

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5101294号
(P5101294)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

A 6 1 L 29/00 (2006.01)

A 6 1 L 29/00 Z

A 6 1 M 25/00 (2006.01)

A 6 1 M 25/00 3 O 4

A 6 1 M 25/10 (2006.01)

A 6 1 M 25/00 4 1 O B

A 6 1 B 19/00 (2006.01)

A 6 1 B 19/00 5 O 2

A 6 1 L 31/00 (2006.01)

A 6 1 L 29/00 W

請求項の数 18 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-545459 (P2007-545459)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月25日(2005.10.25)
 (65) 公表番号 特表2008-522716 (P2008-522716A)
 (43) 公表日 平成20年7月3日(2008.7.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/038585
 (87) 国際公開番号 W02006/065356
 (87) 国際公開日 平成18年6月22日(2006.6.22)
 審査請求日 平成20年10月15日(2008.10.15)
 (31) 優先権主張番号 11/011,454
 (32) 優先日 平成16年12月14日(2004.12.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500332814
 ボストン サイエントフィック リミテ
 ッド
 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
 ビー. オー. ボックス 1317
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (72) 発明者 ウェーバー、ジャン
 アメリカ合衆国 55311 ミネソタ州
 メープル グローブ エイティナインス
 プレース ノース 18112

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー医療装置における L I P S S の適用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

医療装置であって、

表面の少なくとも一部およびポリマー材料の2つ以上の層の間における界面のいずれかにおいて、レーザー誘発周期表面構造 (L I P S S) を有するポリマー材料の部分を備え

前記医療装置は、カテーテル、バルーン、フィルタ、神経細胞成長を誘導するためのインプラント、ステント留置装置、内視鏡およびガイドワイヤから選択された部材であることを特徴とする、医療装置。

【請求項 2】

前記ポリマー材料は、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリスルホン、セルロース系材料、ポリスチレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリアクリロニトリル、それらの2種以上の共重合体、およびそれらの2種以上の混合物のうちから選択される、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 3】

前記ポリマー材料は熱可塑性ポリマーである、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 4】

前記ポリマー材料は熱硬化性材料である、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 5】

10

20

前記装置は、該装置の L I P S S が形成された部分を通る少なくとも 1 つの孔を有する、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 6】

前記装置はフィルタ膜である、請求項 5 に記載の医療装置。

【請求項 7】

前記装置は外面を有する管状ポリマー部分を備え、かつ前記 L I P S S は該外面の少なくとも一部に形成されている、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 8】

前記装置は内部ルーメンの表面を有する管状ポリマー部分を備え、かつ前記 L I P S S は該内部ルーメンの表面の少なくとも一部に形成されている、請求項 1 に記載の医療装置。

10

【請求項 9】

前記医療装置は長手方向軸線を有し、前記 L I P S S は材料の 2 つ以上の層の間における界面に存在し、該 L I P S S は前記医療装置を長手方向に貫通して延びる複数のチャネルを提供する、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 10】

前記装置は、該装置のチャネルを通して神経細胞の樹状突起の成長を誘導するためのインプラントである、請求項 9 に記載の医療装置。

【請求項 11】

前記 L I P S S は環状および多角形のいずれかである、請求項 1 に記載の医療装置。

20

【請求項 12】

前記 L I P S S が形成された表面の少なくとも一部に適用される生体機能性材料をさらに備える、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 13】

使用の際に互いから剥離される 2 つの対合面を備え、それらの表面の少なくとも一方は、前記 L I P S S を有する、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 14】

前記表面の双方が、それらの対合面上に L I P S S を有する、請求項 13 に記載の医療装置。

【請求項 15】

30

前記 L I P S S は、前記表面同士が接触している場合、互いに交差する波頭を有する波である、請求項 14 に記載の医療装置。

【請求項 16】

前記 L I P S S は、同一または異なる高分子材料からなる 3 つ以上の連続層の間の連続した界面に設けられ、各連続層によって先行する層の L I P S S が設けられる、請求項 1 に記載の医療装置。

【請求項 17】

前記高分子材料は熱硬化性樹脂である、請求項 16 に記載の医療装置。

【請求項 18】

少なくとも 2 つの前記層界面に存在する L I P S S 同士が交角をなして交差する、請求項 17 に記載の医療装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医療機器の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

レーザーはアブレーションおよび融着によって高分子材料から構造物を形成するために長く用いられてきた。場合によっては、UV レーザービームへの曝露、またはレーザー誘起による加熱によって、硬化可能な調合物を硬化させることもあった。

50

【 0 0 0 3 】

最近では、新規なレーザー効果、すなわち、レーザー誘起周期表面構造 (L I P S S) が報告されている。これらの構造は、193 nmおよび248 nmでポリ (ブチレンテレフタレート) (P E T) およびポリスチレン (P S) において最初に報告されたと伝えられているサブマイクロメートルサイズのパターンである。現在までに報告されたパターンとしては、熱可塑性基材の表面をレーザーアブレーション閾値エネルギーフルエンスより低い偏光のフルエンスに晒すことにより形成することが可能である線形波および規則的な点が挙げられる。

【 0 0 0 4 】

L I P S S の手順および得られる構造について記載している論文としては非特許文献 1 ~ 6 が挙げられ、それらの論文は、参照により本願にその全容が援用される。

