

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 1 部門第 2 区分

【発行日】平成20年7月10日(2008.7.10)

【公表番号】特表2003-534860(P2003-534860A)

【公表日】平成15年11月25日(2003.11.25)

【出願番号】特願2002-501079(P2002-501079)

【国際特許分類】

A 6 1 L 27/00 (2006.01)

C 0 8 J 7/16 (2006.01)

C 0 8 L 101/02 (2006.01)

C 0 9 D 151/00 (2006.01)

C 0 9 D 153/00 (2006.01)

C 0 9 D 157/00 (2006.01)

G 0 2 B 1/04 (2006.01)

G 0 2 C 7/04 (2006.01)

【 F I 】

A 6 1 L 27/00 D

C 0 8 J 7/16 C E R

C 0 8 J 7/16 C E Z

C 0 8 L 101/02

C 0 9 D 151/00

C 0 9 D 153/00

C 0 9 D 157/00

G 0 2 B 1/04

G 0 2 C 7/04

【手続補正書】

【提出日】平成20年5月15日(2008.5.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) イオン性の基がなく、ラジカル重合のために共有結合された開始剤部分を含むポリイオン性材料が表面に吸着又は異極結合された、無機又は有機バルク材料；及び

(b) その開始剤ラジカルを備えるバルク材料表面に一つ以上の異なるエチレン性不飽和親水性モノマー又はマクロモノマーを塗付し、該モノマー又はマクロモノマーを重合することによって得ることができる親水性表面被覆を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 2】 生体医学用デバイス、好ましくは、コンタクトレンズ、眼内レンズ又は人工角膜などのような眼科用デバイスである、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 3】 バルク材料が、ポリシロキサン、ペルフルオロアルキルポリエーテル、フッ素化ポリアクリレート及び - メタクリレート、並びに少なくとも一つのポリシロキサン又はペルフルオロアルキルポリエーテルセグメント及び少なくとも一つの親水性セグメントを含む両親媒性セグメントコポリマーから選択される一つの有機ポリマーを含む、請求項 1 又は 2 記載の複合材料。

【請求項 4】 ポリイオン性材料が、一つのイオン性ポリマーから成る、請求項 1 ~

3 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 5】 ポリイオン性材料が、第一イオン性ポリマー及び該第一イオン性ポリマーの電荷とは逆の電荷を有する第二イオン性ポリマーを含む二重層を少なくとも一つ含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載の複合材料。

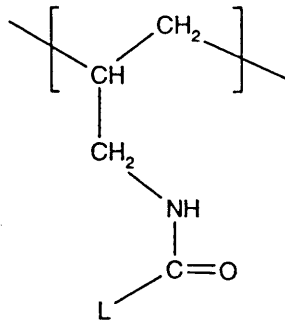
【請求項 6】 一又は複数の二重層が、直鎖ポリアクリル酸、分枝鎖ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸コポリマー、マレイン酸又はフマル酸コポリマー、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリアミド酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、及びアルキレンポリホスフェート、アルキレンポリホスホネート、炭水化物ポリホスフェート又は炭水化物ポリホスホネートから選択されるアニオン性ポリマー；並びに

ポリアリルアミン(PAH)；ポリエチレンイミン(PEI)；ポリビニルアミンのホモ又はコポリマー；ポリ(ビニルベンジル-トリ-C₁~C₄-アルキルアンモニウム塩)；脂肪族又は芳香脂肪族二ハロゲン化物及び脂肪族N,N,N,N-テトラ-C₁~C₄-アルキル-アルキレンジアミンのポリマー；ポリ(ビニルピロリジン)又はポリ(ビニルピリジニウム塩)；ポリ(N,N-ジアリル-N,N-ジ-C₁~C₄-アルキルアンモニウムハロゲン化物)；四級化ジ-C₁~C₄-アルキル-アミノエチルアクリレート又はメタクリレートのホモ又はコポリマー；POLYQUAD(登録商標)；及びポリアミノアミドから選択されるカチオン性ポリマー

