P2003-125039)

(22) 出願日 平成15年4月30日 (2003. 4. 30)

(71) 出願人 000200035

川澄化学工業株式会社

東京都品川区南大井3丁目28番15号

(72) 発明者 柚場 俊康

大分県大野郡三重町大字玉田7番地の1

川澄化学工業株式会社三重工場内

(72) 発明者 薬師寺 千明

大分県大野郡三重町大字玉田7番地の1

川澄化学工業株式会社三重工場内

Fターム(参考) 4F006 AA12 AA35 AB14 AB20 AB24

AB38 BA10 CA09 DA04

4L033 AA05 AA07 AB07 AC15 CA18

CA55 CA70

(54) 【発明の名称】 親水化処理基材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】簡易な方法より、優れた耐熱性を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法を提供すること。

【解決手段】疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆した親水化処理基材。前記ポリアミド系高分子がポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリアミド11、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマーであり、前記疎水性材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれかであるポリオレフィン樹脂である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆したことを特徴とする親水化処理基材。

【請求項 2】

ポリアミド系高分子がポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 2、ポリアミド 1 1、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の親水化処理基材。

【請求項 3】

疎水性材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれかであるポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 2 に記載の親水化処理基材。 10

【請求項 4】

一時的あるいは永続的に 70 以上の環境に措かれて使用される基材であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 に記載の親水化処理基材。

【請求項 5】

次の各工程を含むことを特徴とする親水化処理が施された基材の製造方法。

(1) 疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2) ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

【発明の詳細な説明】

20

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は疎水性材料を親水性高分子で被覆（コーティングともいう）した親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法に関するものであり、詳しくは耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の改良に関する。特に溶出物が問題視される医療用途（例えば血液濾過用フィルターのように、血液を含む体液と直接接する基材）、その他、食品・薬品工業用途、日常生活品用途にも好適に利用できる。特に疎水性材料の中でも溶出物が比較的多いといわれるポリオレフィン樹脂に好適に使用される。 30

【0002】**【従来技術及び発明が解決しようとする課題】**

例えば、ポリオレフィン樹脂は、その物性や加工性、コストなどの点から極めて幅広い用途に使用されている。しかしながらその表面は疎水性であるため、濾過用フィルター等の用途には使えず、その用途が制限されてきた。そこで親水性を付与するために過去、様々な親水化の手法が検討されてきた。

従来、ポリオレフィン樹脂の疎水性表面に親水性を付与するために最も普通に用いられる手段としてその表面に親水性物質をコーティングし、表面を親水化する方法が知られている。この方法は手法が簡単ではあるが、コーティングに用いる親水性物質が、アルコールのような低分子量物質の場合、容易にその表面から離脱してしまう欠点を有する。 40

たとえば疎水性のポリオレフィン樹脂は水を受けつけないが、まずアルコールで処理し、続いてそのアルコールを水で置換すれば、水で濡らす（親水化する）ことはできる。しかしアルコールのような低分子量物質（親水性物質）を利用する方法では、その効果が短期的であり、その表面が一旦乾燥すれば再び元の疎水性に戻ってしまうという欠点を有する。

【0003】

また親水性高分子でポリオレフィン樹脂のコーティングを行う方法がある。その一例として特開平 06 - 296841（特許文献 1）をはじめ、多数の技術が公開されている。これらの手法により親水化されたポリオレフィン樹脂は、その表面が乾燥された後も親水性が維持される。しかしながらこれら手法により親水化されたポリオレフィン樹脂、特にポ 50

リプロピレン樹脂は、オートクレーブ滅菌や熱水の濾過等、熱的に過酷な条件に置かれた場合その親水性を失い、疎水性に転化する。これは、熱的に不安定な親水性高分子が、ポリオレフィン樹脂という親和性を持たない基材上に、共有結合を持たずに付着している為、熱により収縮、離脱してしまう結果と推測される。

これを解決するために疎水性材料の表面にコーティングされた親水性高分子を不溶化することが試みられている。これらの手段として最も有効なのが親水性高分子を架橋する方法であり、特に３次元架橋方法である。親水性高分子が３次元に架橋すれば水を含めたあらゆる溶媒に不溶となることは以下のようによく知られている。

