

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5405306号  
(P5405306)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.	F I
A 6 1 L 29/00 (2006.01)	A 6 1 L 29/00 W
A 6 1 M 25/10 (2013.01)	A 6 1 M 25/00 4 1 O B
A 6 1 M 29/02 (2006.01)	A 6 1 M 29/02

請求項の数 13 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2009-531375 (P2009-531375)	(73) 特許権者	500332814
(86) (22) 出願日	平成19年9月5日(2007.9.5)		ボストン サイエントフィック リミテッド
(65) 公表番号	特表2010-505514 (P2010-505514A)		バルバドス国 クライスト チャーチ ヘイスティングス ココナッツヒル #6
(43) 公表日	平成22年2月25日(2010.2.25)		ピー.オー.ボックス 1317
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/019362	(74) 代理人	100068755
(87) 国際公開番号	W02008/045166		弁理士 恩田 博宣
(87) 国際公開日	平成20年4月17日(2008.4.17)	(74) 代理人	100105957
審査請求日	平成22年9月3日(2010.9.3)		弁理士 恩田 誠
(31) 優先権主張番号	11/542, 856	(74) 代理人	100142907
(32) 優先日	平成18年10月4日(2006.10.4)		弁理士 本田 淳
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ブロックコポリマーを用いた医療装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのAブロック及び少なくとも一つのBブロックを有する少なくとも一つの液晶ブロックコポリマーからなるポリマー組成物によって少なくとも一部分が形成される医療装置において、

前記Aブロックはメソゲン基からなる繰返し単位から形成される液晶ポリマーブロックであり、かつ、

前記Bブロックは非液晶ポリマーブロックかつ芳香族化合物であるとともに、前記ポリマー組成物は、前記液晶ブロックコポリマーの前記Bブロックと親和性である少なくとも一つのポリマーをさらに含む医療装置。

【請求項 2】

前記Bブロックは、25 を超えるガラス転移温度(Tg)を有するハードブロックである請求項1に記載の医療装置。

【請求項 3】

前記液晶ブロックコポリマーは、一般式A-Bジブロック、(A-B)<sub>n</sub>(nは1~20)、A(B-A)<sub>n</sub>(nは2~20)、B(A-B)<sub>n</sub>(nは2~20)、A-B-Aトリブロック、B-A-Bトリブロック、A-B-A-B-Aペンタブロック、マルチブロックコポリマー、線状テトラブロックコポリマー、ランダムブロックコポリマー及びランダム交互ブロックコポリマー、径方向星型ブロックコポリマー、H型分岐ブロックコポリ

マー、T型分岐ブロックコポリマー、櫛型、ブラシ型、樹枝状及びそれらの混合物を有するポリマーからなる群より選択される請求項1に記載の医療装置。

【請求項4】

前記ブロックコポリマーは、さらに前記Aブロックとは異なるメソゲンブロックCを含み、かつ、前記ブロックコポリマーは、 $B - (A - B - C)_n - B$  (nは3~20)、 $A - B - C$ トリブロック、 $A - C - B$ トリブロック、及び $A - B - C$ ランダムブロックからなる群より選択される構造を有する請求項1に記載の医療装置。

【請求項5】

前記メソゲン基は少なくとも二つの芳香環からなる請求項1に記載の医療装置。

【請求項6】

前記メソゲン基は少なくとも $-(CF)_8-$ のフッ化側鎖基からなる請求項1に記載の医療装置。

【請求項7】

前記 $-(CF)_8-$ は、3つ以下のメチレン基を有するスペーサに結合される請求項6に記載の医療装置。

【請求項8】

前記Bブロックはスチレンである請求項7に記載の医療装置。

【請求項9】

前記Aブロックは側鎖メソゲン基を有するモノマーの繰返し単位から形成され、前記モノマーはシロキサ、(メタ)アクリレート、イソシアネート、スチレンモノマー、及びジエンモノマーからなる群より選択される請求項1~8のいずれか一項に記載の医療装置。

【請求項10】

前記Aブロックはメソゲン側鎖基で修飾された(メタ)アクリレートモノマーからなる繰返し単位から形成され、かつ、前記Bブロックはスチレンからなる請求項1に記載の医療装置。

【請求項11】

前記ポリマー組成物は、さらにポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィン、ポリイミド、少なくとも一つのポリオレフィン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、及びポリイミドセグメントのうちの少なくともいずれか一つからなるブロックコポリマー、シリコン、及びそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つのポリマーを含む請求項1に記載の医療装置。

【請求項12】

前記液晶ブロックコポリマーは、50重量%~95重量%の前記Aブロック、及び5重量%~50重量%の前記Bブロックからなる請求項1に記載の医療装置。

【請求項13】

前記医療装置は少なくとも一つのシャフト、シャフト組立体又は膨張可能なバルーンを備えるカテーテル組立体であり、かつ、前記ポリマー組成物から形成された前記医療装置の少なくとも一部分が、前記少なくとも一つのシャフト、シャフト組立体又は膨張可能なバルーンである請求項1に記載の医療装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、挿入かつ/又はインプラント可能な医療装置に関し、特に、バルーンカテーテル組立体及びその構成要素に関する。

【背景技術】

【0002】

カテーテル組立体及びその構成要素、例えばバルーンカテーテル組立体の遠位末端に配置され得る医療用の膨張可能なバルーンのような、挿入かつ/又はインプラント可能な医療装置の製造に用いるために、液晶ポリマー(LCP)を熱可塑性ポリマー、すなわちマトリクスポリマーと組合せて用いることが知られている。例えば、特許文献1~4、また

10

20

30

40

50

、SchaiBLEによる特許文献5～7を参照されたい。

【0003】

液晶ポリマーは、一般に用いられる熱可塑性ポリマーから多相ポリマー組成物に相分離することが知られている。例えば、Zdrachalaによる特許文献8及び9を参照されたい。

【0004】

LCF及び熱可塑性ポリマーを親和させたブレンドは、医療装置バルーン材料としての使用に適することが判明している。例えば、特許文献10を参照されたい。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】米国特許第6977103号明細書

【特許文献2】米国特許第6905743号明細書

【特許文献3】米国特許第6730377号明細書

【特許文献4】米国特許第6284333号明細書

【特許文献5】米国特許第6596219号明細書

【特許文献6】米国特許第6443925号明細書

【特許文献7】米国特許第6325780号明細書

【特許文献8】米国特許第5248305号明細書

【特許文献9】米国特許第5156785号明細書

20

【特許文献10】米国特許第6242063号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

医療装置の製造、特にカテーテル組立体又はその構成要素の製造に用いられ得る他の従来のLCF/ポリマーブレンドを上回る、高められた親和性を有する液晶ポリマー材料を用いた液晶ポリマー材料又はブレンドを得ることが好ましい。

【0007】

上記で参照され、かつ/又は説明された技術は、ここで参照される特許、文献又は他の情報のいずれをも本発明に関する「従来技術」として認めるように意図されたものではない。さらに、本節は米国連邦規則基準(CFR)第1.56(a)項に定義される調査が実施されたこと、又は他の関連情報が存在しないことを意味するものと解されるべきではない。

30

【0008】

請求される本発明のいくつかの実施形態の概要が、本発明の範囲を限定することなく以下に記載されている。本発明の要約された実施形態の付加的な詳述、及び/又は本発明の付加的な実施形態は、下記の発明の詳細な説明において示されている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、少なくとも一つのAブロック及び少なくとも一つのBブロックを有する少なくとも一つの液晶ブロックコポリマーを含む医療装置の形成に有用なポリマー組成物に関する。

40

【0010】

前記ブロックAは、ここではメソゲン(液晶)ブロックとも称され、あらゆる適切な繰返し単位を含むことができ、前記繰返し単位はメソゲン基を有する。ここではあらゆる適切なメソゲン繰返し単位が用いられ得る。

【0011】

いくつかの実施形態において、前記Aブロックは各メソゲン繰返し単位につき少なくとも一つの芳香族基を有し、より適切には前記Aブロックは各メソゲン繰返し単位につき少なくとも二つの芳香族基を有する。

50

## 【 0 0 1 2 】

他の実施形態において、前記メソゲン繰返し単位はフッ化炭素鎖を含む。適切には、前記フッ化炭素鎖は少なくとも8つのフッ化炭素基 - ( C F <sub>2</sub> )<sub>8</sub> - を含む。前記鎖にはスペーサが包含されてもよい。いくつかの実施形態において、前記スペーサは3つ以下のメチレン - C H <sub>2</sub> - 基を含む。

## 【 0 0 1 3 】

前記Bブロックは、メソゲン基を含まないあらゆる適切な繰返し単位から形成されることができ、つまり、前記Bブロックは非液晶ポリマーブロックかつ芳香族化合物である。

## 【 0 0 1 4 】

いくつかの実施形態において、前記Bブロックはスチレン単位から形成される。

10

前記ポリマーは、以下に更に詳細に説明されるように、例えば縮合反応、付加反応を介した前駆体ポリマーの化学修飾、第1ブロックの第2ブロックへの逐次付加、アニオン又はカチオン重合、フリーラジカル重合、結合末端官能化プレポリマー、開環メタセシス重合、基移動重合等の、従来の反応技術を用いて形成され得る。

## 【 0 0 1 5 】

これらのポリマーは単独で、又は他のポリマーと組み合わせて用いることができる。

前記ポリマーは、カテーテル組立体、及び、例えばシャフト、先端部、連結管及びバルーンを含むその構成要素等の医療装置の形成において特に有用である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のこれら及び他の態様、実施形態及び効果は下記の詳細な説明及び特許請求の範囲を参照すれば、当業者には直ちに明らかになるであろう。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 7 】

本発明は多数の異なる形態で実施され得るが、ここには本発明の特定の実施形態が詳細に説明される。この説明は本発明の原理の一つの例証であり、本発明を例示される特定の実施形態に限定するように意図されたものではない。

## 【 0 0 1 8 】

本願中に記載された全ての米国特許文献を含む全ての出版物は、その全体がここに参照として包含される。本願中に記載された同時係属中のあらゆる特許出願も、その全体がここに参照として包含される。

30

## 【 0 0 1 9 】

本発明は、医療装置又は医療装置の少なくとも一部分の形成において有用なポリマー組成物に関する。前記ポリマー組成物は、少なくとも一つのAブロック及び少なくとも一つのBブロックを有する少なくとも一つの液晶ブロックコポリマーを含む。

## 【 0 0 2 0 】

前記Aブロックは、メソゲン(液晶)繰返し単位から形成される。ここで用いられる「メソゲン」という用語は、ポリマーに剛性や回転に対する制限のような液晶特性を与える構造上の基を表す。ここで用いられる「メソゲン単位」という用語は、メソゲンを有するあらゆるポリマー繰返し単位を表す。メソゲン基は、メチレン基等のスペーサ及び連結基以外にも、他の構造基を含むことができる。

40

## 【 0 0 2 1 】

ポリマー繰返し単位は連結基を含む骨格部、及び主にそれらの間にある中間の線状又は環状構造を含む。繰返し単位は、骨格ポリマー鎖に対する一つ以上のペンダント基を含む。

## 【 0 0 2 2 】

本願のメソゲン繰返し単位は、メソゲン部分及びスペーサの両方を含むといえる。スペーサは一般に可撓性であり、しばしばメチレン(-C H <sub>2</sub> -)基を含む。可撓性スペーサは、例えばポリマー骨格の動きを分離するために、ポリマー骨格とメソゲン側基との間に挿入された場合に有効であることが判明している。例えば、X. Hanらの " S y n t h e s i s a n d C h a r a c t e r i z a t i o n o f S i d e - C h a i n