10

述べられてきた L I P S S 技術の用途としては、マイクロ電子デバイス、および化学的または生物学的の対象の付加または配向における用途が挙げられる。医療機器構造における L I P S S の使用が報告されているとは思われない。

【非特許文献 1】ティ・リップルト (T . L i p p e r t) およびジェイ・ティ・ディキンソン (J . T . D i c k i n s o n) 、 「 ポリマーアブレーションの化学・分光学的態様：特殊な特徴および新規な使用法 (Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions) 」 C h e m . R e v . 、 2 0 0 3 年、103、453 - 485

【非特許文献 2】ダブリュ・ワイ・ワイ・ワン (W . Y . Y . W o n g) 、ティ・エム・ワン (T . M . W o n g) 、エイチ・ヒラオカ (H . H i r a o k a) 、 「 偏光パルスレーザー誘起周期表面構造におけるポリマーセグメント配列 (Polymer segmental alignment in polarized pulsed laser-induced periodic surface structures) 」、A p p l . P h y s . A 6 5 、 5 1 9 - 5 2 3 (1 9 9 7 年)

20

【非特許文献 3】エム・セテ (M . C s e t e) 、エス・ヒルド (S . H i l d) 、エイ・プレットル (A . P l e t t l) 、ピー・ツィーマン (P . Z i e m a n n) 、ゼットエス・ボー (Z s . B o r) 、オー・マルティ (O . M a r t i) 、 「 ポリカーボネートフィルム上におけるレーザー誘起周期表面構造形成プロセスにおける素地表面粗さの役割 (The Role of Original Surface Roughness In Laser-Induced Periodic Surface Structure Formation Process on Poly-Carbonate Films) 」、T h i n S o l i d F i l m s 、 4 5 3 - 4 5 4 (2 0 0 4 年) 1 1 4 - 1 2 0

30

【非特許文献 4】エム・セテ (M . C s e t e) 、ジェイ・コカベクザ (J . K o k a v e c z a) 、ゼットエス・ボラ (Z s . B o r a) オー・マルティブ (O . M a r t i b) 、 「 ポリマー表面上における偏光 UV レーザー照射によって生成されたサブマイクロメートルの微小機械的修飾の存在 (The Existence Of Sub-Micrometer Micromechanical Modulation Generated By Polarized UV Laser Illumination On Polymer Surfaces) 」、M a t e r i a l s S c i e n c e a n d E n g i n e e r i n g 、 C 2 3 (2 0 0 3 年) 9 3 9 - 9 4 4

【非特許文献 5】エム・リ (M . L i) ら、 「 ポリ (ウレタンイミド) フィルム上において 532 nm 偏光レーザー照射により生じる周期微小構造：アゾベンゼン発色団の配向 (Periodic microstructure induced by 532 nm polarized laser illumination on poly(urethane-imide) film: orientation of the azobenzene chromophore) 」、A p p l i e d S u r f a c e S c i e n c e 、 1 9 3 (2 0 0 2 年) 4 6 - 5 1

40

【非特許文献 6】アール・ケムケマー (R . K e m k e m e r) ら、 「 レーザー生成周期表面構造によるメラノサイトの組織の決定 (The determination of the morphology of melanocytes by laser-generated periodic surface structures) 」、M a t e r i a l s S c i e n c e a n d E n g i n e e r i n g 、 C 2 3 (2 0 0 3 年) 4 3 7 - 4 4 0

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

50

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、上記した L I P S S 技術を用いた医療装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の一態様では、表面の少なくとも一部に L I P S S パターンを有する医療装置が提供される。L I P S S パターンは、摺動面における接触面積を低減するため、付着に対する総表面積を増大させるため、一つまたは複数の表層の異方性補強を提供するため、細胞または樹状突起成長を整列させるためなどに有用である。

【 0 0 0 7 】

別の態様において、本発明は、医療装置のポリマー表面にパターン形成する方法を提供する。そのプロセスは、ポリマー表面を、アブレーション閾値より低いフルエンスレベルの偏光パルスレーザー照射に曝露する工程を含む。該プロセスによって入手可能なパターンは、長手方向、斜め方向、または周方向に延びる線形波、並びに拡大中心から広がる環状パターンまたは多角形パターンを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

L I P S S 効果は、アブレーション閾値より低いフルエンスレベルの偏光パルスレーザー照射を用いて、ポリマーの表面にナノメータからシングルミクロンの構造を形成する。ポリマーは、典型的にはナノ秒の継続時間を有するパルス照射の間に非常に短期間で溶解される。レーザー光線ビームの電場成分は、ビームの偏光のために単一方向に配向され、その結果、溶融状態の間に、前記ポリマーのポリマー双極子セグメントの数パーセントをその電場に整合させる。反復したレーザーパルスは、漸増的な効果を与え、最終的には、ポリマー表面に局在し、レーザー照射が中止されても損なわれない波パターンを生成するのに十分なほどポリマーを整列させる。そのような波パターンは、パルス間において試料を回転させることによって、あるいは一連のパルスによって、表面上に波ではなく点のパターンを形成することができる。当然のことながら、基材を回転させる代わりに、光学部品の向きを変更することにより、偏光ベクトルを回転させることができる。

