

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6793207号  
(P6793207)

(45) 発行日 令和2年12月2日 (2020. 12. 2)

(24) 登録日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

|                |              |                   |                |              |              |
|----------------|--------------|-------------------|----------------|--------------|--------------|
| <b>A 6 1 L</b> | <b>31/10</b> | <b>(2006. 01)</b> | <b>A 6 1 L</b> | <b>31/10</b> |              |
| <b>A 6 1 L</b> | <b>31/12</b> | <b>(2006. 01)</b> | <b>A 6 1 L</b> | <b>31/12</b> | <b>1 0 0</b> |
| <b>A 6 1 L</b> | <b>31/14</b> | <b>(2006. 01)</b> | <b>A 6 1 L</b> | <b>31/14</b> |              |
| <b>A 6 1 L</b> | <b>29/08</b> | <b>(2006. 01)</b> | <b>A 6 1 L</b> | <b>29/08</b> | <b>1 0 0</b> |
| <b>A 6 1 L</b> | <b>29/12</b> | <b>(2006. 01)</b> | <b>A 6 1 L</b> | <b>29/12</b> |              |

請求項の数 22 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-561331 (P2018-561331)  
 (86) (22) 出願日 平成29年12月28日 (2017. 12. 28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/047348  
 (87) 国際公開番号 W02018/131517  
 (87) 国際公開日 平成30年7月19日 (2018. 7. 19)  
 審査請求日 令和1年5月16日 (2019. 5. 16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-3842 (P2017-3842)  
 (32) 優先日 平成29年1月13日 (2017. 1. 13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 110002631  
 特許業務法人イイダアンドパートナーズ  
 (74) 代理人 100076439  
 弁理士 飯田 敏三  
 (74) 代理人 100161469  
 弁理士 赤羽 修一  
 (74) 代理人 100202898  
 弁理士 植松 拓己  
 (72) 発明者 芳谷 俊英  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用潤滑性部材、これを用いた医療機器、及び医療用潤滑性部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン基材の少なくとも一方の面に潤滑性塗膜が積層された医療用潤滑性部材であって、

前記シリコン基材が、前記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、かつ、前記潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートとを含む組成物の膜であり、当該潤滑性塗膜中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート＝1：0.01～1である医療用潤滑性部材。

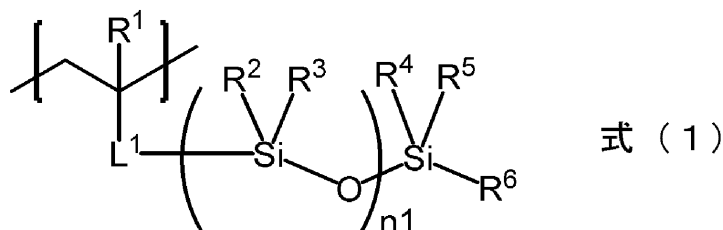
【請求項 2】

シリコン基材の少なくとも一方の面に接着層を有し、該接着層の、前記シリコン基材と接する面とは反対側の面に潤滑性塗膜が積層された医療用潤滑性部材であって、

前記接着層が、変性シリコンの層またはポリシロキサン構造を含むポリマーの層であり、前記ポリシロキサン構造を含むポリマーが、下記式(1)で表される構造単位を有し、かつ、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位および下記式(4)で表される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を有し、

前記接着層が、前記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、前記潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートとを含む組成物の膜である医療用潤滑性部材。

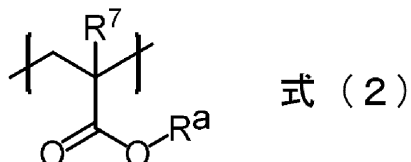
## 【化 1】



式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$  は水素原子または有機基を示す。 $L^1$  は単結合または 2 価の連結基を示す。 $n_1$  は 3 ~ 10, 000 の整数である。

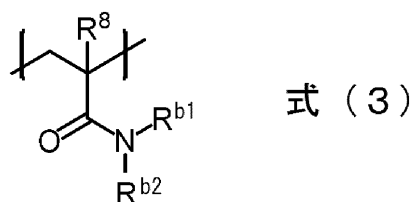
10

## 【化 2】



式 (2) 中、 $R^7$  および  $R^a$  は水素原子または有機基を示す。

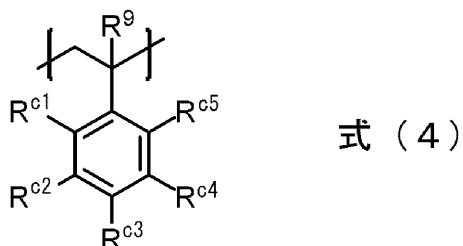
## 【化 3】



式 (3) 中、 $R^8$ 、 $R^{b1}$  および  $R^{b2}$  は水素原子または有機基を示す。

20

## 【化 4】



式 (4) 中、 $R^9$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  は水素原子、ハロゲン原子または有機基を示す。

30

## 【請求項 3】

前記シリコーン基材が、管状シリコーン基材である請求項 1 または 2 に記載の医療用潤滑性部材。

## 【請求項 4】

前記管状シリコーン基材の少なくとも内側に前記潤滑性塗膜を有する請求項 3 に記載の医療用潤滑性部材。

40

## 【請求項 5】

前記反応性官能基が、水酸基、カルボキシ基およびアミノ基の少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の医療用潤滑性部材。

## 【請求項 6】

前記反応性官能基が、アミノ基、イソシアナト基、グリシジル基、水酸基、カルボキシ基、ホルミル基、酸無水物基およびオキサゾリン環の少なくとも 1 種である請求項 2 に記載の医療用潤滑性部材。

## 【請求項 7】

前記親水性ポリマーが、親水性多糖類および親水性ビニルポリマーの少なくとも 1 種で

50

ある請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の医療用潤滑性部材。

【請求項 8】

前記親水性ポリマーが、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、アルギン酸、カラギーナン、アガロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酸化セルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリ - N - ビニルアセトアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ ( 2 - (メタクリロイルオキシ) エチルホスホリルコリン )、N - ( 3 - スルホプロピル ) - N - (メタクリロイルオキシエチル) - N、N - ジメチルアンモニウムベタインおよび N - メタクリロイルオキシエチル - N、N - ジメチルアンモニウム -  $\alpha$  - N - メチルカルボキシベタインの少なくとも 1 種である請求項 7 に記載の医療用潤滑性部材。

10

【請求項 9】

前記親水性ポリマーが、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体およびヒアルロン酸の少なくとも 1 種である請求項 8 に記載の医療用潤滑性部材。

【請求項 10】

前記ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートおよび芳香族ポリイソシアネートのうちの少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の医療用潤滑性部材。

【請求項 11】

前記ポリイソシアネートが、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネートおよび 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの少なくとも 1 種である請求項 10 に記載の医療用潤滑性部材。

20

【請求項 12】

前記潤滑性塗膜中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である請求項 2 に記載の医療用潤滑性部材。

【請求項 13】

前記潤滑性塗膜中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.025 ~ 0.5 である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の医療用潤滑性部材。

30

【請求項 14】

前記医療用潤滑性部材が、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルから選ばれる医療機器のための部材である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の医療用潤滑性部材。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の医療用潤滑性部材を用いた、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルから選ばれる医療機器。

【請求項 16】

表面に反応性官能基を有するシリコン基材上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、当該組成物を 100 以上で加熱する工程とを含み、当該組成物中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である医療用潤滑性部材の製造方法。