50

Liquid Crystalline Poly[1 - ( { [ 4 - cyano - 4 ' - diphenyl ) oxy ] alkyl } oxy ) 2 , 3 - epoxypropane ] ” , Macromolecular Chemistry and Physics , Vol . 205 , pp . 743 - 751 ( 2004 ) を参照されたい。前記Aブロックのメソゲン繰返し単位は、メソゲン繰返し単位のメソゲン部分が前記骨格の一部（主鎖液晶ポリマー構造）を形成するような方法で、共に付着されることができ、又は前記メソゲンが前記ポリマー骨格にペンダント基（側鎖液晶ポリマー構造）として付着されるような方法で共に付着されてもよい。前記メソゲン繰返し単位のメソゲン部分が前記骨格の一部を形成する主鎖液晶ポリマーにおいて用いられるメソゲン繰返し単位の例は、ヒドロキシナフトエ酸、及びポリ（p-フェニレンテレフタレート）である。

10

## 【0023】

液晶は、結晶相（固相）及び等方相（液相）の中間に存在する物質の相を示し、従来の液体及び固体結晶の特性の中間の特性を有する。例えば、液晶（LC）は液体のように流動するが、液体中で結晶のように配置及び配向された分子を有する。構造秩序、剛性及び動きに対する必要な制限を引き起こし、ポリマーにそれらの液晶特性を発揮させるのは、メソゲン繰返し単位のメソゲンである。前記メソゲンは主に一つ以上の芳香環から形成される。適切には、各メソゲン繰返し単位は各繰返し単位につき少なくとも一つの芳香族基を有し、より適切には、各メソゲン繰返し単位は各繰返し単位につき少なくとも二つの芳香族基を有する。

## 【0024】

20

前記Bブロックはハードブロック又はソフトブロックのどちらかであり得るが、メソゲン繰返し単位から形成されたものではない。前記ブロックコポリマーは、Cブロック、Dブロック等を含む多様なマルチブロックであってもよい。前記Cブロック及びDブロックは非液晶ブロック又は液晶ブロックのどちらかであり得る。例えば、ABCブロックコポリマーの例では、Aブロックは第1のメソゲン繰返し単位から形成され、Bブロックは非メソゲン繰返し単位から形成され、かつCブロックは前記第1のメソゲン繰返し単位とは異なる第2のメソゲン繰返し単位から形成されてもよい。いくつかの実施形態において、BブロックはAブロックとは非混和性である。

## 【0025】

前記ブロックコポリマーは、一般式A-Bジブロック、A-B-Aトリブロック及びB-A-Bトリブロック、式(A-B)<sub>n</sub>（nは1~20）、A(B-A)<sub>n</sub>及びB(A-B)<sub>n</sub>（nは2~20）のポリブロックコポリマー、A-B-A-B-Aペンタブロック、A-B-C、A-C-B又はBACトリブロックコポリマー等のマルチブロックポリマー、B-(A-B-C)<sub>n</sub>（nは3~20）、A-B-C-Dマルチブロックコポリマー、ランダムブロックコポリマー及び交互ランダムブロックコポリマー等であってもよい。

30

## 【0026】

さらに、H型、T型、星型（左右対称及び5分岐の星型を含む）、櫛型、ブラシ型、樹枝状/超分岐型等を含む分岐構造のブロックコポリマーがここで用いられ得る。

当技術分野において、ブロックコポリマーの個々のポリマーブロックは、しばしば「ハードブロック」又は「ソフトブロック」のどちらかとされ、そのT<sub>g</sub>に関して定義されることがあり、ハードブロックは比較的高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有し、ソフトブロックは比較的低いT<sub>g</sub>を有する。例えば、ハードブロックは室温よりも高いか、又は約25を超える高いT<sub>g</sub>を有しているとみなされ得る一方、例えば、ソフトブロックは室温よりも低いか、又は約25よりも低いT<sub>g</sub>を有しているとみなされ得る。ただし、これは例示の目的としてのみ意図されている。例えば米国特許第6790908号明細書を参照されたく、その全内容はここに参照として包含されるが、そこには固いブロックは約50、好ましくは100を超えるガラス転移温度を有すると定義されている。

40

## 【0027】

前記Aブロックは、ここではメソゲンブロックとも称される場合があり、あらゆる適切なメソゲン繰返し単位を含むことができる。いくつかの実施形態において、前記メソゲン

50

繰返し単位は単位当たり少なくとも一つの芳香族基を有し、より適切には、前記メソゲン繰返し単位は単位当たり少なくとも二つの芳香族基を有する。前記液晶ブロックコポリマーのAブロックは、立体障害及び共振によって引き起こされた回転の制限に起因する剛性を備えた前記液晶ブロックコポリマーを提供し得るメソゲン繰返し単位によって特徴づけられる。例えば、芳香環（複数を含む）は立体障害及び共振の両方をもたらす。いくつかのメソゲン繰返し単位は、芳香環及び脂肪族環の両方を含み得る。

【0028】

前記Aブロックは、約50までのあらゆる数の繰返し単位を含むことができる。

適切には、前記メソゲンブロックは、直径 ( $x = L/d$ ) によって区分される分子の長さによって定義された少なくとも3つの軸率を有する。この軸率は前記メソゲンブロックに棒状特性をもたらす。

10

【0029】

前記メソゲンブロックは、メソゲンモノマー繰返し単位の重合、メソゲン側鎖基の非メソゲンブロックへの付加及びその後のメソゲンブロックの非メソゲンブロックへの逐次付加、メソゲン側鎖基の付加による非メソゲンブロックコポリマーの化学修飾等を含む様々な技術を用いて形成することができるが、これらに限定されない。

【0030】

ここで述べられるLCPブロックコポリマーの製造には様々な方法を用いることができ、そのいくつかは以下に更に詳細に述べられる。付加反応を介する前駆体ポリマーの化学修飾、アニオン及びカチオン重合、フリーラジカル重合、開環メタセシス重合、結合末端官能化プレポリマー、基移動重合、第1ブロックの第2ブロックへの逐次付加の他、従来の縮合反応が一般的に用いられる。例えば、P. Gopalanらの“Rod-Coil Block Copolymers: An Iterative Synthetic Approach via Living Free-Radical Procedures,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, pp. 3640-3656 (2003)、Hakemi, H.の“On the miscibility of liquid crystalline polymers,” *Polymer*, Vol. 41, pp. 6145-6150 (2000)を参照されたく、それぞれの全体がここに参照として包含される。

20

30

【0031】

縮合反応はLCPコポリマーの調製において非常に一般的である。縮合は、最初に末端ブロック及び中間ブロックを合成し、続いて末端官能化プレポリマーの結合を伴うことが多い。

【0032】

交互及びランダムブロックコポリマーは縮合反応を用いて調製されてきた。米国特許第3778410号明細書及び米国特許第3804805号明細書を参照されたく、その全内容がここに参照として包含される。

【0033】

ABAトリブロックも縮合技術を用いて調製することができる。例えば、B. L. Rivasらの“Synthesis and Characterization of Block Copolymers from Poly(p-benzamide) and Poly(propylene glycol),” *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 202, pp. 1053-1059 (2001)を参照されたい。

40

【0034】

しかしながら、縮合機構を用いて形成されるLCブロックコポリマーについては、いくつかのプレポリマーはその末端基の反応性の非等価性のために、末端ブロックとして用いる方がそれ以外のものに用いるよりも適切であり得ることに留意すべきである。適切には、効果的な末端ブロックとして作用するプレポリマーに関して、ポリマー鎖の一方の末端

50

は非反応性であり、かつ他方の末端は他の鎖の末端基と容易に反応するべきである。例えば、ポリ(1,4-フェニレンテレフタレート)はポリ(4-ベンゾエート)に比べ、LCブロックコポリマーの形成に使用することが適切ではないかもしれない。AB型縮合ポリマーを生成し、非等価な反応性の末端基を有する縮合生成物をもたらす二つのタイプの反応性末端基、すなわち4-ヒドロキシ安息香酸又は4-アミノ安息香酸を有する単一モノマーを伴う縮合重合の一例は、B. L. Rivasらの“Synthesis and Characterization of Block Copolymers from Poly(p-benzamide) and Poly(propylene glycol),” *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 202, pp. 1053-1059 (2001)によって説明されている。

10

## 【0035】

縮合ブロックコポリマーの形成に用いられ得る別の技術は、単一の遷移金属中心と共用してブロックコポリマーを形成する二つ以上の2, 2', 6', 2''-ターピリジン置換プレポリマーの使用を含む。

## 【0036】

様々な適切なメソゲン繰返し単位が、液晶ブロックコポリマーのAブロックの形成に有用である。

主鎖メソゲン繰返し単位の形成に有用な芳香族構造基の種類は、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸、ジフェノール、及びアミノフェノール等であるが、これらに限定されない。

20

## 【0037】

有用な芳香族ジカルボン酸の例は、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、クロロテレフタル酸、4-クロロナフタレン-2,7-ジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-3,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,4'-ジカルボン酸、4-メチルイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジクロロ-3,3'-ジカルボン酸、及び、イソ-及びテレフタル酸を含むが、これらに限定されない。

30

## 【0038】

有用な芳香族ヒドロキシカルボン酸の例は、4-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-フェニル-安息香酸、4-ヒドロキシ-2-エチル安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ-安息香酸、4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸及び3-ヒドロキシ安息香酸を含むヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を含むヒドロキシナフトエ酸等を含むが、これらに限定されない。

## 【0039】

有用なジフェノールの例は、ヒドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、プロモヒドロキノン、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェノキシエタン、3,5'-ジヒドロキシビフェニル、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニル、3,5'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ナフタレン、1,4-, 1,5-及び2,6-ジヒドロキシナフタレン等を含むジヒドロキシナフタレン、4-メトキシ-2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,5-ジクロロ-1,6-ジヒドロキシナフタレン、4-メトキシ-2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5

40

50

、5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,5'-ジメトキシ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1,2-(2-クロロ-4-ヒドロキシフェノキシ)-エタンレゾルシノール、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,4'-ジヒドロキシジフェノキシエタン、4-クロロレゾルシノール、4-プロモレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、4-フェニルレゾルシノール、4-エトキシレゾルシノール等を含むが、これらに限定されない。

【0040】

芳香族アミノカルボン酸の例は、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-クロロアントラニル酸、5-クロロアントラニル酸、3-アミノ-4-クロロ安息香酸、4-アミノ-3-フェニル-安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-フェノキシ安息香酸、6-アミノ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-アミノ-5-メチル-2-ナフトエ酸及び6-アミノ-5-メチル-2-ナフトエ酸及び6-アミノ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸等を含むが、これらに限定されない。

10

【0041】

アミノフェノールの例は、3-アミノフェノール、5-アミノ-2-クロロフェノール、4-アミノフェノール、3-アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノ-4-メチルフェノール、5-アミノ-1-ナフトール、6-アミノ-1-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、6-アミノ-2-ナフトール及び4-アミノ-1-ヒドロキシ-ビフェニル等を含むが、これらに限定されない。

【0042】

ここに特定の記載されていない他のメソゲン繰返し単位を用いることができる。例えば、ここに特定の記載されていない他のジヒドロキシビフェニル、ジカルボキシビフェニル及びジアミノビフェニルも、ここで開示されるLCブロックコポリマーの形成に有用であり得る。

20

【0043】

主鎖メソゲン繰返し単位に含まれ得る他の基は、パラフェニレン(-Ar-) (Arは芳香環を表す)、及びパラ-ジアセトキシフェニレン(-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>-)等の置換されたパラフェニレンを含む。また、メタ-フェニレンもメソゲン繰返し単位に用いられ得る。

【0044】

メソゲン繰返し単位を提供し得るそのような基の他の組合せも、LCブロックコポリマーのLCブロックにおける繰返し単位に包含され得る。それらの構造基の議論のために、例えば、そのような構造単位の議論に関する米国特許第4663422号明細書、米国特許第5017304号明細書及び米国特許第5030703号明細書を参照されたく、それぞれの全体がここに参照として包含される。さらに、適切なメソゲン単位の更なる例に関し、米国特許第4238599号明細書、米国特許第4801677号明細書、米国特許第5173562号明細書も参照されたく、それぞれの全体がここに参照として包含される。

