

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137710 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049439

(22) 国際出願日: 2019年12月17日(17.12.2019)

(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 2018-245453 2018年12月27日(27.12.2018) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 何家成 (HE Jiacheng); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 和佐英樹 (WASA Hideki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤村太 (FUJIMURA Futoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 齋藤春佳 (SAITO Haruka); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). ムルティスニル クリストフ (MOORTHI, Sunil Krzysztof); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 速水進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 Tokyo (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, 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.

(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))

(54) Title: CYCLO-OLEFIN COPOLYMER FOR MEDICAL DEVICES, CYCLO-OLEFIN COPOLYMER COMPOSITION FOR MEDICAL DEVICES, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 医療用器具用環状オレフィン共重合体、医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物、および成形体

(57) Abstract: A cyclo-olefin copolymer for medical devices, having an aromatic ring and including a structural unit (A) of at least one specified formula (Ia), (II), or (III).

(57) 要約: 芳香環を有する環状オレフィン共重合体であって、特定の式 (Ia)、(II)、(III) の少なくともいずれかの構造単位 (A) を含む、医療用器具用環状オレフィン共重合体。



WO 2020/137710 A1

明 細 書

発明の名称：

医療用器具用環状オレフィン共重合体、医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物、および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、医療用器具用環状オレフィン共重合体、医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物、および成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話や自動車用カメラレンズをはじめとする光学材料において、ガラス代替となる光学特性に優れた樹脂の開発が進んでいる。また、ガラス代替樹脂の中でもPC（ポリカーボネート）、PMMA（ポリメチルメタクリレート）といった樹脂に比べて吸水が低く、寸法変化の少ない環状オレフィン開環重合体水素化物や環状オレフィン付加共重合体が着目されている。

[0003] 例えば、環状オレフィン開環重合体水素化物について、特許文献1や特許文献2には、テトラシクロドデセンとノルボルネン化合物由来のモノマーを開環メタセシス重合することで高屈折、耐黄変性、成形性に優れる樹脂について述べられている。また、特許文献3には、3員環のシクロペンテンモノマーを開環メタセシス重合することで破断強度が良好な樹脂を得られると述べられている。また、特許文献4には、生化学物質試料が接触する生化学用器具であって、前記生化学物質試料が接触する部分が、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体、環状オレフィンの開環重合体、および環状オレフィンの開環重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1つの環状オレフィン系重合体と、酸化防止剤とを含む樹脂組成物からなることで、生化学物質の吸着を良好に抑制できると述べられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-137935号公報

特許文献2：国際公開第2016/052302号公報

特許文献3：国際公開第2017/051819号公報

特許文献4：国際公開第2019/065149号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、ガラス代替樹脂は、レンズの他にもプレフィルドシリンジをはじめとする各種医療用途への展開も期待されている。シリンジや薬液保存容器等の医療用器具は、通常、滅菌した後に内容物が充填される。この滅菌の際、器具に対して電子線あるいはガンマ線が照射される場合がある。本発明者らの検討によれば、従来の環状オレフィン系樹脂を用いた医療用容器においては、ガンマ線照射による滅菌時に、ラジカルが発生し、封入薬品に悪影響を与えるという問題が生じる可能性があることが明らかになった。また、ガンマ線照射により発生したラジカルは経時的にその影響が低減するものの、ラジカルの影響がなくなるまでには、数週間という長い期間が必要であり、生産性向上・工程短縮の観点から好ましくなかった。

電子線あるいはガンマ線照射によって変色が発生しうる場合があることが明らかになった。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、かつ、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない医療用器具用環状オレフィン共重合体を提供するものである。

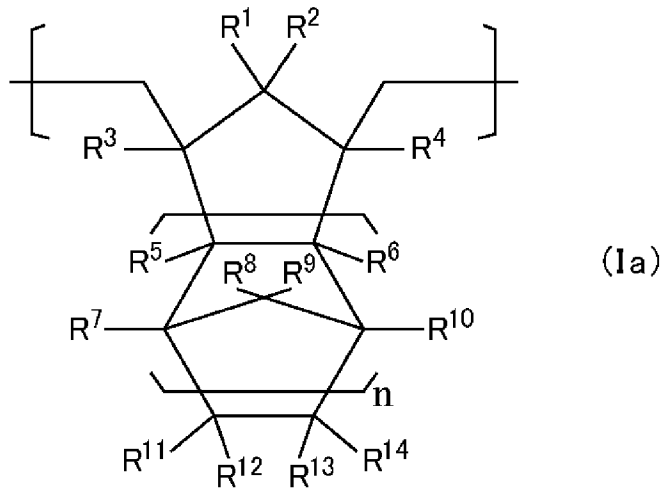
[0006] 本発明者らは鋭意検討を行ったところ、芳香環を有する特定の構造単位（A）を含む環状オレフィン共重合体により上記課題を解決し得ることを見出した。

[0007] すなわち、本発明によれば、以下に示す医療用器具用環状オレフィン共重合体、医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物、及び、成形体が提供される。

[0008] [1]

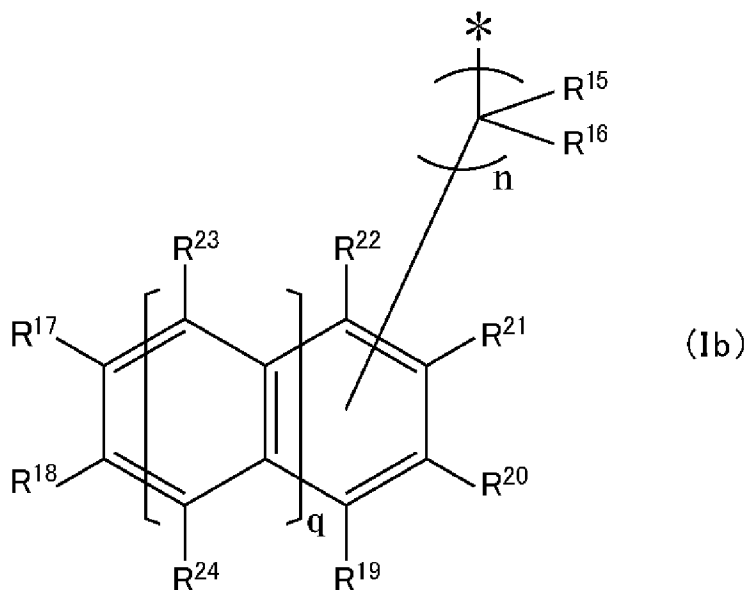
芳香環を有する環状オレフィン共重合体であって、
下記 (I a)、(I I)、(I I I) の少なくともいずれかの構造単位 (A)
) を含む、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[化1]



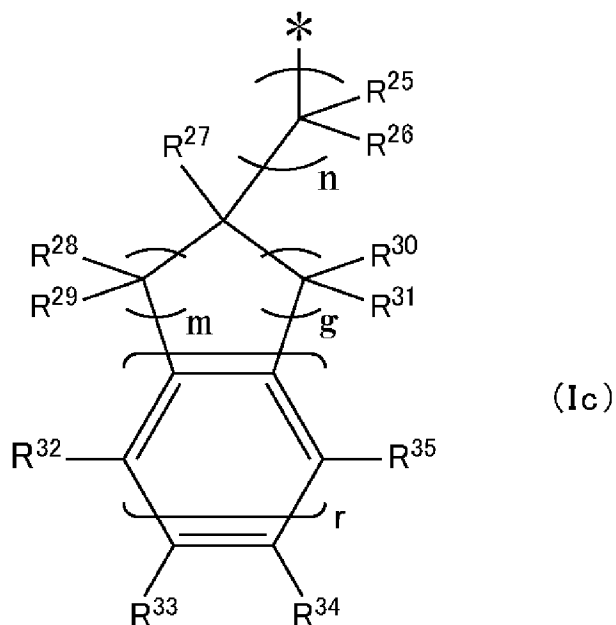
(上記式 (I a) 中、n は 0、1 または 2 であり、R¹ ~ R¹⁴ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、R¹¹ ~ R¹⁴ の少なくとも一つは結合手であり、1 つ又は複数の結合種のそれぞれに独立に (I b) 又は (I c) のいずれが結合する。)

[化2]



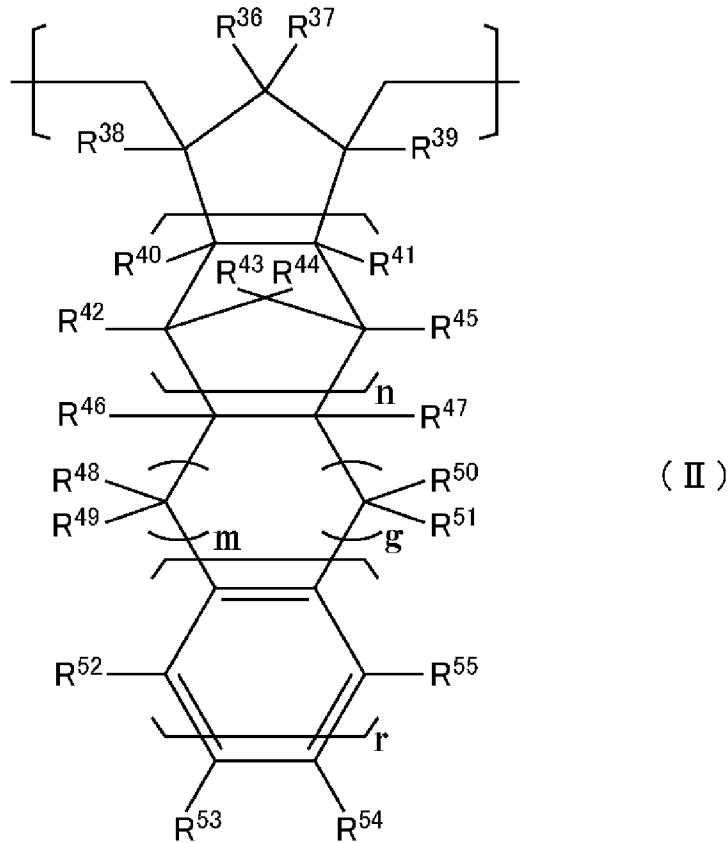
(上記式 (1b) 中、 n は 0 ~ 20 であり、 q は 0、1 または 2 であり、 R^{15} ~ R^{24} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 R^{17} ~ R^{24} のうち一つは結合手であり、また $q = 0$ のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $q = 1$ または 2 のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{24} 、 R^{24} と R^{24} 、 R^{24} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{23} 、 R^{23} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

[化3]



(上記式 (Ic) 中、 n は 0 ~ 20 であり、 m および g はそれぞれ独立に 0 ~ 10 であり、 r は 1、2 または 3 であり、 $R^{25} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $r = 1$ のとき R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $r = 2$ または 3 のとき R^{32} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{35} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