【 0 0 0 9 】

フィルムの両面に L I P S S パターンを、それらのパターンが交角を為して、例えば直交して、配向されるように形成することにより、あるいは、上面に L I P S S パターンを備えた多数のフィルムを、各パターンが異なる角度で交差するように積層することにより、非常に強いフィルムを形成することができる。

【 0 0 1 0 】

L I P S S パターンを生成するためには、特定のポリマーに高度に吸収される U V 波長が適切に使用される。

L I P S S の周期はサブマイクロメートル範囲にあり、線状形の構造は、偏光の方向と平行である。L I P S S 波の周期は、典型的には、レーザー波長の大きさのオーダーであり、以下で説明する式 (I) に従って照射条件および材料の物理的なパラメータに依存する。

【 0 0 1 1 】

L I P S S フィーチャの生成に有効なフルエンスの範囲は、高分子材料および偏光レーザー光線の波長によって変化する。P E T の場合には、例えば、前記範囲は、P E T に対して 193 nm で約 $3 \sim 5\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり得る。構造の間隔は、一般的には、レーザー波長に比例する、例えば、P E T 上において 193 nm の照射では 150 nm の間隔が得られ、 248 nm の照射では 190 nm の間隔が得られる。ポリカーボネート上に L I P S S を生成するためにも同様の条件を用いることができる (例えば、A r F エキシマレーザー光 (193 nm)、 「p」 または 「s」 偏光、 $4\text{ mJ} / \text{cm}^2$ のフルエンス、 $800 \sim 1000$ パルス、 $30^\circ \sim 45^\circ$ の入射角)。P E T、ポリイミド、ポリスチレンおよびポリスルホン上における L I P S S パターンは、 10 Hz でレーザー発振を行なう N d : Y A G レーザー (266 nm) の第 4 高調波を約 $2\text{ mJ} / \text{cm}^2$ のフルエンスおよ

10

20

30

40

50

び50°の入射角で用いて得ることができる。10mJ/cm²まで、または、それ以上のフルエンスが適当である場合もある。パターンの深さは、適用されるレーザーエネルギーによって決定される。

【0012】

表面の不均質性によるビーム散乱は、LIPSS周期およびパターンに影響する場合がある。そのため、一般にほぼ均一な表面が望ましい。しかしながら、特定の例において所望される場合には、ポリマー材料の初期の表面粗さを操作することにより、表面構造における非対称パターンを意図的に得ることができる。

【0013】

LIPSSパターンは、ビーム走査または基材の運動、あるいはその双方を用いて、表面上に配置され得る。またレーザーエネルギーも、回折要素を用いて、大きな領域に分配することができる。ホログラム回折格子(holographic diffractor)を用いると、ほとんどいかなるエネルギー分布をも確立することができる。基材の運動は、回転または並進、あるいはその双方であり得る。並進は、x方向およびy方向の少なくとも一方であり得る。ビームに対する基材の向きを周期的に変更することにより、またはビームの回折パターンを変更することにより、複合パターンを得ることができる。点パターンは、一連のレーザーパルス照射の間に、例えば10~100パルス毎に、基材平面における回転を漸増することにより得ることができる。

【0014】

レーザー修飾表面の分析には、パルスフォースモードで作動する応用原子間力顕微鏡(applied atomic force microscopy)を使用することができる。また、LIPSS表面の二色性を検討するために、偏光反射FT-IRを用いることもできる。

【0015】

適用されるレーザーフルエンスは、アブレーション閾値をはるかに下回るが、特に試料が照射中に空気または酸素に晒される場合、高分子材料に対して若干の化学変化が生じることがある。表面の酸化が望ましくない場合には、基材を窒素または不活性ガスで覆うか、または基材を真空中に配置した状態で、照射を行なってもよい。

【0016】

波パターンは、レーザー・ビームの光波長および入射角、並びに材料特性の関数である。所与の材料については、前記関数は式(I)によって表わされる。

【0017】

【数1】

$$\Pi = \frac{\lambda}{n \pm \sin \Theta} \quad (I)$$

上記式中、 Π は周期であり、 n はビームが表面から反射されるときに遭遇する2つの媒質の間における屈折率であり、 λ は波長であり、 Θ は入射角である。前記屈折率は、一般的には、空気と高分子材料との間において得られるが、不活性ガスが提供される場合、またはLIPSSパターンが内側面に形成される場合、つまりビームが2つのポリマー層の間の境界から反映することによって形成される場合には、異なることもある。

【0018】

LIPSS配向PET表面は、谷よりも著しく堅い波の隆条部を有する。これは一般に、整合した極性領域は隣接する非晶質領域より再溶融に対してより耐性を有するので、半結晶性ポリマーおよびブロック共重合体、および主として非晶質熱可塑性物質を含む様々な熱可塑性高分子材料に当てはまると考えられる。

【0019】

加えて、ゲル化しているが、完全には硬化していない多くの熱硬化性材料をLIPSS手順によって配向させることができる。熱硬化性材料は、熱の付与により、化学的に異なる成分同士の混合により、または放射線への曝露により、硬化する組成物を含む。ゲル化

10

20

30

40

50

した熱硬化性層に対して、LIPS Sパターン形成を行った後に、熱硬化性ゲルの次に続く上層によって過充填を行い、LIPS Sは毎回新たな上層をパターン形成することにより、生じる高分子材料の大部分にわたって多層配向結晶構造が形成される。同時に、一部の層または各層に対してレーザーの偏光が変更される場合、結晶は角度が変更された層によって画定される平面を横断し、材料の全体的な強度をさらに増大させる。