例えば架橋剤による化学的な方法として特開平０５－１０３８３１（特許文献２）、特表平０９－５０７１５４（特許文献３）などがある。また、放射線や電子線、あるいは紫外線照射による物理的方法として特開２００２－２０１２９７（特許文献４）、第２５６６５４８号（特許文献５）、第２９９２５５６号（特許文献６）などがある。これらはいずれも親水性高分子を確実に疎水性材料表面に固定できる。しかしながらエネルギー線を照射する場合、専用装置の導入が必要である為、コスト的に大きな問題である。また、架橋反応を行う場合、反応工程が多く、作業効率が極めて煩雑である上、未架橋のモノマーは概して毒性があり、大きな問題となる。

10

【０００４】

これら問題を解決する方法として、ポリビニルエーテルによってポリオレフィン樹脂をコーティングし、その上からナイロン等によるコーティングを行うことで簡便に熱的に安定な親水化処理を行う技術が開発された（特開平０６－２９６８４０）（特許文献７）。しかしながら、溶出物等の面でまだ改良の余地がある。

20

【０００５】

以上のように簡易な方法により耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の発明について、長年その出現が切望されているが未だこれらの耐熱性及び溶出物の問題を十分にクリアーできる具体的な発明は提案されていない。これらの疎水性材料の親水性化技術が完成すると、特に医療分野で大きな応用用途を開拓することが期待できる。

【０００６】

例えばポリオレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレン）等の疎水性材料からなる不織布の医療用用途として、血液濾過フィルターが挙げられる。

30

その一例として、白血球除去フィルターや、潰瘍性大腸炎の治療に用いられるアフエレンスフィルターなどが現在使用されている。これらのフィルターは、繊維径１μm程度のポリオレフィン不織布に血液を通すことで、大量の白血球が除去される。しかし未処理（親水化処理していない）のポリオレフィン製不織布は疎水性であるため血液を透過しないので、通常、不織布にヒドロキシエチルメタクリレート等の親水性高分子をコーティングして使用されている。これらの親水性高分子のコーティングを施すことで不織布に高い親水性を付与することができるが、オートクレーブ滅菌後にはその親水性を失い疎水性に転化してしまう。また親水性高分子の種類にもよるが、これらに由来する溶出物は依然としてさらに少なくなるように改善する余地がある。

40

【０００７】

【特許文献１】

特開平０６－２９６８４１

【特許文献２】

特開平０５－１０３８３１（実施例１）

【特許文献３】

特表平０９－５０７１５４（実施例１）

【特許文献４】

特開２００２－２０１２９７（実施例１）

【特許文献５】

50

第 2 5 6 6 5 4 8 号 (実施例 1)

【 特許文献 6 】

第 2 9 9 2 5 5 6 号 (実施例 1)

【 特許文献 7 】

特開平 0 6 - 2 9 6 8 4 0 (実施例 1)

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は疎水性材料 (ポリオレフィン樹脂) を、ポリアミド系高分子によりコーティングした後、さらにその表面を水不溶性の親水性高分子でコーティングすることにより、耐熱性 (オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る) を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の発明に到達した。 10

[1] 本発明は、疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆した親水化処理基材を提供する。

[2] 本発明は、ポリアミド系高分子がポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 2、ポリアミド 1 1、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマーである [1] に記載の親水化処理基材を提供する。

[3] 本発明は、疎水性材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれかであるポリオレフィン樹脂である [1] ないし [2] に記載の親水化処理基材を提供する。 20

[4] 本発明は、一時的あるいは永続的に 7 0 以上の環境に措かれて使用される基材である [1] ないし [3] に記載の親水化処理基材を提供する。

[5] 本発明は、次の各工程を含む親水化処理が施された基材の製造方法を提供する。

(1) 疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2) ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

【 0 0 0 9 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の親水化処理基材は、疎水性材料 (ポリオレフィン樹脂) をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆したものである。

[ポリアミド系高分子]

本発明では、ポリアミド系高分子としてポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 2、ポリアミド 1 1、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマー等が好適に利用されるが、親水性高分子との結合基 (アミド基) を有し前記疎水性材料に被覆できるポリアミド系高分子であれば何でも使用することができる。 30