30

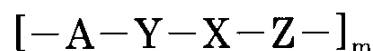
【0045】

他の適切なメソゲン繰返し単位は、下記の一般式のものを含む。

40

【0046】

【化1】



式中、Xは(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (nは約2~約10までの整数)、mは約2~約50までの範囲であり、Y及びZはそれぞれ独立して-COO又は-CONHであるか、或いは二つの炭素原子間の単結合であり、Aはp-フェニレン、1,4-ナフチレン、2,6-ナフチレン又は1,5-ナフチレン、メチル置換、クロロ置換又はフェニル置換により一置換されたフェニレン、-ArCH=CHAr- (Arはフェニル環)、-Ar-COOAr-、-Ar-CONHAr-、又は-Ar-OOC-Ar-COO-Ar-等であり得る。そ

50

のようなメソゲン繰返し単位の議論のために、米国特許第4952334号明細書を参照されたく、その全内容がここに参照として包含される。

【0047】

適切な芳香族メソゲン繰返し単位の別の特定の例は、 $-Ar-CO-NH-Ar-NH-CO-Ar-$ 構造を有する。

ここで用いられ得る他の適切なメソゲン繰返し単位は、Oberの“Liquid Crystal Polymers. V. Thermotropic Polyesters with Either Dyad or Triad Aromatic Ester Mesogenic Units and Flexible Polymerethylene Spacers in the Main Chain,” Polymer Journal, Vol. 14, No. 1, pp. 9-17 (1982)に記載されており、下記の構造を有する。

10

【0048】

【化2】



式中、Arはパラ-結合部位を有するフェニルを表し、nは約2~約10の整数であり、xは約2~約50の範囲にあり得る。これらのメソゲン単位は、3つの直線的に配列した芳香環からなる芳香族エステルメソゲン単位として特徴づけられる。

【0049】

20

上記式(Arはパラ-結合部位を有するフェニルを表し、nは約2~約10の範囲であり、xは約5~約15の整数である)によって表されるメソゲン繰返し単位の種類は、米国特許第5508338号明細書を参照されたく、その全内容はここに参照として包含される。

【0050】

適切なメソゲン繰返し単位の別の特定の例は、ポリ(ヒドロキシナフトエ酸)( $-O-Ar-Ar-CO-$ 、ただし、ArArは二つの融合したベンゼン環である)、及びポリ(p-フェニレンテレフタレート)( $-O-Ar-OOC-Ar-CO-$ )を含む。

【0051】

適切なLCブロックの別の特定の例は、ヒドロキシ安息香酸及びヒドロキシナフトエ酸の組合せを用い、かつ、式 $-[-O-AR-CO-]_x-[-O-ArAr-CO-]_y-$ の繰返し単位を有し、式中、x及びyは1以上の正の数、例えば、x及びyは約1~約50まで独立的に変化してもよく、適切には約1~約25である。いくつかの実施形態では $x=y=1$ であり、他の実施形態では $x \neq y$ である。例えば、米国特許第6552127号明細書、米国特許第6054537号明細書、米国特許第5869574号明細書、米国特許第5767198号明細書及び米国特許第5750626号明細書を参照されたく、それぞれの全体がここに参照として包含される。

30

【0052】

組合せを用いるメソゲン単位の別の例は、米国特許第4912193号明細書に示されるものを含み、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、テレフタル酸、及びイソフタル酸の組合せを用いており、その全内容はここに参照として包含される。上記に列挙したものは、例示の目的としてのみ意図されており、本発明の範囲を限定するものではない。

40

【0053】

メソゲン置換(メタ)アクリレート、イソシアネート、スチレンモノマー、及び、イソプレン及びブタジエン等のジエンモノマーも、ここで開示されるLCPブロックコポリマーの形成に用いられ得る。

【0054】

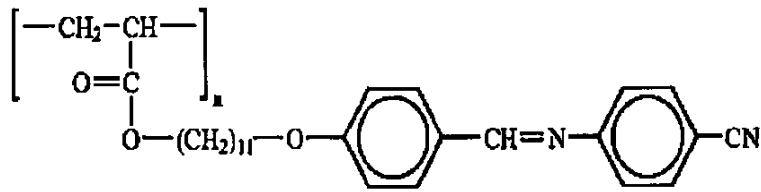
メソゲンアクリレート繰返し単位を有する液晶ポリマーが、ここでは有用である。側鎖液晶ポリマー構造をもたらすアクリレートメソゲン繰返しユニットの一例は、下記の構造

50

を有するアクリレート繰返し単位である。

【0055】

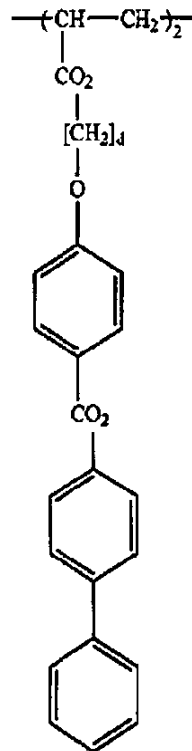
【化3】



側鎖液晶ポリマー構造をもたらす適切な(メタ)アクリレート系メソゲン繰返し単位の別の例は下記のものである。

【0056】

【化4】



メソゲン(メタ)アクリレート系モノマーの別の例は、6-(4-メトキシ-アゾメンゼン-4'-オキシ)ヘキシルメタクリレートである。このモノマーは、Heら<sup>6</sup>の“Synthesis of side-chain liquid-crystalline homopolymers and triblock copolymers with p-methoxyazobenzene moieties and poly(ethylene glycol) as coil segments by atom transfer radical polymerization (ATRP) and their thermotropic behavior,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, Issue 18, pages 2854-2864 (2003)に記載されているように、ジブロック及びトリブロックコポリマーの形成に用いられる。

【0057】

メソゲン側鎖で修飾された(メタ)アクリレートモノマーを用いて形成されるLCブロックコポリマーの特定の例は、Gomesら<sup>7</sup>の“Synthesis of block and graft copolymers containing liquid-crystalline segments,” *Polymer International*

10

20

30

40

50

onal, Vol. 48, pages 713 - 722 (1999)に開示されている。この例では、非LCPブロック又はBブロックはポリスチレンである。ポリスチレンがハードブロックを形成する一方、前記LCPブロックは25 を遥かに下回るTgを有し、ソフトブロックコポリマーを形成する。前記LCPブロックコポリマーは、例えば、ポリ[スチレン-コ-tert-ブチルアクリレート]の化学修飾を含むあらゆる様々な方法を用いて形成することができる。特定の例において、ポリ[スチレン-ブロック-(tert-ブチルアクリレート)]コポリマーは、活性アニオンブロック共重合技術によって合成され、その後、金属アルコキシド又は金属水酸化物によってアクリレートが酸塩基中和され、続いてHO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OArAr等のヒドロキシ末端メソゲンソースでアイオノマーがエステル化されてもよい。

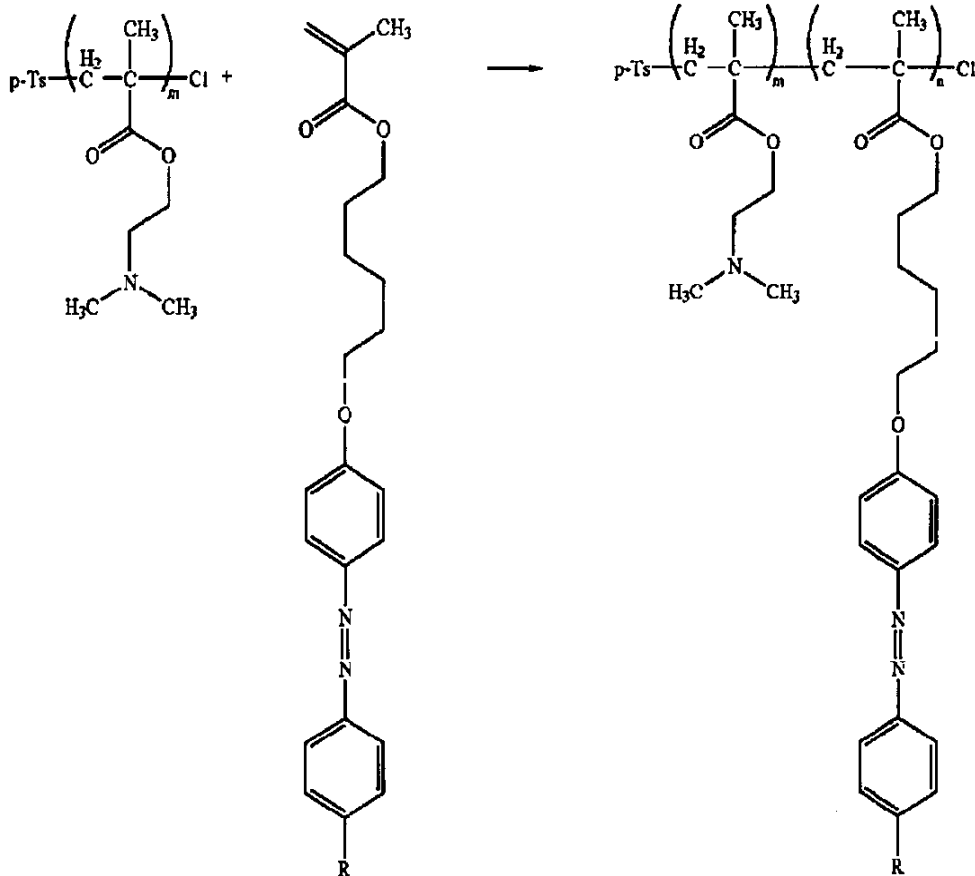
10

## 【0058】

ここで有用であるLCPブロックコポリマーは、制御されたフリーラジカル重合、特にATRP技術を用いて、(メタ)アクリレート系モノマー繰返し単位からLCPブロックコポリマーに形成されてもよい。P. Raviらの“New water soluble azobenzene-containing diblock copolymer: synthesis and aggregation behavior,” Polymer, Vol. 46, pp. 137 - 146 (2005):

## 【0059】

## 【化5】



20

30

40

を参照されたい。

## 【0060】

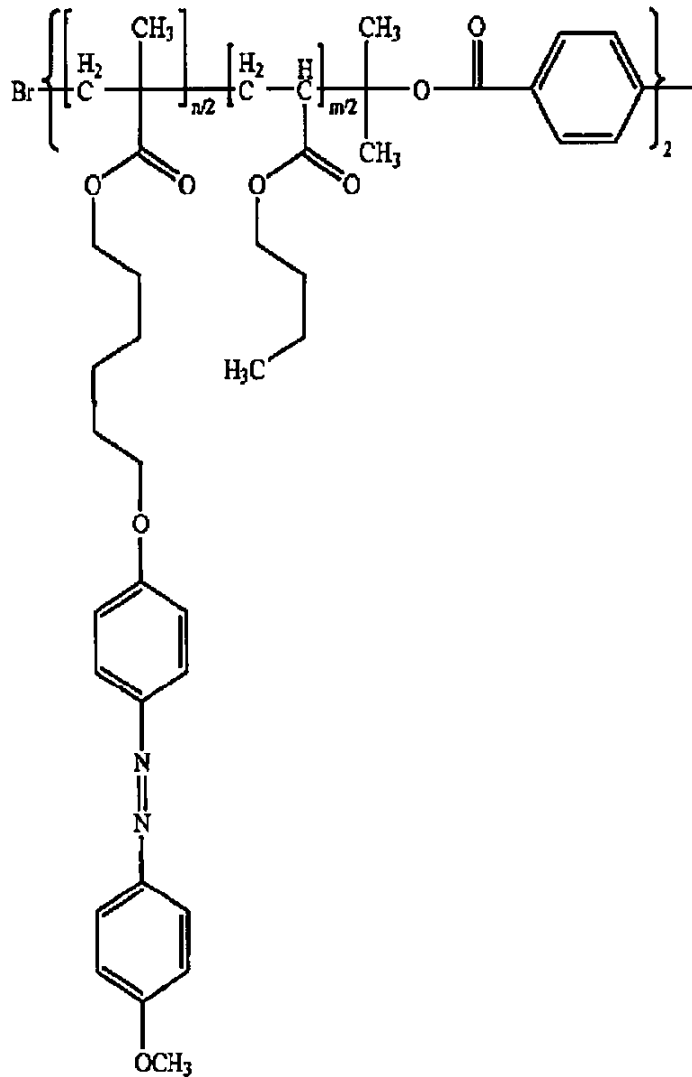
LCPブロックコポリマーの別の例において、ポリ(n-ブチルアクリレート)のゴム中間ブロック、及び、アゾベンゼン修飾(メタ)アクリレート繰返し単位からなるLCP末端ブロックから形成されるトリブロックコポリマーが、ここで有用である。そのようなポリマーは、Cuiらの“Photoactive Thermoplastic Elastomers of Azobenzene-Containing Triblock Copolymers Prepared through Atom Tran