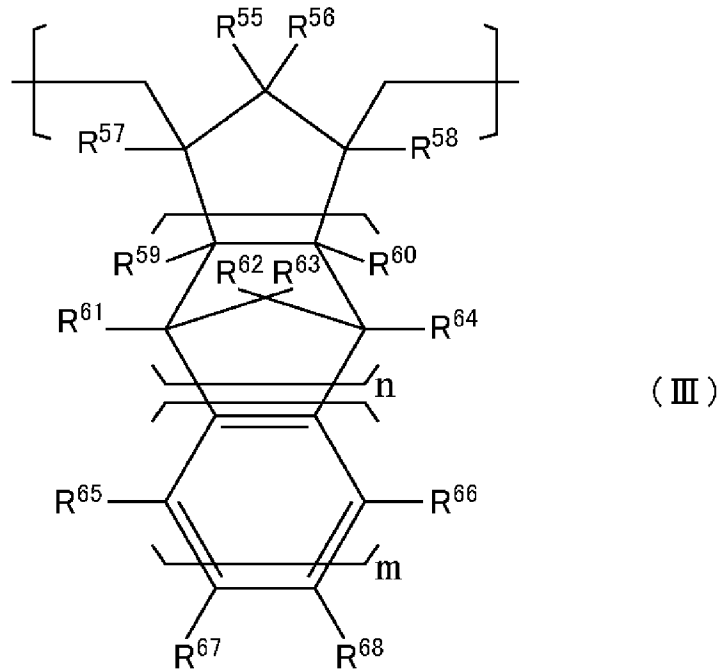
[化4]



(II)

(上記式 (I I) 中、 n 、 m および g はそれぞれ独立に0、1または2であり、 r は1、2または3であり、 $R^{36} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、また $r=1$ のとき R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $r=2$ または3のとき R^{52} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} 、 R^{55} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよく、また、 R^{48} と R^{50} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

[化5]



(上記式 (I I I) 中、 n は0、1または2であり、 m は1、2または3であり、 $R^{55} \sim R^{68}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、また $m=1$ のとき R^{65} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{68} と R^{66} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $m=2$ または3のとき R^{65} と R^{65} 、 R^{65} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{68} と R^{66} 、 R^{66} と R^{66} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

[2]

[1]に記載の環状オレフィン共重合体において、前記構造単位(A)の含有量が0.2モル%以上100モル%以下である医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[3]

[1]または[2]に記載の環状オレフィン共重合体において、さらに、炭素原子数が2～20のオレフィン由来の構造単位(B)を含む、医療用器

具用環状オレフィン共重合体。

[4]

[3]に記載の環状オレフィン共重合体において、
前記構造単位（B）が、脂環構造を有する、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[5]

[3]または[4]に記載の環状オレフィン共重合体において、
前記構造単位（A）と前記構造単位（B）の合計含有量を100モル%としたとき、前記環状オレフィン共重合体中の前記構造単位（A）の含有量が0.5モル%以上100モル%以下である、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[6]

[1]乃至[5]のいずれか一つに記載の環状オレフィン共重合体において、

示差走査熱量計（DSC）で測定される、前記環状オレフィン共重合体のガラス転移温度（T_g）が80℃以上200℃以下である、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[7]

[1]乃至[6]のいずれか一つに記載の環状オレフィン共重合体において、

前記構造単位（A）が、ベンゾノルボルナジエン、インデンノルボルネン、メチルフェニルノルボルネンから選択される少なくとも一つを由来とする、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[8]

[1]乃至[7]のいずれか一つに記載の医療用器具用環状オレフィン共重合体を含む医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物。

[9]

[1]乃至[7]のいずれか一つに記載の医療用器具用環状オレフィン共

重合体を含む成形体。

[10]

シリンジまたは薬液保存容器である、[9]に記載の成形体。

[11]

バイオチップである、[9]に記載の成形体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、かつ、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない医療用器具用環状オレフィン共重合体、医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物、および成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。なお、本実施形態では、数値範囲を示す「A～B」はとくに断りがなければ、A以上B以下を表す。

[0011] [環状オレフィン共重合体]

まず、本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体（P）について説明する。

本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体（P）は、芳香環を有する環状オレフィン共重合体であって、構造単位（A）を含む環状オレフィン共重合体である。本発明の医療用器具用環状オレフィン共重合体によれば、芳香環を有する構造単位（A）を含むことによって、一般に医療用器具用に求められる特性を備え、かつ、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体となる。

なお、本願発明に係る環状オレフィン共重合体（P）は、医療用器具用の環状オレフィン共重合体（P）であり、上記の一般に医療用器具に求められる特性とは具体的には、成形時の成形性の良さ、その成形体が高い透明性を有すること等を意味する。

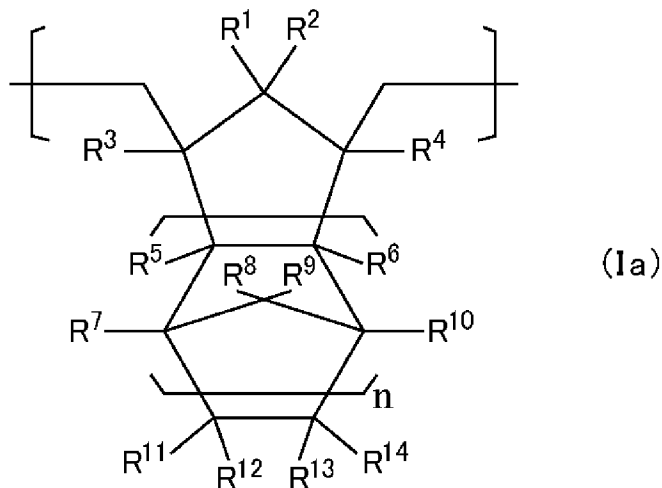
以下、医療用器具用環状オレフィン共重合体を単に環状オレフィン共重合

体とも称する。

[0012] 以下、本実施形態に係る構造単位 (A) について説明する。

本実施形態に係る構造単位 (A) は下記 (I a)、(I I)、(I I I) の少なくともいずれかの構造単位を含む。

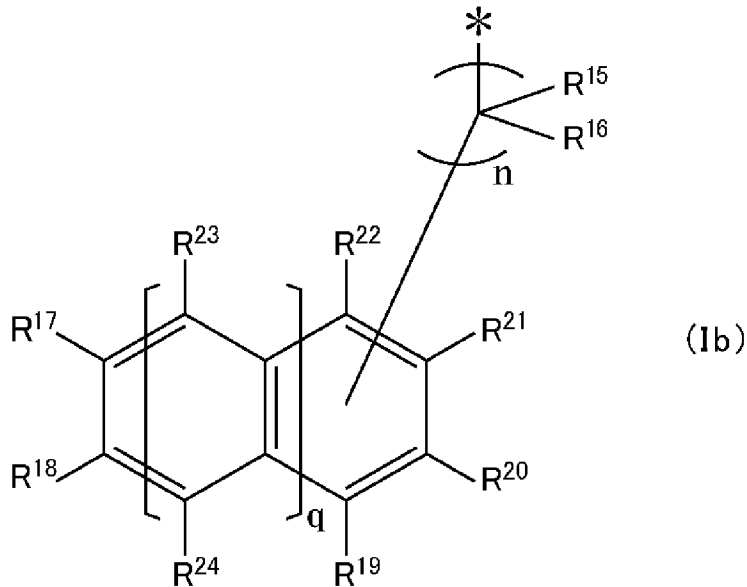
[0013] [化6]



[0014] 上記式 (I a) 中、n は 0、1 または 2 である。R¹ ~ R¹⁴ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基である。R¹¹ ~ R¹⁴ の少なくとも一つは結合手であり、1 つ又は複数の結合種のそれぞれに独立に (I b) 又は (I c) のいずれが結合する。

[0015]

[化7]



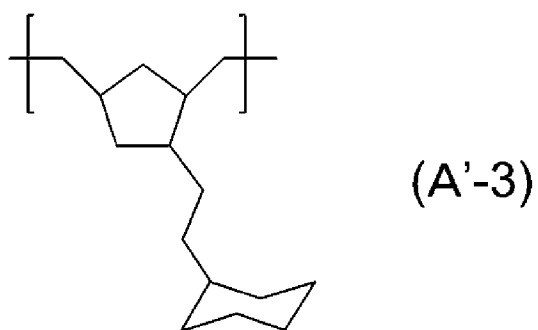
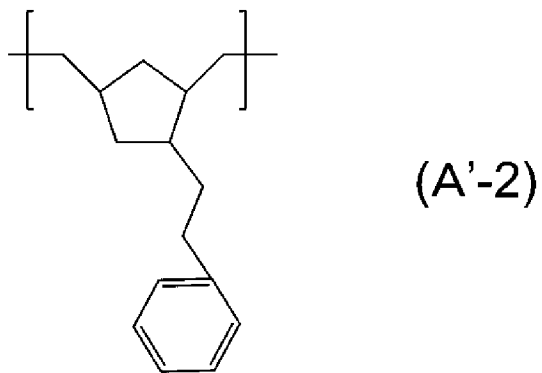
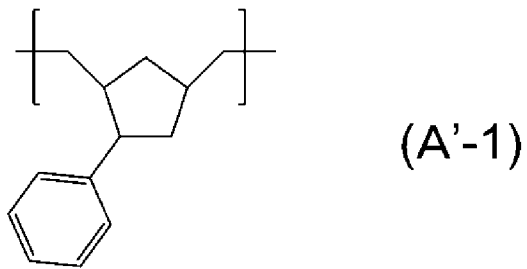
[0016] 上記式(1b)中、 n は0~20であり、 q は0、1または2である。 R^{15} ~ R^{24} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基である。 R^{17} ~ R^{24} のうち一つは結合手であり、また $q=0$ のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $q=1$ または2のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{24} 、 R^{24} と R^{24} 、 R^{24} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{23} 、 R^{23} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。

[0017] 上記式(1a)において、 R^{11} ~ R^{14} の少なくとも一つに、上記式(1b)が結合する場合、上記式(1a)中、 R^{11} ~ R^{14} の少なくとも一つはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基とすることができる。特に、上記式(1a)において、 R^{11} ~ R^{14} の少なくとも一つに上記式(1b)が結合する場合であって、上記式(1b)において、 n が0~2の場合において、 R^{11} ~ R^{14} の少なくとも一つはフ

ッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

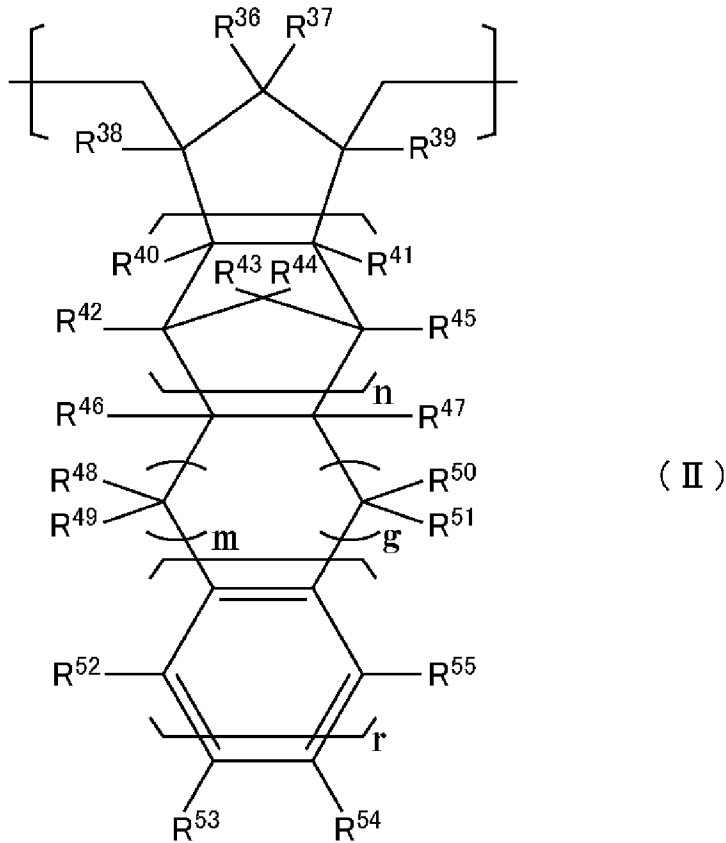
[0018] また、本実施形態に係る構造単位(A)は、以下の式(A'-1)、式(A'-2)、式(A'-3)で表される構造単位を含まない態様とすることもできる。

[0019] [化8]



[0020]

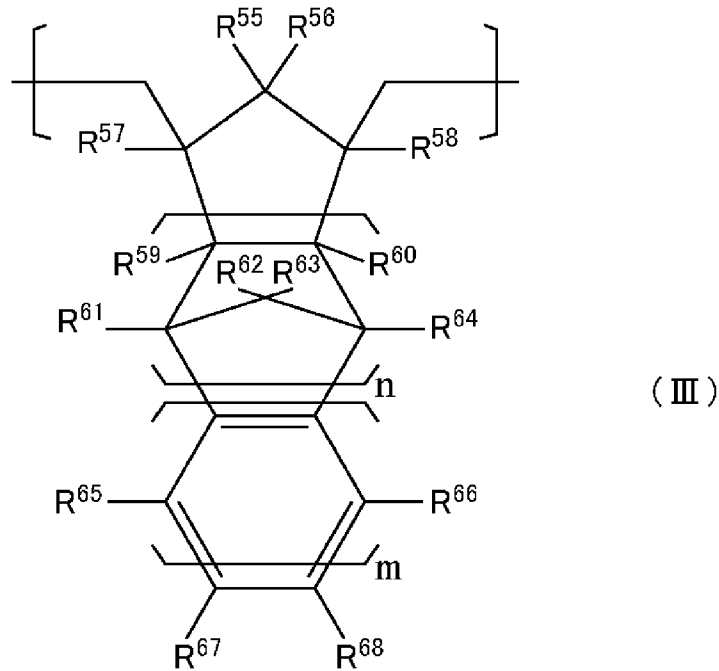
[化10]



上記式 (I) 中、 n 、 m および g はそれぞれ独立に 0、1 または 2 であり、 r は 1、2 または 3 である。 $R^{36} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基である。また $r = 1$ のとき R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $r = 2$ または 3 のとき R^{52} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} 、 R^{55} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよく、また、 R^{48} と R^{50} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。

[0023]

[化11]



[0024] 上記式 (I I I) 中、 n は0、1または2であり、 m は1、2または3である。 $R^{55} \sim R^{68}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基である。また $m=1$ のとき R^{65} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{68} と R^{66} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $m=2$ または3のとき R^{65} と R^{65} 、 R^{65} と R^{67} 、 R^{67} と R^{68} 、 R^{68} と R^{66} 、 R^{66} と R^{66} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。

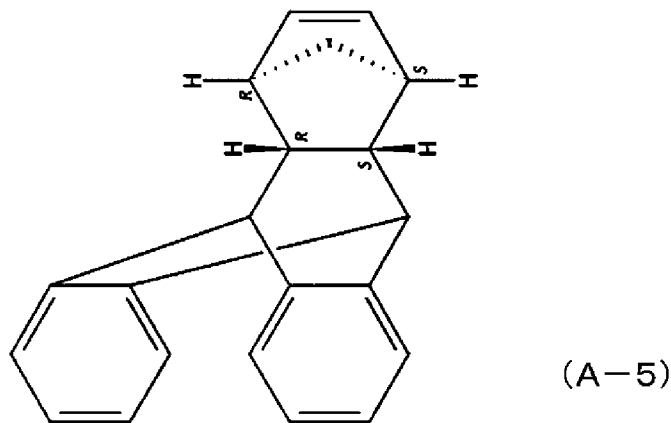
[0025] また、炭素原子数1～20の炭化水素基としては、それぞれ独立に、例えば炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、および芳香族炭化水素基等が挙げられる。より具体的には、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基および

フェニルエチル基等のアリール基またはアラルキル基等が挙げられる。これらの炭化水素基はフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい。

なお、上記一般式 (I a)、(I I)、(I I I) は、それぞれの共鳴構造も含む。

[0026] これらの中でも、本実施形態に係る構造単位 (A) は、例えば、ベンゾノルボルナジエン、インデンノルボルネン、フェニルノルボルネン、メチルフェニルノルボルネンおよび下記一般式 (A-5) から選択される少なくとも一つを由来とする構造単位であることが好ましく、ベンゾノルボルナジエン、インデンノルボルネンを由来とする構造単位であることが特に好ましい。

[化12]

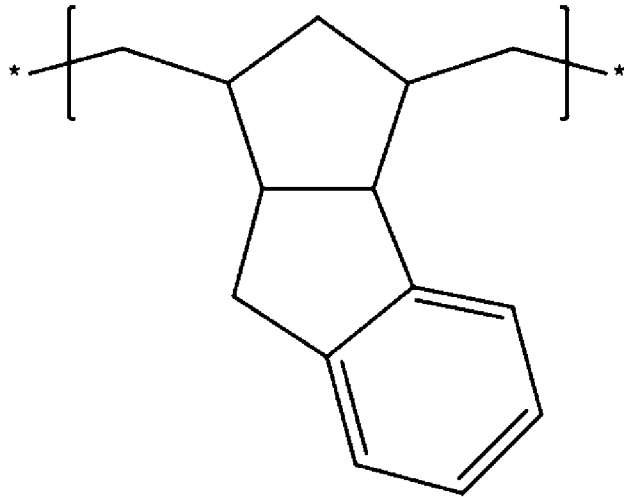


[0027] なお、インデンノルボルネンを由来とする構造単位、ベンゾノルボルナジエンを由来とする構造単位、メチルフェニルノルボルネンを由来とする構造単位、は、具体的にはそれぞれ以下の式 (A-2)、式 (A-3)、式 (A-4) で表される構造単位を意味する。

すなわち、本実施形態に係る構造単位 (A) は、下記式 (A-2)、式 (A-3)、および、式 (A-4) で表される構造単位のいずれかであることが好ましい。

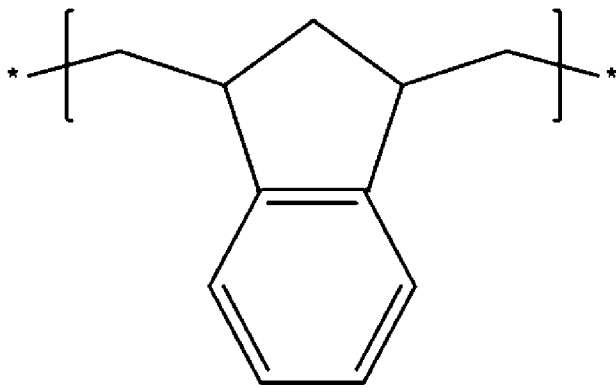
[0028]

[化13]



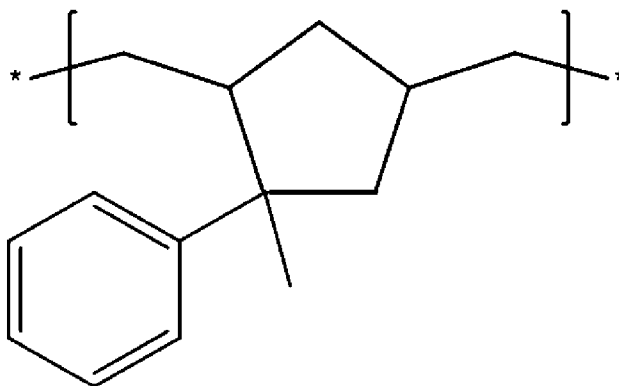
(A-2)

[0029] [化14]



(A-3)

[0030] [化15]



(A-4)

[0031] (炭素原子数が2～20のオレフィン由来の構造単位 (B))

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体は、炭素原子数が2～20のオ

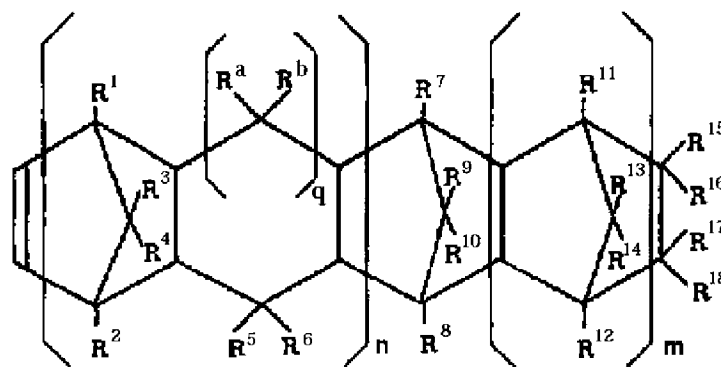
レフィン由来の構造単位（B）を含むこともできる。構造単位（B）は芳香環を有さない環状オレフィン由来の構造単位とすることができる。

[0032] 上記構造単位（B）は、脂環構造を有することが好ましい。構造単位（B）が脂環構造を有することで、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体とすることができる。

また、上記構造単位（B）は、5員環の脂環構造を有することがより好ましい。構造単位（B）を5員環の脂環構造を有する構造単位とすることで、構造単位（A）を形成する反応に要する時間と、構造単位（B）を形成する反応に要する時間とを同程度にすることができるため、構造単位（A）及び構造単位（B）を有する環状オレフィン共重合体を効率的に製造することができ、生産の都合上好ましい。

[0033] 本実施形態に係る構造単位（B）としては、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体とする観点から下記式（B-1）で示される化合物由来の構造単位を含むことが好ましい。

[化16]



. . . (B-1)

（上記式〔B-1〕中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換されていてもよい

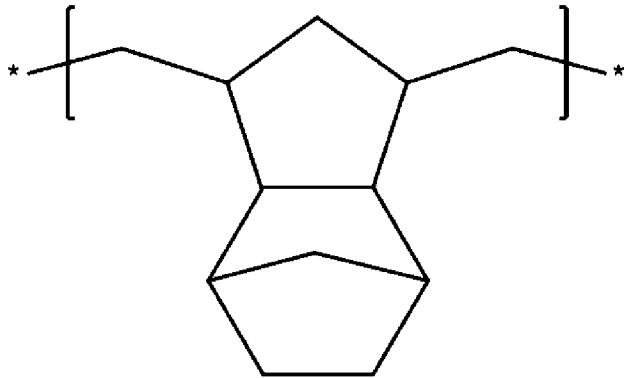
炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ、該単環または多環は二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。ただし、芳香環を含まない。)