ポリアミド系高分子は、ポリマーの種類にもよるが、溶媒に、0 . 1 (重量 / 容量) % から 5 (重量 / 容量) % の濃度に調整するのが良い。濃度があまり薄いと (例えば 0 . 1 (重量 / 容量) % 未満) では十分な親水化が得られず、濃度があまり高いと (例えば 5 (重量 / 容量) を超えると) 疎水性材料に塗布斑が生じやすくなるので好ましくない。

ポリアミド系高分子の溶媒は、特に限定されないが、塩化カルシウムの 5 % (重量 / 容量) % メタノール溶液が好適である。塩化カルシウムの濃度があまり低いと (例えば 5 (重量 / 容量) % 以下) ポリアミド系高分子が溶解し難く、あまり濃度が高い (例えば 2 0 (重量 / 容量) % を超える) と塗布斑の原因となるので好ましくない。 40

[水不溶性の親水性高分子]

本発明の親水性高分子は、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール等が好適に使用されるが、ポリアミド系高分子との結合基 (水酸基) を有し水に不溶性であり前記疎水性材料にコーティングでき高い親水性を示すものであれば何でも使用することができる。

[疎水性材料]

本発明の疎水性材料は、前記ポリアミド系高分子と水不溶性の親水性高分子を被覆できるものであれば何でも良く、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタ 50

レート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれか等のポリオレフィン樹脂が好ましい。特に医療用途の場合は、生体適合性（血液を含む体液と接する際に異物反応を誘引し難い物性）の良いものであれば何でも良い。

【0010】

[親水化処理基材の製造方法]

本発明の親水化処理基材は以下の方法により製造することができる。

(1)疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2)ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

本発明は疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）を、ポリアミド系高分子によりコーティングした後、さらにその表面を水不溶性の親水性高分子で被覆することにより製造される。

10

本発明の親水化処理基材は一時的あるいは永続的に70以上の環境に措かれて使用される基材であり、例えばオートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に十分に耐え得る。

【0011】

[本発明の知見]

本発明の耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材は、いかなる理論にも拘束されるわけではないが、ポリアミド系高分子の結合基（アミド基）と親水性高分子の結合基（水酸基）の結合（イオン結合）により、親水性高分子が強固にポリアミド系高分子を介して疎水性材料に固定され、これにより見かけ分子量が増大し、熱水に対する安定性等が向上するものと推察される。

20

本発明で「結合」とは、イオン結合のほかに、縮重合等も含まれる。

前記「結合基」も、アミド基、水酸基に限定されるものではなくカルボキシル基等も含まれる。

【0012】

【実施例】

実施例1

メルトブローン法によって作製された、繊維径0.12μmのポリプロピレン製不織布に対して本親水化処理を試みた。ポリアミド6（ナイロン6：ユニチカ）を0.3%（重量/容量）になるよう、塩化カルシウム/メタノール溶液（5%重量/容量）に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を20分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により5分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。この不織布をポリヒドロキシエチルメタクリレート（pHEMA）（Mn=~20,000：POLYSCIENCE INC.）でコーティングした。コーティングはpHEMAを0.2%（重量/容量）になるよう、イソプロピルアルコール：水=50：50の混合溶媒に溶解し、この溶液にポリプロピレン製不織布を5分間浸漬後、室温で風乾させることで完了した。

30

【0013】

実施例1に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布に121℃、20分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに100μlの水滴を落とすと、水滴は120秒後に不織布に完全に吸収された。

40

【0014】

実施例2

メルトブローン法によって作製された、繊維径0.12μmのポリプロピレン製不織布に対して本親水化処理を試みた。ポリアミド6（ナイロン6：ユニチカ）を0.3%（重量/容量）になるよう、塩化カルシウム/メタノール溶液（5%重量/容量）に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を20分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により5分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。この不織布をエチレンビニルアルコール（ソアノールD2908：日本合成化学）を0.2%（重量/容量）になるよう、（イソプロピルアルコール：水=30：70）の混合溶媒に溶解したものでコーティングした。この溶液にポリプロピレン製不織布を5分間浸漬後、室温で風乾させる

50

ことで完了した。

【0015】

実施例2に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布に121 20分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに100 μ lの水滴を落とすと、水滴は170秒後に不織布に完全に吸収された。