50

sfer Radical Polymerization," *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 7097-7104 (2004)に記載されている。特定のポリマーは下記の一般構造を有する。

【0061】

【化6】



10

20

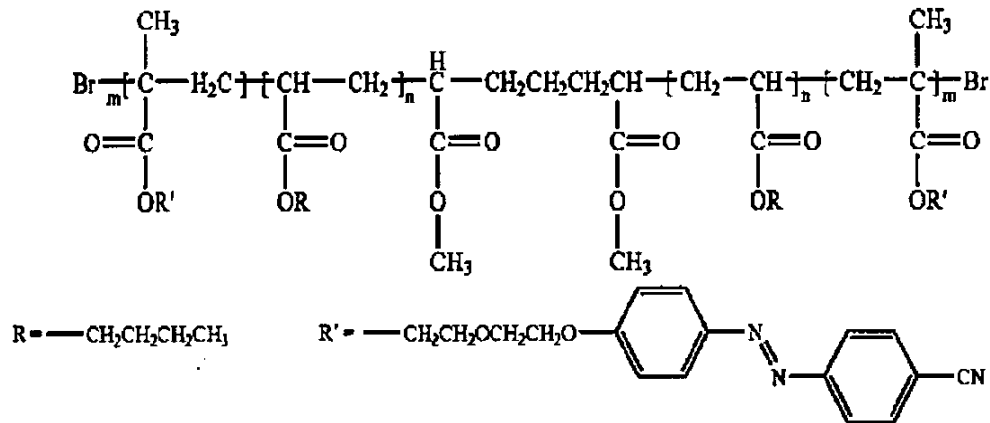
30

式中、 $m$ 及び $n$ はポリマーの合成に用いられるそれぞれのモノマーの開始時の割合を示す正の数である。本発明に用いられ得る代替の構造は、ATRP技術を用いて形成されてもよく、Hanらの“Synthesis and Characterization of New Liquid-Crystalline Block Copolymers with p-Cyanoazobenzene Moieties and poly(n-butyl acrylate) segments Using Atom-Transfer Radical Polymerization,” *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 9355-9365 (2004):

40

【0062】

## 【化7】



10

に示され、式中、m及びnはポリマー鎖当たりの繰返し単位の数を示す正の数である。

## 【0063】

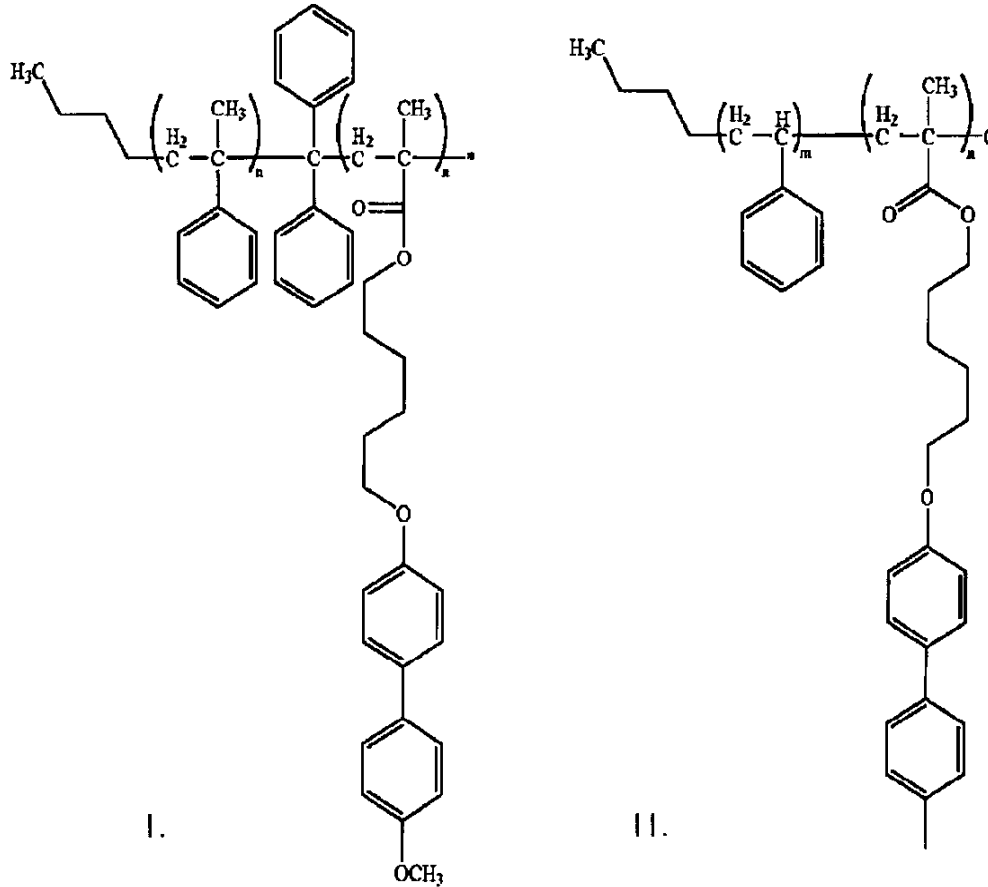
非LCPポリスチレンブロック及びメソゲン置換(メタ)アクリレートブロックを有するブロックコポリマーが、ここで有用であり、スチレンのカチオン重合、それに続く前記ポリアクリレートブロックの逐次リビングイオン重合を含む様々な方法によって調製される。下記に示される構造Iは、Yamadaらの“Synthesis of Side-Chain Liquid Crystalline Homopolymers and Block Copolymers with Well-Defined Structures by Living Anionic Polymerization and Their Thermotropic Phase Behavior,” *Macromolecules*, Vol. 28, pp. 50-58 (1995)に記載されている。下記に示される構造IIは、非LCPポリスチレンブロック(B)及び、メソゲン側鎖基で修飾されたメチル(メタ)アクリレートLCPブロック(A)を有するジブロックポリマーである。このポリマーは、Yamadaらの“Side-Chain LC Block Copolymers with Well Defined Structures Prepared by Living Anionic Polymerization. 2: Effect of the Glass Transition Temperature of Amorphous Segments on the Phase Behaviour and Structure of the LC Segment,” *High Performance Polymers*, Vol. 10(1), pp. 131-138 (1998)に記載されており、リビングイオン重合スキームを用いて調製され得る。

20

30

## 【0064】

## 【化 8】



10

20

ポリスチレン - メソゲン置換アクリレートブロックコポリマーも、ATRP、ニトロキシドを介する重合 (NMP) 及び可逆的付加 - 開裂連鎖移動 (RAFT) 等の制御されたラジカル反応技術を用いて調製され得る。これらの反応スキームは、各ポリマーブロックの逐次形成、又は中間ブロックへの末端ブロックの同時形成を伴うことができる。前者の手段を用いると、二官能性マクロ開始剤として作用する LCP 末端ブロックのテレケリック (telechelic) 中間ブロックへの付加重合に関する後者の手段を利用している間、前記ポリマーの一方の末端は反応性を維持する。例えば、カチオン重合によって調製された塩素末端ポリイソブチレン中間ブロックは、メソゲン置換スチレン又はアクリレートモノマーのマクロ開始剤として用いられ得る。

30

## 【0065】

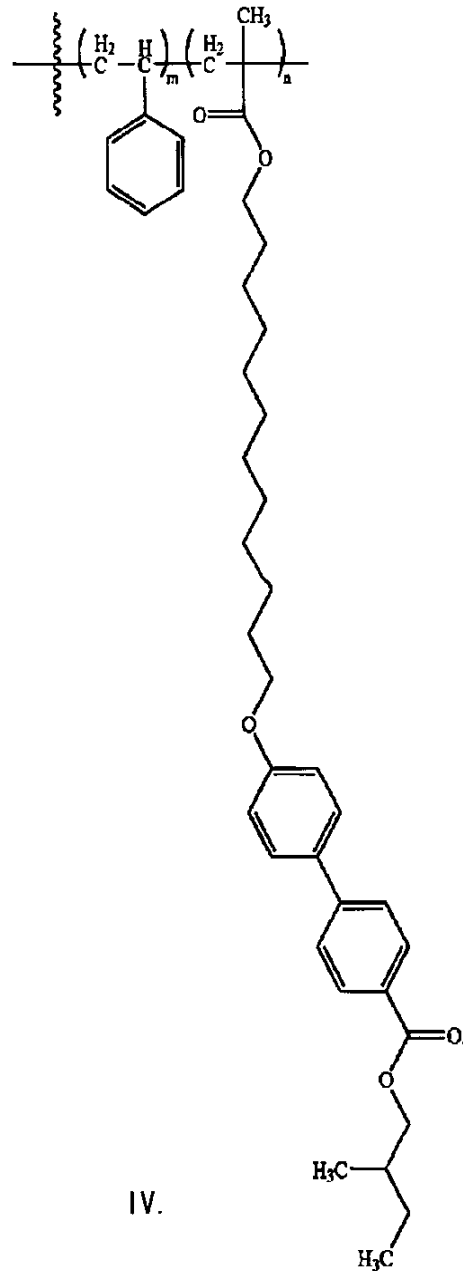
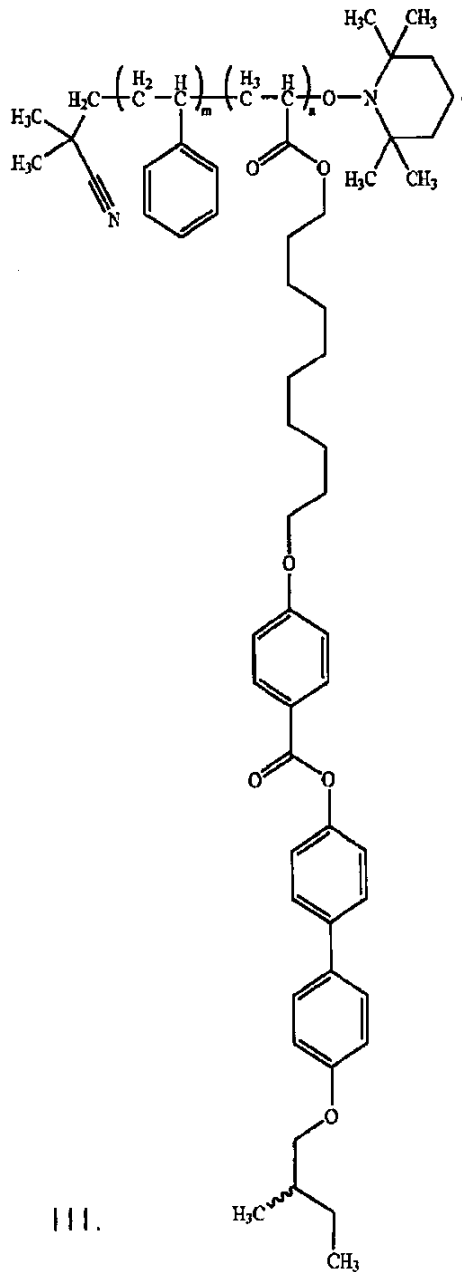
構造 III 及び IV がここで有用であり、制御されたフリーラジカル重合技術を用いて調製された。構造 III は Barbosa らの "Living tandem free radical polymerization of a liquid crystalline monomer," *Polymer Bulletin*, Vol. 41, pp. 15 - 20 (1998) に記載されており、NMP 技術を用いて調製された。下記示される構造 IV は、非 LCP ポリスチレンブロック (B) 及び、ドデシルオキシスペーサによって主鎖に配列したキラルジフェニルエステルメソゲン単位を有するポリ (メチルメタクリレート) の LCP ブロック (A) を有するジブロックポリマーである。この分子は、Hamley らの "Interplay between Smectic Ordering and Microphase Separation in a Series of Side-Group Liquid-Crystal Block Copolymers," *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 4798 - 4807 (2004) に記載されているように、ATRP によって形成することができる。