を含む、請求項 5 記載の複合材料。

【請求項 7】 一又は複数の二重層が、直鎖又は分枝鎖ポリアクリル酸及びアクリル酸コポリマーから選択されるアニオン性ポリマー；並びに
ポリアリルアミンホモポリマー；式：

【化 1】



(5)

(式中、Lは、ヒドロキシ、C₂~C₅-アルカノイルオキシ及びC₂~C₅-アルキルアミノカルボニルオキシからなる群より選択される二つ以上の同じ又は異なる置換基によって置換されているC₂~C₆-アルキルである)

で示される変性剤単位を含むポリアリルアミン；ポリビニルアミンのホモ又はコポリマー；及びポリエチレンイミンホモポリマーから選択されるカチオン性ポリマーを含む、請求項 5 又は 6 記載の複合材料。

【請求項 8】 一又は複数の二重層が、第一アニオン性ポリマー及び第二カチオン性ポリマーを含む、請求項 5 ～ 7 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 9】 一又は複数の二重層が、

(i) バルク材料を第一イオン性ポリマーの溶液に浸漬することによって、バルク材料に第一イオン性ポリマーの被覆を施す段階；及び

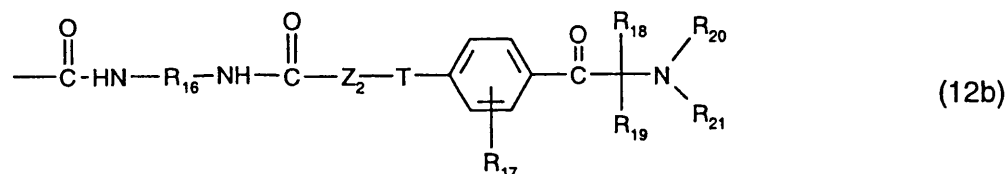
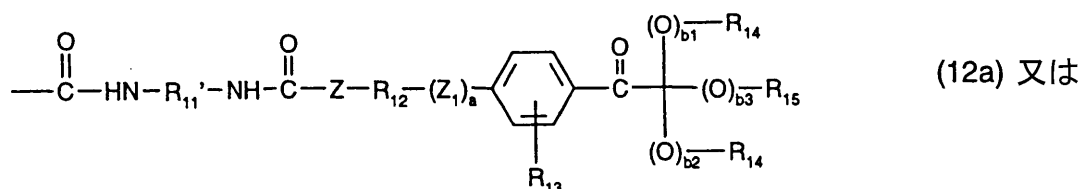
(ii) バルク材料を第二イオン性ポリマーの溶液に浸漬することによって、バルク材料に第一イオン性ポリマーの電荷と逆の電荷を有する第二イオン性ポリマーの被覆を施す段階

を含む浸漬法によってバルク材料表面に形成される、請求項 5 ～ 8 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 10】 バルク材料が、その表面に結合された-NH₂及び/又は-NH-

基を有し、それらの H 原子の一部が、式：

【化 2】



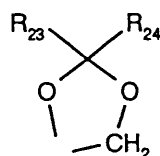
(式中、Z は、二価の - O - 、 - NH - 、又は - NR₂₂ - であり；

Z₁ は、- O - 、- O - (O)C - 、- C(O) - O - 又は - O - C(O) - O - であり；

R₁₃ は、H、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ又は N - C₁ ~ C₁₂ - アルキルアミノであり；

R₁₄ 及び R₁₅ は、それぞれ互いに独立して、H、直鎖又は分枝鎖 C₁ ~ C₈ - アルキル、C₁ ~ C₈ - ヒドロキシアルキル若しくは C₆ ~ C₁₀ - アリールであるか、或いは基 R₁₄ - (O)_{b1} - 及び R₁₄ - (O)_{b2} - は、共に、- (CH₂)_c - (ここで c は、3 ~ 5 の整数である) であり、又は基 R₁₄ - (O)_{b1} - 、R₁₄ - (O)_{b2} - 及び R₁₅ - (O)_{b3} - は、共に、式：

