

(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
2019年4月25日(25.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/077929 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/54 (2006.01) *A61L 29/04* (2006.01)
A61L 27/16 (2006.01) *A61L 33/06* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034731

(22) 国際出願日: 2018年9月20日(20.09.2018)

(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 2017-201902 2017年10月18日(18.10.2017) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 山本 陽介 (**YAMAMOTO Yosuke**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
天生 聡仁 (**AMAO Akihito**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (**NAKASHIMA Junko et al.**); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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,

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, FILM, CURED PRODUCT, AND MEDICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、膜、硬化物、医療用部材

(57) **Abstract:** Provided is a curable composition that makes it possible to obtain a cured product having excellent adhesion to substrates and excellent biocompatibility. Also provided are a film and a cured product having excellent adhesion to substrates and excellent biocompatibility, and a medical member provided with the curable composition. The curable composition contains: a predetermined compound including a substituted or unsubstituted acrylamide group and a substituted or unsubstituted acrylate group; and a betaine monomer or a predetermined compound including a (meth)acrylamide group.

(57) 要約: 基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物を与え得る硬化性組成物を提供する。また、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物及び膜、並びに上記硬化物を備えた医療用部材を提供する。硬化性組成物は、置換又は無置換のアクリルアミド基及び置換又は無置換のアクリレート基を含む所定の化合物と、(メタ)アクリルアミド基を含む所定の化合物又はベタインモノマーと、を含む。

WO 2019/077929 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、膜、硬化物、医療用部材

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、膜、硬化物、及び医療用部材に関する。

背景技術

[0002] 人工臓器及び医療器具等は、本来、生体を構成する物質と適合し、且つ、汚損しにくい材料で作製されることが望ましい。例えば、人工血管、カテーテル、ステント、人工骨、及び義歯等の人体に長期にわたって導入されるものに対し、炎症反応及び拒絶反応が起きないことが望まれる。また、汚損による交換は患者の負担につながる。このため、人工臓器及び医療器具等が、タンパク質、血球、及び細胞等の生体物質との相互作用が小さい、すなわち上記生体物質が付着（接着）しにくい材料で形成されることが望まれる。

例えば、特許文献1では、「所定構造のスルホベタインモノマーに由来する繰り返し単位を含む高分子化合物（A）を含有してなる生体物質非接着性材料」を開示している。特許文献1の実施例では、上記所定構造のスルホベタインモノマーと、架橋剤として、（メタ）アクリレート系モノマー又はN－[トリス（3－アクリルアミドプロポキシメチル）メチル]アクリルアミドと、を含む硬化性組成物及びその硬化物（生体物質非接着性材料）が具体的に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2016／067795号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、硬化物（生体物質非接着性材料）には、基材密着性が優れることも求められる。生体内において、通常、人工臓器及び医療器具等は、水を主成分とする体液（例えば、唾液、血液等）に対する接触頻度が高い状況で使用

される。このため、ここでいう「基材密着性に優れる」とは、基材と基材上に形成された膜とを有する膜付き基材を水性液体に浸漬させた後も膜が基材から剥がれない、又は剥がれにくい性質を示すことを意味する。なお、基材としては、例えば、義歯及び人工骨等の医療器具が挙げられる。

本発明者らは、特許文献 1 の実施例欄に記載された硬化性組成物を調製してその硬化物の物性について検討したところ、基材密着性と生体適合性（生体物質付着抑制性）とがトレードオフの関係にあることを知見した。すなわち、上記硬化物は、昨今における基材密着性及び生体適合性の各要求レベルをいずれも満たすためには、より一層の改善を必要とすること明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物を与え得る硬化性組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物及び膜を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記硬化物を備えた医療用部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、硬化性組成物が、置換又は無置換のアクリルアミド基及び置換又は無置換のアクリレート基を含む所定構造の化合物と、（メタ）アクリルアミド基を含む所定構造の化合物又はベタインモノマーと、を含むことにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0007] 〔1〕 後述する式（1）で表される化合物、後述する式（2）で表される化合物、及び後述する式（3）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の多官能化合物と、

後述する式（A）で表される化合物、及びベタインモノマーからなる群より選ばれる 1 種以上と、を含む、硬化性組成物。

〔２〕 上記多官能化合物、上記式（Ａ）で表される化合物、及び上記ベタインモノマーを含む、〔１〕に記載の硬化性組成物。

〔３〕 上記多官能化合物が、上記式（３）で表される化合物である、〔１〕又は〔２〕に記載の硬化性組成物。

〔４〕 上記式（Ａ）で表される化合物が、後述する式（Ａ１）で表される化合物、又は後述する式（Ａ２）で表される化合物である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔５〕 上記ベタインモノマーが、後述する式（Ｃ）で表される化合物である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔６〕 上記 R^{31} が、上記式（１）で表される１価の基、又は上記式（１１）で表される１価の基を表す、〔５〕に記載の硬化性組成物。

〔７〕 後述する式（１）で表される化合物に由来する繰り返し単位、後述する式（２）で表される化合物に由来する繰り返し単位、及び後述する式（３）で表される化合物に由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる１種以上と、

後述する式（Ａ）で表される化合物に由来する繰り返し単位、及びベタインモノマーに由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる１種以上と、を含む高分子化合物を含む、膜。

〔８〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化して形成される、硬化物。

〔９〕 膜状である、〔８〕に記載の硬化物。

〔１０〕 生体用材料として用いられる、〔８〕又は〔９〕に記載の硬化物。

〔１１〕 基材と、基材上に配置された〔８〕～〔１０〕のいずれかに記載の硬化物と、を含む、医療用部材。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物を与え得る硬化性組成物を提供できる。

また、本発明によれば、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物及び膜を提供できる。

また、本発明によれば、上記硬化物を備えた医療用部材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミド、メタアクリルアミドのいずれか又は双方を包含する概念であり、「(メタ)アクリル」「(メタ)アクリレート」「(メタ)アクリロイル」の用語についても同様の意味である。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基及び連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、又は、複数の置換基等を同時に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよいことを意味する。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

更に、本明細書中、基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0010] 本明細書において「生体物質」とは、生体を構成する物質及び生体に関与する物質を広く包含する意味である。例えば、タンパク質、細胞、細胞が集まった組織、ペプチド、ビタミン、ホルモン、血球、抗原、抗体、細菌、及びウイルス等を含む意味である。

また、本明細書において、「生体物質付着抑制性」とは、全く付着しない

ことはもとより、付着が見られても、適用の前後で付着性に改善（付着量の減少）が見られればよいことを意味する。したがって、付着の防止のみならず、付着の抑制も概念として含む意味である。

[0011] 〔硬化性組成物〕

本発明の硬化性組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）は、後述する式（１）で表される化合物、後述する式（２）で表される化合物、及び後述する式（３）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上の多官能化合物（以下、「特定多官能化合物」ともいう）と、後述する式（Ａ）で表される化合物（以下、「特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物」ともいう）及びベタインモノマーからなる群より選ばれる１種以上と、を含む。

[0012] 本発明の組成物の特徴点としては、特定多官能化合物と、親水性に優れる特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物又はベタインモノマーとを併用している点が挙げられる。

本発明者らは、生体適合性に優れる硬化物は高い親水性を示す傾向にあるものの、水性液体中において基材に対する密着性に劣ることを知見している。つまり、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物及びベタインモノマー等の成分のみを用いて基材上に硬化物を形成すると、硬化物自体は生体適合性には優れるものの、基材が疎水性である場合、水性液体に浸漬した際に基材からの剥離が生じやすいことを知見している。

本発明者らは上記知見に対して、上記親水性に優れる特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物又はベタインモノマーと特定多官能化合物とを含む組成物により得られる硬化物によれば、基材密着性に優れ、且つ、生体適合性にも優れることを明らかとした。

この理由は明らかではないが、主に、特定多官能化合物の構造に起因すると考えられる。特定多官能化合物は、親水的性質を示す置換又は無置換のアクリルアミド基、及び疎水的性質を示す置換又は無置換のアクリレート基をいずれも少なくとも１個以上有し、その合計数が３個以上である所定構造を有する。本発明の組成物により得られる硬化物中、特定多官能化合物に由来

する繰り返し単位はリンカーとして作用し、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物に由来する繰り返し単位又はベタインモノマーに由来する繰り返し単位を繋ぐ役割を果たしていると考えられる。また、特定多官能化合物は、それ自体が親水性を示す置換又は無置換のアクリルアミド基を含むため、特定多官能化合物に由来する繰り返し単位自身も生体適合性の向上に寄与していると考えられる。

上記作用機序により、本発明の組成物によれば、基材密着性及び生体適合性のいずれにも優れる硬化物及び膜が得られると推測される。

なお、上記置換アクリルアミド基とは、例えば、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子にアルキル基が置換したアクリルアミド基（例えば、メタクリルアミド基等）を意図する。また、上記置換アクリレート基とは、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子にアルキル基が置換したアクリレート基（例えば、メタクリレート基等）を意図する。