[0034] これらの中でも、本実施形態に係る構造単位 (B) としては、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン (略称: NB) に由来する構造単位、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセン (略称: TD) に由来する構造単位、ヘキサシクロ [6, 6, 1, 1^{3, 6}, 1^{10, 13}, 0^{2, 7}, 0^{9, 14}] ヘプタデセン-4 に由来する構造単位、エチルノルボルネン (略称: ENB) に由来する構造単位、ジシクロペンタジエン (略称: DCPD) に由来する構造単位、DCPDの水素化物に由来する構造単位およびトリシクロウンデセン (略称; TCU、1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,4-methanonaphthalene) に由来する構造単位等から選択される少なくとも一種の構造単位を含むことが好ましく、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンに由来する構造単位およびテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセンに由来する構造単位から選択される少なくとも一種の構造単位を含むことがより好ましく、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセンに由来する構造単位を含むことが特に好ましい。

[0035] なお、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] -3-ドデセンを由来とする構造単位は、具体的には以下の式 (B-2) で表される構造単位を意味する。すなわち、本実施形態に係る構造単位 (B) は、下記式 (B-2) で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0036]

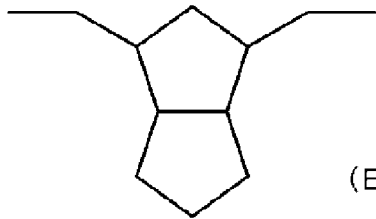
[化17]



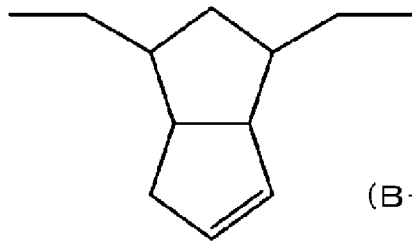
(B-2)

[0037] また、DCPDを由来とする構造単位は、具体的には以下の式（B-3）または式（B-4）で表される構造単位を意味する。

[0038] [化18]



(B-3)



(B-4)

[0039] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（P）において、上記の構造単位（A）の含有量は0.2モル%以上100モル%以下であることが好ましく、1モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、4モル%以上80モル%以下であることがさらに好ましい。

[0040] また、環状オレフィン共重合体（P）において、上記構造単位（A）と上記構造単位（B）の合計含有量を100モル%としたとき、上記環状オレフィン共重合体中の上記構造単位（A）の含有量が0.5モル%以上100モ

ル%以下であることが好ましく、1モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、4モル%以上80モル%以下であることがさらに好ましい。

なお、本実施形態において、構造単位(A)及び構造単位(B)の含有量は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ または $^{13}\text{C-NMR}$ によって測定することができる。

環状オレフィン共重合体(P)に含まれる各構造単位の含有量を上記数値範囲内とすることによって、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体とすることができる。

[0041] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体(P)において、芳香環の含有量は0.01モル%以上71モル%以下であることが好ましく、0.1モル%以上65モル%以下であることがより好ましく、0.2モル%以上60モル%以下であることがさらに好ましい。芳香環の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ で検出された全ての水素由来のピークの合計面積に対する、芳香環由来の水素のピーク(6.7~7.3 ppm)のピーク面積を計算することで求められる。

環状オレフィン共重合体(P)に含まれる芳香環の含有量を上記数値範囲内とすることによって、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体とすることができる。

[0042] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体(P)の共重合タイプは特に限定されないが、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体等を挙げることができる。本実施形態においては、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体とする観点から、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体(P)としてはランダム共重合体であることが好ましい。

[0043] [環状オレフィン共重合体の製造方法]

本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（P）の製造方法は、上記（I a）、（I I）、（I I I）の少なくともいずれかの構造単位（A）を含む環状オレフィン共重合体を得ることができれば特に制限されないが、例えば、まず、前駆体ポリマーを得る工程（前駆体ポリマー重合工程）、得られた前駆体ポリマーに部分水添する工程（部分水添工程）を実施することによって得ることができる。

すなわち、環状オレフィン開環重合体の製造においては水添工程を行うことが一般的である。また、水添工程を経る場合、原料モノマーや中間体となる前駆体ポリマーが芳香環（例えばベンジル基）を有していたとしても、該水添工程において、ベンジル基がシクロヘキサン基に還元してしまうため、得られる環状オレフィン共重合体には芳香環が残らなかった。本発明に係る環状オレフィン共重合体（P）は、例えば、原料としてベンジル官能基を有するモノマーを使用し、かつ、部分水添を実施し、主鎖に環状オレフィン共重合体、側鎖にベンジル基を有する特定の構造単位（A）を含む環状オレフィン共重合体を得ることによって、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能な医療用器具用環状オレフィン共重合体を実現することができるものと考えられる。

[0044] [前駆体ポリマー重合工程]

本実施形態に係る前駆体ポリマーは、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開2007-314806号公報、特開2010-241932号公報等の方法に従い適宜条件を選択することにより製造することができる。

[0045] [部分水添工程]

得られた前駆体ポリマーに部分水添する方法は、例えば、Stephen F. Hahn, An Improvement Method for the Diimide Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers, Journal of Polymer Science Part A: polymer Chemistry, 30 (3) 1992に記載の方法や、パラジウムカーボン触媒を用いた高圧水添を挙げることができる。

[0046] 示差走査熱量計 (DSC) で測定される、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (P) のガラス転移温度 (T_g) は、得られる医療用器具の透明性を良好に保ちつつ、耐熱性をより向上させる観点から、好ましくは80℃以上200℃以下であり、より好ましくは100℃以上190℃以下、さらに好ましくは110℃以上180℃以下である。

[0047] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体 (P) の極限粘度 [η] (135℃デカリン中) は、例えば0.05~5.0 dl/gであり、好ましくは0.1~4.0 dl/gであり、さらに好ましくは0.2~2.0 dl/g、特に好ましくは0.3~1.0 dl/gである。

極限粘度 [η] が上記下限値以上であると、医療用器具の機械的強度を向上させることができる。また、極限粘度 [η] が上記上限値以下であると、成形性を向上させることができる。

[0048] [環状オレフィン共重合体組成物]

本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物は本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体 (P) を含み、必要に応じて、医療用器具用環状オレフィン共重合体 (P) 以外のその他の成分を含んでもよい。なお、本実施形態において、本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物が医療用器具用環状オレフィン共重合体 (P) のみしか含まない場合も医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物と呼ぶ。

[0049] また、本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物中の医療用器具用環状オレフィン共重合体 (P) の含有量は、得られる成形体の

透明性、耐熱性、および、密度の性能バランスをより向上させる観点から、当該医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物の全体を100質量%としたとき、好ましくは50質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは70質量%以上100質量%以下であり、さらに好ましくは80質量%以上100質量%以下であり、特に好ましくは90質量%以上100質量%以下である。

本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物は、医療用器具用環状オレフィン共重合体（P）を上記の比率で含むことにより、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体を得ることが可能となる。

[0050]（その他の成分）

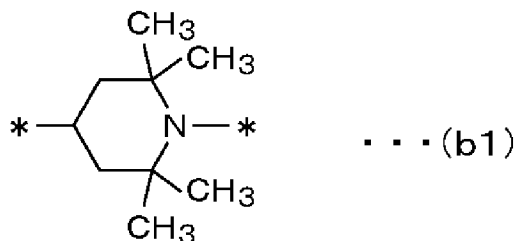
本実施形態に係る環状オレフィン共重合体組成物には、必要に応じて、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、塩酸吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤等を本発明の目的を損なわない程度に配合することができ、その配合割合は適宜量である。

[0051] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体組成物は、必要に応じて、ヒンダードアミン系化合物 [C] を含んでもよい。

ヒンダードアミン系化合物 [C]（以下、単に、化合物 [C]、あるいは、[C] とともに表記する）としては、ヒンダードアミン構造（具体的には、以下の式（b1）で表される部分構造）を、1つまたは2つ以上有する化合物を適宜用いることができる。

式（b1）中、*は、他の化学構造との結合手を表す。

[0052] [化19]



[0053] 化合物 [C] として具体的には、公知のヒンダードアミン系光安定剤 (Hindered Amine Light Stabilizers: 略称 HALS) として知られている化合物などを用いることができる。

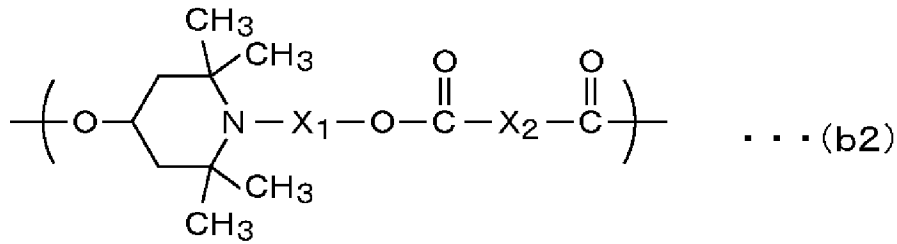
[0054] 化合物 [C] としては、例えば、国際公開第 2006/112434 号の段落 0058~0082 に記載のヒンダードアミン系化合物、国際公開第 2008/047468 号の段落 0124~0186 に記載のヒンダードアミン系化合物、国際公開第 2008/047468 号の段落 0187~0226 に記載のピペリジン誘導体またはその塩、特開 2006-321793 号公報に記載のポリアミン誘導体またはその塩などを例示することができる。

[0055] また、Chimassorb 2020、Chimassorb 944、Tinuvin 622、Tinuvin PA144、Tinuvin 765、Tinuvin 770 (以上、BASF 社製)、Cyasorb UV-3853、Cyasorb UV-3529、Cyasorb UV-3346、Cyasorb UV-531 (以上、Cytec 社製)、アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-63P、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-72、アデカスタブ LA-77Y、アデカスタブ LA-81、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87 (以上、ADEKA 社製) 等の市販品を用いることができる。

[0056] 本実施形態では、化合物 [C] は、以下一般式 (b2) で表される構造単位を有する化合物であることが好ましい。

この化合物は、典型的にはポリマーまたはオリゴマーである。この化合物のような、ポリマーまたはオリゴマーである化合物 [C] を用いることで、環状オレフィン共重合体 (P) との相溶性を高められ、組成物をより均一にすることができると考えられる。また、照射により特性吸収を有するような構造に変化しにくいと考えられる。これにより、電子線あるいはガンマ線照射による変色をより少なくし、また、電子線あるいはガンマ線照射によるラジカルの発生をより少なくできると考えられる。

[0057] [化20]



[0058] 一般式 (b2) において、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。

X_1 および X_2 の 2 価の連結基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、これらの基が連結された基、などを挙げることができる。これらの中でも、アルキレン基が好ましく、炭素数 1~6 のアルキレン基がより好ましく、炭素数 1~4 のアルキレン基がより好ましい。