【化 3】



で示される基であり；

R₁₂ は、直接結合であるか、或いは非置換若しくは - OH によって置換されている、及び / 又は割り込みのない若しくは一つ以上の基：- O - 、- O - C(O) - 若しくは - O - C(O) - O - が割り込んでいる直鎖若しくは分枝鎖 C₁ ~ C₈ - アルキレンであり；

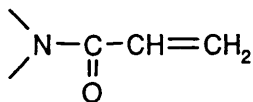
R₁₁ は、分枝鎖 C₃ ~ C₁₈ - アルキレンであるか、非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 C₆ ~ C₁₀ - アリーレンであるか、非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 C₇ ~ C₁₈ - アラルキレンであるか、非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 C₃ ~ C₈ - シクロアルキレンであるか、非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン - C_yH_{2y} - であるか、非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 - C_yH_{2y} - (C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン) - C_yH_{2y} - (ここで y は、1 ~ 6 の整数である) であり；

R₁₆ は、独立して、R₁₁ と同義であるか、直鎖 C₃ ~ C₁₈ - アルキレンであり；

R₂₂ は、直鎖又は分枝鎖 C₁ ~ C₆ - アルキルであり；

T は、二価の - O - 、- NH - 、- S - 、C₁ ~ C₈ - アルキレン又は

【化 4】



であり；

Z_2 は、直接結合又は $-\text{O}- (\text{CH}_2)_d -$ （ここで d は、1～6の整数であり、この末端 CH_2 基は、式（10c）では隣接する T に結合している）であり；

R_{17} は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{N}-\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキルアミノ又は $-\text{NR}_{25}\text{R}_{26}$ （ここで R_{25} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルであり、 R_{26} は、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルである）であり；

R_{18} は、直鎖又は分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ -アルケニル又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリール- $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルであり；

R_{19} は、 R_{18} から独立して R_{18} と同義であるか、若しくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリールであり、又は R_{18} 及び R_{19} は、共に、 $-(\text{CH}_2)_e -$ （ここで e は、2～6の整数である）であり；

R_{20} 及び R_{21} は、それぞれ互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシによって置換されていてもよい直鎖若しくは分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリール- $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル若しくは $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ -アルケニルであり；或いは

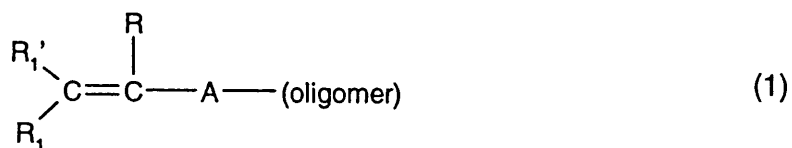
R_{20} 及び R_{21} は、共に、 $-(\text{CH}_2)_{f1} - Z_3 - (\text{CH}_2)_{f2} -$ （ここで Z_3 は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}_{26}$ であり、 R_{26} は、 H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキルであり、 f_1 及び f_2 は、それぞれ互いに独立して、2～4の整数である）であり；

R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ互いに独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；及び

a 、 a_1 、 b_1 、 b_2 及び b_3 は、それぞれ互いに独立して0又は1であるが、但し、 R_{15} が H である場合 b_1 及び b_2 は各々0であること、 $(b_1 + b_2 + b_3)$ の合計が2を越えないこと、そして R_{12} が直接結合である場合、 a は0であることを条件とする）で示される基によって置換されている一つ以上の二重層を含む、請求項5～9のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項11】 (b)で、式：

【化5】



(式中、

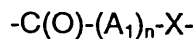
R_1 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキル又は基： $-\text{COOR}$ であり；

R 、 R 及び R_1 は、それぞれ互いに独立して、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルであり

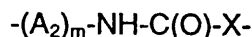
；

A は、直接結合であるか、式：

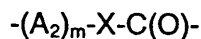
【化6】



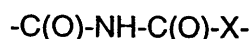
(2a) 又は



(2b); 又は



(2c); 又は



(2d); 又は

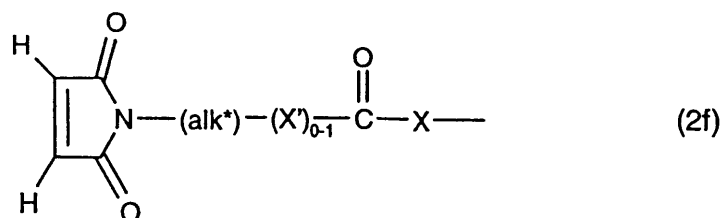


(2e);