[0013] 以下、本発明の組成物が含む各成分について詳述する。

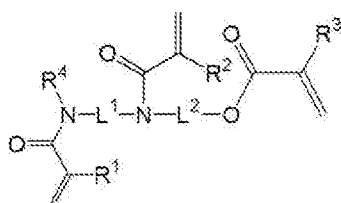
＜特定多官能化合物＞

本発明の組成物は、下記式（１）で表される化合物、下記式（２）で表される化合物、及び下記式（３）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上の特定多官能化合物を含む。なかでも、基材密着性がより優れる点で、本発明の組成物は、式（３）で表される化合物を含むことが好ましい。

以下、特定多官能化合物について説明する。

[0014] （下記式（１）で表される化合物）

[0015] [化1]



(1)

[0016] 式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。

$R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましく、1～3が特に好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

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、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。アルキル基が有し得る置換基としては特に制限されないが、例えば、後述する置換基Wが挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ としては、なかでも、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基が好ましく、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

R^4 としては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0017] L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

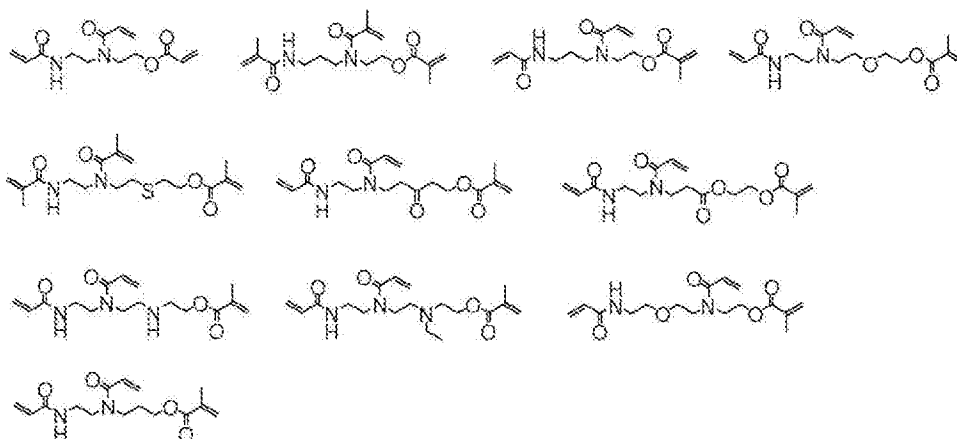
L^1 及び L^2 で表されるアルキレン基中の炭素数は特に制限されないが、例えば、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～4が更に好ましい。なお、 L^1 及び L^2 において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置、及び化学式中に明示されるエステル基の酸素原子($-O-$)に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。

R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^A で表されるアルキル基としては、上述した $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^A としては、なかでも、水素原子が好ましい。

L^1 及び L^2 としては、なかでも、基材密着性がより優れる点で、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基、又は、 $-O-$ を含む炭素数1～4のアルキレン基がより好ましい。

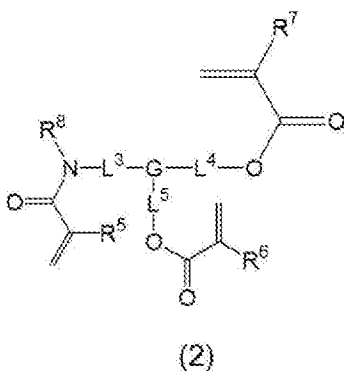
[0018] 以下に、式(1)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0019] [化2]



[0020] (下記式(2)で表される化合物)

[0021] [化3]



[0022] 式(2)中、R⁵～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。

R⁵～R⁸で表されるアルキル基としては、上述した式(1)中のR¹～R⁴で表わされるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。

また、R⁵～R⁷の好適態様としては、上述した式(1)中のR¹～R³の好適態様と同じである。

また、R⁸の好適態様としては、上述した式(1)中のR⁴の好適態様と同じである。

[0023] L³は、単結合、又は、—O—、—S—、—NR^A—、及び—CO—からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。なお、L³が—O—、—S—、—NR^A—、及び—CO—からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表

す場合、 L^3 において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置、及び化学式中に明示されるG（但し、G中の L^3 に隣接する位置が炭素原子以外の場合）に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。

また、 L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基を表す。なお、 L^4 及び L^5 において、化学式中に明示されるエステル基の酸素原子（ $-O-$ ）に隣接する位置、及び化学式中に明示されるG（但し、G中の L^4 及び L^5 に隣接する位置が炭素原子以外の場合）に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。

$L^3 \sim L^5$ で表される $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基としては、上述した式（1）中の L^1 及び L^2 で表される $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基と同義であり、好適態様も同じである。

L^3 としては、なかでも、基材密着性がより優れる点で、単結合、炭素数1～4のアルキレン基、又は、 $-O-$ を含む炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、単結合、又は、炭素数1～4のアルキレン基が更に好ましく、単結合が特に好ましい。

L^4 及び L^5 としては、なかでも、基材密着性がより優れる点で、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基、又は、 $-O-$ を含む炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～4のアルキレン基が更に好ましい。

また、 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^A で表されるアルキル基としては、上述した $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^A としては、なかでも、水素原子が好ましい。

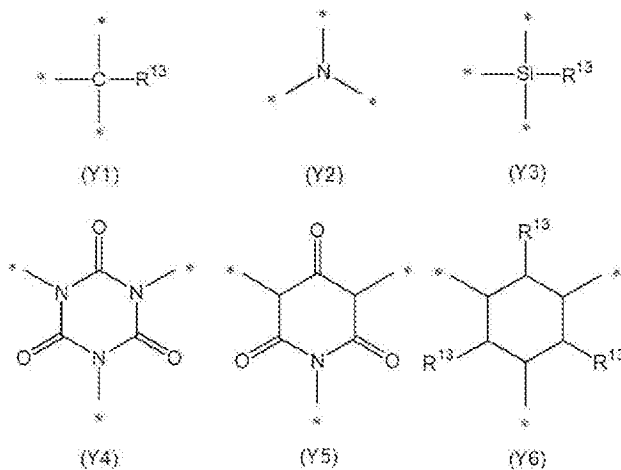
[0024] Gは、3価の連結基を表す。Gは、例えば、式（Y1）で表される基、窒素原子、式（Y3）で表される基、3価の脂肪族複素環基（好ましくは、式

(Y4) で表される基又は式 (Y5) で表される基)、又は、3 価の脂肪族炭化水素環 (好ましくは、式 (Y6) で表される基) が好ましい。

なお、上述した G が「窒素原子」であるとは、G が下記式 (Y2) で表される基であることを意味する。

なお、各一般式中、* は、L³、L⁴、及び L⁵ と連結する位置を表す。

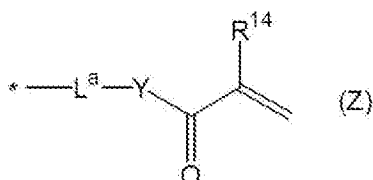
[0025] [化4]



[0026] 上記脂肪族炭化水素環に含まれる炭素数は、3～15 が好ましく、3～10 がより好ましく、5～10 が更に好ましい。上記脂肪族複素環としては、少なくとも1つのN原子、O原子、S原子、又はSe原子を環構造内に有する5～7員環が好ましく、5～6員環がより好ましい。

[0027] また、上記式 (Y1)～(Y6) で表される基中、R¹³ は、水素原子、又は置換基を表す。R¹³ で表される置換基としては特に制限されないが、例えば、後述する置換基Wが挙げられる。R¹³ で表される置換基としては、なかでも、アルキル基 (直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。炭素数は、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましい)、又は下記式 (Z) で表される基が好ましい。

[0028] [化5]



[0029] 上記式 (Z) 中、 R^{14} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

R^{14} で表されるアルキル基としては、上述した式 (1) 中の $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^{14} の好適態様としては、上述した式 (1) 中の $R^1 \sim R^3$ の好適態様と同じである。

Y は、 $-O-$ 、又は $-NR^A-$ を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^A で表されるアルキル基としては、上述した $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^A としては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0030] L^a は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては特に制限されないが、例えば、 $-O-$ 、炭素数 1～4 のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基が挙げられる。なお、 L^a で表される 2 価の連結基中、Y に隣接する位置には、通常、炭素原子が位置する。