【0020】

適切には、レーザー・ビームの最も均質な部分を、特異的な波長に対して被覆された薄層偏光子によって線形的に偏光してもよく、そのフルエンスは減衰器モジュールの適用により $0.5 \sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ に調節される。

【0021】

図1を参照すると、エム・セテ (M. Csete)、「ポリカーボネートフィルム上におけるレーザー誘起周期表面構造形成プロセスにおける素地表面粗さの役割 (The Role of Original Surface Roughness In Laser-Induced Periodic Surface Structure Formation Process on Poly-Carbonate Films)」、Thin Solid Films、453-454 (2004年)、115頁に記載されているような、ポリマー表面上にLIPS Sパターンを生成するための装置10が示されている。この装置は、例えばArFレーザーなどのレーザー12と、角度15が $0 \sim 45^\circ$ まで可変である減衰器14と、例えば5mmのビーム幅を提供する開口16と、例えば「s」偏光を生じるレーザーオプティック (Laser optik) 社の薄層偏光子などの偏光子18とを備える。偏光子角度19は、例えば、約 70° であってもよい。試料20は、入射角を可変にし、試料をx方向およびy方向の双方に並進させることを可能にするテーブル (図示せず) の上に載置されている。当然のことながら、図1に示したレンズ光学部品構造のうちの一部またはすべての代わりに、等価なミラー光学部品を用いてもよい。

【0022】

LIPS S効果が医療装置において有益に利用され得る、多くの有用な用途が存在する。

LIPS Sパターンの隆条構造およびその山が比較的硬いことを利用して、2つの摺動ポリマー表面の間における接触領域の摩擦を低減することができる。一例として、この特性は、ガイドワイヤ上のポリマー外装材、カテーテル管および内視鏡の外表面および内面、並びにバルーンの外面において有益である。いくつかの利点がある。摺動抵抗は実際の接触面積に依存し、LIPS Sパターンが生成される場合、表面の総接触面積は隆条部の頂上の面積に低減される。更に、LIPS Sパターンにおいて、ポリマーのより硬質な結晶性セグメントは隆条部に集中する。これにより、装置を形成するためには比較的より柔らかく、より可撓性であるバルクポリマーを用いるが、それでもなお接触点はバルク材料より硬質で頑丈である表面を得ることが可能となる。

【0023】

接触面積を縮小することにより摺動抵抗を低減することに加えて、バルーン外壁に構成されるLIPS Sの硬質な隆条は、例えば、破裂力をより強直な隆条に沿って分散させることにより、改善された耐破裂性を提供することができる。これは、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアミドまたはポリイミド材料から形成されたバルーンには特に有益である。

【0024】

表面が構造化された表面の波または点構造は、滑動に対してより小さい接触面積を生じるが、谷の面積も考慮に入れられる場合には、LIPS S表面の総面積はより大きくなる。これは、表面が粘着性または生体機能性のコーティングで完全に被覆される場合に、界面の付着を増大させるために利用することができる。また増大した表面積は、活性が装置の巨視的な領域に基づいて考慮される場合に、薄い機能性生体機能コーティングの活性を増大させるために利用することができる。

【0025】

図2には、外面114を有するバルーン112を備えるバルーンカテーテル110の先

10

20

30

40

50

端部分が示されている。カテーテル 110 は、さらに外面および内面 118, 120 を有する外側シャフト 116 と、外面および内面 124, 126 を有する内側シャフト 122 とをそれぞれ備える。内側シャフトはガイドワイヤルーメン 128 を画定する。内側シャフトと外側シャフトとの間の空間は膨張ルーメン 130 を画定する。バルーン 112 は、その基端部において外側シャフト 116 に接合され、その先端側において内側シャフト 122 に接合される。

【0026】

カテーテル 110 の摺動面は、少なくとも内側シャフト 122 の内面 126 と、外側シャフト 116 の外面 118 と、バルーン外面 114 とを含む。留置の間、内面 126 はガイドワイヤ上を摺動する。留置および抜去のために、外側シャフトの表面 118 およびバルーン外面 114 の一部が体内管腔内を摺動する。場合によっては、内側シャフトおよび外側シャフトが互いに対して移動可能にされ、したがって、外側シャフト表面 118 に対して内側シャフト表面 126 が摺動してもよい。

【0027】

本発明の幾つかの実施形態において、各層の界面において内部補強を形成するために、LIPSS 表面修飾を連続的に塗布されるポリマーコーティング層において繰り返してもよい。その場合、特に連続層の波パターンは非平行に整列される。

【0028】

図 3 は、山 155 および谷 158 を備える、縞状 LIPSS パターンを有するポリマー医療装置表面 150 の断片の拡大図を示す。このようなパターンの周期性は、50 ~ 1000 ナノメートル（例えば 100 ~ 600 nm）の範囲にある。