で示される基であり ; 又は

A 及び R₁ は、隣接する二重結合と併せて、式 :

【化 7】



(2f)

で示される基であり ;

A₁ は、非置換若しくはヒドロキシによって置換されている - O - C₂ ~ C₁₂ - アルキレンであるか、又は - O - C₂ ~ C₁₂ - アルキレン - NH - C (O) - 若しくは - O - C₂ ~ C₁₂ - アルキレン - O - C (O) - NH - R₁₁ - NH - C (O) - (ここで R₁₁ は、直鎖若しくは分枝鎖 C₁ ~ C₁₈ - アルキレン、又は非置換又は C₁ ~ C₄ - アルキル - 若しくは C₁ ~ C₄ - アルコキシ置換 C₆ ~ C₁₀ - アリーレン、C₇ ~ C₁₈ - アラルキレン、C₆ ~ C₁₀ - アリーレン - C₁ ~ C₂ - アルキレン - C₆ ~ C₁₀ - アリーレン、C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン、C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン - C₁ ~ C₆ - アルキレン、C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン - C₁ ~ C₂ - アルキレン - C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン又は C₁ ~ C₆ - アルキレン - C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン - C₁ ~ C₆ - アルキレンである) であり ;

A₂ は、C₁ ~ C₈ - アルキレン、フェニレン又はベンジレンであり ;

m 及び n は、それぞれ互いに独立して、0 又は 1 の数であり ;

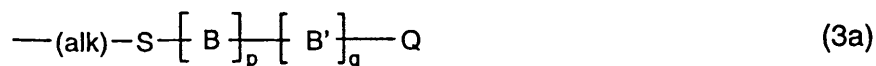
X、X₁ 及び X は、それぞれ互いに独立して、二価の基 : - O - 又は - N R (ここで R は、水素又は C₁ ~ C₆ - アルキルである) であり ;

(alk*) は、C₂ ~ C₁₂ - アルキレンであり ; 並びに

(oligomer) は、

(i) 式 :

【化 8】



(式中、

(alk) は、C₂ ~ C₁₂ - アルキレンであり、

Q は、重合連鎖反応停止剤として作用することに適切な一価の基であり、

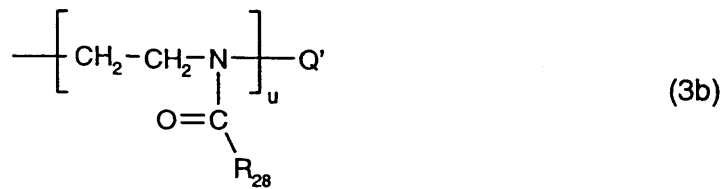
p 及び q は、それぞれ互いに独立して 0 ~ 250 の整数であり、ここで (p + q) の合計は、2 ~ 250 の整数であり、及び

B 及び B' は、それぞれ互いに独立して、ビニル性二重結合を単結合で置換することによって共重合性ビニルモノマーから誘導することができる 1, 2 - エチレン基であり、基 B 及び B' の少なくとも一方は、親水性置換基によって置換されている)

で示されるテロマーの基であるか ;

(i i) 式 :

【化 9】



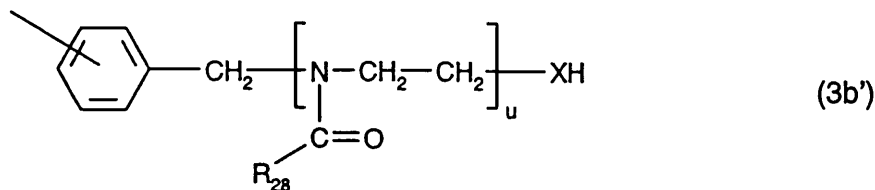
(式中、

 R_{28} は、水素又は非置換若しくはヒドロキシ置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキルであり、 u は、2 ~ 250 の整数であり、及び Q は、重合開始剤の基である)