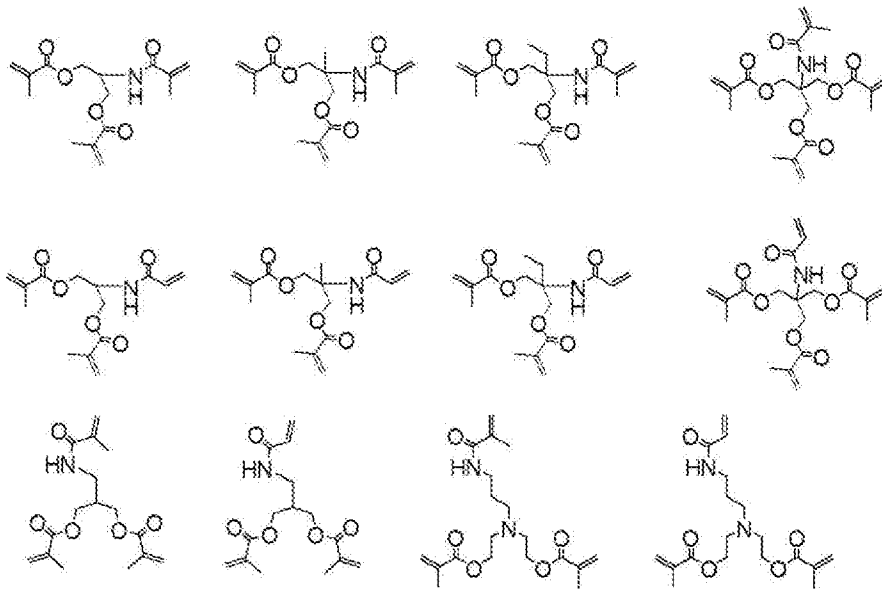
上記「これらを組み合わせた 2 価の連結基」としては、例えば、 $-OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 、及び $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 等の $-O-$ を含む炭素数 1～4 のアルキレン基、並びに、 $-(O-\text{アルキレン基 (炭素数 1～4)})_n-$ で表される基等が挙げられる。ここで、n は、2 以上の整数を表す。上限としては、例えば 10 程度である。

なかでも、基材密着性がより優れる点で、 L^a としては、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキレン基、又は、 $-O-$ を含む炭素数 1～4 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1～4 のアルキレン基が更に好ましい。

[0031] 以下に、式 (2) で表される化合物の具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

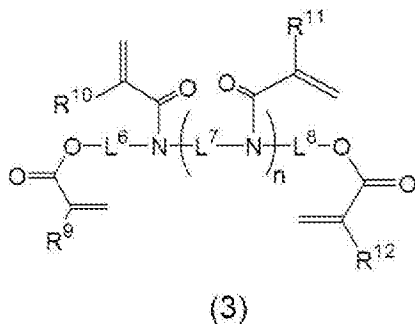
[0032]

[化6]



[0033] (下記式 (3) で表される化合物)

[0034] [化7]



[0035] 式 (3) 中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。

$R^9 \sim R^{12}$ で表されるアルキル基としては、上述した式 (1) 中の $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 $R^9 \sim R^{12}$ の好適態様としては、上述した式 (1) 中の $R^1 \sim R^3$ の好適態様と同じである。

[0036] $L^6 \sim L^8$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる 1 種以上の 2 価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。 $L^6 \sim L^8$ で表される $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる 1 種以上の 2 価の連結基を含んでもよいアルキレン基としては、上述した式 (1) 中の L^1 及び L^2 で表される $-O-$ 、 $-$

S-、-NR^A-、及び-CO-からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基と同義であり、好適態様も同じである。なお、L⁶及びL⁸において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置、及び化学式中に明示されるエステル基の酸素原子(-O-)に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。また、L⁷において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。

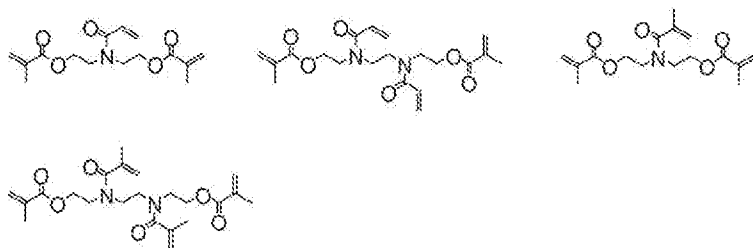
L⁶~L⁸としては、なかでも、基材密着性がより優れる点で、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキレン基、又は、-O-を含む炭素数1~4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~4のアルキレン基が更に好ましい。

また、R^Aは、水素原子、又はアルキル基を表す。R^Aで表されるアルキル基としては、上述したR¹~R⁴で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。R^Aとしては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0037] nは、0~3の整数を表す。nは、基材密着性がより優れる点で、0又は1が好ましい。なお、nが2以上の整数を表す場合、複数個存在するL⁷は、それぞれ同一であっても異なってもよく、複数個存在するR¹¹は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0038] 以下に、式(3)で表される化合物の具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0039] [化8]



[0040] 特定多官能化合物は、公知の方法により合成できる。

[0041] 特定多官能化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、特定多官能化合物の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、10～90質量％が好ましく、20～80質量％がより好ましく、30～70質量％が更に好ましい。なお、本明細書において、固形分とは、膜（硬化膜）を構成する成分を意図し、溶剤は含まれない。モノマーは硬化膜を構成する成分であるため、液体であっても固形分に含まれる。

[0042] ＜特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物又はベタインモノマー＞

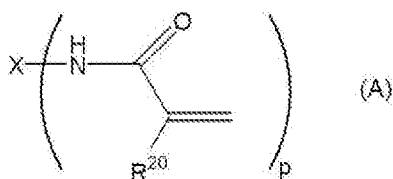
本発明の組成物は、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物及びベタインモノマーからなる群より選ばれる1種以上を含む。本発明の組成物は、基材密着性がより優れる点で、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物を含むことが好ましく、基材密着性及び生体適合性がいずれもより優れる点で、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物及びベタインモノマーをいずれも含むことがより好ましい。つまり、上述した特定多官能化合物と、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、ベタインモノマーとの併用系がより好ましい。

以下に、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物及びベタインモノマーについてそれぞれ説明する。

[0043] （特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物（式（A）で表される化合物））

特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物は、下記式（A）で表される化合物である。

[0044] [化9]

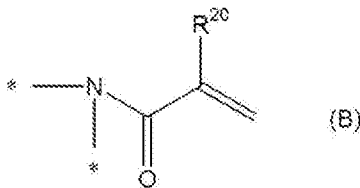


[0045] 式（A）中、 R^{20} は、水素原子、又はメチル基を表す。なお、複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

Xはp価の連結基を表す。pは2～4の整数を表す。

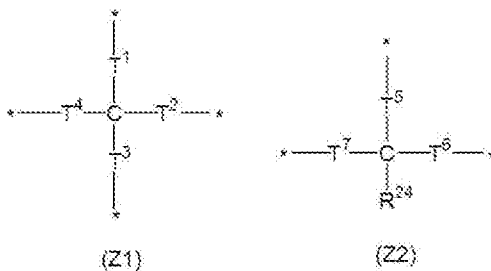
Xとしては特に制限されないが、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、 $-CO-$ 、及び下記式(B)からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基、下記式(Z1)、及び下記式(Z2)で表される基が挙げられる。なお、アルキレン基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、1~100である。上記 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^A で表されるアルキル基としては、上述した式(1)中の $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^A としては、なかでも、水素原子が好ましい。

[0046] [化10]



[0047] 式(B)中、 R^{20} は、水素原子、又はメチル基である。また、*は、連結位置を表す。

[0048] [化11]



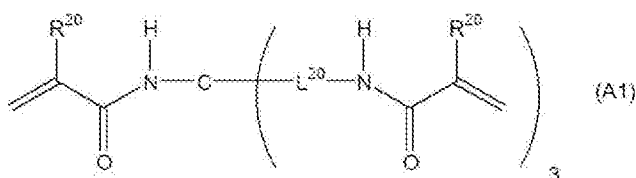
[0049] 上記式(Z1)及び式(Z2)中、 $T^1 \sim T^7$ は、それぞれ独立に、単結合、又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよい、炭素数1~10のアルキレン基が挙げられる。なかでも、基材密着性がより優れる点で、 $T^1 \sim T^7$ としては、それぞれ独立に、 $-O-$ を含む炭素数2~4のアルキレン基がより好ましい。なお、 $T^1 \sim T^7$ において、上記式(A)中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。

また、上記式（Z 2）中、 R^{24} は、水素原子、又は置換基を表す。 R^{24} で表される置換基としては特に制限されないが、例えば、後述する置換基Wが挙げられ、なかでも、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい）が好ましい。上記 R^{24} としては、水素原子、又はアルキル基（例えば、炭素数1～6であり、炭素数1～3が好ましい）が好ましい。

[0050] 上記式（A）で表される化合物は、生体適合性がより優れる点で、下記式（A 1）で表される化合物、又は下記式（A 2）で表される化合物が好ましい。

[0051] 式（A 1）で表される化合物

[化12]



[0052] 式（A 1）中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基を表す。なお、複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

L^{20} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、炭素数2～4のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。なお、 L^{20} において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。つまり、アミド基中の窒素原子に隣接する基としては、炭素数2～4のアルキレン基が位置することが好ましい。