40

【請求項 17】

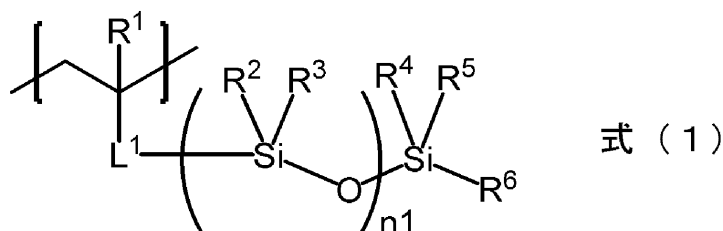
シリコン基材上に配された、表面に反応性官能基を有する接着層上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、当該組成物を 100 以上で加熱する工程とを含み、

前記接着層が、変性シリコンの層またはポリシロキサン構造を含むポリマーの層であ

50

り、前記ポリシロキサン構造を含むポリマーが、下記式（１）で表される構造単位を有し、かつ、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位および下記式（４）で表される構造単位のうちの少なくとも１つの構造単位を有する医療用潤滑性部材の製造方法。

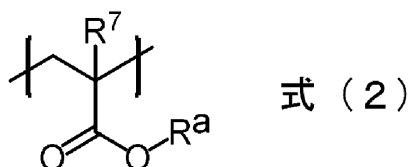
【化５】



10

式（１）中、 $R^1 \sim R^6$  は水素原子または有機基を示す。 $L^1$  は単結合または２価の連結基を示す。 $n_1$  は 3 ~ 10, 000 の整数である。

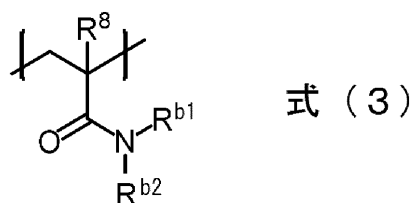
【化６】



20

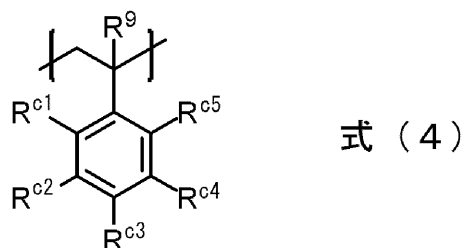
式（２）中、 $R^7$  および  $R^a$  は水素原子または有機基を示す。

【化７】



式（３）中、 $R^8$ 、 $R^{b1}$  および  $R^{b2}$  は水素原子または有機基を示す。

【化８】



式（４）中、 $R^9$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  は水素原子、ハロゲン原子または有機基を示す。

30

【請求項１８】

前記組成物中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート＝１：０．０１～１である請求項１７に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

40

【請求項１９】

前記親水性ポリマーが、親水性多糖類および親水性ビニルポリマーの少なくとも１種である請求項１６～１８のいずれか１項に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

【請求項２０】

前記親水性ポリマーが、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、アルギン酸、カラギーナン、アガロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酸化セルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、

50

ポリアクリル酸、ポリ - N - ビニルアセトアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ ( 2 - (メタクリロイルオキシ) エチルホスホリルコリン )、N - ( 3 - スルホプロピル ) - N - (メタクリロイルオキシエチル) - N、N - ジメチルアンモニウムベタインおよびN - メタクリロイルオキシエチル - N、N - ジメチルアンモニウム -  $\alpha$  - N - メチルカルボキシベタインの少なくとも1種である請求項19に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

【請求項21】

前記組成物中、前記親水性ポリマーの含有量と前記ポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.025 ~ 0.5である請求項16 ~ 20のいずれか1項に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

【請求項22】

前記ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート及び芳香族ポリイソシアネートのうちの少なくとも1種である請求項16 ~ 21のいずれか1項に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医療用潤滑性部材、これを用いた医療機器、及び医療用潤滑性部材の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

人を診察ないし治療するために、血管、気管、消化管、その他の体腔または組織中に挿入される医療機器として、例えば、特許文献1には、医療機器の外周面上に含有される造影剤により、潤滑性が低下することを抑制した医療機器が記載されている。この医療機器は、造影剤を含有する樹脂層が形成された医療機器の外周面上に、ウレタン系高分子層が設けられ、さらにウレタン系高分子層の外周面上に、無水マレイン酸系高分子とポリイソシアネートを含有する溶液をコーティングすることにより無水マレイン酸系高分子層が積層されている。また、特許文献2には、切開部への取り付けや取り外しがスムーズにでき、かつ内部に痰等が溜まり難い気管切開チューブが記載されている。この気管切開チューブは、気道確保用ルーメンを備えた管腔体を有し、この管腔体の気道確保用ルーメンを形成する内面と、気管切開チューブの表面に、湿潤時に表面潤滑性を発現する被膜が形成されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-188908号公報

【特許文献2】特開2006-102099号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

上記特許文献1記載の発明は、人体組織に対する湿潤時の滑り性を向上させた医療用具である。上記特許文献2記載の発明は、気管切開時などの人体組織、痰等の人体から生成される成分、ないし食物に対する滑り性を向上させた医療機器である。

【0005】

医療機器が人体組織との接触を伴って使用される場合、医療機器と組織表面との摩擦が大きいと組織が傷ついてしまう。例えば、内視鏡は体腔内を摺動させて用いられるため、体腔内の組織と接触する表面部材の滑り性を高めることが重要である。体腔内は湿潤状態にあるため、医療機器の表面部材は、特に湿潤状態における滑り性を高めることが求められる。

50

また、医療用チューブを体腔内に挿入し、このチューブ内に水を通しながらカメラ、治具等を挿入して体腔内を観察したり、生検を採取したりする場合がある。この形態においては、湿潤状態におけるチューブ内壁と治具との滑り性を高めることが求められる。

【0006】

本発明は、湿潤状態において、滑り性に優れ、繰り返し使用による滑り性の低下も生じにくい医療用潤滑性部材を提供することを課題とする。また、本発明は、上記医療用潤滑性部材を用いた医療機器を提供することを課題とする。また、本発明は、上記医療用潤滑性部材の製造方法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】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、シリコン基材の少なくとも一方の面に反応性官能基を導入し、または、シリコン基材の少なくとも一方の面に反応性官能基を有する接着層を積層し、さらに、反応性官能基が導入された面に親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜を有する医療用潤滑性部材により、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0008】

< 1 >

シリコン基材の少なくとも一方の面に潤滑性塗膜が積層された医療用潤滑性部材であって、

シリコン基材が、潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、かつ、潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートとを含む組成物の膜であり、潤滑性塗膜中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である医療用潤滑性部材。

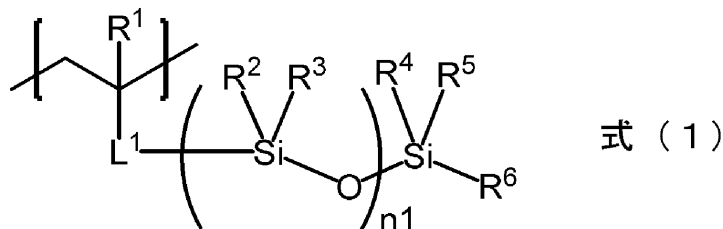
< 2 >

シリコン基材の少なくとも一方の面に接着層を有し、接着層の、シリコン基材と接する面とは反対側の面に潤滑性塗膜が積層された医療用潤滑性部材であって、

接着層が、変性シリコンの層またはポリシロキサン構造を含むポリマーの層であり、ポリシロキサン構造を含むポリマーが、下記式(1)で表される構造単位を有し、かつ、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位および下記式(4)で表される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を有し、