40

## 【0066】

50

## 【化9】



式中、m及びnはポリマーの合成に用いられるそれぞれのモノマーの開始時を示す正の数である。

## 【0067】

非LCPポリスチレン中間ブロック、及び、上記に示される構造に類似し、またATRP技術によって形成され、メソゲンで修飾された(メタ)アクリレートモノマーから形成されるLCP末端ブロックを有するブロックコポリマーの別の実施例は、下記の構造Vであり、それはTianらの“Photocrosslinkable Liquid-Crystalline Block Copolymers with Coumarin Units Synthesized with Atom Transfer Radical Polymerization,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, pp. 2197-2206 (2003)に記載されている。

## 【0068】

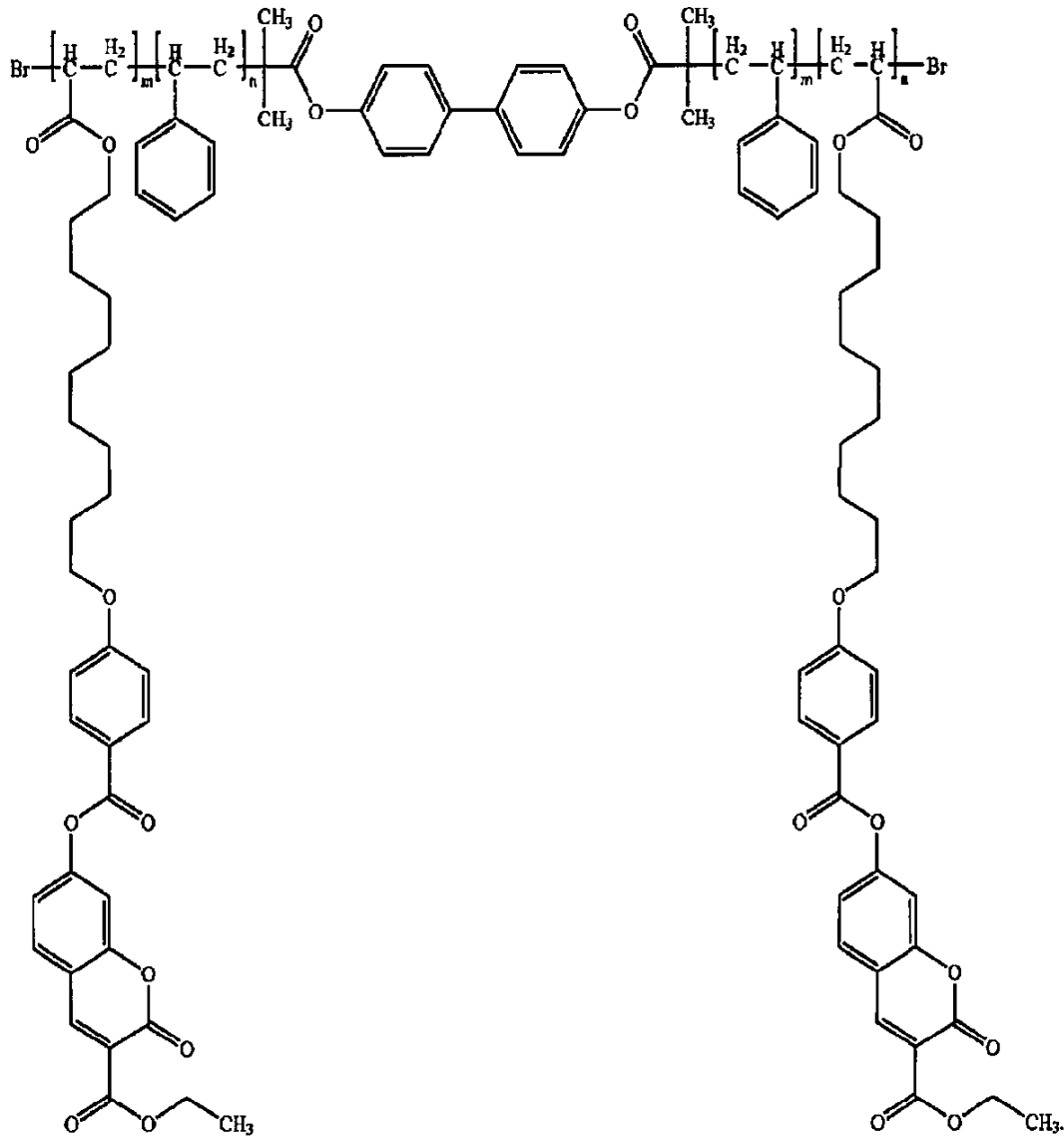
10

20

30

40

【化 1 0】



V.

式中、 $m$ 及び $n$ はポリマー鎖当たりの繰返し単位の数を示す正の数である。

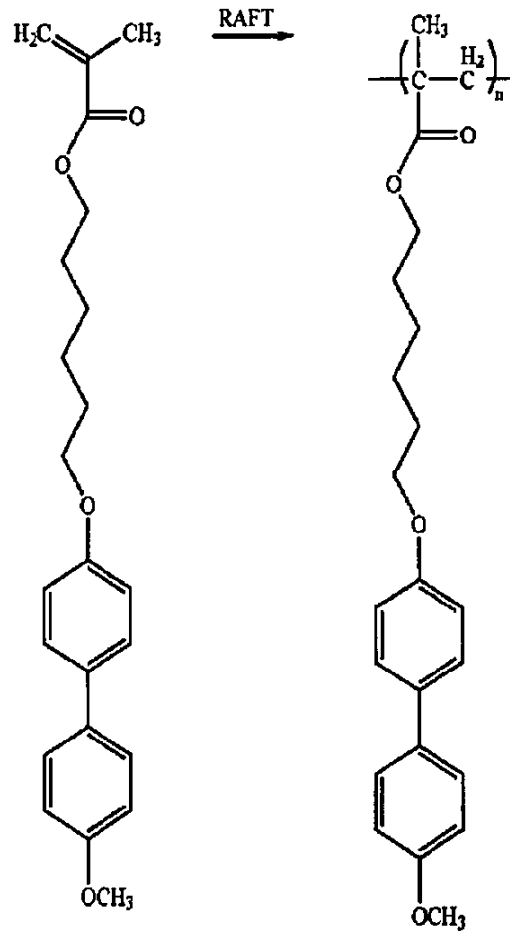
【0069】

(メタ)アクリレート繰返し単位から形成されるLCブロックを有するLCブロックコポリマーの他の実施例は、Haoらの“Molecular composite materials formed from block copolymers containing a side-chain liquid crystalline segment and an amorphous styrene-alt-maleic anhydride segment,” Polymer, Vol. 45, pp. 7401-7415 (2004)に開示されている。Haoらによって提示された一例は、ポリ[6-[4-4'-メトキシフェニル]フェノキシ]ヘキシルメタクリレートセグメント(PMM-LC)及び、スチレン-コ-無水マレイン酸セグメント(代替構造)から形成されるLCブロックコポリマーであり、RAFT技術を用いて調製され得る。PMM-LCを生成する反応が下記に示される。

【0070】

40

## 【化 1 1】



10

20

このポリマーは、スチレン/無水マレイン酸交互共重合を再開するために用いられ得る。

## 【0071】

(メタ)アクリレートモノマー以外の繰返し単位から形成されるBブロックを伴う非LCPポリスチレンブロックを有するブロックコポリマーも、ここで用いられ得る。例えば、Wanらの“Nitroxide-mediated ‘living’ free radical synthesis of novel rod-coil diblock copolymers with polystyrene and mesogen-jacketed liquid crystal polymer segments,” *Polymer International*, Vol. 49, pp. 243-247 (2000)を参照されたく、その非LCPポリスチレンブロックを有するブロックコポリマーの実施例は、ポリスチレン-ブロック-ポリ{2,5-ビス[4-メトキシフェニル)オキシカルボニル]スチレン}である。これらのポリマーはNMP技術を用いて形成される。

30

## 【0072】

シロキサン繰返し単位から形成されるLCPブロックと共に非LCPポリスチレンブロックを有するLCPブロックが、ここで用いられ得る。一つの例は、メソゲン側基で修飾された環状トリメチルトリビニルトリシロキサンである。例えば、Momentらの“Synthesis of polystyrene-polysiloxane side-chain liquid crystalline block copolymers,” *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 19, pages 573-579 (1998)において、メソゲンは、ポリスチレン-ポリシロキサン側鎖液晶ブロックコポリマーの合成の後、前記ブロックコポリマーのシロキサン骨格に付着される。前記メソゲンは下記の構造を有していてもよい。

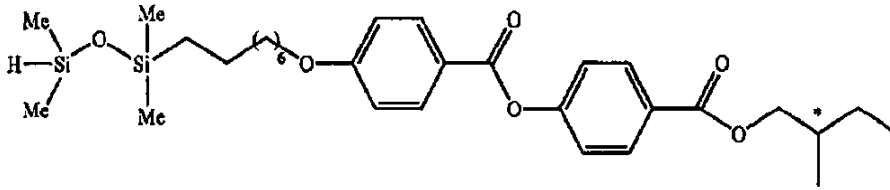
40

## 【0073】

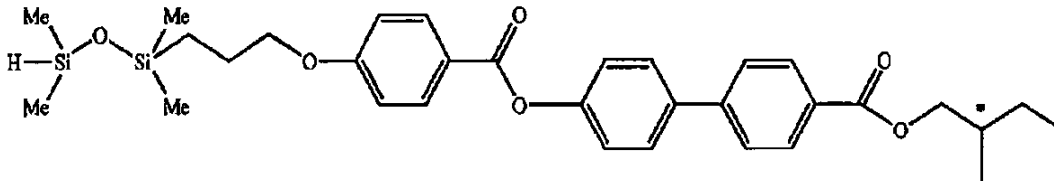
50

## 【化12】

## メソゲンA



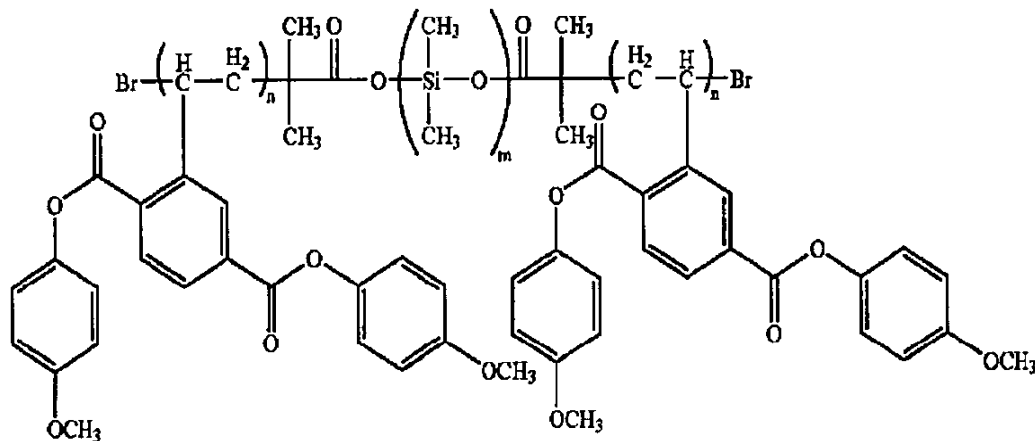
## メソゲンB



下記のポリジメチルシロキサンLCPブロックコポリマーも、ここで有用であり、ATRP技術を用いて形成することができる。

## 【0074】

## 【化13】



式中、 $m$ 及び $n$ はそのポリマーの合成に用いられるそれぞれのモノマーの開始時の割合を示す正の数である。Huanらの“Synthesis and Properties of Polydimethylsiloxane-Containing Block Copolymers via Living Radical Polymerization,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, pp. 1833 - 1842 (2001)を参照されたい。