上記「これらを組み合わせた2価の連結基」としては、例えば、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 、及び $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 等の $-O-$ を含む炭素数2～4のアルキレン基、並びに、 $-(O-アルキレン基(炭素数2～4))_n-$ で表される基等が挙げられる。ここで、 n は、2以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、10程度が挙げられる。

なお、「これらを組み合わせた2価の連結基」として例示した各基におい

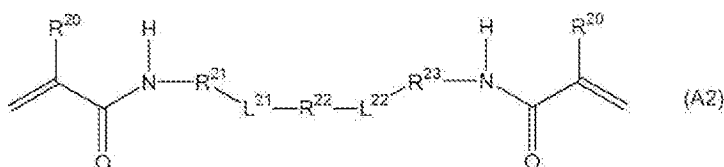
て、2つの結合箇所のどちらがアミド基に結合しても構わない。

なかでも、基材密着性と生体適合性がより優れる点で、 L^{20} としては、 $-O-$ を含む炭素数2～4のアルキレン基が好ましい。

また、複数ある L^{20} は同一であっても、異なってもよい。

[0053] ・式(A2)で表される化合物

[0054] [化13]



[0055] 式(A2)中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基を表す。

R^{21} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、炭素数1～4のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。なお、 R^{21} 及び R^{23} において、化学式中に明示されるアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、通常、炭素原子が位置する。アミド基中の窒素原子に隣接する基としては、炭素数1～4のアルキレン基が位置することが好ましい。

上記「これらを組み合わせた2価の連結基」としては、例えば、 $-OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 、及び $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 等の $-O-$ を含む炭素数1～4のアルキレン基、並びに、 $-(O\text{-アルキレン基(炭素数1～4)})_n-$ で表される基等が挙げられる。ここで、 n は、2以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、10程度が挙げられる。

なお、「これらを組み合わせた2価の連結基」として例示した各基において、2つの結合箇所のどちらがアミド基に結合しても構わない。

なかでも、基材密着性と生体適合性がより優れる点で、 R^{21} 及び R^{23} としては、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基、又は、 $-O-$ を含む炭素数1～4のアルキレン基がより好ましい。

[0056] 式 (A 2) 中、 R^{22} は、 $-O-$ 、炭素数 1～4 のアルキレン基、下記式 (B) で表される基、又は、これらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。

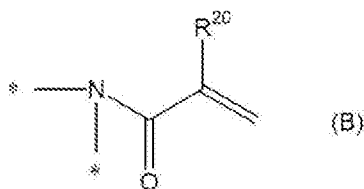
上記「これらを組み合わせた 2 価の連結基」としては、例えば、上記 R^{21} 及び R^{23} にて述べた基が挙げられる。なお、式 (B) で表される基と他の基とを組み合わせる場合は、式 (B) で表される基中の窒素原子には炭素数 1～4 のアルキレン基が結合することが好ましい。

なかでも、基材密着性と生体適合性がより優れる点で、 R^{22} としては、炭素数 1～4 のアルキレン基、 $-O-$ を含む炭素数 1～4 のアルキレン基、又は、式 (B) で表される基がより好ましい。

[0057] L^{21} 及び L^{22} は、それぞれ独立に、単結合、又は式 (B) で表される基を表す。

R^{22} が式 (B) を表す場合には、 L^{21} 及び L^{22} はいずれも単結合が好ましい。

[0058] [化14]

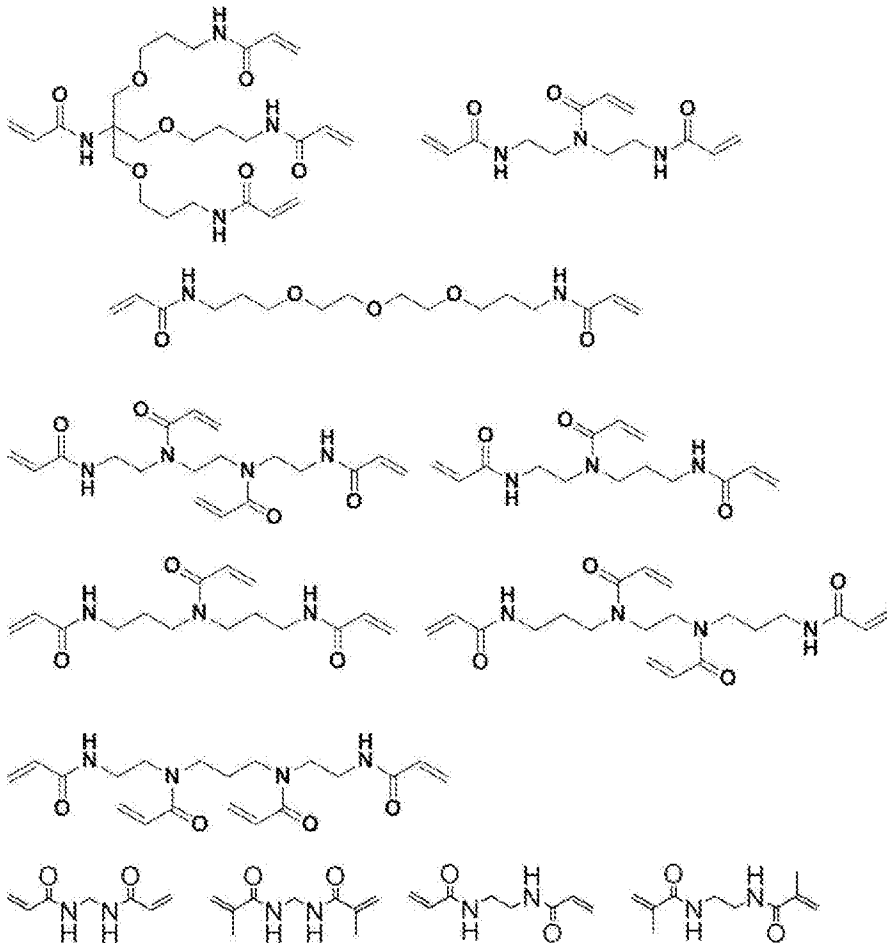


[0059] 式 (B) 中、 R^{20} は、水素原子、又はメチル基を表し、*は連結位置を示す。なお、通常、*には炭素原子が連結される。

[0060] 以下に、特定多官能 (メタ) アクリルアミド化合物の具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0061]

[化15]



[0062] 特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物は、各種市販品を利用することもできるし、公技番号2013-502654号記載の方法により合成できる。

[0063] 特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、10～90質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、30～60質量%が更に好ましく、30～55質量%が特に好ましい。

[0064] （ベタインモノマー）

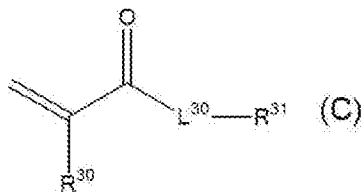
本発明の組成物が含み得るベタインモノマーとしては特に制限されず、例えば、スルホベタイン構造、ホスホベタイン構造、及びカルボキシベタイン

構造等のベタイン構造を含むモノマーが挙げられる。なお、ベタインとは、一般的に、正電荷と負電荷とを同一分子内の隣り合わない位置に持ち、正電荷をもつ原子には水素原子が結合しておらず、分子全体としては電荷を持たない化合物（分子内塩）をいう。

また、発明の組成物が含み得るベタインモノマーの骨格は特に制限されないが、アクリレート系モノマー、又はアクリルアミド系モノマーが好ましい。

本発明の組成物が含み得るベタインモノマーとしては、なかでも、生体適合性がより優れる点で、下記式（C）で表される化合物が好ましい。

[0065] [化16]



[0066] 式（C）中、 R^{30} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

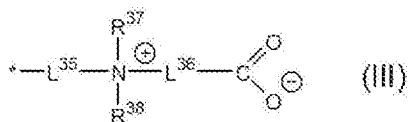
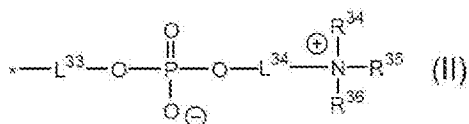
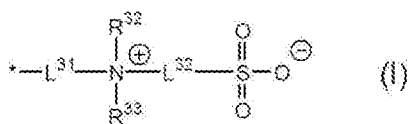
R^{30} で表されるアルキル基としては、上述した式（1）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。また、 R^{30} の好適態様としては、上述した式（1）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の好適態様と同じである。

L^{30} は、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NR}^{\text{A}}-$ を表す。

R^{A} は、水素原子、又はアルキル基を表す。 R^{A} で表されるアルキル基としては、上述した式（1）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。 R^{A} としては、なかでも、水素原子が好ましい。

R^{31} は、下記式（I）で表される1価の基、下記式（II）で表される1価の基、又は下記式（III）で表される1価の基を表す。

[化17]



[0067] 上記式 (I) 中、 L^{31} 及び L^{32} は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。

L^{31} 及び L^{32} としては特に制限されないが、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 1～10 のアルキレン基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよいが、直鎖状が好ましい。）が好ましい。上記アルキレン基の炭素数は、なかでも、1～6 がより好ましく、1～4 が更に好ましく、2～4 が特に好ましい。