【0016】

比較例1

メルトブローン法によって作製された、繊維径0.12 μ mのポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化処理を試みた。ヒドロキシエチルメタクリレート(Mn = ~20,000; POLYSCIENCES, INC.)を0.2%(重量/容量)になるよう、(イソプロピルアルコール:水=30:70)の混合溶媒に溶解する。この溶液にポリプロピレン製不織布を5分間浸漬後、室温で風乾させた。

10

【0017】

比較例1に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に121 20分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに100 μ lの水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状を保ち、吸収される事は無かった。

【0018】

比較例2

メルトブローン法によって作製された、繊維径0.12 μ mのポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化処理を試みた。エチレンビニルアルコール(ソアノール D2908; 日本合成化学)を0.2%(重量/容量)になるよう、(イソプロピルアルコール:水=30:70)の混合溶媒に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を5分間浸漬後、室温で風乾させた。

20

【0019】

比較例2に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に121 20分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに100 μ lの水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状を保ち、吸収される事は無かった。

【0020】

比較例3

メルトブローン法によって作製された、繊維径0.12 μ mのポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化を試みた。ポリアミド6(ナイロン6; ユニチカ)を0.3%(重量/容量)になるよう、塩化カルシウム/メタノール溶液(5%重量/容量)に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を20分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により5分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。

30

【0021】

比較例3に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に121 20分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに100 μ lの水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状を保ち、吸収される事は無かった。

【0022】

表1は実施例1、2および、比較例1から3のサンプルに対して滅菌済み血液セット基準に基づいた溶出条件で溶出物試験を行った結果である。各数値は親水化処理済と未処理のポリプロピレン製不織布の溶出物量の差である。すなわちこの差(数値)が大きいものほど溶出物量が多いといえる。

40

【0023】

【表1】

試験サンプル	ポリアミド コーティング	親水性高分子
実施例 1	有り	ポリヒドロキシエチルメタクリレート
実施例 2	有り	エチレンビニルアルコール
比較例 1	無し	ポリヒドロキシエチルメタクリレート
比較例 2	無し	エチレンビニルアルコール
比較例 3	有り	無し

10

【表 2】

試験サンプル	PH	過マンガン酸カリウム 還元性物質 (ml)	蒸発残留物量 (mg)
実施例 1	0.32	1.65	0.7
実施例 2	0.35	1.46	0.3
比較例 1	0.36	1.72	0.8
比較例 2	0.68	2.94	0.4
比較例 3	0.56	0.35	0.8

20

30

【0024】

実施例 1 と比較例 1 の比較及び実施例 2 と比較例 2 の比較から、親水性高分子をポリプロピレン樹脂に直接コーティングするよりも、ポリアミドのコーティングを事前に施すことで、溶出物が減少していることが確認できた。

【0025】

実施例 1、2 と比較例 1、2、3 の比較から、ポリアミドのコーティング上に親水性高分子をコーティングすることで熱処理後も親水性が維持され、ポリアミドまたは親水性高分子のいずれか単体をコーティングするのみでは本発明の目的が達成できないことが確認された。

40

以上の結果により、本発明は、簡易な方法より、耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法を確立することができた。

【0026】

【発明の作用効果】

以上説明したように、

（１）簡易な方法より、優れた耐熱性（１２１ ２０分のオートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少な

50

い親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法を提供することができる。

(2) 本発明の親水化処理基材の製造方法は、第一の工程で、ポリアミド系高分子を溶媒に溶解し、これを疎水性材料(ポリオレフィン樹脂)をコーティングするという、極めて簡便な操作をした後に、二次工程で水不溶性の親水性高分子をコーティングするという簡便なものであるから、エネルギー線を照射するような専用装置の導入が不要である為、大幅なコスト削減が可能である。また、架橋反応を行う場合と比較して、作業効率が極めて良い上、未架橋のモノマーに由来する毒性も問題とならない。

(3) 溶出物の面でも極めて良好で、疎水性材料(ポリオレフィン樹脂)に直接親水性高分子をコーティングした場合よりも溶出物を低く抑えることができる。

(4) 二次工程で使用する親水性高分子材料を限定しないので、疎水性材料(ポリオレフィン樹脂)の機能化、耐熱水性、低溶出物量の両立が可能である。

10

【手続補正書】

【提出日】平成15年5月7日(2003.5.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆したことを特徴とする親水化処理基材。