【0029】

装置表面の全体に LIPSS によってパターン形成する必要はない。LIPSS パターンは、補強が所望される特定の場所のみに設けられてもよい。図 4 は、LIPSS パターンが刻みつけられた点領域 165 を有するポリマー医療装置表面 160 の断片を概略的に示す。点領域 165 は表面を通る孔 170 を有する。孔 170 は、同じレーザー装置を用いて、入射角を垂直に変更し、出力をアブレーションレベルに増大することによって提供され得る。その孔が表面 160 を介して物質を通過させるために用いられる場合、LIPSS パターンは、孔の周囲の点領域 165 を強化し、使用中に孔が拡大する傾向を低減する。図示しない実施形態において、交差 LIPSS パターンを点領域 165 の裏面に設けてもよい。

【0030】

LIPSS パターンはレーザー・ビームの偏光と相互に関連するので、ビームの光学的または機械的な操作を用いて、線形波以外の多数の別のパターンを提供することができる。例えば、円偏光を用いて、環状波、例えば円形の装置または孔の周線に対して平行に延びる波を生成することができる。図 5 は、孔 185 を取り巻く、表面の点領域 180 の構成を示す。点 180 の表面における LIPSS パターンは環状である。同様に、ビームの分割、曲折、および反射の既知の光学技術によって、多角形パターンを生成することができる。

【0031】

表面補強を基材の複数の孔の間に施してもよい。図 6 は、フィルム基材の表面部分 190 を示す。表面部分 190 は、該表面部分 190 を通る多数の孔 200 を有し、隣接した孔 208 の間には LIPSS 波パターン 205 が設けられている。図 7 は、装置の別の表面部分 210 を示す。表面部分 210 は、該表面部分を通る複数の孔 212 を有し、それらの孔の間には交差 LIPSS パターン 214, 216 が設けられている。場合によっては、交角をなして配置される LIPSS パターンを、波パターンの連続性を維持するように、フィルム基材の両側に刻みつけてもよい。

【0032】

LIPSS パターンは、装置の部分によって異なってもよい。図 8 は、カテーテルアテローム切除術のような外科的処置において、血管内に留置して、処置の間に生成また

10

20

30

40

50

は放出される塞栓物質を捕捉する血液フィルタ装置 220 の概略図である。装置 220 はワイヤ 222 を備える。ワイヤ 222 の先端はループ 224 であり、ループ 224 の上には、LIPSS パターンを有する袋体 225 の形態にあるフィルタ膜が取り付けられている。この袋体の部分 230、すなわちそのループ 220 との重複部の近くにおいては、LIPSS パターンは流動方向に対して長手方向に延びている。袋体の部分 235 には、周方向の LIPSS パターンが設けられている。これに代えて、部分 235 の孔の周囲の領域を、図 4 ~ 図 7 に関して説明したいずれの方法によってパターン形成してもよい。

【0033】

図 9 は、周方向の LIPSS パターンの波 255 を有する管状部材 250 を示す。波 255 は、管の破裂抵抗を増大させるために使用することができる。縞状パターンは環状であつてもよいし、螺旋状であつてもよい。管の長さに沿って密度または角度を変化させた縞状パターンを設けることによって、管の可撓性をその長さに沿って変更することができる。

【0034】

LIPSS パターンの山から山の間隔および山から谷の深さは、装置に特定の大きさのチャンネルを設けるために利用することができる。図 10 は、フィルムをロール状に巻いて層 265 を提供することによって用意された装置 260 を示す。フィルムは波 LIPSS パターンを有する。フィルムは、前記パターンとほぼ平行な長手方向軸線に沿って巻かれている。前記ロールは、適切には、該ロールの長手方向軸と交差する平面に沿って切断される。LIPSS パターンの谷は、ろ過に使用可能である緊密に制御された大きさのチャンネル 270 を提供する。幾つかの実施形態においては、被覆フィルムの滑らかな面は隣接する LIPSS 表面上の山の先端に接着される。接着は、感圧性接着剤層または硬化可能な接着剤層をフィルムの滑らかな面に設けることにより行なうことができる。

【0035】

図 10 に示したタイプのロール片は、ニューロンのような特定種の細胞の樹状突起成長を導くインプラントとしても使用することができる。例として、傷部位の両側に存在する健康な神経組織からの樹状突起成長が、個別のチャンネルを通して成長するように誘導されて、健康な組織の個々のニューロン間における伝達の回復を促進する。場合によっては、健康な神経組織間においてより長い範囲の再接続を行なうために、ロール部分同士の間には神経幹細胞を配置することが有効であることもある。樹状突起成長を誘導するために、チャンネル内に神経成長因子を提供してもよい。そのようなインプラントの高分子材料は、生分解性であつてもよい。本発明のさらなる態様は、装置内のチャンネルが健康なニューロン同士の間、または幹細胞と健康なニューロンとの間に延びるように、そのような装置を損傷部位に移植することを含む、神経系の損傷を治療するための外科的方法によって構成される。

【0036】

LIPSS は、特定のポリマー分子部分の局所的な分子整列を生成する。そのため、分子の極性部分と非極性部分と間に実質的な伝導率の差を有するポリマーにおいて、LIPSS パターンは複数の伝導性部分を同時に配置することができる。従って、フィルム表面の電気的性質を変化させて、異方性伝導性を生成することができる。生物学的活性を支配し得る特定の局所的な電気的性質を有する装置を製造することができる。LIPSS によって提供される伝導性に有意な異方性を有する複数の LIPSS パターン層を用いて、電子装置を形成することもできる。