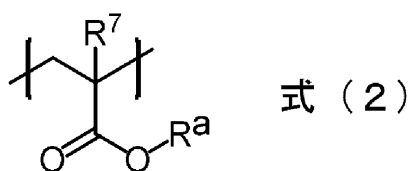
接着層が、潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートとを含む組成物の膜である医療用潤滑性部材。

【化1】



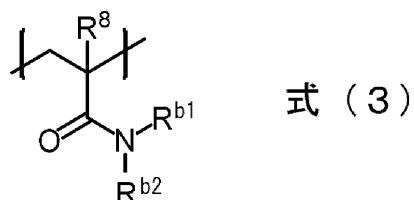
式(1)中、 $R^1 \sim R^6$  は水素原子または有機基を示す。 $L^1$  は単結合または2価の連結基を示す。 $n1$  は3 ~ 10, 000の整数である。

【化2】



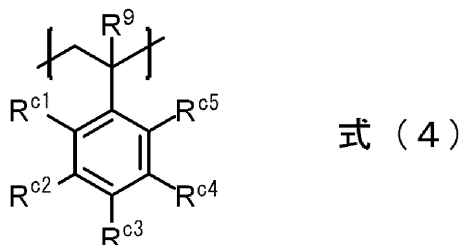
式(2)中、 $R^7$  および  $R^a$  は水素原子または有機基を示す。

## 【化 3】



式 (3) 中、 $R^8$ 、 $R^{b1}$  および  $R^{b2}$  は水素原子または有機基を示す。

## 【化 4】



式 (4) 中、 $R^9$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  は水素原子、ハロゲン原子または有機基を示す。

< 3 >

シリコン基材が、管状シリコン基材である < 1 > または < 2 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 4 >

管状シリコン基材の少なくとも内側に潤滑性塗膜を有する < 3 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 5 >

反応性官能基が、水酸基、カルボキシ基およびアミノ基の少なくとも 1 種である < 1 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 6 >

反応性官能基が、アミノ基、イソシアナト基、グリシジル基、水酸基、カルボキシ基、ホルミル基、酸無水物基およびオキサゾリン環の少なくとも 1 種である < 2 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 7 >

親水性ポリマーが、親水性多糖類および親水性ビニルポリマーの少なくとも 1 種である < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の医療用潤滑性部材。

< 8 >

親水性ポリマーが、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、アルギン酸、カラギーナン、アガロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酸化セルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリ - N - ビニルアセトアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ ( 2 - (メタクリロイルオキシ) エチルホスホリルコリン )、N - ( 3 - スルホプロピル ) - N - (メタクリロイルオキシエチル) - N, N - ジメチルアンモニウムベタインおよび N - メタクリロイルオキシエチル - N, N - ジメチルアンモニウム -  $\alpha$  - N - メチルカルボキシベタインの少なくとも 1 種である < 7 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 9 >

親水性ポリマーが、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体およびヒアルロン酸の少なくとも 1 種である < 8 > に記載の医療用潤滑性部材。

< 10 >

ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートおよび芳香族ポリイソシアネートのうちの少なくとも 1 種である < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の医療用潤滑性部材。

10

20

30

40

50

## &lt; 1 1 &gt;

ポリイソシアネートが、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートおよび4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの少なくとも1種である< 1 0 >に記載の医療用潤滑性部材。

## &lt; 1 2 &gt;

潤滑性塗膜中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である< 2 >に記載の医療用潤滑性部材。

## &lt; 1 3 &gt;

潤滑性塗膜中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.025 ~ 0.5 である< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材。

## &lt; 1 4 &gt;

医療用潤滑性部材が、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルから選ばれる医療機器のための部材である、< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材。

## &lt; 1 5 &gt;

< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材を用いた、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルから選ばれる医療機器。

## &lt; 1 6 &gt;

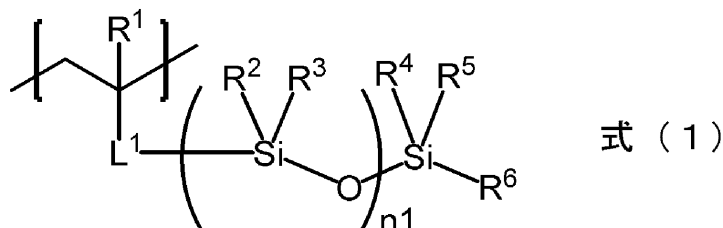
表面に反応性官能基を有するシリコン基材上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、組成物を100℃以上で加熱する工程とを含み、組成物中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である医療用潤滑性部材の製造方法。

## &lt; 1 7 &gt;

シリコン基材上に配された、表面に反応性官能基を有する接着層上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、組成物を100℃以上で加熱する工程とを含み、

接着層が、変性シリコンの層またはポリシロキサン構造を含むポリマーの層であり、ポリシロキサン構造を含むポリマーが、下記式(1)で表される構造単位を有し、かつ、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位および下記式(4)で表される構造単位のうちの少なくとも1つの構造単位を有する医療用潤滑性部材の製造方法。

## 【化5】



式(1)中、 $R^1 \sim R^6$  は水素原子または有機基を示す。 $L^1$  は単結合または2価の連結基を示す。 $n_1$  は3 ~ 10, 000の整数である。

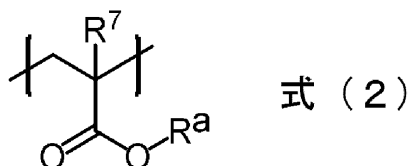
10

20

30

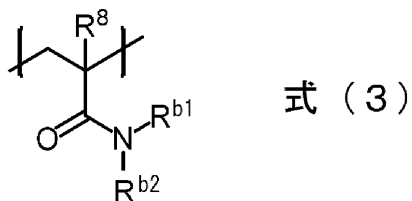
40

【化 6】



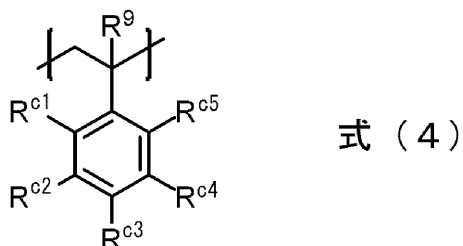
式 (2) 中、 $R^7$  および  $R^a$  は水素原子または有機基を示す。

【化 7】



式 (3) 中、 $R^8$ 、 $R^{b1}$  および  $R^{b2}$  は水素原子または有機基を示す。

【化 8】



式 (4) 中、 $R^9$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  は水素原子、ハロゲン原子または有機基を示す。

&lt; 1 8 &gt;

組成物中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1：0.01～1である< 1 7 >に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

&lt; 1 9 &gt;

親水性ポリマーが、親水性多糖類および親水性ビニルポリマーの少なくとも1種である< 1 6 >～< 1 8 >のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

&lt; 2 0 &gt;

親水性ポリマーが、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、アルギン酸、カラギーナン、アガロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酸化セルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリ-N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ(2-(メタクリロイルオキシ)エチルホスホリルコリン)、N-(3-スルホプロピル)-N-(メタクリロイルオキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウムベタインおよびN-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタインの少なくとも1種である< 1 9 >に記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

&lt; 2 1 &gt;

組成物中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1：0.025～0.5である< 1 6 >～< 2 0 >のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

&lt; 2 2 &gt;

ポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート及び芳香族ポリイソシアネートのうちの少なくとも1種である< 1 6 >～< 2 1 >のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材の製造方法。

【0009】

10

20

30

40

50

< 8 >

ポリイソシアネートが、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートおよび4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの少なくとも1種である< 1 > ~ < 7 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材。

< 9 >

膜中、親水性ポリマーの含有量とポリイソシアネートの含有量の比が、質量比で、親水性ポリマー：ポリイソシアネート = 1 : 0.01 ~ 1 である< 1 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材。