[0068] R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

R^{32} 及び R^{33} で表されるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～6 が好ましく、1～3 がより好ましい。アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

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、及び *i*-プロピル基が挙げられる。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。アルキル基が有し得る置換基としては特に制限されないが、例えば、後述する置換基 W が挙げられる。

* は結合位置を表す。

[0069] 上記式 (II) 中、 L^{33} 及び L^{34} は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。

L^{33} 及び L^{34} で表される 2 価の連結基としては、上述した式 (I) 中の L^{31} 及び L^{32} で表される 2 価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

$R^{34} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

$R^{34} \sim R^{36}$ で表されるアルキル基としては、上述した式(1)中の R^{32} 及び R^{33} で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。

*は結合位置を表す。

[0070] 上記式(111)中、 L^{35} 及び L^{36} は、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。

L^{35} 及び L^{36} で表される2価の連結基としては、上述した式(1)中の L^{31} 及び L^{32} で表される2価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

R^{37} 及び R^{38} は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。

R^{37} 及び R^{38} で表されるアルキル基としては、上述した式(1)中の R^{32} 及び R^{33} で表されるアルキル基と同義であり、好適態様も同じである。

*は結合位置を表す。

[0071] R^{31} としては、なかでも、生体適合性がより優れる点で、式(1)で表される基、及び式(11)で表される基のいずれかが好ましい。

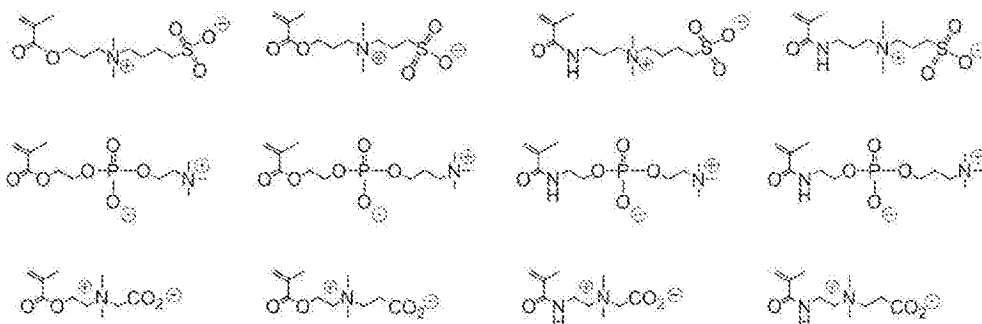
[0072] ベタインモノマーは、公知の方法により合成できる。

[0073] ベタインモノマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、ベタインモノマーの含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分に対して、10～50質量%が好ましく、10～45質量%がより好ましく、15～40質量%が更に好ましい。

[0074] 以下に、ベタインモノマーの具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0075] [化18]



[0076] (置換基群W)

アルキル基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20のアルケニル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20のアルキニル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～26のアリール基）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20のヘテロ環基である。少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基がより好ましい。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシ基）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20のアルコキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数6～26のアリールオキシカルボニル基）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20のスルファモイル基）、アシル基（好ましくは炭素数1～20のアシル基）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～20のアシルオキシ基）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20のカルバモイル基）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20のアルキルチオ基）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～26のアリールチオ基）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～20のアルキルスルホニル基）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～22のアリールスルホニル基）、アルキルシリル基（好ましくは炭素数1～20のアルキルシリル基）、アリールシリル基（好ましくは炭素数6～42のアリールシリル基）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～20のアルコキシシリル基）、アリールオキシシリル基（好ましくは炭素数6～42のアリールオキシシリル基）、ホスホリル基（好ましくは炭素数0～20のホスホリル基、例えば

、 $-OP(=O)(R^P)_2$ ）、ホスホニル基（好ましくは炭素数0～20のホスホニル基、例えば、 $-P(=O)(R^P)_2$ ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数0～20のホスフィニル基、例えば、 $-P(R^P)_2$ ）、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルイミノ基（（メタ）アクリルアミド基）、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、シアノ基、及びハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等）が挙げられる。なお、 R^P は水素原子、ヒドロキシル基、又は置換基である。

また、これらの置換基Wで挙げた各基は、上記の置換基Wが更に置換していてもよい。

また、上記置換基が酸性基または塩基性基のときはその塩を形成していてもよい。

化合物、置換基、及び連結基等が、アルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基、又はアルキニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。

[0077] <開始剤>

本発明の組成物は、開始剤を含むことが好ましい。

開始剤としては特に制限されないが、熱重合開始剤又は光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、メトキシケトン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、ヒドロキシケトン系光重合開始剤（例えば、IRGACURE 184；1，2- α -ヒドロキシアルキルフェノン）、アミノケトン系光重合開始剤（例えば、2-メチルー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（IRGACURE（登録商標）907））、オキシム系光重合開始剤、及びオキシフェニル酢酸エステル系光重合開始剤（IRGACURE（登録商標）754）等が挙げられる。

その他の開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤（例えば、V-50、V-601）、過硫酸塩系重合開始剤、過硫酸物系重合開始剤、及びレドックス系重合開始剤等が挙げられる。

[0078] 開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、開始剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.5～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

[0079] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

溶剤としては、例えば、水、有機溶剤（例えば、酢酸エチル及び酢酸n-ブチル等のエステル類；トルエン及びベンゼン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン及びn-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；メタノール及びブタノール等のアルコール類等）、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

なかでも、塗工時の面状ムラが起きにくい観点から、メタノール、及びエタノール等のアルコール溶剤が好ましい。

[0080] 溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、溶剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物全質量に対して、0.5～95質量%が好ましく、1～90質量%がより好ましく、10～80質量%が更に好ましい。

[0081] <その他の成分>

本発明の組成物は、上述した各成分以外の成分を含んでいてもよい。そのような成分としては、例えば、バインダ樹脂、多官能アミン（但し、上述した特定多官能化合物及び特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物以外のもの）、多官能チオール、界面活性剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機又は有機

の充填剤、及び金属粉等が挙げられる。

バインダ樹脂としては特に制限されないが、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリジエン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、セルロース系重合体、及びキトサン系重合体等が挙げられる。

[0082] <硬化性組成物の調製方法>

本発明の組成物の調製方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、上記各成分を混合した後、公知の手段により攪拌することによって硬化性組成物を調製できる。

[0083] [硬化物]

本発明の硬化物は、上述した本発明の組成物を硬化して形成される。硬化物は、用途に応じてその形状を適宜選択できる。硬化物の形状としては、例えば、粉末状及び膜状（フィルム状）が挙げられるが、なかでも、膜状であることが好ましい。

硬化物を膜状とする場合、膜厚は特に制限されないが、例えば、0.1～300 μm であり、1～100 μm がより好ましい。

なお、本発明の硬化物は、特定多官能化合物に由来する繰返し単位と、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物に由来する繰返し単位及びベタインモノマーに由来する繰返し単位からなる群より選ばれる1種以上の繰返し単位と、を含む高分子化合物を含む。

[0084] <硬化物（硬化膜）の製造方法>

本発明の硬化物（硬化膜）を製造する方法は特に制限されないが、例えば、上述した本発明の組成物を基材上に塗布し、その後、加熱又は光照射（光としては、例えば、紫外線、可視光線及びX線等が挙げられる。）することで硬化させる方法が挙げられる。

[0085] 基材の材質としては特に制限されず、例えば、金属材料、セラミック材料、及びプラスチック材料等が挙げられる。

上記プラスチック材料の種類としては、例えば、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、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ナイロン、アクリル樹脂、ポリアミド、シクロオレフィン、ナイロン、及びポリエーテルサルファン等が挙げられる。

また、金属材料の種類としては、金、ステンレス鋼、コバルトクロム合金、アマルガム合金、銀パラジウム合金、金銀パラジウム合金、チタン、ニッケルチタン合金、及び白金等が挙げられる。

また、セラミック材料の種類としては、ハイドロキシアパタイト等が挙げられる。

なお、基材の形状は特に制限されず、板状であっても、立体形状であってもよい。

[0086] 本発明の組成物を塗布する方法としては、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバーコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、スピンコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、及びリップコート、並びに、ダイコーター等による押出しコート法等の方法が挙げられる。

[0087] 加熱する方法は特に制限されず、例えば、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、及び加熱ドラム等を用いる方法が挙げられる。

加熱の温度は特に制限されないが、30～150℃が好ましく、40～120℃がより好ましい。

加熱の時間は特に制限されないが、通常、1分～6時間である。塗布装置中で乾燥する場合には1～20分であり、また、塗布後の加熱（例えば、巻き取り形態での加熱）の際の加熱温度は、室温～50℃が好ましい。

[0088] 光照射する方法としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、Deep-UV (ultraviolet) 光、LED (light emitting diode) ランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、及びカーボンアーク灯等による方法が挙げられる。光照射のエネルギーは特に制限されないが、 $0.1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ が好ましい。