【0037】

カテーテル管のような装置の内面が LIPSS 手順によって改良されることが望まれる場合、光ファイバによってレーザーエネルギーをその表面に送出することも可能である。

本発明は、丈夫で摺動摩擦が低い面が必要とされる任意の管状またはワイヤ状の表面、特に装置の厚み寸法が最小でなければならないそのような表面として用途を有する。LIPSS パターンは、外面にあつても、内側の管状表面上にあつてもよく、また、連続していてもよいし、不連続であつてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

本願に記載した技術を用いて、任意の医療装置の摺動面を修飾し得る。本発明は、カテーテルアセンブリに対して特定の有用性を提供する。カテーテルアセンブリは広範囲の手技で使用され、例えば、脈管構造（冠状動脈血管系を含む）内、胆管内、尿管内、神経系、生殖系などにおいて、ガイドカテーテルおよびステントデリバリーシステムのような医療装置用デリバリーシステムと同様に用いられる。非限定的な例として、本発明は、カテーテルシャフトの内面または外面、並びにバルーンのそのような表面を修飾するためにも使用され得る。ステントスリーブまたは他のステント保護構造も、L I P S S フィーチャを有利に備えてもよい。またガイドワイヤも、L I P S S によって生成された波または点パターンを有するポリマーコーティング材で有利に被覆して、身体における摺動摩擦を低減し、かつカテーテルがワイヤ上を進められるときのルーメンの摩擦を低減するようにしてもよい。

10

【 0 0 3 9 】

L I P S S パターンはまた、別のものとの接触から引き剥がされなければならない表面において有利に使用することもできる。一部のステントの保護構造はこのように作用する。対向する表面に、それらの表面が対合したときに交差する波パターンを設けた場合、そのような表面の界面における接触による癒着を低減することができる。

【 0 0 4 0 】

一般に、L I P S S パターンは熱可塑性ポリマー材料において生じさせることができる。表面でゲル化しているか、またはそれに非常に近いが、表面においてまだ完全には硬化していない熱硬化性組成物もまた、その上にL I P S S パターンを形成するのに適した基材であり得る。場合によっては、組成物の硬化とその上におけるL I P S S パターンの形成とを同時に行なうために、レーザー照射を用いてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

本願における使用に適したポリマー材料の例には、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエーテル、ナイロンを含むポリアミド、ポリスルホン、セルロース系材料、ポリスチレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリアクリロニトリル（P A N）、それらのブロック共重合体などの共重合体およびそれらの混合物、並びに本願で特に言及していない様々な他のポリマー材料が含まれるが、これらに限定されるわけではない。本願において用いられるように、用語「共重合体」は、ターポリマーなどを含む、2つ以上のモノマーを用いて形成される任意のポリマーを指す。

30

【 0 0 4 2 】

適切なポリオレフィンの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、並びにそれらの共重合体が挙げられる。

適切なポリエステル共重合体の例としては、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、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【 0 0 4 3 】

ポリアミド材料の例としては、ナイロン6、ナイロン6 / 6、ナイロン6 / 1 2、ナイロン9 / 1 2、ナイロン6 / 1 0、ナイロン1 0、ナイロン1 1、ナイロン1 2などが挙げられる。

40

【 0 0 4 4 】

ポリエーテル共重合体の例としては、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）が挙げられる。

適切なスチレンブロック共重合体の例としては、スチレン - イソブレン - スチレン（S I S）、スチレン - ブタジエン - スチレン（S B S）、スチレン - エチレン / プロピレン - スチレン（S E P S）、スチレン - イソブチレン - スチレン（S I B）、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン（S E B S）などを含むがそれらに限定されないスチレン末端ブロックを有するそれらのブロック共重合体が挙げられるが、これらに限定されるわけ

50

ではない。

【0045】

適切なポリアミドブロック共重合体の例としては、例えば、ポリエーテルブロック - アミドが挙げられる。ポリエステルブロック共重合体の例としては、ポリエステルブロックエステル共重合体、ポリエステルブロックエーテル共重合体などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ポリエステルおよびポリアミドのブロック共重合体エラストマーおよびそれらのバルーン材料としての使用は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第6,406,457号、同第6,171,278号、同第6,146,356号、同第5,951,941号、同第5,830,182号、同第5,556,383号、同第5,112,900号にも記載されている。

10

【0046】

医療用バルーンの形成に特に適した適切なポリマー材料の例としては、ポリエステルおよびその共重合体、ポリアミドおよびその共重合体、ペンシルベニア州フィラデルフィア所在のアトフィナ ケミカルズ (Atofina Chemicals) から市販されているPEBAX (登録商標) の商品名で入手可能なもの等のポリアミドブロック共重合体、ポリエステルブロック共重合体、ポリウレタンブロック共重合体、ポリオレフィンおよびその共重合体、並びにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ポリ (エステル - ブロック - エーテル) エラストマーは、デュポン ド ヌムール アンド カンパニー (DuPont de Nemours & Co.) からHYTREL (登録商標) の商品名で入手可能であり、ポリブチレンテレフタレートの硬質セグメントと、長連鎖ポリエーテルグリコールに基づく軟質セグメントとから成る。また、これらのポリマーはARNITEL (登録商標) の商品名でDSM エンジニアリング プラスチックス (DSM Engineering Plastics) から入手可能である。適切なバルーン材料は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許番号第5,549,552号、同第5,447,497号、同第5,348,538号、同第5,550,180号、同第5,403,340号、および同第6,328,925号にも記載されている。これらの特許文献の各々は参照によりその全容を本願に援用される。