< 10 >

医療用潤滑性部材が、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブ、およびカテーテルから選ばれる医療機器のための部材である、< 1 > ~ < 9 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材。

< 11 >

< 1 > ~ < 9 > のいずれか1つに記載の医療用潤滑性部材を用いた、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルから選ばれる医療機器。

< 12 >

表面に反応性官能基を有するシリコン基材上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、組成物を100℃以上で加熱する工程とを含む医療用潤滑性部材の製造方法。

< 13 >

シリコン基材上に配された、表面に反応性官能基を有する接着層上に、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物を塗布する工程と、組成物を100℃以上で加熱する工程とを含む医療用潤滑性部材の製造方法。

【0010】

本明細書において「~」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

【0011】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基、連結基、構造単位等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的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。また、複数の置換基等が近接（特に隣接）するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

【0012】

本明細書において、「アクリル酸」、「アクリルアミド」および「スチレン」との用語は通常よりも広義の意味で用いている。

すなわち、「アクリル酸」は、 $R^A - C(=C R^B_2)COOH$ の構造を有する化合物すべてを包含する意味に用いる（ $R^A$  および  $R^B$  は各々独立に水素原子または置換基を示す）。

また、「アクリルアミド」は  $R^C - C(=C R^D_2)CONR^E_2$  の構造を有する化合物すべてを包含する意味に用いる（ $R^C$ 、 $R^D$  および  $R^E$  は各々独立に水素原子または置換基を示す）。

また、「スチレン」は  $R^F - C(=C R^G_2)C_6R^H_6$  の構造を有する化合物すべてを包含する意味に用いる（ $R^F$ 、 $R^G$  および  $R^H$  は各々独立に水素原子または置換基を示す）。

【0013】

本明細書において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を

10

20

30

40

50

意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

【 0 0 1 4 】

本発明において「組成物」というときには、2種以上の成分が均一に混合された混合物を意味する。ただし、実質的に均一性が維持されていればよく、所望の効果を奏する範囲で、一部において凝集や偏在が生じていてもよく、好ましくは2種以上の成分が均一に存在している形態である。

【 0 0 1 5 】

なお、本明細書における質量平均分子量は、特に断りがない限り、ゲル透過クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) の測定値 (ポリスチレン換算) である。

質量平均分子量は、具体的にはPC装置HLC-8220 (商品名、東ソー社製) を用い、溶離液としてはN-メチル-2-ピロリドン (和光純薬工業社製) を用い、カラムとしては東ソー社製TSK-gel Super AWM-H (商品名) 用い、温度23、流量1 mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明の医療用潤滑性部材ないし医療機器は、湿潤状態における滑り性に優れ、この滑り性を維持することができる。また、本発明の医療用潤滑性部材の製造方法によれば、上記の優れた性能を有する医療用潤滑性部材を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図1】図1は、本発明の第1の実施形態に係る医療用潤滑性部材の一実施形態を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の第2の実施形態に係る医療用潤滑性部材の一実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

< 医療用潤滑性部材 >

本発明の第1の実施形態に係る医療用潤滑性部材は、シリコーン基材の少なくとも一方の面に潤滑性塗膜が積層され、上記シリコーン基材が、上記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、上記潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜である。すなわち、上記潤滑性塗膜は、医療用潤滑性部材の最外層を構成する。

図1に示す医療用潤滑性部材10は、シリコーン基材aの一方の面に潤滑性塗膜bを有する。

また、本発明の第2の実施形態に係る医療用潤滑性部材は、シリコーン基材の少なくとも一方の面に接着層を有し、この接着層の、上記シリコーン基材と接する面と反対側に潤滑性塗膜が積層され、上記接着層が、上記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有し、上記潤滑性塗膜が、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜である。すなわち、上記潤滑性塗膜は、医療用潤滑性部材の最外層を構成する。

図2に示す医療用潤滑性部材20は、シリコーン基材aの一方の面に接着層cを有し、この接着層c上に潤滑性塗膜bを有する。

【 0 0 1 9 】

以下、医療用潤滑性部材を、単に「部材」と称することもある。また、シリコーン基材を単に「基材」と称することもある。また、シリコーン基材の少なくとも一方の面を「表面」と称することもある。また、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜を「組成物膜」と称することもある。また、本発明の第1の実施形態に係る医療用潤滑性部材と第2の実施形態に係る医療用潤滑性部材とを合わせて「本発明の医療用潤滑性部材」と称することもある。

まず、本発明の第1の実施形態に係る医療用潤滑性部材について説明する。

## 【 0 0 2 0 】

(シリコン基材)

シリコンは、第1シラン（例えば、第1アルコキシシリル基又は第1ヒドロキシシリル基などの、第1ケイ素含有基）と第2シラン（例えば、第2アルコキシシリル基又は第2ヒドロキシシリル基などの、第2ケイ素含有基）との反応からもたらされ得る。

シリコン基材とは少なくとも表面にポリシロキサンを有する基材を意味する。本発明に用いられるシリコン基材は特に制限されないが、例えば、シリコンゴム、シリコン樹脂単独で構成される基材、あるいはこれらの物質が表面に塗布されている基材が挙げられる。本発明の部材には、シリコンゴムが好ましく用いられる。シリコン基材の形状は特に限定されないが、通常シート状または管状である。また、シリコン基材の厚さは特に制限されないが、10～50000μmが好ましい。

10

## 【 0 0 2 1 】

シリコンゴムは、シリコンゴム組成物に硬化剤を用いることにより硬化させたものである。この硬化剤として通常のものを用いることができる。例えば、ヒドロシリル化反応により硬化させる場合は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含むシリコンゴム組成物に対して白金族金属系触媒が硬化剤として用いられ、過酸化物架橋させる場合は過酸化物が硬化剤として用いられる。また、シリコン基材が管状である場合、市販品を管状に成形して用いてもよい。市販品としては、シリコンゴムシート（商品名：KE-880-U 硬度80A 信越シリコン社製）が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

シリコン樹脂としては、具体的には、例えば、信越化学工業社製KEシリーズ、モメンティブ社製TSEシリーズおよび旭化成ワッカーシリコン社製ELASTSILシリーズが挙げられる。以下にこれらの具体例を商品名で示す。

20

## 【 0 0 2 3 】

・信越化学工業社製KEシリーズ

KE931-U、KE941-U、KE951-U、KE961-U、KE971-U、KE981-U、KE961T-U、KE971T-U、KE871C-U、KE742-U、KE752-U、KE762-U、KE772-U、KE782-U、KE850-U、KE870-U、KE880-U、KE890-U

・モメンティブ社製TSEシリーズ

TSE2267U、TSE2277U、TSE2287U、TSE2297U

・旭化成ワッカーシリコン社製ELASTSILシリーズ

EL1301、EL1401、EL1501、EL1601、EL1701、EL1801、EL4300、EL4406、EL4500、EL4610、EL4710、EL4810、EL3530、EL3630、EL3730、EL7101、EL7153、EL7210、R401/10～90

30

## 【 0 0 2 4 】

シリコンゴムまたはシリコン樹脂を管状に成形する方法としては、プレス成型、押し出し成型、ブロー成型、インジェクション成形などが挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の第1の実施形態に係る部材において、シリコン基材は、少なくとも一方の面に潤滑性塗膜が積層され、上記シリコン基材が、上記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基をする。

40

## 【 0 0 2 6 】

本発明の第1の実施形態に係る部材において、上記反応性官能基は、積層される親水性ポリマーやポリイソシアネートと共有結合もしくは水素結合を形成するため、アミノ基、水酸基およびカルボキシ基の少なくとも1種であることが好ましく、水酸基およびカルボキシ基がより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