【請求項2】ポリアミド系高分子がポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリアミド11、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマーであることを特徴とする請求項1に記載の親水化処理基材。

【請求項3】疎水性材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれかであるポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の親水化処理基材。

【請求項4】一時的あるいは永続的に70以上の環境に置かれて使用される基材であることを特徴とする請求項1ないし請求項3に記載の親水化処理基材。

【請求項5】次の各工程を含むことを特徴とする親水化処理が施された基材の製造方法。

(1) 疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2) ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は疎水性材料を親水性高分子で被覆(コーティングともいう)した親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法に関するものであり、詳しくは耐熱性(オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る)を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の改良に関する。特に溶出物が問題視される医療用途(例えば血液濾過用フィルターのように、血液を含む体液と直接接する基材)、その他、食品・薬品工業用途、日用生活品用途にも好適に利用できる。特に疎水性材料の中でも溶出物が比較的多いといわれるポリオレフィン樹脂に好適に使用される。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】

例えば、ポリオレフィン樹脂は、その物性や加工性、コストなどの点から極めて幅広い用途に使用されている。しかしながらその表面は疎水性であるため、濾過用フィルター等の用途には使えず、その用途が制限されてきた。そこで親水性を付与するために過去、様々な親水化の手法が検討されてきた。

従来、ポリオレフィン樹脂の疎水性表面に親水性を付与するために最も普通に用いられる

手段としてその表面に親水性物質をコーティングし、表面を親水化する方法が知られている。この方法は手法が簡単ではあるが、コーティングに用いる親水性物質が、アルコールのような低分子量物質の場合、容易にその表面から離脱してしまう欠点を有する。

たとえば疎水性のポリオレフィン樹脂は水を受けつけないが、まずアルコールで処理し、続いてそのアルコールを水で置換すれば、水で濡らす（親水化する）ことはできる。しかしアルコールのような低分子量物質（親水性物質）を利用する方法では、その効果が短期的であり、その表面が一旦乾燥すれば再び元の疎水性に戻ってしまうという欠点を有する。

【0003】

また親水性高分子でポリオレフィン樹脂のコーティングを行う方法がある。その一例として特開平06-296841（特許文献1）をはじめ、多数の技術が公開されている。これらの手法により親水化されたポリオレフィン樹脂は、その表面が乾燥された後も親水性が維持される。しかしながらこれら手法により親水化されたポリオレフィン樹脂、特にポリプロピレン樹脂は、オートクレーブ滅菌や熱水の濾過等、熱的に過酷な条件に置かれた場合その親水性を失い、疎水性に転化する。これは、熱的に不安定な親水性高分子が、ポリオレフィン樹脂という親和性を持たない基材上に、共有結合を持たずに付着している為、熱により収縮、離脱してしまう結果と推測される。

これを解決するために疎水性材料の表面にコーティングされた親水性高分子を不溶化することが試みられている。これらの手段として最も有効なのが親水性高分子を架橋する方法であり、特に3次元架橋方法である。親水性高分子が3次元に架橋すれば水を含めたあらゆる溶媒に不溶となることは以下のようによく知られている。

例えば架橋剤による化学的な方法として特開平05-103831（特許文献2）、特表平09-507154（特許文献3）などがある。また、放射線や電子線、あるいは紫外線照射による物理的方法として特開2002-201297（特許文献4）、第2566548号（特許文献5）、第2992556号（特許文献6）などがある。これらはいずれも親水性高分子を確実に疎水性材料表面に固定できる。しかしながらエネルギー線を照射する場合、専用装置の導入が必要である為、コスト的に大きな問題である。また、架橋反応を行う場合、反応工程が多く、作業効率が極めて煩雑である上、未架橋のモノマーは概して毒性があり、大きな問題となる。

【0004】

これら問題を解決する方法として、ポリビニルエーテルによってポリオレフィン樹脂をコーティングし、その上からナイロン等によるコーティングを行うことで簡便に熱的に安定な親水化処理を行う技術が開発された（特開平06-296840）（特許文献7）。しかしながら、溶出物等の面でまだ改良の余地がある。

【0005】

以上のように簡易な方法により耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の発明について、長年その出現が切望されているが未だこれらの耐熱性及び溶出物の問題を十分にクリアーできる具体的な発明は提案されていない。これらの疎水性材料の親水性化技術が完成すると、特に医療分野で大きな応用用途を開拓することが期待できる。