一般式 (b2) で表される構造単位を有する化合物については、市販品を用いてもよいし、対応するジオールおよびジカルボン酸などを縮重合させることで得てもよい。

[0059] 化合物 [C] については、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を用いてもよい。

組成物中の化合物 [C] の含有量は、環状オレフィン共重合体 (P) の含有量を 100 質量部としたとき、例えば 0.01~2.0 質量部、好ましくは 0.05~1.5 質量部、より好ましくは 0.10~1.0 質量部である。この範囲とすることで、他の性能 (例えば成形性や機械強度など) を維持しつつ、電子線あるいはガンマ線照射による変色、ラジカルの発生などを効果的に低減することができる。

[0060] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体組成物は、必要に応じて、リン系化合物 [D] を含んでもよい。

使用可能なリン系化合物 [D] (以下、単に、化合物 [D]、または、[D] とのみ表記することもある) については、特に制限は無い。例えば、公知のリン系酸化防止剤を用いることができる。

[0061] リン系酸化防止剤としては、特に制限はなく、従来公知のリン系酸化防止剤（例えば、ホスファイト系酸化防止剤）を用いることができる。

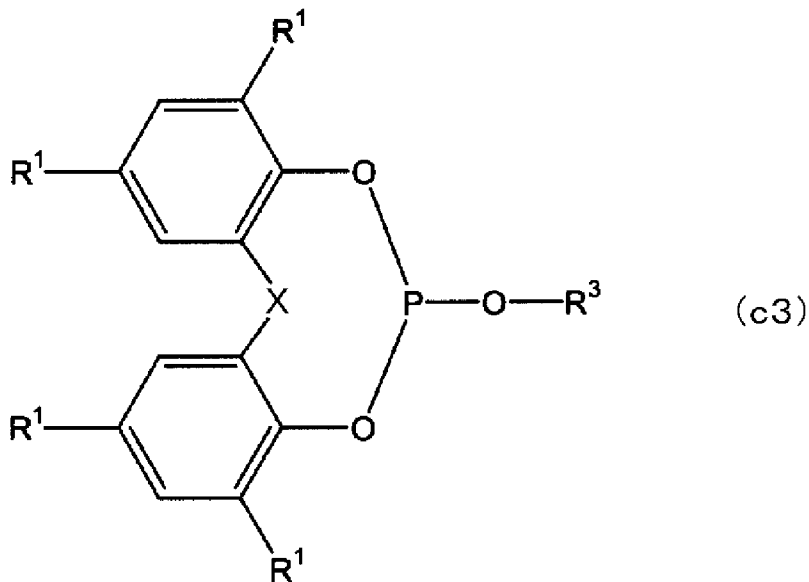
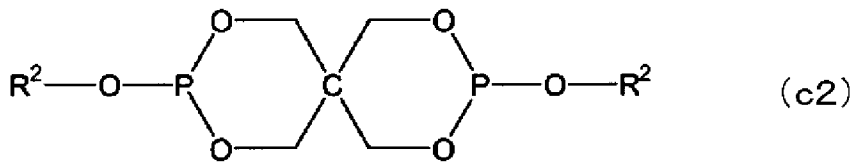
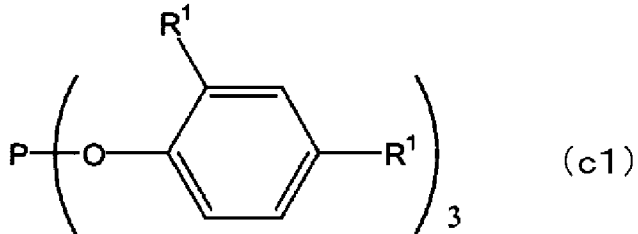
具体的には、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4，4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（フェニル-ジ-アルキル（C12～C15）ホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（ジフェニルモノアルキル（C12～C15）ホスファイト）、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（イソデシルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（ノニルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジメチルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト）などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。

[0062] 好ましく用いられる化合物 [D] は、3価の有機リン化合物である。より具体的には、化合物 [D] は、亜リン酸（ $P(OH)_3$ ）の3つの水素原子が

、各々同一または異なる有機基で置換された構造を有する化合物である。

より具体的には、化合物 [D] は、好ましくは、下記一般式 (c1)、(c2) または (c3) で表される化合物である。

[0063] [化21]



[0064] 一般式 (c1)、(c2) および (c3) 中、

R¹ は、複数ある場合はそれぞれ独立に、アルキル基を表し、

R² は、複数ある場合はそれぞれ独立に、芳香族基を表し、

R³ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、

X は、単結合または 2 価の連結基を表す。

[0065] R¹ のアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、より好ましくは t

ーブチル基である。

R^2 の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、これらがアルキル基等で置換された基などが挙げられる。

R^3 の炭素数は、好ましくは1~30、より好ましくは3~20、さらに好ましくは6~18である。

R^3 として好ましくはアリール基またはアラルキル基であり、より好ましくはアラルキル基である。これらアリール基またはアラルキル基は、さらに置換基（例えば、炭素数1~6のアルキル基やヒドロキシ基など）で置換されていてもよい。

Xが2価の連結基である場合、その具体例としては、アルキレン基（メチレン基など）やエーテル基（-O-）などが挙げられる。Xとして好ましくは単結合である。

[0066] 化合物 [D] については、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

組成物中の化合物 [D] の含有量は、環状オレフィン共重合体 (P) の量を100質量部としたとき、例えば0.01~1.5質量部、好ましくは0.02~1.0質量部、より好ましくは0.05~0.5質量部である。この範囲とすることで、他の性能（例えば成形性や機械強度など）を維持しつつ、電子線あるいはガンマ線照射による変色、ラジカルの発生などを効果的に低減することができる。

[0067] 一方、別観点として、環状オレフィン共重合体 (P) の量を100質量部としたとき、リン系化合物 [D] の含有量は、好ましくは0.05質量部未満、より好ましくは0.03質量部以下、さらに好ましくは0.02質量部以下である。

[0068] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体組成物は、必要に応じて、耐候安定剤として、フェノール系安定剤を含んでもよい。

フェノール系安定剤としては、例えば、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メチレン-2, 4, 6-トリイ

ル) トリーp-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス
(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンジルベン
ゼン、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブ
チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(
3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート
、チオジエチレンビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ
キシフェニル) プロピオネート] 等のヒンダードフェノール系安定剤；2-
tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル
) -4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-tert-アミル-6-(1
-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル) エチル) フェニル
アクリレート等の特開昭63-179953号公報や特開平1-16864
3号公報に記載されるアクリレート系フェノール化合物；2, 6-ジ-tert-
ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェ
ノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
ェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-
ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-m-ク
レゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)
、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) メタ
ン、3, 9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メ
チルフェニル) プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4
、8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、1, 1, 3-トリ
ス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1,
3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-
ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート) メタン [すなわ
ち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-
4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)]、トリエチレングリコールビス
(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオ

ネート)、トコフェノール等のアルキル置換フェノール系化合物; 6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン基含有フェノール系化合物; 等が挙げられる。

フェノール系安定剤の含有量は、好ましくは0.05質量部未満、より好ましくは0.03質量部以下、さらに好ましくは0.02質量部以下である。

[0069] 本実施形態に係る環状オレフィン共重合体組成物は、環状オレフィン共重合体(P)およびその他の成分を、押出機およびバンバリーミキサー等の公知の混練装置を用いて溶融混練する方法; 環状オレフィン共重合体(P)およびその他の成分を共通の溶媒に溶解した後、溶媒を蒸発させる方法; 貧溶媒中に環状オレフィン共重合体(P)およびその他の成分の溶液を加えて析出させる方法; 等の方法により得ることができる。

[0070] [成形体]

本実施形態に係る成形体は、本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体(P)を含む成形体である。

[0071] また、本実施形態に係る成形体中の医療用器具用環状オレフィン共重合体(P)の含有量は、上記の成形体の耐放射線性および透明性の性能バランスをより向上させる観点から、当該成形体の全体を100質量%としたとき、好ましくは50質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは70質量%以上100質量%以下であり、さらに好ましくは80質量%以上100質量%以下であり、特に好ましくは90質量%以上100質量%以下である。

[0072] 本実施形態に係る成形体は、環状オレフィン共重合体(P)を含む樹脂組

成物を所定の形状に成形することにより得ることができる。環状オレフィン共重合体（P）を含む樹脂組成物を成形して成形体を得る方法としては特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。その用途および形状にもよるが、例えば、押出成形、射出成形、圧縮成形、インフレーション成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成形、真空成形、パウダースラッシュ成形、カレンダー成形、発泡成形等が適用可能である。これらの中でも、成形性、生産性の観点から射出成形法が好ましい。また、成形条件は使用目的、または成形方法により適宜選択されるが、例えば射出成形における樹脂温度は、通常150℃～400℃、好ましくは200℃～350℃、より好ましくは230℃～330℃の範囲で適宜選択される。

[0073] また、本実施形態に係る環状オレフィン共重合体（P）において、得られる成形体の透明性をより向上させる観点から、環状オレフィン共重合体（P）からなる厚さ2.0mmの射出成形シートを作製したとき、JIS K 7136に準拠して測定される上記射出成形シートのヘイズが好ましくは5%未満である。

[0074] 本実施形態に係る成形体は、本実施形態に係る医療用器具用環状オレフィン共重合体（P）を含むため、成形時の成形性の良さ、高い透明性を有することに加え、容器等の形状に成形可能なガラス転移温度を有し、ガンマ線照射時のラジカルの発生量が少ない成形体となる。そのため、医療用器具用に好適である。本実施形態に係る成形体は、例えばシリンジ、薬液保存容器、バイオチップとすることができる。

[0075] [医療用器具]

次に、本発明に係る実施形態の医療用器具について説明する。

本実施形態に係る医療用器具は環状オレフィン系共重合体（P）または本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体組成物を含んでいる。

本実施形態に係る医療用器具は環状オレフィン系共重合体（P）を含むため、透明性および、耐ガンマ線または耐電子線性能の性能バランスに優れて

いる。この医療用器具は、電子線あるいはガンマ線照射による変色が少ない。

ここで、本発明者らの別の検討によれば、従来の医療用器具は、電子線あるいはガンマ線照射によってラジカルが発生する場合があることが明らかになった。これにより、例えば薬液保存容器などの医療用容器に内容物を充填後に内容物に変質するリスクがあることが懸念される。

これに対して、本実施形態に係る医療用器具は、電子線あるいはガンマ線照射によるラジカルの発生量を少なくすることができる。そのため、本実施形態に係る医療用器具によれば、内容物に変質するリスクを低減することが可能である。

[0076] また、例えば上記で製造された医療用器具に、ガンマ線または電子線を照射することで、医療用器具のガンマ線または電子線照射物（ガンマ線または電子線が照射された医療用器具）を得ることができる。この医療用器具は、照射により、殺菌または滅菌がなされているため清潔であり、かつ、変色やラジカルの発生が抑えられている。照射線量は特に限定されないが、通常は5～100キログレイ（kGy）、好ましくは10～80キログレイである。