シリコン基材の表面に反応性官能基を導入する方法は特に制限されないが、例えば、

50

物理的表面処理が挙げられる。

【0028】

物理的表面処理の方法として、例えば、活性エネルギー線を表面に照射し、基材表面に水酸基（ヒドロキシ基）、カルボキシ基及び／またはアミノ基（水酸基、カルボキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1つの基）を導入する。活性エネルギー線として、例えば、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、X線及び紫外線が挙げられる。また、活性種を表面に作用させて同じくヒドロキシ基、カルボキシ基及び／またはアミノ基（ヒドロキシ基、カルボキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1つの基）を導入する方法も用いられる。具体的には酸素プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、UVオゾン処理、オゾン水による処理など挙げられる。本発明の第1の実施形態に係る部材において、酸素プラズマ処理が好ましい。

10

その他、表面処理ハンドブック（ISBN:978-4-900830-46-2（4-900830-46-1）、水町浩監修、初版、2000年、エヌ・ティー・エス）に記載の方法も物理的表面処理の方法として挙げられる。

表面活性化処理は非酸化的雰囲気および酸化的雰囲気のいずれで行われてもよい。非酸化的雰囲気としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元性ガス雰囲気などが挙げられる。酸化的雰囲気としては、大気雰囲気、酸素雰囲気などが挙げられる。

【0029】

（潤滑性塗膜）

本発明の第1の実施形態に係る部材が有する潤滑性塗膜は、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜である。本発明の第1の実施形態に係る部材において、ポリイソシアネートはシリコン基材に対するアンカリングに加え独自に網目を形成し親水ポリマーの網目と相互に絡まる構造を形成し強靱な潤滑性塗膜が形成されていると推測される。なお、後述の第2の実施形態に係る部材において、ポリイソシアネートが接着層に対してアンカリングすることにより、第1の実施形態に係る部材と同様、強靱な潤滑性塗膜が形成されていると推測される。

20

以下、親水性ポリマーとポリイソシアネートについて説明する。

【0030】

- 親水性ポリマー -

本発明の第1の実施形態に係る部材に用いられる親水性ポリマーは特に制限されない。ここで、「親水性ポリマー」とは、水に対して溶解もしくは膨潤する高分子を意味する。

30

【0031】

本発明の第1の実施形態に係る部材に用いられる親水性ポリマーの質量平均分子量は特に制限されないが、1,000～2,000,000が好ましく、10,000～1,500,000がより好ましく、100,000～1,000,000がさらに好ましい。また、本発明の第1の実施形態に係る部材に用いられる親水性ポリマーは反応性官能基を有することが好ましい。

本発明の第1の実施形態に係る部材に用いられる親水性ポリマーの具体例としては、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、アルギン酸、カラギーナン、アガロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酸化セルロース等の親水性多糖類。ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリ-N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド共重合体、ポリ（2-（メタクリロイルオキシ）エチルホスホリルコリン）（MPCポリマー）、N-（3-スルホプロピル）-N-（メタクリロイルオキシエチル）-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン（SBMAポリマー）、N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン（CBMAポリマー）等の親水性ビニルポリマーおよびそれらの共重合体が挙げられる。無水マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸と、メチルビニルエーテル、スチレン、エチレン、酢酸ビニル及び／または1-ヘキセン（メチルビニルエーテル、スチレン、エチレン、酢酸ビニル及び1-ヘキセンのうちの少なくとも1種）などとの共重合体であることが好ましい。本発明の部材において、親水性ポリマーは1

40

50

種単独でも２種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明ではポリマーの親水性、潤滑性および生体適合性のため、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体およびヒアルロン酸の少なくとも１種であることが好ましい。

#### 【００３２】

- ポリイソシアネート -

本発明の第１の実施形態に係る部材に用いられるポリイソシアネートは、特に制限されない。ポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環式または芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、３価以上のポリイソシアネートでもよく、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。

#### 【００３３】

本発明の第１の実施形態に係る部材に用いられるポリイソシアネートの具体例として、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネートエステル、１，４－シクロヘキシレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ビフェレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート及びイソホロレンジイソシアネートが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を組み合わせ使用することもできる。

また、本発明の第１の実施形態に係る部材に用いられるポリイソシアネートは、単体のポリイソシアネートの他、ビウレット（２量体）型、イソシアヌレート（３量体）型、アダクト（付加体）型、２官能型およびこれらの変成体のいずれでもよい。

#### 【００３４】

また、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

#### 【００３５】

ポリイソシアネートの市販品として、以下のものが挙げられる。いずれも商品名で示す。

・旭化成社製のデュラネートシリーズ（デュラネートＤ１０１、デュラネートＤ２０１、デュラネートＡ１０１、デュラネートＡ２０１Ｈ、デュラネート２４Ａ－１００、デュラネート２２Ａ－７５Ｐ、デュラネート２１Ｓ－７５Ｅ、デュラネートＴＰＡ－１００、デュラネートＴＫＡ－１００、デュラネートＭＦＡ－７５Ｂ、デュラネートＭＨＧ－８０Ｂ、デュラネートＴＵＬ－１００、デュラネートＴＬＡ－１００、デュラネートＴＳＡ－１００、デュラネートＴＳＳ－１００、デュラネートＴＳＥ－１００、デュラネートＰ３０１－７５Ｅ、デュラネートＥ４０２－８０Ｂ、デュラネートＥ４０５－７０Ｂ、デュラネートＥ７００－１００）

・日本ポリウレタン社製のコロネートシリーズ及びミリオネートシリーズ（コロネートＬ、コロネートＬ－４５Ｅ、コロネートＬ－５５Ｅ、コロネート２０３０、コロネート２０３１、コロネート２０９６、コロネート２２３３、コロネート２２３４、コロネート２２９８、コロネート２５０３、コロネート２５０７、コロネート２５１３、コロネート２５１５、コロネート３０４１、コロネートＡＰ－Ｍ、コロネートＨＬ、コロネートＨＬ－Ｓ、コロネートＨＫ、コロネートＨＸ、コロネートＨＸ－Ｔ、コロネートＨＸＬＶ、コロネートＨＸＲ、ミリオネートＭＴ、ミリオネートＭＴＬ、ミリオネートＭＲ、ミリオネートＭＲ１００、ミリオネートＭＲ２００、ミリオネートＭＲ３００、ミリオネートＭＲ４００、ミリオネートＭＳ－５０）

## 【0036】

その他、架橋剤ハンドブック（山下晋三、金子東助著、初版、1981年、大成社）記載のポリイソシアネートが好適に用いられる。これらのポリイソシアネートは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0037】

イソシアナト基の反応性および形成する塗膜の強度ため、上記のポリイソシアネートのうち、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの少なくとも1種が好ましい。

10

## 【0038】

親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物中の親水性ポリマーとポリイソシアネートとの質量比（親水性ポリマーの質量：ポリイソシアネートの質量）は特に制限されないが、1：0.01～1が好ましく、1：0.025～0.5がより好ましく、1：0.05～0.25が特に好ましい。質量比が上記範囲内にあることで、親水性ポリマーとポリイソシアネートを含む組成物の膜の柔軟性が良好となる。

## 【0039】

本発明の部材において、組成物膜は、湿潤時に滑り性を奏するゲル膜となっていると考えられる。このゲル膜中において、親水性ポリマーとポリイソシアネートとは、混合物として存在していてもよい。すなわち、親水性ポリマーの有する官能基がポリイソシアネートのイソシアナト基と反応して結合（例えば、ウレタン結合）を形成してもよく、反応していなくともよい。