20

【0047】

カテーテルシャフトの形成に特に適したポリマー材料としては、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ (エーテル - ブロック - アミド)、ポリ (エステル - ブロック - エーテル)、ポリ (エステル - ブロック - エステル) のようなポリオレフィンが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

30

【0048】

熱硬化性材料の例としては、光および/または熱によって活性化される一液型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエーテルおよびポリチオール/ポリエン系、水分によって活性化されるポリイソシアネートおよびシリコン、並びに二液型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコンおよびポリウレタン系がある。

【0049】

本願において、同一または異なるポリマー組成物を用いて2つ以上のポリマー層が形成される多層構造を使用してもよく、光エネルギーは2つの層の間の界面に反射するように指向されて、その界面でLIPSSパターン形成を生じさせる。

40

【0050】

一般に、より高いエネルギー照射によって生じ得る副反応を回避するために、より低エネルギーの、例えば近紫外線または可視領域の光の波長を用いることが好ましい。特定のポリマーに強く吸収されない波長をLIPSSパターン形成工程に使用することが望まれる場合、所望の波長の光によって強く吸収される部分を組み込むようにポリマーを修飾してもよい。ポリマー修飾の技術の実例は、エム・リ (M. Li) ら、「ポリ (ウレタンイミド) フィルム上において532 nm偏光レーザー照射により生じる周期微小構造: アゾベンゼン発色団の配向 (Periodic microstructure induced by 532 nm polarized laser

50

illumination on poly(urethane-imide) film: orientation of the azobenzene chromophore)」、Applied Surface Science、193(2002年)46-51に記載されている。

【0051】

カテーテルは、当技術分野において詳述されている構成を有する従来の材料から形成され得る。基端側シャフト部分は、ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレート、ナイロン、ポリ(エーテル-ブロック-アミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)のような高強度のポリマーを用いて、マルチルーメン押し出しによって製造することができる。同様に、多層構造を形成するために、共押し出しを用いてもよい。

【0052】

また、編組、織物、編物、粗紡、ランダム状などの形態にある繊維材料を、本発明の医療装置の層内または層間に設けてもよい。

また、LIPSSパターンを、セラミック前駆体として機能する有機金属ポリマー材料内に生じさせてもよい。その後、前駆体のさらなる熱処理により、前駆体のLIPSSパターンに由来する波状または他のパターンを表面に有するセラミックスを生成することができる。従って、本発明のさらなる態様は、ポリマー材料前駆体の熱処理によって得られるセラミックス材料の一部を備える医療装置である。前記前駆体は、その表面または材料の2つ以上の層の間の界面の少なくとも一部においてレーザー誘起周期表面構造(LIPSS)パターンを有する。

【0053】

上記の例および開示は、例示を意図したものであり、全てを網羅するものではない。これらの例および記載は、当業者に対して、多くの変形例および別例を示唆するであろう。これらの別例および変形例はすべて、特許請求項の範囲内に包含されるものとし、用語「備える」は「それを含むが、それに限定されない」ことを意味する。当業者であれば、本願に記載した特定の実施形態に対する他の均等物を認識し得る。そのような均等物は特許請求の範囲に包含されるものとする。さらに、本発明の範囲内において、従属請求項に示される特定の特徴を他の方法で互いに組み合わせることができ、そのため、本発明は従属請求項における特徴の他の可能な組み合わせを有する他の実施形態にも特定の関するものと認められるべきである。例えば、請求項の公開を目的として、多数項従属形式が管轄内において許容可能な形式である場合には、任意の後続の従属項は、その代わりとして、そのような従属項において引用される全ての先行項を有するすべての請求項に従属する多数項従属形式で記載されるものと解釈されるべきである。多数項従属請求項の形式が制限される管轄内においては、後続の従属請求項は、その代わりとして、そのような従属請求項において列挙された特定の請求項以外の先行項に対する従属関係を形成する各単一項従属請求項で記載されるものと解釈されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】表面上にLIPSSパターンを生成するための装置を示す概略図。