[0089] <用途>

本発明の硬化物は、優れた基材密着性を示し、且つ、細胞及び血液成分等の生体物質の付着を抑制又は防止できる。このため、本発明の硬化物は、生体に適用される材料（生体用材料）として、人工器官及び医療器具等に好適に用いられる。具体的には、本発明の硬化物は、人工器官及び医療器具等の素材となる樹脂組成物の充填剤として使用してもよいし、人工器官及び医療器具等の表面に配置してコーティング材として使用してもよい。なお、医療器具としては、例えば、義歯、人工透析膜、及び、カテーテル等が挙げられる。人工器官としては、人体に長期間治療等の目的で組み込まれる部材をいい、例えば、人工血管、ステント、人工臓器、人工骨、人工弁、及び培養皮膚等が挙げられる。

本発明の硬化物は、なかでも、歯科用材料、又は人工骨用接着剤として使用されることが好ましい。

[0090] [医療用部材]

本発明の医療用部材は、基材と、基材上に配置された硬化物と、を含む。

上記基材とは、上述した人工器具及び医療器具等を意図し、例えば、上述したような金属材料、セラミック材料、及びプラスチック材料を材質とするものが挙げられる。上記基材としては、具体的には、義歯及び人工骨等が挙げられる。

また、上記硬化膜としては、上述した膜状の硬化物が該当する。

実施例

[0091] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示

す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

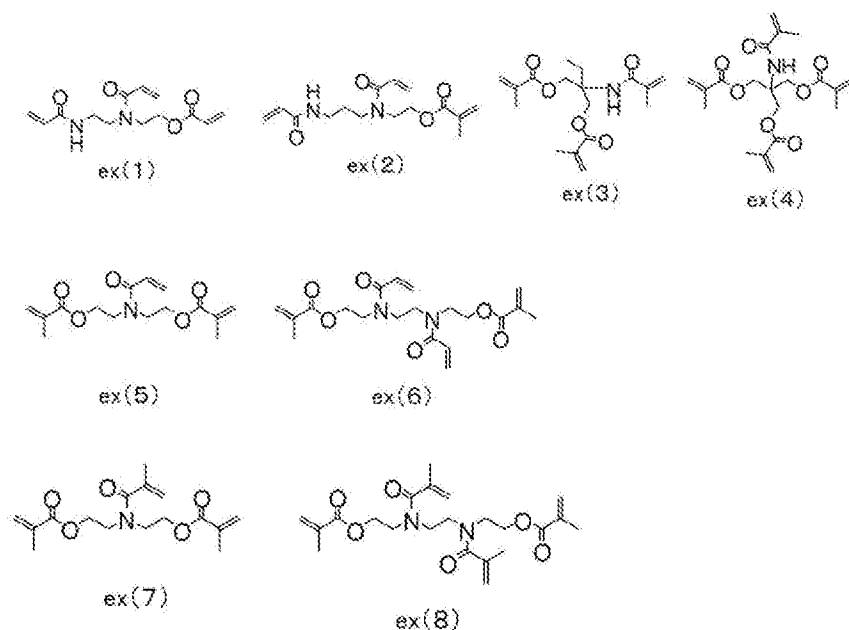
[0092] [硬化性組成物の成分]

＜特定多官能化合物（式（１）～式（３）で表される化合物）＞

以下に、表１に示されるex（１）～ex（８）を示す。

なお、ex（１）及びex（２）は、式（１）で表される化合物に該当し、ex（３）及びex（４）は、式（２）で表される化合物に該当し、ex（５）～ex（８）は、式（３）で表される化合物に該当する。

[0093] [化19]



[0094] (ex（１）～ex（８）の合成)

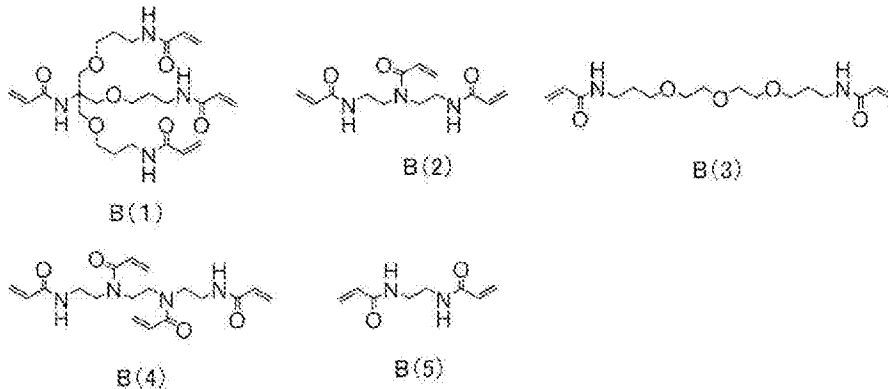
特開２０１３－５３０８２号公報の段落０１０７に記載の合成方法に準じて、上記ex（１）～上記ex（８）を合成した。

[0095] ＜特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物（式（Ａ）で表される化合物）＞

以下に、表１に示されるB（１）～B（５）を示す。

なお、B（１）は、式（Ａ１）で表される化合物に該当し、B（２）～B（４）は、式（Ａ２）で表される化合物に該当する。

[0096] [化20]



[0097] (B (1) の合成)

発明推進協会公開技報の公技番号 2013-502654 の重合性化合物 1 の合成に従って合成した。

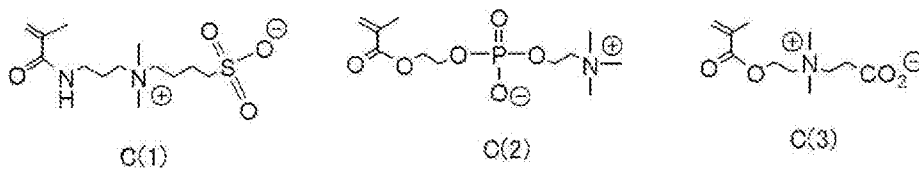
[0098] (B (2) ~ B (5) の合成)

発明推進協会公開技報の公技番号 2013-502654 の多官能化合物 9、多官能化合物 8、多官能化合物 10、及び多官能化合物 2 の合成に従って、B (2) ~ B (5) をそれぞれ合成した。

[0099] <ベタインモノマー (式 (C) で表される化合物) >

以下に、表 1 に示される C (1) ~ C (3) を示す。

[0100] [化21]



[0101] (C (1) ~ C (3) の合成)

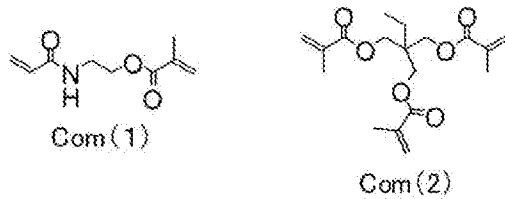
国際公開第 2016/067795 号明細書に記載の手順に従って上記 C (1) を合成した。また、C (2) 及び C (3) については、東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。

[0102] <比較用多官能化合物>

以下に、表 1 に示される Com (1) 及び Com (2) を示す。

[0103]

[化22]



[0104] (Com(1)の合成)

Com(1)については、特開2014-10490号公報の段落0075の記載に従って合成した。

(Com(2)の合成)

Com(2)については、シグマアルドリッチから購入したものを使用した。

[0105] [硬化性組成物の調製]

下記表1に示す各成分を溶剤（メタノール）に溶解させ、固形分濃度が20質量%の硬化性組成物（硬化性組成物1～34）を調製した。なお、硬化性組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。

なお、表1中における数値は、硬化性組成物の全固形分に対する各成分の含有量（質量%）を表す。また、「Irg2959」は、重合開始剤（「IRGACURE 2959」、BASF社製）に該当する。

[0106] [膜の作製]

<密着性及び生体適合性評価用のコート膜の作製>

基材（アクリル板（メーカー名：ミスミ、型番：ACA））上に、調製した硬化性組成物を膜厚が約5 μm となるようにスピンコートで塗布し、乾燥させた。その後、アイグラフィック社製「ECS-401G（商品名）」UV（ultraviolet）露光機（光源：高圧水銀ランプ）を用いて、4 J/cm²の露光量となるよう露光し、密着性及び生体適合性評価用のコート膜を作製した。

[0107] [評価]

<基材密着性試験>

作製したコート膜付きアクリル板をPBS (Phosphate buffered saline) 溶液中に、37℃にて24時間浸漬した。その後、コート膜付きアクリル板を溶液から引き上げ、アクリル板上に残ったコート膜（以下、「残存コート膜」ともいう。）の面積から基材密着性を評価した。アクリル板の面積に対する残存コート膜の面積を被膜率として百分率で表し、下記評価基準に基づいて評価を行った。基材密着性の評価については、「B」以上の場合を合格とした。結果を表1に示す。

[0108] (評価基準)