【0006】

例えばポリオレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレン）等の疎水性材料からなる不織布の医療用用途として、血液濾過フィルターが挙げられる。

その一例として、白血球除去フィルターや、潰瘍性大腸炎の治療に用いられるアフエレスフィルターなどが現在使用されている。これらのフィルターは、繊維径1 μ m程度のポリオレフィン不織布に血液を通すことで、大量の白血球が除去される。しかし未処理（親水化処理していない）のポリオレフィン製不織布は疎水性であるため血液を透過しないので、通常、不織布にヒドロキシエチルメタクリレート等の親水性高分子をコーティングして使用されている。これらの親水性高分子のコーティングを施すことで不織布に高い親水

性を付与することができるが、オートクレーブ滅菌後にはその親水性を失い疎水性に転化してしまう。また親水性高分子の種類にもよるが、これらに由来する溶出物は依然としてさらに少なくなるように改善する余地がある。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 0 6 - 2 9 6 8 4 1

【特許文献 2】

特開平 0 5 - 1 0 3 8 3 1 (実施例 1)

【特許文献 3】

特表平 0 9 - 5 0 7 1 5 4 (実施例 1)

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 2 0 1 2 9 7 (実施例 1)

【特許文献 5】

第 2 5 6 6 5 4 8 号 (実施例 1)

【特許文献 6】

第 2 9 9 2 5 5 6 号 (実施例 1)

【特許文献 7】

特開平 0 6 - 2 9 6 8 4 0 (実施例 1)

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）を、ポリアミド系高分子によりコーティングした後、さらにその表面を水不溶性の親水性高分子でコーティングすることにより、耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法の発明に到達した。

[1] 本発明は、疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆した親水化処理基材を提供する。

[2] 本発明は、ポリアミド系高分子がポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 2、ポリアミド 1 1、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマーである [1] に記載の親水化処理基材を提供する。

[3] 本発明は、疎水性材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれかであるポリオレフィン樹脂である [1] ないし [2] に記載の親水化処理基材を提供する。

[4] 本発明は、一時的あるいは永続的に 7 0 以上の環境に措かれて使用される基材である [1] ないし [3] に記載の親水化処理基材を提供する。

[5] 本発明は、次の各工程を含む親水化処理が施された基材の製造方法を提供する。

(1) 疎水性材料をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2) ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明の親水化処理基材は、疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）をポリアミド系高分子で被覆し、当該ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆したものである。

〔ポリアミド系高分子〕

本発明では、ポリアミド系高分子としてポリアミド 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 1 2、ポリアミド 1 1、共重合ポリアミド、ポリアミドエラストマー等が好適に利用されるが、親水性高分子との結合基（アミド基）を有し前記疎水性材料に被覆できるポリアミド系高分子であれば何でも使用することができる。

ポリアミド系高分子は、ポリマーの種類にもよるが、溶媒に、0 . 1（重量 / 容量）% から 5（重量 / 容量）% の濃度に調整するのが良い。濃度があまり薄いと（例えば 0 . 1（重量 / 容量）% 未満）では十分な親水化が得られず、濃度があまり高いと（例えば 5（重

量 / 容量) を超えると疎水性材料に塗布斑が生じやすくなるので好ましくない。

ポリアミド系高分子の溶媒は、特に限定されないが、塩化カルシウムの 5 % (重量 / 容量) % メタノール溶液が好適である。塩化カルシウムの濃度があまり低いと (例えば 5 (重量 / 容量) % 以下) ポリアミド系高分子が溶解し難く、あまり濃度が高い (例えば 20 (重量 / 容量) % を超える) と塗布斑の原因となるので好ましくない。

[水不溶性の親水性高分子]

本発明の親水性高分子は、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、エチレンビニルアルコール等が好適に使用されるが、ポリアミド系高分子との結合基 (水酸基) を有し水に不溶性であり前記疎水性材料にコーティングでき高い親水性を示すものであれば何でも使用することができる。

[疎水性材料]