【図2】本発明の医療装置の一部の側断面図。

【図3】上部に縞状LIPSSパターンを有するポリマー医療装置表面の断片の拡大図。

【図4】交差LIPSSパターンを刻みつけられた点領域を有するポリマー医療装置表面の断片を示す概略図。

【図5】LIPSSパターンが縞状をなすLIPSSパターン化点/孔の他の構成を示す図。

【図6】内部を通る多数の孔を有する表面部分示す図であって、隣接する孔の間に縞状LIPSSパターンが設けられている。

【図7】内部を通る多数の孔を有する装置の表面部分を示す図であって、孔の間に交差LIPSSパターンが設けられている。

【図8】LIPSSパターンを有するフィルタ膜を用いた血管内留置用血液フィルタ装置を示す概略図。

10

20

30

40

50

【図 3】

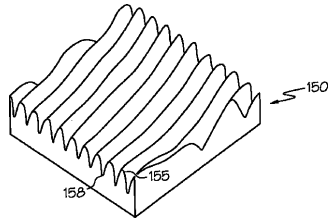


FIG. 3

【図 4】

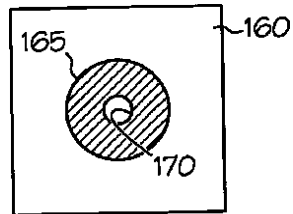


FIG. 4

【図 5】

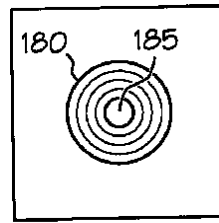


FIG. 5

【図 6】

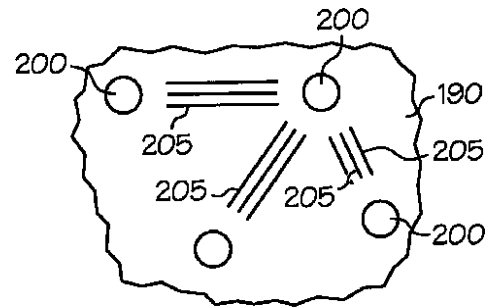


FIG. 6

【図 7】

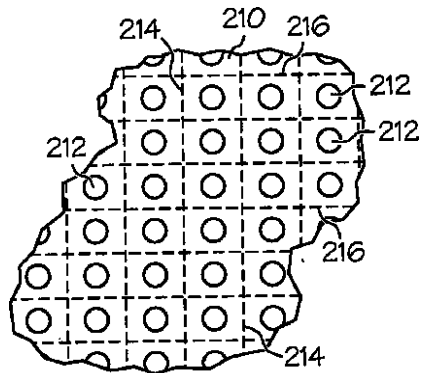


FIG. 7

【図 10】

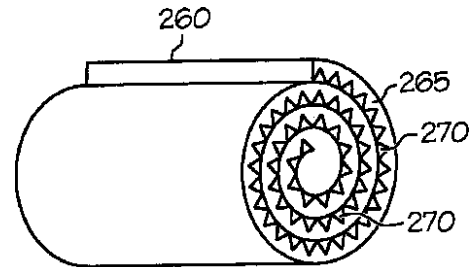


FIG. 10

【図 8】

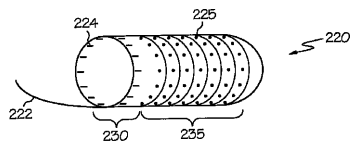


FIG. 8

【図 9】

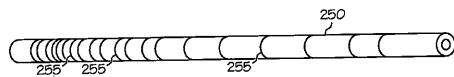


FIG. 9

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 B 1/00 (2006.01) A 6 1 L 31/00 Z
 A 6 1 B 1/00 3 1 0 B
 A 6 1 B 1/00 3 3 0 B

(72)発明者 ホールマン、トーマス
 アメリカ合衆国 5 5 4 1 0 ミネソタ州 ミネアポリス トーマス アベニュー サウス 5 6
 2 1

審査官 佐々木 大輔

(56)参考文献 米国特許第 0 5 4 7 3 1 3 8 (U S , A)
 米国特許第 0 4 9 3 1 3 8 4 (U S , A)
 特開平 1 1 - 1 8 8 1 0 9 (J P , A)
 Appl. Phys. A, 2001, Vol.73, pp.521-526
 Applied Surface Science, 2003, Vol.205, pp.336-342
 Appl. Phys. Lett., 2004.11, Vol.85, No.20, pp.4582-4584
 Materials Science and Engineering C, 2003, Vol.23, pp.437-440

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 A61L 15/00-33/00
 A61M 23/00-29/02
 A61M 35/00-37/04
 MEDLINE/Caplus/EMBASE/BIOSIS(STN)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

专利名称(译)	LIPSS在聚合物医疗器械中的应用		
公开(公告)号	JP5101294B2	公开(公告)日	2012-12-19
申请号	JP2007545459	申请日	2005-10-25
[标]申请(专利权)人(译)	波士顿科学有限公司		
申请(专利权)人(译)	波士顿科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	波士顿科技有限公司		
[标]发明人	ウェーバー・ジャン ホールマン・トーマス		
发明人	ウェーバー、ジャン ホールマン、トーマス		
IPC分类号	A61L29/00 A61M25/00 A61M25/10 A61B19/00 A61L31/00 A61B1/00		
CPC分类号	A61M25/0009 A61M25/1027 A61M2025/006 A61M2025/0062 A61M2025/09108 A61M2025/09133 A61M2025/1031		
FI分类号	A61L29/00.Z A61M25/00.304 A61M25/00.410.B A61B19/00.502 A61L29/00.W A61L31/00.Z A61B1/00. 310.B A61B1/00.330.B		
代理人(译)	昂达诚		
审查员(译)	佐佐木大辅		
优先权	11/011454 2004-12-14 US		
其他公开文献	JP2008522716A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

医疗装置至少部分地具有激光诱导的周期性表面结构 (LIPSS) 图案的材料。通过将表面暴露于低于消融阈值的脉冲偏振激光能量通量来提供 LIPSS 图案。LIPSS 图案降低了滑动表面上的接触表面性质，增加了粘合的总表面积，为一层或多层材料提供各向异性增强，并诱导细胞生长它对于提供大量频道是有用的。

【 图 2 】