「A」：被膜率が90%以上だった。

「B」：被膜率が70%以上、90%未満だった。

「C」：被膜率が50%以上、70%未満だった。

「D」：被膜率が50%未満だった。

[0109] <生体適合性の評価（細胞付着試験）>

作製したコート膜付きアクリル基材を6ウェルプレートに入れ、ダルベッコ改変イーグル培地に、マウス由来繊維芽細胞（3T3細胞）を播種密度を 1.0×10^5 個/cm²となるように分散させ、インキュベーターを使って37℃、5%二酸化炭素条件で24時間培養した。

その後、上記コート膜付きアクリル基材を取り出し、位相差顕微鏡（倒立方りサーチ顕微鏡、オリンパス社製）を用いて細胞が付着しているかどうかを確認した。拡大倍率は4倍とした。

この作業を10枚のコート膜付きアクリル基材に対して実施し、細胞が付着していたコート膜付きアクリル基材の個数で下記のように評価した。生体適合性の評価については、「C」以上の場合が合格であり、実用上「B」以上が好ましい。結果を表1に示す。結果を表1に示す。

なお、表1中の生体適合性欄において「－」と表示される場合、膜剥がれにより評価ができなかったことを意味する。

(評価基準)

「A」：0個

「B」：1個以上、3個以下

「C」：4個以上、6個以下

「D」：7個以上

[0110] [表1]

表1	硬化性組成物	硬化性組成物組成						硬化開始剤	評価結果	
		成分A		成分B		成分C			基材密着性	立体構造性
		種類	備考	種類	備考	種類	備考			
実施例1	硬化性組成物1	ex(1) (48.5%)	式(1)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	B	B
実施例2	硬化性組成物2	ex(2) (48.5%)	式(1)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	B	B
実施例3	硬化性組成物3	ex(3) (48.5%)	式(2)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	B	B
実施例4	硬化性組成物4	ex(4) (48.5%)	式(2)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	B	B
実施例5	硬化性組成物5	ex(5) (48.5%)	式(2)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例6	硬化性組成物6	ex(6) (48.5%)	式(2)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	B	B
実施例7	硬化性組成物7	ex(7) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例8	硬化性組成物8	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例9	硬化性組成物9	ex(9) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例10	硬化性組成物10	ex(10) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例11	硬化性組成物11	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	ex(4) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例12	硬化性組成物12	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	-	-	-	tg2059 (3%)	A	B
実施例13	硬化性組成物13	ex(6) (48.5%)	式(3)に該当	-	-	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	B	A
実施例14	硬化性組成物14	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	-	-	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	B	A
実施例15	硬化性組成物15	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	-	-	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	B	B
実施例16	硬化性組成物16	ex(6) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
実施例17	硬化性組成物17	ex(8) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
実施例18	硬化性組成物18	ex(7) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
実施例19	硬化性組成物19	ex(7) (48.5%)	式(3)に該当	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
実施例20	硬化性組成物20	ex(7) (48.5%)	式(3)に該当	ex(4) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
実施例21	硬化性組成物21	ex(7) (48.5%)	式(3)に該当	ex(4) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	A
比較例1	硬化性組成物22	com(1) (48.5%)	-	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	C	B
比較例2	硬化性組成物23	com(1) (48.5%)	-	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	C	C
比較例3	硬化性組成物24	com(1) (48.5%)	-	ex(3) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	C	C
比較例4	硬化性組成物25	com(1) (48.5%)	-	ex(4) (48.5%)	式(A2)に該当	-	-	tg2059 (3%)	C	C
比較例5	硬化性組成物26	com(1) (48.5%)	-	-	-	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	B	-
比較例6	硬化性組成物27	com(1) (48.5%)	-	-	-	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	C	-
比較例7	硬化性組成物28	com(1) (48.5%)	-	-	-	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	C	-
比較例8	硬化性組成物29	-	-	ex(1) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	C	-
比較例9	硬化性組成物30	-	-	ex(1) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	C	-
比較例10	硬化性組成物31	-	-	ex(1) (48.5%)	式(A2)に該当	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	C	-
比較例11	硬化性組成物32	com(2) (48.5%)	-	-	-	OC(1) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	B
比較例12	硬化性組成物33	com(2) (48.5%)	-	-	-	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	B
比較例13	硬化性組成物34	com(2) (48.5%)	-	-	-	OC(2) (30%)	R ¹ が式(1)に該当	tg2059 (3%)	A	B

[0111] 表1の結果から、実施例の硬化性組成物によれば、基材密着性に優れ、且つ、生体適合性に優れた硬化物が得られることが確認された。

また、実施例1～8の対比から、特定多官能化合物として、式(3)で表される化合物を用いた場合、基材密着性がより向上することが確認された。

また、実施例9～12の対比から、特定多官能(メタ)アクリルアミド化合物として、式(A1)で表される化合物、又は式(A2)で表される化合物を用いた場合、生体適合性がより向上することが確認された。

また、実施例13～15の対比から、ベタインモノマーとして、式(C)で表される化合物を使用し、且つ、上記式(C)で表される化合物中のR^{3,1}

が式（Ⅰ）で表される基、及び式（ⅠⅠ）で表される基のいずれかである場合、生体適合性がより向上することが確認された。

また、実施例 6 と、実施例 16 及び実施例 17 の対比から、硬化性組成物が、特定多官能化合物、特定多官能（メタ）アクリルアミド化合物、及びベタインモノマーを全て含む場合、基材密着性及び生体適合性が高いレベルで両立できることが確認された。

[0112] 一方、比較例の硬化性組成物により得られる硬化物では、所望の要求を満たさないことが確認された。

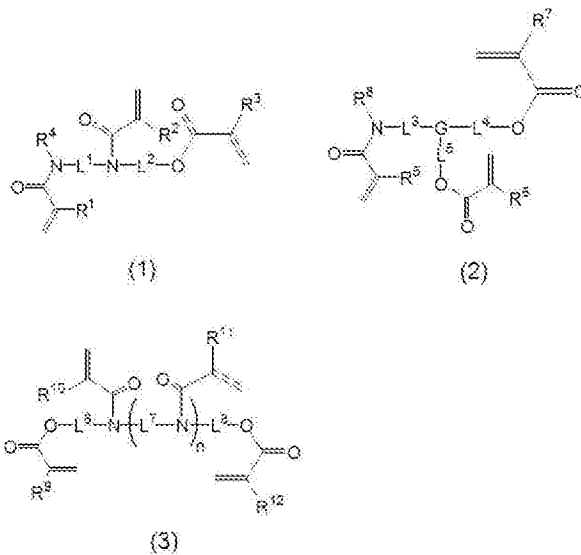
請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表される化合物、下記式（２）で表される化合物、及び下記式（３）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上の多官能化合物と、

下記式（Ａ）で表される化合物、及びベタインモノマーからなる群より選ばれる１種以上と、を含む、硬化性組成物。

[化1]



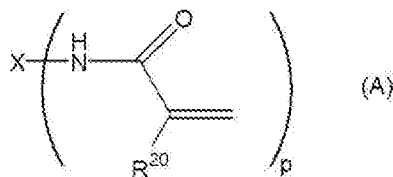
式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる１種以上の２価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。

式（２）中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。 L^3 は、単結合、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる１種以上の２価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。 L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる１種以上の２価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 G は、３価の連結基を

表す。

式(3)中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。 $L^6 \sim L^8$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 L^7 が複数個存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{11} が複数個存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[化2]



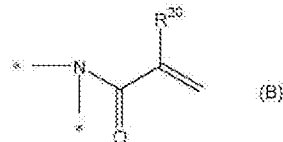
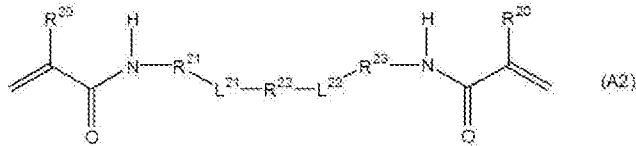
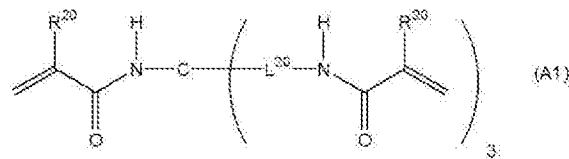
式(A)中、 R^{20} は、水素原子、又はメチル基を表す。 X は p 価の連結基を表す。 p は2～4の整数を表す。複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[請求項2] 前記多官能化合物、前記式(A)で表される化合物、及び前記ベタインモノマーを含む、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記多官能化合物が、前記式(3)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記式(A)で表される化合物が、下記式(A1)で表される化合物、又は下記式(A2)で表される化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[化3]



式 (A1) 中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基を表す。 L^{20} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、炭素数 2～4 のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。複数ある L^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