## 【0075】

エピクロロヒドリンがメソゲン基で修飾されているエピクロロヒドリンの繰返し単位から形成されるポリマーが、ここで開示されるLCPブロックコポリマーの形成に用いられてもよい。エピクロロヒドリンポリマーは、エピクロロヒドリンの開環重合を用い、続いてメソゲン基を有する塩化物、例えば、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OArAr}'\text{N}$ の逐次置換によって形成される。その後、リビングイオン重合技術を用いてエピクロロヒドリンモノマーが添加され、LCPブロックコポリマーが得られる。X. Hanらの、本発明の実施形態においてメソゲンAブロックとして用いられ得る側鎖液晶ポリ[1-(4'-シアノ-4'-ジフェニル)オキシ]アルキル}オキシ]2,3-エポキシプロパン]の形成に関する743頁を参照されたい。そのようなポリマーは、下記式で表され得る。

10

20

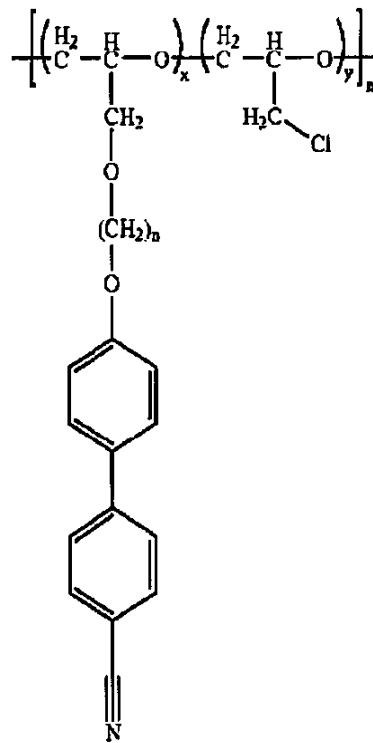
30

40

50

【 0 0 7 6 】

【 化 1 4 】



10

20

式中、X及びYは自然数である。X. Hanらの“Synthesis and Characterization of Side-Chain Liquid Crystalline Poly[1-({[4-cyano-4'-diphenyl]oxy]alkyl}oxy)2,3-epoxypropane],” *Macromolecular Chemistry and Physics* at 743-751。また、M. C. Bignozziらの“Liquid Crystal Poly(glycidyl ether)s by Anionic Polymerization and Polymer-Analogous Reaction,” *Polymer Journal*, Vol. 31, No. 11-1, pp. 913-919 (1999)も参照されたく、そこではメソゲン基は-OArN=NArO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>3</sub>構造を有する。そのようなポリマーは、異なるエポキシドであって、その内の一つがメソゲン側鎖基を有するようなエポキシドの逐次開環アニオン重合によっても調製することができる。

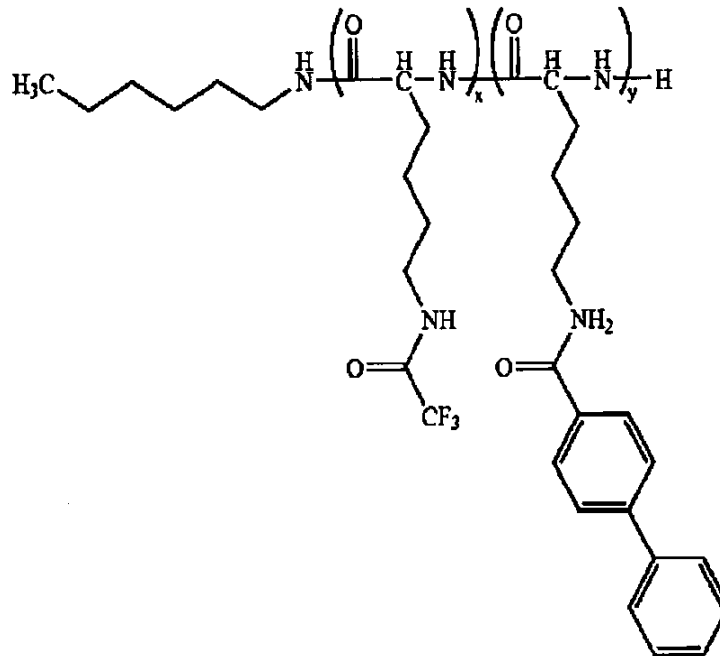
30

【 0 0 7 7 】

置換された非LCPポリアミドブロック、及び、下記の構造を有するメソゲン置換アミド繰返し単位から形成されるブロックを有するLCPブロックコポリマーは、開環アニオン重合を介しても調製することができる。

【 0 0 7 8 】

【化 15】



10

C. Guillermainらの“Homopolymer and copolymers of N - 4 - phenylbenzamido - L - lysine and N - trifluoroacetyl - L - lysine: Synthesis and liquid-crystalline properties,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 203, Issue 10 - 22, pp. 1346 - 1356 (2002)を参照されたい。

20

【0079】

イオン重合技術は、リビングイオン重合と同様に、様々な異なるモノマーの付加に役立つ。LCPモノマー単位はリビングイオン重合反応に逐次的に付加されることができ、それによってLCPブロックを非LCP中間ブロック上に容易に形成させる。例えば、上記のアクリレート、及びスチレンモノマー等のメソゲン置換モノマーも逐次カチオン重合スキームにおいて用いられ、所望のLCPブロックコポリマーを得てもよい。

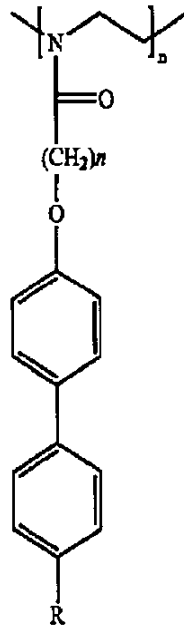
30

【0080】

リビングイオン重合に逐次的に付加され得る陽イオン調製LCPモノマー単位は、例えば、2 - メチル - 7 - オキサ - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン等の開環構造、及び、下記の一般構造を有するポリオキサゾリン等を含む。

【0081】

## 【化16】



10

Rodriguez - Parada の " Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Poly ( N - acetyleneimine ) s , " Journal of Polymer Science : Part A , Polymer Chemistry , Vol . 25 , 2269 - 2279 ( 1987 ) を参照されたい。

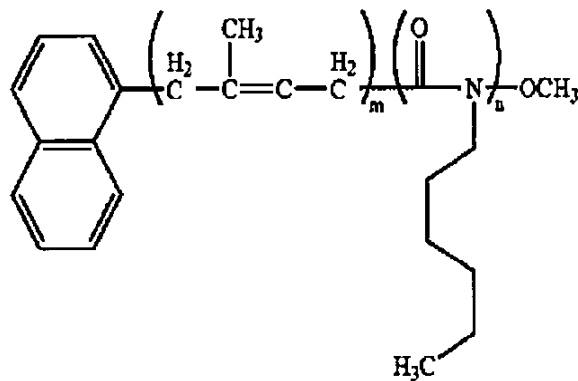
20

## 【0082】

下記一般構造を有するメソゲン置換イソシアネートは、カチオン重合され、続いてポリイソプレンの非 LCP ブロックに逐次アイオノマー付加を介して付加され得る。

## 【0083】

## 【化17】



30

Jun - Hwan Ahn の " Synthesis of well - defined block copolymers of n - hexyl isocyanate with isoprene by living anionic polymerization , " Polymer 44 , pp . 3847 - 3854 ( 2003 ) を参照されたい。

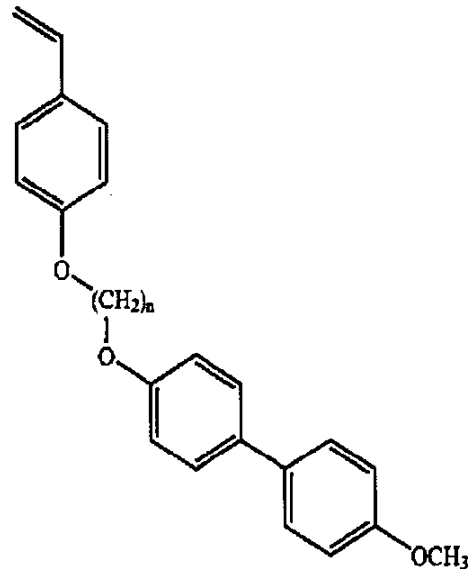
40

## 【0084】

下記一般構造を有するメソゲン置換スチレンモノマーは、カチオン重合技術を通じて LCP A ブロックを調製し、続いて逐次アイオノマー付加を介して非 LCP ブロックを逐次的に付加するために用いられ得る。

## 【0085】

## 【化 18】



10

本発明で用いられるブロックコポリマーにおいて、Bブロックは脂肪族化合物又は芳香族化合物であり得る。前記Bブロックは、例えばオレフィン、エステル、エーテル、アミド、及びシロキサン繰返し単位を含む多様な適切な繰返し単位のいずれからも形成されるが、これらに限定されない。

20

## 【0086】

いくつかの実施形態において、前記Bブロックは脂肪族化合物である。これらの実施形態において、適切には前記BブロックはBブロックの10重量%未満の芳香族性を有し、より適切には前記BブロックはBブロックの5重量%未満の芳香族性を有し、最も適切には前記Bブロックは芳香族性を実質的に有していない。このタイプのブロックはソフトブロックであり得る。

## 【0087】

いくつかの実施形態において、前記Bブロックは芳香族化合物である。例えば、Gomesらの713頁を参照されたく、そこではB又は中間ブロックはポリスチレンである。

30

スチレン末端ブロック及びイソプレン又はブタジエン等のジエン中間ブロックを有するスチレンブロックコポリマーは、ポリスチレンが非LCP Bブロックである液晶ブロックコポリマーを形成するようにメソゲン側鎖で修飾され得る。前記スチレン-ジエンブロックポリマーは、あらゆる周知の方法を用いて合成され得、その後メソゲン側鎖が付加される。Maoらの“Molecular Design, Synthesis, and Characterization of Liquid Crystal-Coil Diblock copolymers with Azobenzene Side Groups, Macromolecules,” Volume 30, pages 2556 - 2567 (1997)に実施例が記載されており、カルボン酸官能化アゾベンゼンメソゲン側鎖がイソプレンブロックに付着されている。一実施例は、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{OArN}=\text{NArC}_6\text{H}_4$ 構造を有する。反応時間を改善するため、イソプレンブロックに付加する前に、メソゲンがカルボン酸を酸クロライド、塩化オキサリルへ変換することによる酸クロライド結合を介して付着された。ヒドロポレーションを用いて、イソプレンブロックのペンダント二重結合を、メソゲン基が酸クロライド結合を介して付加されるヒドロキシル基に変換した。