本発明の疎水性材料は、前記ポリアミド系高分子と水不溶性の親水性高分子を被覆できるものであれば何でも良く、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、またはそれらの共重合体のいずれか等のポリオレフィン樹脂が好ましい。特に医療用途の場合は、生体適合性 (血液を含む体液と接する際に異物反応を誘引し難い物性) の良いものであれば何でも良い。

【 0 0 1 0 】

[親水化処理基材の製造方法]

本発明の親水化処理基材は以下の方法により製造することができる。

(1) 疎水性材料 (ポリオレフィン樹脂) をポリアミド系高分子で被覆する工程、

(2) ポリアミド系高分子を水不溶性の親水性高分子により被覆する工程、

本発明は疎水性材料 (ポリオレフィン樹脂) を、ポリアミド系高分子によりコーティングした後、さらにその表面を水不溶性の親水性高分子で被覆することにより製造される。

本発明の親水化処理基材は一時的あるいは永続的に 70 以上の環境に措かれて使用される基材であり、例えばオートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に十分に耐え得る。

【 0 0 1 1 】

[本発明の知見]

本発明の耐熱性 (オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る) を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材は、いかなる理論にも拘束されるわけではないが、ポリアミド系高分子の結合基 (アミド基) と親水性高分子の結合基 (水酸基) の結合 (イオン結合) により、親水性高分子が強固にポリアミド系高分子を介して疎水性材料に固定され、これにより見かけ分子量が増大し、熱水に対する安定性等が向上するものと推察される。

本発明で「結合」とは、イオン結合のほかに、縮重合等も含まれる。

前記「結合基」も、アミド基、水酸基に限定されるものではなくカルボキシル基等も含まれる。

【 0 0 1 2 】

【 実施例 】

実施例 1

メルトブローン法によって作製された、繊維径 $1.2 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製不織布に対して本親水化処理を試みた。ポリアミド 6 (ナイロン 6 : ユニチカ) を 0.3 % (重量 / 容量) になるよう、塩化カルシウム / メタノール溶液 (5 % 重量 / 容量) に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を 20 分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により 5 分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。この不織布をポリヒドロキシエチルメタクリレート (pHEMA) ($M_n = \sim 20,000$: POLYSCIENCE, INC.) でコーティングした。コーティングは pHEMA を 0.2 % (重量 / 容量) になるよう、イソプロピルアルコール : 水 = 50 : 50 の混合溶媒に溶解し、この溶液にポリプロピレン製不織布を 5 分間浸漬後、室温で風乾させることで完了した。

【 0 0 1 3 】

実施例 1 に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布に 121 20 分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに 100 μ l の水滴を落とすと、水滴は 120 秒後に不織布に完全に吸収された。

【0014】

実施例 2

メルトブローン法によって作製された、繊維径 1.2 μ m のポリプロピレン製不織布に対して本親水化処理を試みた。ポリアミド 6 (ナイロン 6 : ユニチカ) を 0.3 % (重量 / 容量) になるよう、塩化カルシウム / メタノール溶液 (5 % 重量 / 容量) に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を 20 分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により 5 分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。この不織布をエチレンビニルアルコール (ソアノール D2908 : 日本合成化学) を 0.2 % (重量 / 容量) になるよう、(イソプロピルアルコール : 水 = 30 : 70) の混合溶媒に溶解したものでコーティングした。この溶液にポリプロピレン製不織布を 5 分間浸漬後、室温で風乾させることで完了した。

【0015】

実施例 2 に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布に 121 20 分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに 100 μ l の水滴を落とすと、水滴は 170 秒後に不織布に完全に吸収された。

【0016】

比較例 1

メルトブローン法によって作製された、繊維径 1.2 μ m のポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化処理を試みた。ヒドロキシエチルメタクリレート (Mn = ~20,000 : POLYSCIENCE, INC.) を 0.2 % (重量 / 容量) になるよう、(イソプロピルアルコール : 水 = 30 : 70) の混合溶媒に溶解する。この溶液にポリプロピレン製不織布を 5 分間浸漬後、室温で風乾させた。

【0017】

比較例 1 に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に 121 20 分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに 100 μ l の水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状を保ち、吸収される事は無かった。

【0018】

比較例 2

メルトブローン法によって作製された、繊維径 1.2 μ m のポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化処理を試みた。エチレンビニルアルコール (ソアノール D2908 : 日本合成化学) を 0.2 % (重量 / 容量) になるよう、(イソプロピルアルコール : 水 = 30 : 70) の混合溶媒に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を 5 分間浸漬後、室温で風乾させた。