20

## 【0040】

また、本発明の第1の実施形態に係る部材において、組成物膜中の親水性ポリマーの有する官能基とシリコン基材の反応性官能基は、反応して結合（例えば、ウレタン結合）を形成してもよく、反応していなくともよい。さらに、組成物膜中のポリイソシアネートとシリコン基材の反応性官能基は、反応して結合（例えば、ウレタン結合）を形成してもよく、反応していなくともよい。

## 【0041】

なお、組成物膜の厚さは特に制限されないが、0.01～100μmが好ましく、0.1～50μmがより好ましい。

30

## 【0042】

次に、本発明の第2の実施形態に係る医療用潤滑性部材について説明する。

本発明の第2の実施形態に係る部材に用いられるシリコン基材は、反応性官能基を有さないこと以外は、第1の実施形態に係る部材に用いられるシリコン基材と同義であり、その好ましい範囲も同じである。また、本発明の第2の実施形態に係る部材に用いられる潤滑性塗布膜は、第1の実施形態に係る部材に用いられる潤滑性塗布膜と同義であり、その好ましい範囲も同じである。

上述のように、本発明の第2の実施形態に係る部材に用いられるシリコン基材は、少なくとも一方の面に接着層を有する。以下、この接着層について説明する。

40

## 【0043】

（接着層）

本発明の第2の実施形態に係る部材に用いられる接着層は、接着層が、上記潤滑性塗膜が積層された面に反応性官能基を有していれば、特に制限されないが、シリコン基材の表面にシランカップリング剤、ポリシロキサン構造を含むポリマーまたは変性シリコンを塗布することにより形成することができる。なお、シランカップリング剤、ポリシロキサン構造を含むポリマー及び変性シリコン（以下、接着成分とも称する。）はそれぞれ1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、本発明の第2の実施形態に係る部材において、上記反応性官能基は、積層される親水性ポリマーやポリイソシアネートと共有結合もしくは水素結合を形成するため、アミ

50

ノ基、イソシアナト基、グリシジル基、水酸基、カルボキシ基、ホルミル基、酸無水物基およびオキサゾリン環（オキサゾリル基）の少なくとも１種であることが好ましく、水酸基、アミノ基およびカルボキシ基がより好ましい。

また、接着層の厚さは特に制限されないが、 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0044】

- シランカップリング剤 -

シランカップリング剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン

3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン

N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン

N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

トリス - (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート

3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物

N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

#### 【0045】

- ポリシロキサン構造を含むポリマー -

ポリシロキサン構造を含むポリマーはその構成成分としてポリシロキサン構造を有する成分以外にアクリル酸成分、アクリル酸エステル成分、アクリルアミド成分および/またはスチレン成分（アクリル酸成分、アクリル酸エステル成分、アクリルアミド成分およびスチレン成分のうちの少なくとも１つの成分）を含有する。

ポリシロキサン構造を含むポリマーは、分子中に反応性官能基を有している。

反応性官能基は、ポリシロキサン構造を含むポリマーの構成成分である上記のアクリル酸成分、アクリル酸エステル成分、アクリルアミド成分および/またはスチレン成分中に含まれることが好ましい。

#### 【0046】

ポリシロキサン構造を含むポリマーは、上記ポリシロキサン構造をグラフト鎖中に有するグラフトポリマーであることが好ましい。このグラフトポリマーは好ましくは、ポリシロキサン構造をグラフト鎖中に有する下記式（１）で表される構造単位を有し、かつ、アクリル酸成分もしくはアクリル酸エステル成分として下記式（２）で表される構造単位、アクリルアミド成分として下記式（３）で表される構造単位および/またはスチレン成分として下記式（４）で表される構造単位（アクリル酸成分もしくはアクリル酸エステル成分として下記式（２）で表される構造単位、アクリルアミド成分として下記式（３）で表される構造単位およびスチレン成分として下記式（４）で表される構造単位のうちの少なくとも１つの構造単位）を有する構造である。

#### 【0047】

- ポリシロキサン構造をグラフト鎖中に有する構造単位 -

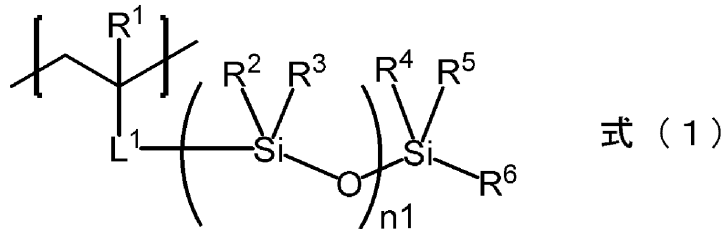
10

20

30

40

## 【化 1】



## 【 0 0 4 8 】

式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$  は水素原子または有機基を示す。

10

$R^1 \sim R^6$  として採り得る有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、ヘテロアリールアミノカルボニル基、およびハロゲン原子が挙げられ、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましく、1 が特に好ましい。このアルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、n - ヘキシル、n - オクチル、2 - エチルヘキシルおよび n - デシルが挙げられる。

20

## 【 0 0 5 0 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るシクロアルキル基の環構成炭素数は、3 ~ 10 が好ましく、5 ~ 10 がより好ましく、5 または 6 がさらに好ましい。また、このシクロアルキル基は、3 員環、5 員環または 6 員環が好ましく、5 員環または 6 員環がより好ましい。 $R^1 \sim R^6$  として採り得るシクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るアルケニル基は、炭素数が 2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 4 がより好ましく、2 がさらに好ましい。このアルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル、アリルおよびブテニルが挙げられる。

30

## 【 0 0 5 2 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るアリール基の環構成炭素数は、6 ~ 12 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましく、6 ~ 8 がさらに好ましい。このアリール基の具体例としては、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

## 【 0 0 5 3 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るヘテロアリール基は、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 員環または 6 員環のヘテロアリール基がより好ましい。このヘテロアリール基の具体例としては、2 - ピリジル、2 - チエニル、2 - フラニル、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - イミダゾリル、2 - ベンゾイミダゾリル、2 - チアゾリル、2 - ベンゾチアゾリルおよび 2 - オキサゾリルを挙げることができる。

40

## 【 0 0 5 4 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るアリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールオキシカルボニル基およびアリールアミノカルボニル基を構成するアリール基の好ましい形態は、 $R^1 \sim R^6$  として採り得るアリール基の形態と同じである。

## 【 0 0 5 5 】

$R^1 \sim R^6$  として採り得るヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、ヘテロアリールアミノ基、ヘテロアリールオキシカルボニル基およびヘテロアリールアミノカルボ

50

ニル基を構成するヘテロアリール基の好ましい形態は、 $R^1 \sim R^6$ として採り得るヘテロアリール基の形態と同じである。

【0056】

$R^1 \sim R^6$ として採り得るアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基を構成するアルキル基の好ましい形態は、 $R^1 \sim R^6$ として採り得るアルキル基の形態と同じである。

【0057】

$R^1 \sim R^6$ として採り得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子または臭素原子が好ましい。

【0058】

$R^1 \sim R^6$ が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。

【0059】

$R^1 \sim R^6$ は、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。なかでも $R^1 \sim R^5$ はメチル基が好ましく、 $R^6$ はブチル基が好ましい。

【0060】

式(1)中、 $L^1$ は単結合または2価の連結基を示す。

$L^1$ として採り得る2価の連結基としては、本発明の効果を奏する限り特に制限されない。 $L^1$ が2価の連結基の場合、 $L^1$ の分子量は10～200が好ましく、20～100がより好ましく、30～70がさらに好ましい。