40

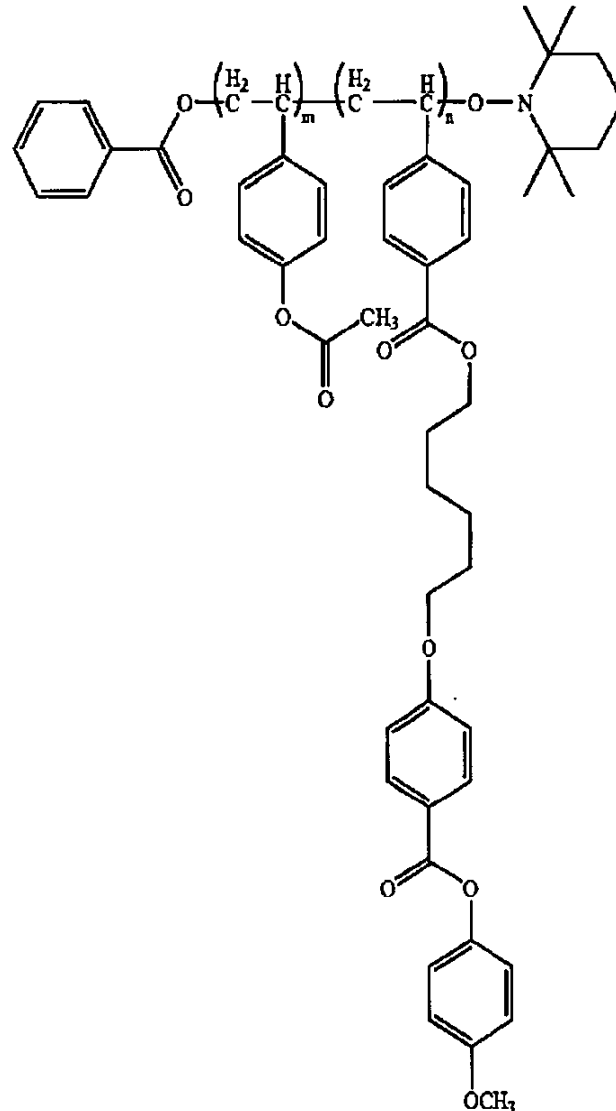
## 【0088】

非LCPブロック(B)及びLCPブロック(A)の両方を形成するために修飾スチレンモノマーが用いられてもよい。例えば、アセトキシスチレンポリマーは、リビングフリーラジカル重合によって形成される下記のLCPブロックコポリマーの基礎を形成する。

## 【0089】

50

【化19】



10

20

30

式中、M及びNは自然数である。Bignozziらの“Liquid crystalline side chain-coil diblock copolymers by living free radical polymerization,” *Macromolecular Rapid Communications* Vol. 20, pp. 622 - 627 (1999)を参照されたい。

【0090】

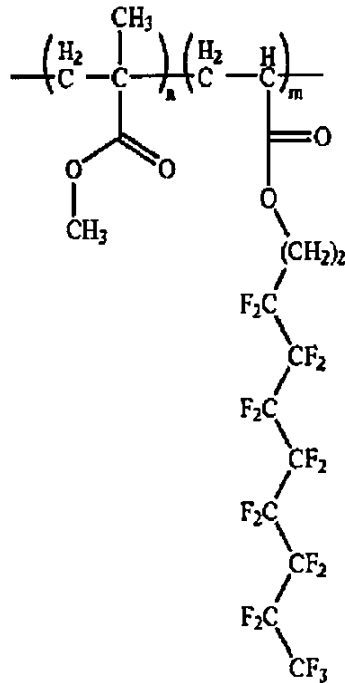
スチレン及びメソゲン側鎖基で修飾されたイソプレンのブロックコポリマーの別の実施例は、J. Wangらの“Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension,” *Macromolecules*, Vol. 30, pp. 1906 - 1914 (1997)に記載されている。ポリ(スチレン-*b*-1,2/3,4-イソプレン)がアニオン重合技術によって最初に合成される。ベースブロックポリマーがハイドロボレーションされ、続いてヒドロキシ基と半フッ素化酸クロライドとの間のエステル結合の形成により、半フッ素化側基が付加された。前記ブロックコポリマーは下記の構造を有する。

40

【0091】



## 【化 2 1】



10

20

これらのタイプのLCPブロックコポリマーは、低い表面エネルギー又は低い摩擦係数を有する表面をもたらし、そのため、医療装置に潤滑性を提供することにも有用である。それらはブロックコポリマーの少なくとも一部を形成するマトリクス材料に用いられてもよく、又は装置の表面のコーティングとしても有用であり得る。

## 【0094】

マルチアーム星型ロッド-コイルブロックコポリマーがここで用いられてもよい。例えば、Chenらの“Synthesis and Characterization of Novel Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Miktoarm Star Rod-Coil Block Copolymer,” *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 27, pp. 51-56 (2006)を参照されたい。これらのマルチアーム星型ブロックコポリマーは、スチレンモノマー及び{2,5-ビス[(4-メトキシフェニル)オキシカルボニル]スチレン}剛性ロッドセグメントのATRPによって製造された。このタイプの3アーム剛性ロッドブロックコポリマー(Chenら、51~56頁)及び4アーム剛性ロッドブロックコポリマーの両方が用いられ得る。4アーム構造については、Wangらの“Synthesis and characterization of four-armed star mesogen-jacketed liquid crystal polymer,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, pp. 733-741 (2005)を参照されたい。また、*Polymer*, Vol. 45, pp. 3637-3642 (2004)にも複製されている。

30

40

## 【0095】

マルチアーム星型ブロックコポリマーの別の実施例は、3アーム星型ポリ(ε-カプロラクトン)-b-ポリ{2,5-ビス[(4-メトキシフェニル)オキシカルボニル]スチレン}[S-(PCL-b-PMPCS)<sub>3</sub>]である。Shiらの“Synthesis and Characterization of a novel star shaped Rod-Coil Block Copolymer,” *Polymer Bulletin*, Vol. 52, pp. 401-408 (2004)。1,3,5-(2'-プロモ-2'-メチルプロピオネート)ベンゼン及び1,1,1-トリス(2-プロモ-イソブチリルオキシメチル)プロパン等の異なる開始剤が用いられてもよい。Wa

50

ngらの“Synthesis of a novel star liquid crystal polymer using trifunctional initiator via atom transfer radical polymerization,” European Polymer Journal, Vol. 41, pp. 933 - 940 (2005)を参照されたい。ここで用いられ得る星形ブロックコポリマーの他の実施例は、Heらの“Synthesis of novel multi-arm star azobenzene side-chain liquid crystalline copolymers with a hyperbranched core,” European Polymer Journal, Vol. 40, pp. 1759 - 1765 (2004)及びHeらの“Branched Azobenzene Side-Chain Liquid-Crystalline Copolymers Obtained by Self-Condensing ATR Copolymerization,” Macromolecular Rapid Communications, Vol. 25, pp. 949 - 953 (2004)に記載されている。前記マルチアームブロックコポリマーは、ポリ(3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン)(PEHO)及び臭化2-プロモ-2-メチルプロピオニルから調製された多官能基超分岐ポリエーテルを用いたATRP技術によって合成することができる。液晶アームは、ポリ[6-(4-メトキシ-4'-オキシ-アゾベンゼン)ヘキシルメタクリレート]であった。

10

## 【0096】

20

マルチアームブロックコポリマーは、上記のリビングフリーラジカル重合の他に、アニオン及びカチオン重合、プレポリマーの末端結合又は複数の方法の組合せによって形成されてもよい。

## 【0097】

前記Bブロックは親水性のモノマー単位から形成されてもよい。適切な親水性モノマーの例は、ポリエチレンオキシド又はポリエチレングリコール等の短鎖脂肪族エーテル、メタルスルホン酸基を含むポリテトラメチレンオキシド又はポリテトラメチレングリコールジオール又はジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸等の他のモノマーと共重合されたポリアルキレングリコール等のオリゴマー、Sartomer社から入手可能な、ポリエチレングリコールジアクリレート、アクリルアミド及びN,N-ジメチルアクリルアミド等の親水性アクリレート、N-ビニルピロリドン等を含むが、これらに限定されない。

30

## 【0098】

親水性Bブロックを有するLCPブロックコポリマーの例は、Heらの“Synthesis of side-chain liquid-crystalline homopolymers and triblock copolymers with p-methoxyazobenzene moieties and poly(ethylene glycol) as coil segments by atom transfer radical polymerization and their thermotropic behavior,” Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 41, Issue 18, pages 2854 - 2864 (2003)に記載されている。トリブロックコポリマーA-B-AのAブロックはアゾベンゼンモノマー、6-(4-メトキシ-アゾベンゼン-4'-オキシ)ヘキシルメタクリレートの繰返し単位から形成され、Bブロックはポリエチレングリコールの繰返し単位から形成されており、前記トリブロックコポリマーは原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いて合成された。下記のHeらの“Synthesis of Side Chain Liquid Crystalline Coil Diblock Copolymers with p-Methoxyazobenzene Side Groups by Atom-Transfer Radical Polymerization (structure V),” Polymer Chemistry, Vol. 41, 2854 - 2864 (2003)及び

40

50



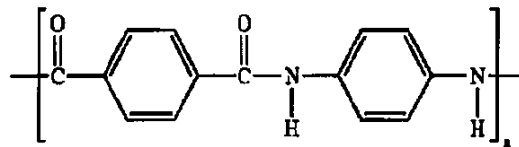
25の繰返し単位を有し、Bブロックは約2～約25のあらゆる数の繰返し単位、適切には約2～約10の繰返し単位を有する。

【0101】

いくつかの実施形態において、前記ブロックコポリマーは更にCブロックを有し、前記CブロックはメソゲンAブロックとは異なるメソゲンブロックである。前記Cブロックのメソゲン単位は、Aブロックの形成に有用であると説明されたメソゲン繰返し単位から選択され得る。しかし、一つのAブロック及び一つのCブロックを有する液晶ポリマーにおいて、CブロックはAブロックとは異なるメソゲン繰返し単位から形成される。例えば、一実施形態において、液晶ブロックコポリマーのAブロックはポリアミドセグメントであり、Cブロックは例えば芳香族ヒドロキシカルボン酸を用いて形成されるポリエステルセグメントである。ポリアミドAブロックの形成のための適切なメソゲン単位の例は、例えば、

【0102】

【化23】



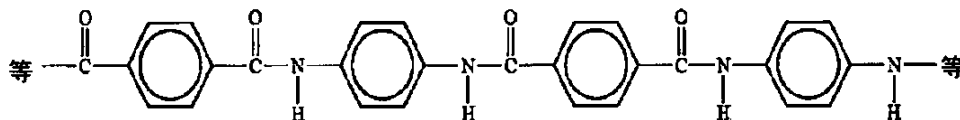
を含む。

【0103】

液晶ブロックコポリマーのこの部分は、 $\text{HOOC} - \text{AR} - \text{COOH}$ （ベンゼン-1,4-ジカルボン酸）と $\text{H}_2\text{N} - \text{AR} - \text{NH}_2$ （1,4-ジアミノベンゼン）との間の縮合反応によって形成されてもよく、下記の構造を形成する。

【0104】

【化24】



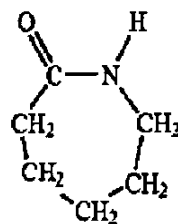
この実施形態において、適切なBブロックは、例えばヘキサンジオン酸及びヘキサメチレンジアミン（ナイロン6,6）の縮合、カプロラクタム（ナイロン6）の開環重合又はラウロラクタム（ナイロン12）の開環重合によって形成されてもよい。