で示されるオリゴマーの基であるか ;

(i i i) 式 :

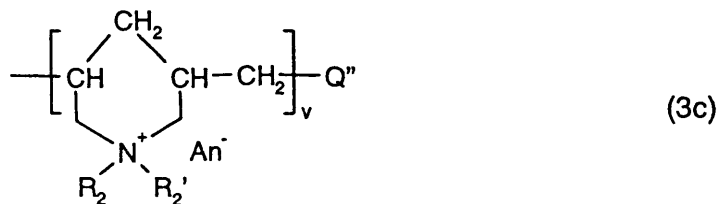
【化 10】

(式中、 R_{28} 、 X 及び u は、上記と同義である)

で示される基であるか ;

(i v) 式 :

【化 11】



(式中、

 R_2 及び R_2' は、それぞれ互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルであり、 An^- は、アニオンであり、 v は、2 ~ 250 の整数であり、及び Q は、重合連鎖反応停止剤として作用することに適切な一価の基である)

で示されるオリゴマーの基であるか ;

(v) 式 :

【化 12】



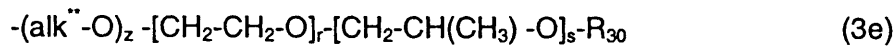
(式中、

R_4 は、水素、又は非置換又はヒドロキシ、カルボキシ、カルバモイル、アミノ、フェニル、 o - 、 m - 若しくは p - ヒドロキシフェニル、イミダゾリル、インドリル又は基 : $-\text{NH} - \text{C}(=\text{NH}) - \text{NH}_2$ によって置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルであり、及び

t は、2 ~ 250 の整数である)
 で示されるオリゴペプチドの基、又はプロリン若しくはヒドロキシプロリンに基づくオリゴペプチドの基であるか；

(v i) 式：

【化 1 3】



(式中、

R_{30} は、水素又は $C_1 \sim C_{24}$ - アルキルであり、

(alk) は、 $C_2 \sim C_4$ - アルキレンであり、

z は、0 又は 1 であり、

r 及び s は、それぞれ互いに独立して、0 ~ 250 の整数であり、(r + s) の合計は、2 ~ 250 である)

で示されるポリアルキレンオキシドの基であるか；

(v i i) オリゴ糖の基

であるが、但し、

(oligomer) が、式 (3 a) の基である場合、A は、直接結合ではないこと；

(oligomer) が、式 (3 b) の基である場合、A は、直接結合であること；

(oligomer) が、式 (3 b)、(3 c)、(3 d)、(3 e) の基であるか、オリゴ糖の基である場合、A は、式 (2 c) 又は (2 e) の基ではないこと；及び

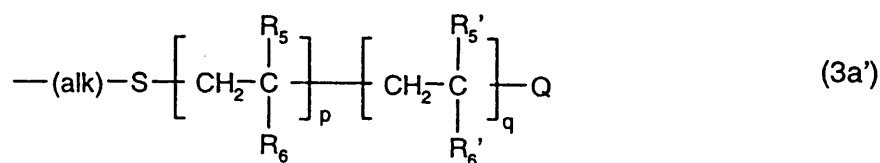
(oligomer) が、式 (3 d) の基である場合、A は、式 (2 c) 又は (2 e) の基であることを条件とする)

の親水性マクロモノマーが塗付される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 1 2】 親水性マクロモノマーが、R が、水素又はメチルであり、 R_1 が、水素、メチル又はカルボキシルであり、 R_1 が、水素であり、A が、式 (2 a) 又は (2 b) の基であり、(oligomer) が、式 (3 a) のテロマーの基である式 (1) の化合物である、請求項 1 1 記載の複合材料。