【0061】

$L^1$ が2価の連結基の場合、例えば、アルキレン基、アリーレン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ および $-NR^L-$ から選ばれる2価の基を2つ以上組み合わせる2価の連結基が好ましい。 $R^L$ は水素原子または置換基を示す。 $R^L$ が置換基の場合、この置換基としては、アルキル基が好ましい。このアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、メチルまたはエチルがさらに好ましい。

$L^1$ を構成する上記アルキレン基は直鎖でも分岐を有してもよい。このアルキレン基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

また、 $L^1$ を構成する上記アリーレン基の環構成炭素数は、6～20が好ましく、6～15がさらに好ましく、6～12がさらに好ましく、さらに好ましくはフェニレン基である。

$L^1$ は、アルキレン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ および $-NR^L-$ から選ばれる2価の基の2つ以上を組み合わせる2価の連結基であることが好ましい。

【0062】

式(1)中、 $n_1$ は3～10, 000の整数である。 $n_1$ は135～10, 000の整数が好ましく、150～5000の整数がより好ましく、200～1000の整数がさらに好ましい。

【0063】

ポリシロキサン構造を含むポリマー中、式(1)で表される構造単位の含有量は、1～70質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、10～50質量%がさらに好ましい。

【0064】

式(1)で表される構造単位は、原料として特定構造のマクロモノマーを用いることにより、ポリシロキサン構造を含むポリマー中に導入することができる。このマクロモノマーは常法により合成することができ、また市販品を用いることもできる。この市販品として、例えば、X-22-174ASX、X-22-174BX、KF-2012、X-22-2426、X-22-2404(いずれも商品名、信越化学工業社製)、AK-5、AK-30、AK-32(いずれも商品名、東亜合成社製)、MCR-M07、MCR-M11、MCR-M17、MCR-M22(いずれも商品名、Gelest社製)等を用いることができる。

10

20

30

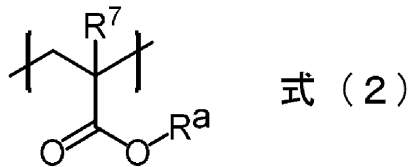
40

50

## 【 0 0 6 5 】

- アクリル酸成分またはアクリル酸エステル成分 -

## 【 化 2 】



## 【 0 0 6 6 】

式 ( 2 ) 中、 $R^7$  および  $R^a$  は水素原子または有機基を示す。

10

$R^7$  として採り得る有機基の形態としては、上記式 ( 1 ) における  $R^1$  として採り得る有機基の形態が挙げられる。なかでも  $R^7$  は水素原子またはアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、1 または 2 がさらに好ましく、1 が特に好ましい。このアルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシルおよび *n*-デシルが挙げられる。

## 【 0 0 6 7 】

$R^a$  として採り得る有機基の形態としては、上記式 ( 1 ) における  $R^1$  として採り得る有機基の形態が挙げられる。なかでも  $R^a$  は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。 $R^a$  として採り得るアルキル基は、炭素数が 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。このアルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシルおよび *n*-デシルが挙げられる。

20

$R^a$  として採り得るアリール基は、炭素数が 6 ~ 12 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましく、6 ~ 8 がさらに好ましく、6 が特に好ましい。このアリール基の具体例としては、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

$R^7$  および  $R^a$  が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。ポリシロキサン構造を含むポリマーが式 ( 2 ) で表される構造単位を有する場合、ポリシロキサン構造を含むポリマー中の式 ( 2 ) で表される構造単位のうち少なくとも一部の構造単位は、置換基として上述した反応性官能基を有することが好ましい。

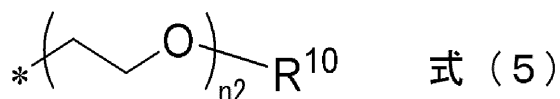
30

## 【 0 0 6 9 】

また、ポリシロキサン構造を含むポリマー中に存在する式 ( 2 ) で表される構造単位が、 $R^a$  が置換基を有するアルキル基の形態である場合、かかる構造単位のうち少なくとも一部の構造単位において、 $R^a$  は下記式 ( 5 ) で表される形態であることも好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

## 【 化 3 】



40

## 【 0 0 7 1 】

式 ( 5 ) 中、 $n_2$  は 1 ~ 10, 000 の整数である。 $n_2$  は 1 ~ 8000 の整数が好ましく、1 ~ 5000 の整数がより好ましく、1 ~ 3000 の整数がより好ましい。

$R^{10}$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{10}$  として採り得る有機基の形態としては、上記式 ( 1 ) における  $R^1$  として採り得る有機基の形態が挙げられる。 $R^{10}$  が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。 $R^{10}$  は好ましくは水素原子またはアルキル基である。このアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシルおよび *n*-デシルが挙げられる。

\* は式 ( 2 ) 中の酸素原子 ( - O - ) との結合部位を示す。

50

## 【 0 0 7 2 】

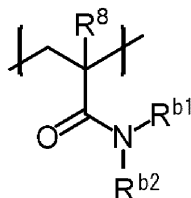
また、ポリシロキサン構造を含むポリマー中に存在する式(2)で表される構造単位のうち、少なくとも一部の構造単位は、 $R^a$ が含窒素有機基であることも好ましい。含窒素有機基は、その分子量が10～200が好ましく、20～100がより好ましい。含窒素有機基はアミノ基(置換アミノ基を含む)が好ましい。含窒素有機基の好ましい例として、例えばアルキルアミノ基、アルキルアミノアルキル基、アリールアミノ基、アリールアミノアルキル基、ヘテロアリールアミノ基、およびヘテロアリールアミノアルキル基を挙げることができる。

## 【 0 0 7 3 】

- アクリルアミド成分 -

10

## 【 化 4 】



式(3)

## 【 0 0 7 4 】

式(3)中、 $R^8$ 、 $R^{b1}$ および $R^{b2}$ は水素原子または有機基を示す。

$R^8$ として採り得る有機基としては、上記式(1)における $R^1$ として採り得る有機基の形態が挙げられる。 $R^8$ は、水素原子またはアルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。このアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシルおよび*n*-デシルが挙げられる。

20

## 【 0 0 7 5 】

$R^{b1}$ および $R^{b2}$ として採り得る有機基としては、上記式(1)における $R^1$ として採り得る有機基が挙げられる。なかでも $R^{b1}$ および $R^{b2}$ は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。このアリール基の炭素数は6～12が好ましく、6～10がより好ましく、6～8がさらに好ましく、6が特に好ましい。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

30

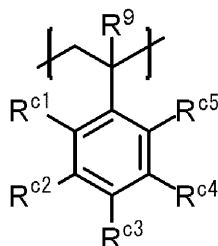
## 【 0 0 7 6 】

$R^8$ 、 $R^{b1}$ および $R^{b2}$ が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。ポリシロキサン構造を含むポリマーが式(3)で表される構造単位を有する場合、ポリシロキサン構造を含むポリマー中の式(3)で表される構造単位のうち少なくとも一部の構造単位は、置換基として上述した反応性官能基を有することが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

- スチレン成分 -

## 【 化 5 】



式(4)

40

## 【 0 0 7 8 】

式(4)中、 $R^9$ は水素原子または有機基を示す。 $R^{c1}$ ～ $R^{c5}$ は水素原子、ハロゲン原子または有機基を示す。

$R^9$ として採り得る有機基としては、上記式(1)における $R^1$ として採り得る有機基

50

の形態が挙げられる。なかでも  $R^9$  は、水素原子が好ましい。

【0079】

$R^{c1} \sim R^{c5}$  として採り得る有機基としては、上記式(1)における  $R^1$  として採り得る有機基の形態が挙げられる。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  として採り得るハロゲン原子に特に制限はなく、フッ素原子または臭素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。 $R^{c1} \sim R^{c5}$  は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子が好ましい。このアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシルおよび *n*-デシルが挙げられる。