[0077] 医療用器具としては、カテーテル部材、滅菌シート、医療用容器、バイオチップ等が挙げられる。

医療用容器としては、例えば、注射器の注射筒外筒（以下、シリンジ）および薬液や薬剤を充填してなる注射筒（以下、プレフィルドシリンジとも呼ぶ。）に使用されるシリンジ、薬液や薬剤を充填してなる保存容器に使用される保存容器（以下、薬液保存容器とも呼ぶ。）等が挙げられる。

[0078] ここで、プレフィルドシリンジとは、薬液や薬剤があらかじめ充填されているシリンジ形状の製剤であり、1種類の液が充填されたシングルチャンバータイプのもので、2種の薬剤が充填されたダブルチャンバータイプがある。ほとんどのプレフィルドシリンジはシングルチャンバータイプであるが、ダブルチャンバータイプについては、粉末とその溶解液からなる液・粉タイ

プの製剤と2種類の液からなる液・液タイプの製剤がある。シングルチャンバータイプの内溶液の例としては、ヘパリン溶液等が挙げられる。シリンジ及びプレフィルドシリンジに使用されるシリンジとして、例えば、プレフィルラブル・シリンジ、ワクチン用プレフィルドシリンジ、抗がん剤用プレフィルドシリンジ、ニードルレス・シリンジ等が挙げられる。

[0079] 薬液保存容器としては、例えば、広口瓶、狭口瓶、薬ビン、バイアルビン、輸液ボトル、バルク容器、シャーレ、試験管、分析セル等を挙げることができる。より具体的には、アンプル、プレス・スルー・パッケージ、輸液用バッグ、点滴薬容器、点眼薬容器などの液体、粉体または固体の薬品容器；血液検査用のサンプリング用試験管、採血管、検体容器などのサンプル容器；紫外線検査セルなどの分析容器；メス、鉗子、ガーゼ、コンタクトレンズなどの医療器具の滅菌容器；ディスポーザブルシリンジ、プレフィルドシリンジなどの医療用具；ビーカー、バイアル、アンプル、試験管フラスコなどの実験器具；人工臓器のハウジング等が挙げられる。

バイオチップとは、DNA、タンパク質または糖鎖等のバイオ分子を固定したものであり、DNA解析チップやたんぱく質解析チップ等、それらを応用した検査、診断ツール等があげられる。また、広義にはバイオセンサーも含むものも挙げられる。

[0080] 本実施形態に係る医療用器具は透明性が良好である。透明性は、内部ヘイズで評価される。

また、さらに光線透過率が良好であることが好ましい。光線透過率は用途に応じて分光光線透過率または全光線透過率により規定される。

[0081] 全光線、あるいは複数波長域での使用が想定される場合、全光線透過率が良いことが必要であり、反射防止膜を表面に設けていない状態での全光線透過率は85%以上、好ましくは88~93%である。全光線透過率が85%以上であれば必要な光量を確保することができる。全光線透過率の測定方法は公知の方法が適用でき、測定装置等も限定されないが、例えば、ASTM D1003に準拠して、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体組成

物を厚み3 mmのシートに成形し、ヘイズメーターを用いて、本実施形態に係る環状オレフィン系共重合体組成物を成形して得られるシートの全光線透過率を測定する方法等が挙げられる。

[0082] また、本実施形態に係る医療用器具は、450 nm～800 nmの波長の光の光線透過率に優れる。

なお、公知の反射防止膜を表面に設けることにより、光線透過率をさらに向上させることができる。

[0083] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0084] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何等制限されるものではない。

[0085] <環状オレフィン共重合体の製造>

まず、以下の方法で、環状オレフィン共重合体の前駆体ポリマーを得た。

[0086] [製造例1]

十分に窒素置換された500 mlガラス反応器にテトラシクロドデセン（テトラシクロ[6.2.1.1(3,6).0(2,7)]ドデカ-4-エン、以下式(1)参照、以下TDとも称する)17.3 mlと脱水トルエン140 ml、ヘキサジエン0.11 mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™2nd Generationを5.9 mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1 ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150 mlをアセトン1400 mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13 gを得た。以下このポリマーのことをRTDと呼称する。

[0087] [製造例2]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にテトラシクロドデセン17.0mlと、インデンノルボルネン(1,4,4a,9aテトラヒドロ1,4メタノフルオレン、以下IndNBとも称する)0.4mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™ 2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRTD-IndNB2と呼称する。

[0088] [製造例3]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にテトラシクロドデセン16.9mlと、インデンノルボルネン0.9mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™ 2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRTD-IndNB5と呼称する。

[0089] [製造例4]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にテトラシクロドデセン15.6mlと、インデンノルボルネン1.9mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™ 2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1

m l 滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約 150 ml をアセトン 1400 ml に滴下して晶析し、キリヤマ濾紙 (5 B) で濾過、80°C で減圧乾燥させることでポリマー 13 g を得た。以下このポリマーのことを RTD-IndNB10 と呼称する。

[0090] [製造例 5]

十分に窒素置換された 500 ml ガラス反応器にインデンノルボルネン 1618, 8 ml と脱水トルエン 140 ml、ヘキサジエン 0, 11 ml を入れ、50° まで昇温して攪拌する。触媒として Grubbs Catalyst™ 2nd Generation を 5, 9 mg 入れ、攪拌しながら反応させる。10 分後、ブチルアルデヒドを 1 ml 滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約 150 ml をアセトン 1400 ml に滴下して晶析し、キリヤマ濾紙 (5 B) で濾過、80°C で減圧乾燥させることでポリマー 13 g を得た。以下このポリマーのことを RTD-IndNB と呼称する。

[0091] [製造例 6]

十分に窒素置換された 500 ml ガラス反応器にテトラシクロドデセン 17, 0 ml とベンゾノルボルナジエン (以下式 (3) 参照、以下 BNBD とも称する) 0, 3 ml と脱水トルエン 140 ml、ヘキサジエン 0, 11 ml を入れ、50°C まで昇温して攪拌する。触媒として Grubbs Catalyst™ 2nd Generation を 5, 9 mg 入れ、攪拌しながら反応させる。10 分後、ブチルアルデヒドを 1 ml 滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約 150 ml をアセトン 1400 ml に滴下して晶析し、キリヤマ濾紙 (5 B) で濾過、80°C で減圧乾燥させることでポリマー 13 g を得た。以下このポリマーのことを RTD-BNBD2 と呼称する。

[0092] [製造例 7]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にテトラシクロドデセン8.7mlとベンゾノルボルナジエン6.7mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRTD-BNBD50と呼称する。

[0093] [製造例8]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にベンゾノルボルナジエン16mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRBNBDと呼称する。

[0094] [製造例9]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器に、テトラシクロドデセン8.7mlと、メチルフェニルノルボルネン(以下式(4)参照、以下MePhNBとも称する)8.0mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶

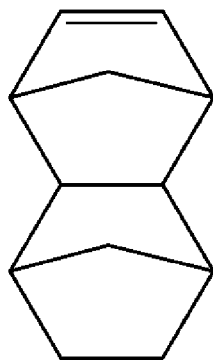
析し、キリヤマ濾紙（5B）で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRTD-MPNB50と呼称する。

[0095] [製造例10]

十分に窒素置換された500mlガラス反応器にメチルフェニルノルボルネン（以下式（4）参照、以下MePhNBとも称する）16mlと脱水トルエン140ml、ヘキサジエン0.11mlを入れ、50℃まで昇温して攪拌する。触媒としてGrubbs Catalyst™2nd Generationを5.9mg入れ、攪拌しながら反応させる。10分後、ブチルアルデヒドを1ml滴下して反応を終了させる。

反応後に得られた溶液約150mlをアセトン1400mlに滴下して晶析し、キリヤマ濾紙（5B）で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマー13gを得た。以下このポリマーのことをRMPNBと呼称する。

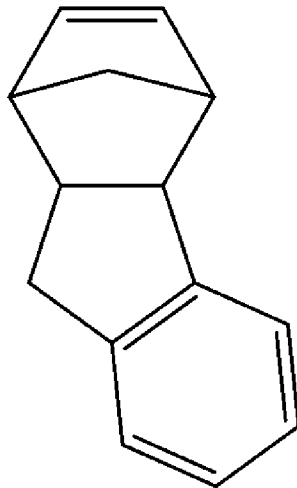
[0096] [化22]



(1)

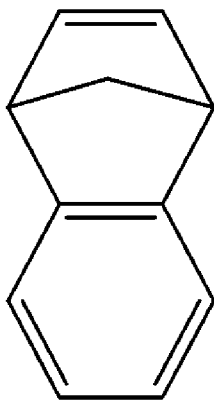
[0097]

[化23]



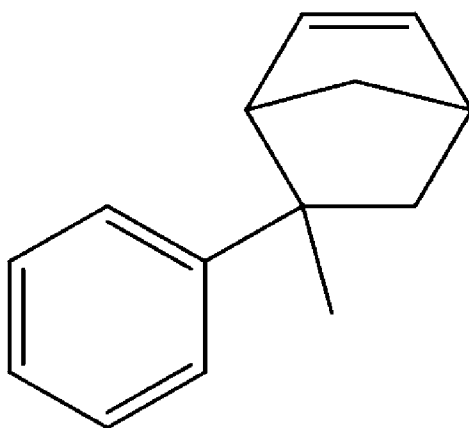
(2)

[0098] [化24]



(3)

[0099] [化25]



(4)

[0100] 以上の方法で表1記載の前駆体ポリマーを得た。続いて、得られた前駆体

ポリマーを以下の方法で部分水添又は全水添した。

[0101] (実施例1)

[環状オレフィンポリマーP-1の製造(部分水添)]

十分に窒素置換した1Lガラス反応器にRTD-IndNB2を13gと
オキシレン600mlを入れて溶解、攪拌しながら140℃まで昇温し、
還流させた。次いで、p-トルエンスルホンヒドラジド30.5gとトリ
-n-プロピルアミン23.4gを入れて反応を開始した。反応開始から4
時間後、温度を常温まで下げて反応を終了し、反応溶液約600mlを得た。
上述の製造例と同様に、本反応溶液をアセトン1800mlに滴下して晶
析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマ
ー13gを得た。

本ポリマーをNMRで観測すると芳香環は残っているが、その他の二重結
合が殆どなくなっていた。

[0102] (実施例2~9)

[環状オレフィンポリマーP-2~9の製造]

RTD-IndNB2代えて、表1に記載のポリマーを用いた以外は環状
オレフィンポリマーP-1の製造と同様に、部分水添工程を実施し、環状オ
レフィンポリマーP-2~9を得た。環状オレフィンポリマーP-2~9に
ついて、環状オレフィンポリマーP-1と同様にNMRで観測すると芳香環
は残っているが、その他の二重結合が殆どなくなっていた。

[0103] (比較例1)

[環状オレフィンポリマーP-10の製造(全水添)]