【0105】

ナイロン6（ポリカプロラクタム）は縮合ポリマーではなく、むしろカプロラクタムモノマーの開環重合によって形成される。

【0106】

【化25】



カプロラクタム

【0107】

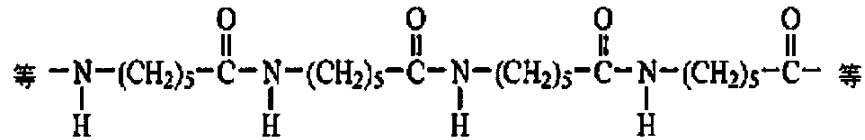
10

20

30

40

【化26】

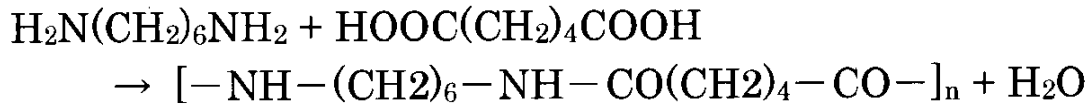


ナイロン6

一方、ナイロン6，6はヘキサンジオン酸（アジピン酸）と1，6-ジアミノヘキサン（ヘキサメチレンジアミン）との間の縮合によって形成され、繰返し単位は

【0108】

【化27】



である。

【0109】

ヘキサンジオン酸の代わりに二塩化ヘキサンジオンが用いられてもよい。

上記の列挙は例示の目的としてのみ意図されており、本発明の範囲を限定するものではない。

【0110】

液晶ポリエステルAブロック、ナイロンBブロック及び液晶ポリアミドCブロックは従来の縮合反応を介して連結され得る。

前記Cブロックも、約2～約50までのあらゆる数の繰返し単位、より適切には約2～約25までのあらゆる数の繰返し単位を有することができる。

【0111】

いくつかの実施形態において、Aブロックはブロックコポリマーの約30重量%～約95重量%、より適切には約50重量%～約95重量%、さらに適切には約70重量%～約90重量%であり、Bブロックはブロックコポリマーの約5重量%～約70重量%、より適切にはブロックコポリマーの約5重量%～約50重量%、さらに適切には、Bブロックはブロックコポリマーの約10重量%～約30重量%である。いくつかの実施形態において、Bブロック又はソフトセグメントはLCブロックコポリマーの約10重量%以下である。

【0112】

用いられるモノマー、オリゴマー、又はポリマーに基づき、あらゆる適切な重合の方法が用いられ得る。最も一般的には、重合はアルコール、アミン又はカルボン酸（又は他の誘導体）官能基を含む分子を反応させて得られる縮合反応を介して達成される。エーテル、アミド、又はエステル結合が形成され、小分子、一般には水が放出される。したがって、モノマーの一部分のみがポリマーの部分になる。

【0113】

（参考例）

特定の参考例において、4-ヒドロキシ2-安息香酸（HBA）が、溶媒としての無水酢酸と共に、触媒量の酢酸ナトリウムの存在下で、Chenらの“Synthesis and properties of liquid crystalline polymers with low  $T_m$  and broad mesophase temperature ranges,” *Polymer*, 46 (2005) 8624-8633における態様により、4-アセトキシ安息香酸（ABA）にアセチル化され得る。さらに、Chenらの方法に従い、その後ABAは約1：3のモル比の1，4-ブタンジオール（BDO）、及び約300ppmの $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 触媒と反応させ、ABA-BDO-ABAエステルを生成してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0114】

続いて、ABA-TMG-ABAエステル、テレフタル酸(TPA)、両末端が酸基で終端するナイロン6ポリマー(Ny6)、及び250~300ppmの $Sb_2O_3$ 又はTi(OBu)<sub>4</sub>触媒の混合物を、エステル対TPA対Ny6ジカルボン酸が1.0:0.67:0.33のモル比において、窒素でパージされたフラスコに添加することにより重合が達成される。窒素排気口には真空蒸留塔が設けられる。前記混合物は、混合物の溶解に必要な温度に基づき、温度約200~約250で約5時間、熔融状態に加熱される。熱安定剤及びCiba-Geigy社から入手可能なイルガノックス(Irganox)(登録商標)1010等の抗酸化剤が、分解を抑制するために添加される。前記混合物は溶解温度に達すると、例えば200rpmで混合される。窒素気流は反応物の蒸発を防止するように制御される。約3~5時間後、温度は約280まで徐々に上昇し、縮合によって生成された酢酸が蒸留によって除去される。それ以上の蒸留がみられない場合には、約1330Pa(約10Torr)の陰圧が2~3時間適用され、その後、前記陰圧は約133~266Pa(1~2Torr)に低減され、前記混合物は更に4時間継続して混合されるが、その間も温度は約280に維持される。生成物はその後冷却されてもよい。モノマー及びオリゴマーは、アセトンを用いたソックスレー抽出によって除去され得る。

10

## 【0115】

結果として生じたポリマーは、 $[(ABA-BDO-ABA-TPA)_x ABA-BDO-O-ABA] - Ny6 - [ABA-BDO-ABA-(TPA-ABA-BDO-ABA)_y]$ の構造を有するA-B-Aブロックコポリマーである。

20

## 【0116】

上記の変形例において、同量のエチレングリコール又は1,3プロパンジオールは、1,4-ブタンジオールに置換されてもよく、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸は4-ヒドロキシ安息香酸に置換されてもよく、2,6-ナフタレンジカルボン酸はTPAに置換されてもよく、かつ/又はナイロン6,10又はナイロン9,12等の他の二塩基酸終端ナイロンポリマーはナイロン6ポリマーに置換されてもよい。A-Bジブロックコポリマーは、ナイロン6二塩基酸の代わりにナイロン12等の一塩基酸終端ナイロンポリマーを用いる場合と類似の態様で合成され得る。さらに、酸の等価ベースでの短鎖二塩基酸対酸終端ナイロンの相対比率は、例えば約1:10~約1:10の非常に広い範囲に渡り変化し得る。

30

## 【0117】

本発明の液晶ブロックコポリマーは、それ自体で医療装置又はその構成要素の形成に用いられてもよく、或いは、前記液晶ブロックコポリマーは別の一つ又は複数のポリマーとブレンドされてもよい。後者の場合、適切にはポリマー及びBブロックは互いに親和性となるように選択される。ここでの親和性とは、巨視的規模、及び微視的すなわち分子的規模の両方での親和性を表す。したがって、巨視的規模での親和性とは、全体の相分離を生じないようなポリマーブレンドを表す。

## 【0118】

ポリマー混合物において、マトリクスポリマーはLCブロックコポリマー又はLCブロックコポリマーの一つのブロックと強く相互作用することができ、それにより所望のポリマー特性を提供する。

40

## 【0119】

LCブロックコポリマーが他のポリマーとブレンドされる混合物において、前記ブレンドの他のポリマーの少なくとも一つは非液晶ポリマーであるポリマーから選択され得る。ここで説明されるLCブロックコポリマーとのブレンドに用いられ得る適切なポリマーの例は、例えばポリエステル及びコポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリオレフィン及びシリコンを含むが、これらに限定されない。これらのポリマーは例示の目的としてのみ意図されており、本発明の範囲を限定するものではない。

## 【0120】

50

ブレンドに用いられ得る適切なポリマーの特定の例は、Arkema社（本社 仏国、パリ）から入手可能な、ペバックス（PEBAX）（登録商標）の商標で販売されているようなポリアミドエラストマーを含み、独国、ドーバーのDuPont社から入手可能な、ハイトレル（HYTREL）（登録商標）の名称で販売されているようなポリエステルエラストマーも利用に適している。

【0121】

例えば、液晶ブロックコポリマーが、AブロックがナイロンかつBブロックがポリテトラメチレンオキシドである $(AB)_n$ ブロックコポリマー構造を有するポリ（エーテル-ブロック-アミド）コポリマーとブレンドされる場合、適切なLCブロックコポリマーBブロックはアミド繰返し単位又はポリテトラメチレンオキシド構造を含み得る。前記ブロックは適切にはLCブロックコポリマーの約50重量%未満であり、より適切にはLCブロックコポリマーの約30重量%以下、最も適切にはLCブロックコポリマーの約10重量%以下である。

10

【0122】

上記のタイプの典型的なポリ（エーテル-ブロック-アミド）熱可塑性エラストマーの引張強度は、約69MPa（約10,000psi）の引張強度、及び約174のDSC融点を有する。

【0123】

適切には、LCブロックコポリマーは、そのようなポリマーブレンド内で強化材料として作用するために、約69MPa（約10,000psi）より大きい引張強度を有し、例えば約83MPa（約12,000psi）よりも大きく、より適切には約138MPa（約20,000psi）よりも大きく、最も適切には約207MPa（約30,000psi）よりも大きい。

20

【0124】

したがって、LCブロックコポリマー構造が熱可塑性エラストマーと強固な相互作用を有し、効果的な負荷/力伝達を通して機械的強度の増強を達成するように、前記構造を選択することが望ましい。

【0125】

さらに、LCブロックコポリマーは、熱可塑性エラストマーの熱分解温度よりも低い熱可塑性プロセス・ウィンドウ内に融点を持つことが好ましい。熱可塑性エラストマーがポリ（エーテル-ブロック-アミド）である場合、例えば、融点の範囲は適切には約240未満である。押し出し/共押し出しは、そのような熱可塑性材料の成形に適した方法の一例である。

30

【0126】

上述の例は例示の目的としてのみ意図されており、本発明の範囲を限定するものではない。他のポリマーが当業者に周知であり、それらもここで用いられ得る。

ポリマーのブレンドが用いられる場合、LCブロックコポリマーの量は、適切には約75%以下、より適切には約50%以下である。用いられるLCブロックコポリマーの量は、約5%~約75%、より適切には約5%~約50%、さらに適切には約10%~約30%であり得る。

40

【0127】

少なくとも一つの第2のポリマー又は複数のポリマーのブレンドが、約25%~約95%、より適切には約50%~約95%、さらに適切には約70%~約90%で用いられ得る。

【0128】

本組成物は、ポリマー組成物から適切に形成されるあらゆる医療装置又はそれらの構成要素の製造において用いられ得る。例は、血管病等の病気の診断及び治療に用いられるカテーテル組立体を含む。

【0129】

本発明は、膨張可能な医療用バルーン、特に循環系において用いられ、バルーンサイズ

50

が特に小さい医療用バルーンの製造に有用である。

バルーン形成は当技術分野において周知である。いくつかの工程では、ポリマー材料のチューブが押出成形され、さらに、径方向及び軸方向に膨張される。バルーン形成は、米国特許第4490421号明細書及び米国特許第6024722号明細書に記載されており、これらはいずれも、その全体がここに参照として包含される。他の工程も当然に周知であり、本発明に用いられ得る。

【0130】

上記の開示は例示的であることを目的としており、網羅的ではない。本明細書は、当業者に多くの変形例及び変更例を示唆するであろう。これら全ての変更例及び変形例は特許請求の範囲に含まれるように意図されている。当技術分野に精通する人は、ここで説明されている特定の実施形態の同等例を認識し得、それらの同等例もまた、特許請求の範囲に包含されるように意図されている。

## フロントページの続き

- (72)発明者 チェン、ジョン ジェイ .  
アメリカ合衆国 5 5 4 4 6 ミネソタ州 プリマス テラスビュー レーン ノース 4 7 2 5
- (72)発明者 デラニー、ヨーゼフ ジュニア .  
オランダ国 エヌエル - 5 6 2 5 ベン アイントホーフェン グロリアントストラート 7 5 4

審査官 佐々木 大輔

- (56)参考文献 特許第4964900(JP, B2)  
特表2001-515764(JP, A)  
特開平10-007779(JP, A)  
米国特許第06325780(US, B1)  
特表2001-527119(JP, A)  
Polymer, 2004, Vol.45, pp.5127-5135  
Polymer, 2005, Vol.46, pp.8624-8633

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 L 2 9 / 0 0  
MEDLINE / CAplus / EMBASE / BIOSIS (STN)  
JSTPlus / JMEDPlus / JST7580 (JDreamII)