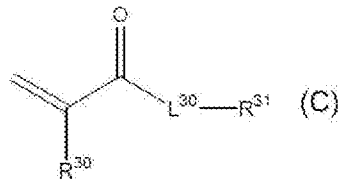
式 (A2) 中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基を表す。 R^{21} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、炭素数 1～4 のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。 R^{22} は、 $-O-$ 、炭素数 1～4 のアルキレン基、式 (B) で表される基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。 L^{21} 及び L^{22} は、それぞれ独立に、単結合、又は式 (B) で表される基を表す。複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

式 (B) 中、 R^{20} は水素原子、又はメチル基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[請求項5]

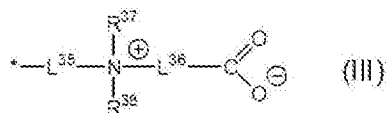
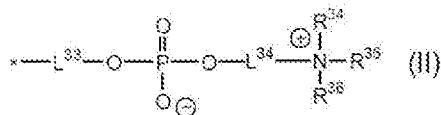
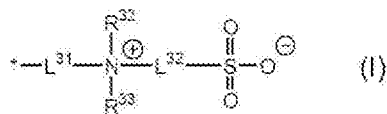
前記ベタインモノマーが、下記式 (C) で表される化合物である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[化4]



式 (C) 中、 R^{30} は、水素原子、又はアルキル基を表す。 L^{30} は、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NR}^{\text{A}}-$ を表す。 R^{31} は、下記式 (I) で表される 1 価の基、下記式 (II) で表される 1 価の基、又は下記式 (III) で表される 1 価の基を表す。 R^{A} は、水素原子、又はアルキル基を表す。

[化5]



上記式 (I) 中、 L^{31} 及び L^{32} は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。
* は結合位置を表す。

上記式 (II) 中、 L^{33} 及び L^{34} は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。
* は結合位置を表す。

上記式 (III) 中、 L^{35} 及び L^{36} は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。 R^{37} 及び R^{38} は、それぞれ独立に、アルキル基を表す。
* は結合位置を表す。

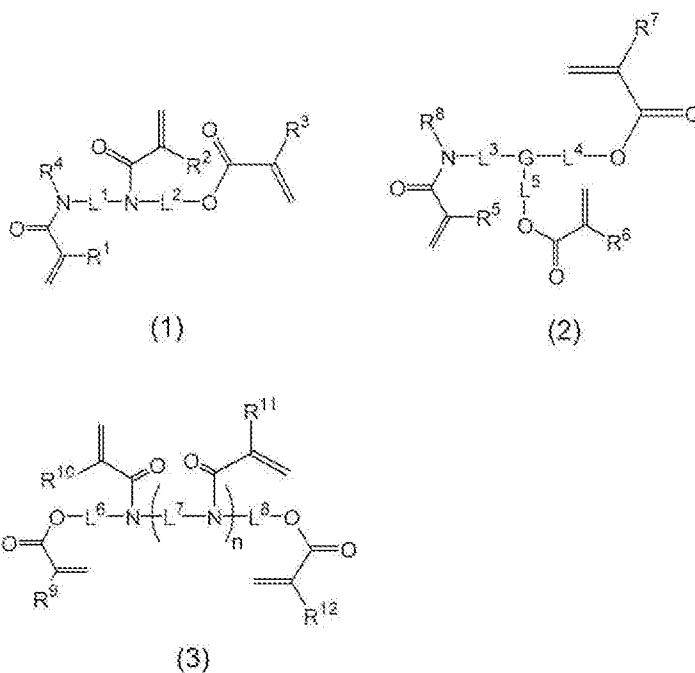
[請求項6]

前記 R^{31} が、前記式 (I) で表される 1 価の基、又は前記式 (II) で表される 1 価の基を表す、請求項 5 に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 下記式（１）で表される化合物に由来する繰り返し単位、下記式（２）で表される化合物に由来する繰り返し単位、及び下記式（３）で表される化合物に由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる１種以上と、

下記式（Ａ）で表される化合物に由来する繰り返し単位、及びベタインモノマーに由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる１種以上と、を含む高分子化合物を含む、膜。

[化6]



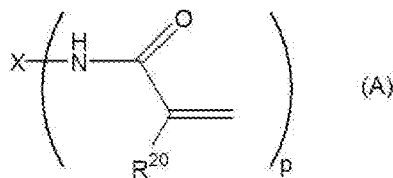
式（１）中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。L¹及びL²は、それぞれ独立に、－O－、－S－、－NR^A－、及び－CO－からなる群より選ばれる１種以上の２価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。R^Aは、水素原子、又はアルキル基を表す。

式（２）中、R⁵～R⁸は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。L³は、単結合、又は、－O－、－S－、－NR^A－、及び－CO－からなる群より選ばれる１種以上の２価の連結基を含んでもよいアルキレン基を表す。L⁴及びL⁵は、それぞれ独立

に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 G は、3価の連結基を表す。

式(3)中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。 $L^6 \sim L^8$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^A-$ 、及び $-CO-$ からなる群より選ばれる1種以上の2価の連結基を含んでいてもよいアルキレン基を表す。 R^A は、水素原子、又はアルキル基を表す。 n は、0～3の整数を表す。 L^7 が複数個存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{11} が複数個存在する場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[化7]



式(A)中、 R^{20} は、水素原子、又はメチル基を表す。 X は p 価の連結基を表す。 p は2～4の整数を表す。複数ある R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化して形成される、硬化物。

[請求項9] 膜状である、請求項8に記載の硬化物。

[請求項10] 生体用材料として用いられる、請求項8又は請求項9に記載の硬化物。

[請求項11] 基材と、基材上に配置された請求項8～10のいずれか1項に記載の硬化物と、を含む、医療用部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F220/54 (2006.01) i, A61L27/16 (2006.01) n, A61L29/04 (2006.01) n, A61L33/06 (2006.01) n

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. C08F6/00-246/00, A61L27/16, A61L29/04, A61L33/06

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2017-105716 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 15 June 2017, claim 1, paragraph [0014], examples (Family: none)	1-11
A	JP 2013-053082 A (FUJIFILM CORP.) 21 March 2013, entire text (Family: none)	1-11
A	JP 62-232410 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 12 October 1987, claims, page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper right column, line 18 (Family: none)	1-11



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

"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
27.11.2018

Date of mailing of the international search report
11.12.2018

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/JP2018/034731

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 50-153047 A (TRW INC.) 09 December 1975, claims 1-4, examples & US 3953544 A, claims 1-4, examples & DE 2520831 A & FR 2270309 A & NL 7505359 A & SE 7505394 A & AU 8076475 A & IT 1036788 B	1-11
A	WO 2016/067795 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 May 2016, claims 1-16, example 6 & US 2017/0226251 A1, claims 1-15, example 6 & EP 3213777 A1	1-11
A	WO 2017/018146 A1 (FUJIFILM CORP.) 02 February 2017, claims 1-5 & US 2018/0142119 A1, claims 1-12 & EP 3330303 A1 & CN 107849191 A	1-11
P, X P, A	JP 2018-022023 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 February 2018, claim 1, paragraphs [0093], [0094], [0103], [0104], [0146]-[0150], [0158], examples 1-3 (Family: none)	1, 5-9 2-4, 10, 11
P, A	WO 2018/076068 A1 (FILSEN PTY LTD.) 03 May 2018, claim 6, example 2 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/54(2006.01)i, A61L27/16(2006.01)n, A61L29/04(2006.01)n, A61L33/06(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C08F6/00-246/00, A61L27/16, A61L29/04, A61L33/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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
A	JP 2017-105716 A（クラレノリタケデンタル株式会社）2017.06.15, 請求項1, [0014], 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2013-053082 A（富士フイルム株式会社）2013.03.21, 全文 （ファミリーなし）	1-11
A	JP 62-232410 A（三菱レイヨン株式会社）1987.10.12, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9行-第3頁右上欄第18行 （ファミリーなし）	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 1 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

武貞 亜弓

4 J

3 1 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 50-153047 A (テイアールダブリュー インコーポレーテッド) 1975. 12. 09, 特許請求の範囲(1)-(4), 実施例 & US 3953544 A, Claims 1-4, Examples & DE 2520831 A & FR 2270309 A & NL 7505359 A & SE 7505394 A & AU 8076475 A & IT 1036788 B	1-11
A	WO 2016/067795 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 05. 06, 請求項 1-16, 実施例 6 & US 2017/0226251 A1, Claims 1-15, Example 6 & EP 3213777 A1	1-11
A	WO 2017/018146 A1 (富士フイルム株式会社) 2017. 02. 02, 請求項 1-5 & US 2018/0142119 A1, Claims 1-12 & EP 3330303 A1 & CN 107849191 A	1-11
P, X P, A	JP 2018-022023 A (大日本印刷株式会社) 2018. 02. 08, 請求項 1, [0093]-[0094], [0103]-[0104], [0146]-[0150], [0158], 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1, 5-9 2-4, 10, 11
P, A	WO 2018/076068 A1 (FILSEN PTY LTD) 2018. 05. 03, Claim 6, Example 2 (ファミリーなし)	1-11