【0019】

比較例 2 に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に 121 20 分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに 100 μ l の水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状を保ち、吸収される事は無かった。

【0020】

比較例 3

メルトブローン法によって作製された、繊維径 1.2 μ m のポリプロピレン製不織布に対して親水性高分子による親水化を試みた。ポリアミド 6 (ナイロン 6 : ユニチカ) を 0.3 % (重量 / 容量) になるよう、塩化カルシウム / メタノール溶液 (5 % 重量 / 容量) に溶解した。この溶液にポリプロピレン製不織布を 20 分間浸漬し、室温で風乾させた。その後流水により 5 分間洗浄し、乾燥させることで塩化カルシウムを除去した。

【0021】

比較例 3 に示した親水化処理を施したポリプロピレン製不織布上に 121 20 分のオートクレーブ滅菌を施した。そこに 100 μ l の水滴を落とすと、水滴は不織布上で球状

を保ち、吸収される事は無かった。

【 0 0 2 2 】

表 1 は実施例 1、2 および、比較例 1 から 3 のサンプルに対して滅菌済み血液セット基準に基づいた溶出条件で溶出物試験を行った結果である。各数値は親水化処理済と未処理のポリプロピレン製不織布の溶出物量の差である。すなわちこの差（数値）が大きいものほど溶出物量が多いといえる。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

試験サンプル	ポリアミド コーティング	親水性高分子
実施例 1	有り	ポリヒドロキシエチルメタクリレート
実施例 2	有り	エチレンビニルアルコール
比較例 1	無し	ポリヒドロキシエチルメタクリレート
比較例 2	無し	エチレンビニルアルコール
比較例 3	有り	無し

【表 2】

試験サンプル	PH	過マンガン酸カリウム 還元性物質 (ml)	蒸発残留物量 (mg)
実施例 1	0.32	1.65	0.7
実施例 2	0.35	1.46	0.3
比較例 1	0.36	1.72	0.8
比較例 2	0.68	2.94	0.4
比較例 3	0.56	0.35	0.8

【 0 0 2 4 】

実施例 1 と比較例 1 の比較及び実施例 2 と比較例 2 の比較から、親水性高分子をポリプロピレン樹脂に直接コーティングするよりも、ポリアミドのコーティングを事前に施すことで、溶出物が減少していることが確認できた。

【 0 0 2 5 】

実施例 1、2 と比較例 1、2、3 の比較から、ポリアミドのコーティング上に親水性高分子をコーティングすることで熱処理後も親水性が維持され、ポリアミドまたは親水性高分子のいずれか単体をコーティングするのみでは本発明の目的が達成できないことが確認された。

以上の結果により、本発明は、簡易な方法より、耐熱性（オートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法を確立することができた。

【 0 0 2 6 】

【 発 明 の 作 用 効 果 】

以上説明したように、

（ １ ）簡易な方法より、優れた耐熱性（ １ ２ １ ２ ０ 分のオートクレーブ滅菌、熱水の濾過等の熱的に過酷な環境に耐え得る）を有しかつ親水性高分子に由来する溶出物が少ない親水化処理基材および親水化処理基材の製造方法を提供することができる。

（ ２ ）本発明の親水化処理基材の製造方法は、第一の工程で、ポリアミド系高分子を溶媒に溶解し、これを疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）をコーティングするという、極めて簡便な操作をした後に、二次工程で水不溶性の親水性高分子をコーティングするという簡便なものであるから、エネルギー線を照射するような専用装置の導入が不要である為、大幅なコスト削減が可能である。また、架橋反応を行う場合と比較して、作業効率が極めて良い上、未架橋のモノマーに由来する毒性も問題とならない。

（ ３ ）溶出物の面でも極めて良好で、疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）に直接親水性高分子をコーティングした場合よりも溶出物を低く抑えることができる。

（ ４ ）二次工程で使用する親水性高分子材料を限定しないので、疎水性材料（ポリオレフィン樹脂）の機能化、耐熱水性、低溶出物量の両立が可能である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 101:00

F I

C 0 8 L 67:02

C 0 8 L 101:00

テーマコード(参考)