【請求項 1 3】 (oligomer) が、式 (3 a) の基を示し、その基： $-(alk)-S-[B]_p-[B]_q-Q$ が、式：

【化 1 4】



(式中、

(alk) は、 $C_2 \sim C_4$ - アルキレンであり、

R_5 及び R'_5 は、それぞれ互いに独立して、水素又はメチルであり、

Q は、重合連鎖反応停止剤として作用することに適切な一価の基であり、

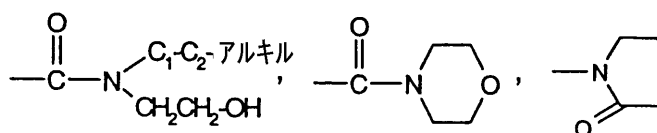
p 及び q は、それぞれ互いに独立して、0 ~ 100 の整数であって、ここで (p + q) の合計は、5 ~ 100 の整数であり、及び

R_6 及び R'_6 は、それぞれ互いに独立して、基： $-COOY$ (ここで Y は、 $C_1 \sim C_2$ - アルキル、ヒドロキシ、アミノ若しくは N, N - ジ - $C_1 \sim C_2$ - アルキルアミノによって置換されている $C_2 \sim C_3$ - アルキルであるか、基： $-C_2 \sim C_4$ - アルキレン - NH - C(O) - O - G (ここで - O - G は、トレハロースの基である) である)；基： $-CO-NY_1Y_2$ (ここで Y_1 及び Y_2 は、それぞれ互いに独立して、水素又は非置換の若しくはヒドロキシによって置換されている $C_1 \sim C_2$ - アルキルであるか、 Y_1 及び Y_2 は、隣接する N 原子と一緒にあって、N - $C_1 \sim C_2$ - アルキルピペラジノ若しくはモルホリノ環を形成す

【請求項 14】 (b)で、式：

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_{2-4}\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-(\text{alk})-\text{S}-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_5)(\text{R}_6)\right]_p-\text{Q} \quad (1b)$$

【化 1 6】



【請求項 18】 親水性表面被覆が、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$

の被覆厚を有する、請求項 1 ~ 17 のいずれか記載の複合材料。

【請求項 19】 (a) イオン性の基がなく、ラジカル重合のために共有結合された開始剤部分を含むポリイオン性材料が表面に吸着又は異極結合されている、無機又は有機バルク材料を与える段階；

(b) その開始剤ラジカルを備えるバルク材料表面に一つ以上の異なるエチレン性不飽和親水性モノマー又はマクロモノマーの被覆剤を塗付する段階；及び

(c) 熱的に、又は放射線照射、好ましくは UV 照射によって、その不飽和親水性マクロモノマーの被覆剤を重合する段階を含む、複合材料の製造法。

【請求項 20】 ポリイオン性材料が、二重層を少なくとも一つ含み、該二重層が、第一イオン性ポリマー及び第一イオン性ポリマーの電荷とは逆の電荷を有する第二イオン性ポリマーを含み、(i) バルク材料を第一イオン性ポリマーの溶液に浸漬する段階；そしてその後、

(ii) バルク材料を第一イオン性ポリマーの電荷とは逆の電荷を有する第二イオン性ポリマーの溶液に浸漬する段階を含む浸漬法によってバルク材料表面に塗付される、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】 第一イオン性ポリマーが、カルボキシ基又はそれらの塩を含むアニオン性ポリマーであり、第二イオン性ポリマーが、第一若しくは第二アミノ基又はそれらの塩を含むカチオン性ポリマーである、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】 ラジカル重合のための開始剤部分が、ポリイオン性材料のアミノ基と開始剤部分のイソシアナト基との反応によってポリイオン性材料に結合される、請求項 19 ~ 21 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 23】 無機又は有機バルク材料が、生体医学用デバイス、特に、コンタクトレンズ、眼内レンズ又は人工角膜である、請求項 19 ~ 22 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 24】 請求項 1 ~ 18 のいずれか一項記載の複合材料を含む生体医学用デバイス。

【請求項 25】 コンタクトレンズ、眼内レンズ又は人工角膜である、請求項 24 記載の生体医学用デバイス。

【請求項 26】 眼科用デバイスの製造、特に、コンタクトレンズ、眼内レンズ又は人工角膜の製造に関わる請求項 1 ~ 18 のいずれか記載の複合材料の使用。