十分に窒素置換したオートクレーブに、RTDを13gとシクロヘキサン
277g、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリジニルテニウム
(IV)ジクロリド0.08g、エチルビニルエーテル4.7gを入れ、水
素圧8気圧をかけ、120℃まで昇温して10時間反応を行った。

上述の製造例と同様に、本反応溶液をアセトン1800mlに滴下して晶
析し、キリヤマ濾紙(5B)で濾過、80℃で減圧乾燥させることでポリマ

−13 gを得た。

本ポリマーをNMRで観測すると芳香環やその他の二重結合が殆どなくなっていた。

[0104] (比較例2～5)

[環状オレフィンポリマーP-11～14の製造]

RTDに代えて、表1に記載のポリマーを用いた以外は環状オレフィンポリマーP-8の製造と同様に、水添工程を実施し、環状オレフィンポリマーP-11～14を得た。環状オレフィンポリマーP-11～14について、環状オレフィンポリマーP-8と同様にNMRで観測すると芳香環やその他の二重結合が殆どなくなっていた。

[0105] (環状オレフィンポリマーの評価)

[極限粘度]

極限粘度 ($[\eta]$) は、135℃、デカリン中で測定した。

具体的には、樹脂(約20 mg)をデカリン溶媒(15 ml)に溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 η_{sp} を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒(5 ml)を追加して希釈し、その後、前述のやり方と同様に比粘度 η_{sp} を測定した。この希釈操作をさらに2回繰り返し、サンプルの濃度(C)を0に外挿したときの η_{sp}/C の値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\text{極限粘度 } [\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

[0106] [ガラス転移温度 T_g (°C)]

以下の条件でDSC測定を行い求めた。

- ・装置：エスアイアイナテクノロジー社製、DSC7000
- ・測定条件：窒素雰囲気下、室温から10℃/分の昇温速度で260℃まで昇温した後に5分間保持した。次いで、10℃/分の降温速度で30℃まで降温した後に5分保持した。その後、10℃/分の昇温速度で260℃まで昇温する過程のDSC曲線を取得した。

[0107] 得られたDSC曲線において、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点

の温度を、ガラス転移温度とした。

[0108] [¹H-NMR測定]

以下の方法で、環状オレフィンポリマーの¹H-NMR測定を行い、芳香環の有無、二重結合の有無を確認した。

日本電子株式会社製¹H-NMRで0.5 ppm～8 ppmの測定を行い、芳香環由来の水素のピーク(6.7～7.3 ppm)の有無、その他の二重結合由来のピークの有無を確認した。

また、以下の方法で、構造単位(A)と構造単位(B)の合計含有量を100モル%としたときの環状オレフィン共重合体中の上記構造単位(A)の含有量、環状オレフィン共重合体中の芳香環含有量を算出した。

日本電子株式会社製¹H-NMRで0.5 ppm～8 ppmに検出された全ての水素由来のピークの合計面積に対する、芳香環由来の水素のピーク(6.7～7.3 ppm)のピーク面積を計算することで、ポリマー中に含まれる芳香環の水素量を算出した。

[0109] (成形体の評価)

[ペレット化]

環状オレフィンポリマーP-1～14をプラスチック工学研究所製の2軸押出機BT-30(スクリー径30mmφ、L/D=46)を用い、設定温度270℃、樹脂押出量80g/minおよびスクリー回転数200rpmの条件で造粒し、各種測定用ペレットを得た。

[0110] [射出成型]

上記で得られたペレットを、東芝機械社製の射出成形機IS-55を用いて、シリンダ温度=270～290℃、射出速度=70～90%、スクリー回転数70～100rpm、金型温度120℃の条件にて射出成形し、厚み2mm射出角板をそれぞれ作製した。

[0111] [透明性]

得られた厚み2mmの角板試験片の内部ヘイズを測定し、以下の基準で透明性をそれぞれ評価した。

内部ヘイズは、ヘイズ計（日本電色工業社製NDH-20D）を用い、ベンジルアルコール中でそれぞれ測定した。

○：内部ヘイズが6.0%未満

×：目視で試験片が白濁しているもの、または内部ヘイズが6.0%以上

[0112] [ラジカル発生量]

得られた各サンプル（厚み2mm角板試験片）にガンマ線20キログレイを照射し、ラジカル発生量を測定した。

ラジカル量は、電子スピン共鳴法（Electron Spin Resonance（ESR））により測定した。

具体的には、ガンマ線照射直後の試験片を約6mg切り出し、それを試験管（詳細は以下）に入れて、以下条件でESRスペクトルを測定した。

[0113] ・装置：日本電子製電子スピン共鳴装置 JES-TE200

・共振周波数：9.2GHz

・マイクロ波入力：1mW

・中心磁場：326.5mT

・掃引幅：±15mT

・変調周波数：100kHz

・掃引時間：8min.

・時定数：0.1sec

・増幅度：25

・試料管：Xバンド対応の先端部石英の試料管

・外部照準：酸化マグネシウムに担持されたMn²⁺標準サンプル

・外部標準メモリ：0、700

・測定温度：室温

・測定雰囲気：大気

ラジカル発生量の相対比較には、下記式に示される規格化値を用いた。

[0114] [数1]

$$\text{ラジカル発生量(規格化値)} = \frac{\text{スペクトルの有機ラジカルに対応する部分の面積}}{\text{スペクトルのMn}^{2+}\text{に対応する部分(第2シグナル)の面積} \times \text{ペレットの量}}$$

なお、E S Rスペクトルのベースラインについては、 Mn^{2+} （第2シグナル）を基準とし補正した。

通常、ラジカル量の相対比較において、基準となる Mn^{2+} 由来シグナルの面積は Mn^{2+} （第3シグナル）を用いる。しかし、有機ラジカル由来ラジカルのスペクトルと、 Mn^{2+} （第3シグナル）とが重なるため、今回の測定ではすべて Mn^{2+} （第2シグナル）を用いた（外部標準メモリ=700）。

また、有機ラジカル由来シグナルが Mn^{2+} （第3シグナル）と重なった場合は、外部標準メモリ=0のE S Rスペクトルを用いて算出した。

[0115]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
コモノマー	TD	TD	TD	なし	TD	TD	なし	TD	なし	TD	TD	なし	なし	なし
芳香環含有モノマー	IndNB	IndNB	IndNB	IndNB	BNBD	BNBD	BNBD	MePhNB	MePhNB	なし	IndNB	IndNB	BNBD	MePhNB
芳香環含有モノマー由来の構造単位	2	5	10	100	2	50	100	50	100	0	20	100	100	100
前駆体ポリマー	RTD-IndNB2	RTD-IndNB5	RTD-IndNB10	RTD-IndNB	RTD-BNBD2	RTD-BNBD50	RTD-RBNBD	RTD-MPNB50	RMPNB	RTD	RTD-IndNB20	RIndNB	RBNBD	RMPNB
全水添/部分水添(主鎖のみ水添)	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	部分水添	全水添	全水添	全水添	全水添	全水添
環状オレフィン共重合体	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14
η	0.46	0.46	0.51	0.46	0.48	0.45	0.50	0.47	0.51	0.44	0.46	0.45	0.47	0.5
T _g	174	173	173	182	172	161	155	117	85	174	168	156	149	78
芳香環の含有量	0.4	1.0	2.0	22.2	0.8	23.5	57.1	26.3	55.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ラジカル量	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.2	70	60	60	60	50

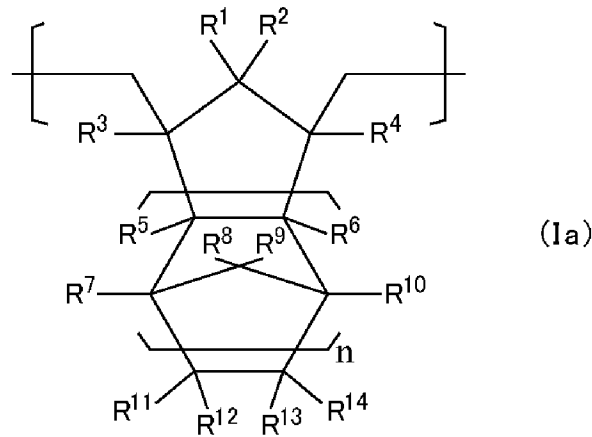
[0116] この出願は、2018年12月27日に出願された日本出願特願2018-245453号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

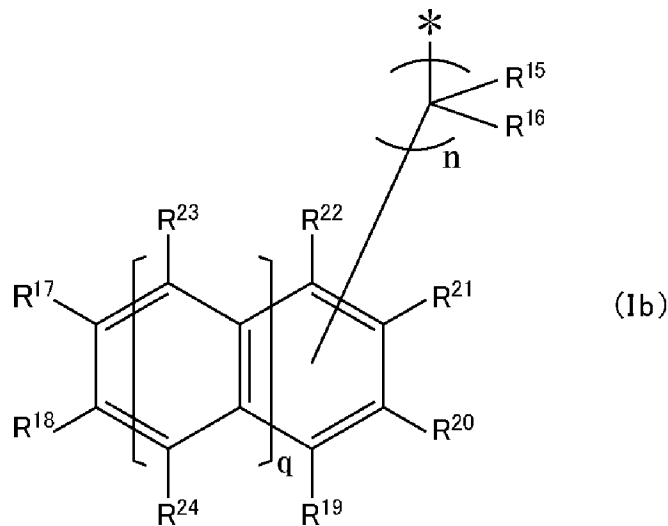
芳香環を有する環状オレフィン共重合体であって、
 下記 (I a)、(I I)、(I I I) の少なくともいずれかの構造単位 (A) を含む、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[化1]



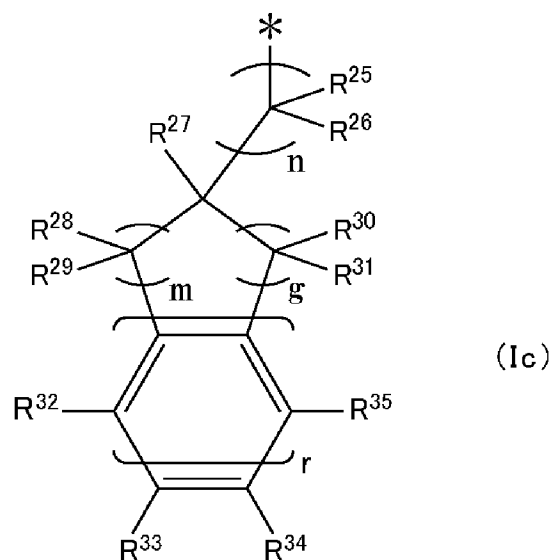
(上記式 (I a) 中、nは0、1または2であり、R¹~R¹⁴はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、R¹¹~R¹⁴の少なくとも一つは結合手であり、1つ又は複数の結合種のそれぞれに独立に (I b) 又は (I c) のいずれが結合する。)

[化2]



(上記式 (1b) 中、 n は 0～20 であり、 q は 0、1 または 2 であり、 $R^{15} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、 $R^{17} \sim R^{24}$ のうち一つは結合手であり、また $q = 0$ のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $q = 1$ または 2 のとき R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{24} 、 R^{24} と R^{24} 、 R^{24} と R^{19} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{20} と R^{21} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{23} 、 R^{23} と R^{17} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

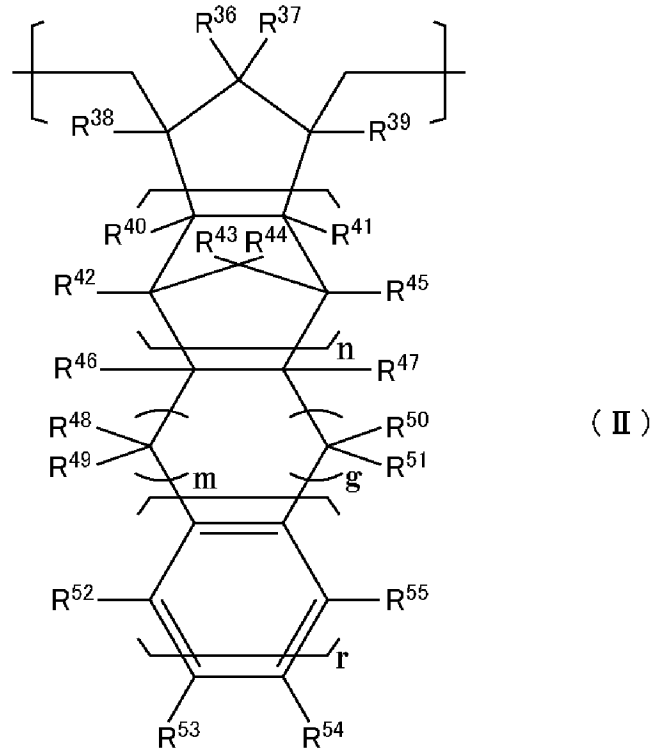
[化3]



(上記式 (1c) 中、 n は 0～20 であり、 m および g はそれぞれ独立に 0～10 であり、 r は 1、2 または 3 であり、 $R^{25} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、 $r = 1$ のとき R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく

、また $r = 2$ または 3 のとき R^{32} と R^{32} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{35} と R^{35} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。))

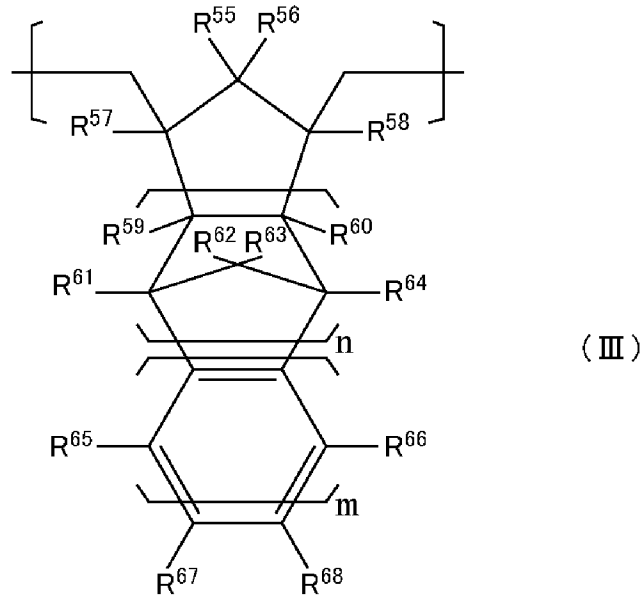
[化4]



(上記式 (I I) 中、 n 、 m および g はそれぞれ独立に 0 、 1 または 2 であり、 r は 1 、 2 または 3 であり、 $R^{36} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 $1 \sim 20$ の炭化水素基であり、また $r = 1$ のとき R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、また $r = 2$ または 3 のとき R^{52} と R^{52} 、 R^{52} と R^{53} 、 R^{53} と R^{54} 、 R^{54} と R^{55} 、 R^{55} と R^{55} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよく、また、 R^{48} と R^{50} は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上

記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

[化5]



(上記式 (I I I) 中、nは0、1または2であり、mは1、2または3であり、R⁵⁵~R⁶⁸はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子を除くハロゲン原子、またはフッ素原子を除くハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、またm=1のときR⁶⁵とR⁶⁷、R⁶⁷とR⁶⁸、R⁶⁸とR⁶⁶は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、またm=2または3のときR⁶⁵とR⁶⁵、R⁶⁵とR⁶⁷、R⁶⁷とR⁶⁸、R⁶⁸とR⁶⁶、R⁶⁶とR⁶⁶は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、上記単環または上記多環が二重結合を有していてもよく、また上記単環または上記多環が芳香族環であってもよい。)

[請求項2] 請求項1に記載の環状オレフィン共重合体において、前記構造単位(A)の含有量が0.2モル%以上100モル%以下である医療器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項3] 請求項1または2に記載の環状オレフィン共重合体において、さらに、炭素原子数が2~20のオレフィン由来の構造単位(B)を含む

、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項4] 請求項3に記載の環状オレフィン共重合体において、
前記構造単位（B）が、脂環構造を有する、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項5] 請求項3または4に記載の環状オレフィン共重合体において、
前記構造単位（A）と前記構造単位（B）の合計含有量を100モル%としたとき、前記環状オレフィン共重合体中の前記構造単位（A）の含有量が0.5モル%以上100モル%以下である、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の環状オレフィン共重合体において、
示差走査熱量計（DSC）で測定される、前記環状オレフィン共重合体のガラス転移温度（T_g）が80℃以上200℃以下である、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項7] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の環状オレフィン共重合体において、
前記構造単位（A）が、ベンゾノルボルナジエン、インデンノルボルネンおよびメチルフェニルノルボルネンから選択される少なくとも一つを由来とする、医療用器具用環状オレフィン共重合体。

[請求項8] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載の医療用器具用環状オレフィン共重合体を含む医療用器具用環状オレフィン共重合体組成物。

[請求項9] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載の医療用器具用環状オレフィン共重合体を含む成形体。

[請求項10] シリンジまたは薬液保存容器である、請求項9に記載の成形体。

[請求項11] バイオチップである、請求項9に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08G 61/08 (2006.01) i
 FI: C08G 61/08

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)
 C08G 61/00-61/12

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y	JP 07-041550 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 10.02.1995 (1995-02-10) claims 1, 7, paragraphs [0011], [0013], [0024], [0036]-[0037], examples	1-10 10-11
X Y	JP 08-217860 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 27.08.1996 (1996-08-27) claim 1, paragraphs [0016]-[0017], [0029]-[0031], [0045], examples	1-10 10-11
X Y	JP 10-139865 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 26.05.1998 (1998-05-26) claims 1, 3, 4, paragraphs [0030]-[0036], [0038], [0043]-[0047], [0053], [0088], examples	1-10 10-11
X Y	JP 2008-214416 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 18.09.2008 (2008-09-18) claims 1, 2, paragraphs [0012], [0022], [0036], examples	1-10 10-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 February 2020 (05.02.2020)	Date of mailing of the international search report 18 February 2020 (18.02.2020)
--	---

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/JP2019/049439

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-179685 A (FUJIFILM CORPORATION) 07.08.2008 (2008-08-07) claims 1, 2, paragraphs [0005], [0016]-[0023], [0025], [0036], [0040], [0047], [0093]-[0096], examples	1-9 10-11
Y	WO 2012/161048 A1 (USHIO INC.) 29.11.2012 (2012-11-29) paragraph [0002]	11
A	JP 05-310845 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 22.11.1993 (1993-11-22) claims 1-2, examples	1-11
P, X P, A	WO 2019/107363 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 06.06.2019 (2019-06-06) claims 15, 17, 20, 21, 23, 24, examples	1-10 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/049439

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 07-041550 A	10 Feb. 1995	US 5681900 A claims 1, 18, column 3, lines 16-53, column 3, line 65 to column 4, line 25, column 6, line 56 to column 7, line 4, column 9, line 30 to column 10, line 5, examples WO 1995/004096 A1 EP 0713893 A1 DE 69420969 T2	
JP 08-217860 A	27 Aug. 1996	(Family: none)	
JP 10-139865 A	26 May 1998	(Family: none)	
JP 2008-214416 A	18 Sep. 2008	(Family: none)	
JP 2008-179685 A	07 Aug. 2008	(Family: none)	
WO 2012/161048 A1	29 Nov. 2012	US 2014/087199 A1 paragraphs [0002]- [0004]	
JP 05-310845 A	22 Nov. 1993	(Family: none)	
WO 2019/107363 A1	06 Jun. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) C08G 61/08(2006.01)i FI: C08G61/08		
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 (IPC)) C08G61/00-61/12		
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	1922 - 1996年	
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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
X	JP 07-041550 A (日本ゼオン株式会社) 10.02.1995 (1995 - 02 - 10) 請求項1, 7, [0011], [0013], [0024], [0036]-[0037], 実施例	1-10
Y		10-11
X	JP 08-217860 A (日本合成ゴム株式会社) 27.08.1996 (1996 - 08 - 27) 請求項1, [0016]-[0017], [0029]-[0031], [0045], 実施例	1-10
Y		10-11
X	JP 10-139865 A (日本ゼオン株式会社) 26.05.1998 (1998 - 05 - 26) 請求項1, 3, 4, [0030]-[0036], [0038], [0043]-[0047], [0053], [0088], 実施例	1-10
Y		10-11
X	JP 2008-214416 A (日本ゼオン株式会社) 18.09.2008 (2008 - 09 - 18) 請求項1, 2, [0012], [0022], [0036], 実施例	1-10
Y		10-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、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	
“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		
国際調査を完了した日 05.02.2020	国際調査報告の発送日 18.02.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
X	JP 2008-179685 A (富士フイルム株式会社) 07.08.2008 (2008 - 08 - 07) 請求項1, 2, [0005], [0016]-[0023], [0025], [0036], [0040], [0047], [0093]- [0096], 実施例	1-9
Y		10-11
Y	WO 2012/161048 A1 (ウシオ電機株式会社) 29.11.2012 (2012 - 11 - 29) [0002]	11
A	JP 05-310845 A (三井石油化学工業株式会社) 22.11.1993 (1993 - 11 - 22) 請求項1-2, 実施例	1-11
P, X	WO 2019/107363 A1 (三井化学株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 請求項15, 17, 20, 21, 23, 24, 実施例	1-10
P, A		11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/049439

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	07-041550	A	10.02.1995	US 5681900 A claims1,18,第3欄第16行- 第53行,第3欄第65行-第4欄 第25行,第6欄56行-第7欄第 4行,第9欄第30行-第10欄第5 行,examples WO 1995/004096 A1 EP 0713893 A1 DE 69420969 T2	
JP	08-217860	A	27.08.1996	(ファミリーなし)	
JP	10-139865	A	26.05.1998	(ファミリーなし)	
JP	2008-214416	A	18.09.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-179685	A	07.08.2008	(ファミリーなし)	
WO	2012/161048	A1	29.11.2012	US 2014/087199 A1 [0002]-[0004]	
JP	05-310845	A	22.11.1993	(ファミリーなし)	
WO	2019/107363	A1	06.06.2019	(ファミリーなし)	