10

【0080】

$R^9$  および  $R^{c1} \sim R^{c5}$  が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。ポリシロキサン構造を含むポリマーが式(4)で表される構造単位を有する場合、ポリシロキサン構造を含むポリマー中の式(4)で表される構造単位のうち少なくとも一部の構造単位は、置換基として上述した反応性官能基を有することが好ましい。

【0081】

ポリシロキサン構造を含むポリマーが上記式(2)~(4)のいずれかの式で表される構造単位を有する場合、ポリシロキサン構造を含むポリマー中、それらの構造単位の総量は、10~90質量%が好ましく、15~80質量%がより好ましく、20~70質量%がさらに好ましい。

20

また、ポリシロキサン構造を含むポリマーが上記式(2)~(4)のいずれかの式で表され、かつ上記反応性官能基を有する構造単位を有する場合、かかる構造単位のポリシロキサン構造を含むポリマー中の含有量は5~70質量%が好ましく、10~50質量%がより好ましく、15~30質量%がさらに好ましい。

【0082】

ポリシロキサン構造を含むポリマーは、常法により合成することができ、例えば、所望の構造単位を導くモノマーと、重合開始剤とを常法により反応させることで得られる。重合反応はアニオン重合、カチオン重合およびラジカル重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。

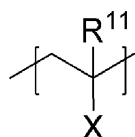
【0083】

ポリシロキサン構造を含むポリマーは、架橋剤を介した架橋構造を有することも好ましい。この場合、架橋剤は下記式(6)で表される構造単位を有する架橋剤(ポリマー状架橋剤)および/または下記式(7)で表される架橋剤であることが好ましい。これらの架橋剤を用いて架橋構造を形成することにより、接着層を硬化して機械強度をより高めることができる。これらの架橋剤は通常、上述した各構造単位が有する反応性官能基と相互作用し、あるいは反応し、ポリシロキサン構造を含むポリマーに架橋構造が形成される。架橋反応は、架橋反応に寄与する基の種類に応じて、常法により行うことができる。

30

【0084】

【化6】



式(6)



式(7)

40

【0085】

式(6)中、 $R^{11}$  は水素原子または有機基を示す。 $R^{11}$  が有機基の場合、置換基を有した形態であってもよい。 $R^{11}$  は好ましくは水素原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1~5、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基)である。 $X$  はヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イソシアナト基、オキサゾリン環、エポキシ基、ビニル基、エチニル基、スルファニル基、アジド基、トリアルコキシシリル基または酸無水物構造を有する基を示す。 $X$  は、置換基を有した形態であってもよい。

50

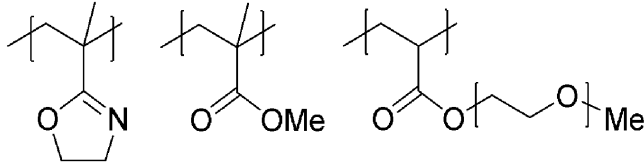
式(6)で表される架橋剤として、例えば、オキサゾリン環含有ポリマー(商品名:エポクロス(登録商標)、日本触媒社製)を挙げることができる。オキサゾリン環含有ポリマーは、例えば下記構造単位で構成されるポリマーである。本明細書においてMeはメチルを意味する。

なお、架橋剤がポリマーであり、その構成成分としてアクリル酸成分、アクリル酸エステル成分、アクリルアミド成分またはスチレン成分を含む場合、これらの成分はそれぞれ、本発明で規定するアクリル酸成分、アクリル酸エステル成分、アクリルアミド成分またはスチレン成分に含まれるものとする。

【0086】

【化7】

10



【0087】

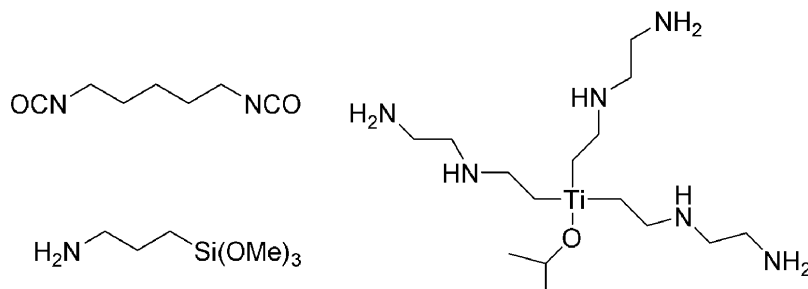
式(7)中、Yはm個の連結基を示す。Yは好ましくは炭素数が2~20の整数、好ましくは炭素数が2~15の整数である炭化水素基が好ましい。この炭化水素基は、その炭化水素鎖中にヘテロ原子を有してもよい。ヘテロ原子としては、O、S、N、及びTi等を挙げることができる。mは2以上の整数であり、2~8が好ましく、2~4がより好ましい。R<sup>d</sup><sub>m</sub>は式(6)中のXと同義である。

20

式(7)で表される架橋剤として、ポリイソシアネート化合物(好ましくはジイソシアネート化合物)、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤等を挙げることができる。式(7)で表される架橋剤の一例を以下に示す。

【0088】

【化8】



30

【0089】

ポリシロキサン構造を含むポリマーが架橋剤を介した架橋構造を有する場合、架橋構造を有するポリシロキサン構造を含むポリマー中、架橋剤成分(架橋剤由来成分)の割合が30~90質量%であることが好ましく、40~70質量%であることがより好ましい。

【0090】

ポリシロキサン構造を含むポリマーの質量平均分子量は(ポリシロキサン構造を含むポリマーが架橋剤を介した架橋構造を有する場合には、架橋前の状態のポリシロキサン構造を含むポリマーの質量平均分子量)は、10,000~300,000が好ましく、30,000~150,000がより好ましく、40,000~120,000がさらに好ましい。

40

【0091】

ポリシロキサン構造を含むポリマーの具体例として、サイマック(登録商標、東亜合成社)シリーズ(例えば、サイマックUS-450)、アクリット/ACRIT(登録商標、大成ファインケミカル社製)シリーズ(例えば、アクリット8-BS-9000)、シャリーヌ(登録商標、日信化学工業社製)シリーズ、アクリルシリコーン(信越ポリマー社製)が挙げられる。

50

## 【 0 0 9 2 】

## - 変性シリコーン -

変性シリコーンとして、グリシジル基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基で変性された末端変性シリコーンオイル、およびシリコーン系界面活性剤が挙げられる。その他、シリコーンハンドブック（伊藤邦雄著、初版、1990年、日刊工業新聞社）記載の化合物も用いることができる。

## 【 0 0 9 3 】

接着層中の接着成分の含有量は5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。また、接着層中の接着成分の含有量は40質量%以上であることも好ましく、60質量%以上であることも好ましく、80質量%以上であることも好ましい。上限は100質量%であってもよい。接着層がポリシロキサン構造を含むポリマー以外の成分を含有する場合、ポリシロキサン構造を含むポリマー以外の成分としては、例えば、高分子バインダー、界面活性剤、高分子微粒子、無機微粒子を挙げることができる。

10

## 【 0 0 9 4 】

本発明の第2の実施形態に係る部材における接着層は、特にシリコーン基材に対して高い濡れ性を有し、かつ表面に水酸基を形成可能なアルコキシ変性シリコーンを用いて形成されることが好ましい。具体的にはリタサーフ（商品名、リタファイン社製）、X-93-1710、X-93-1755-1（商品名、信越シリコーン社製）、FZ-3704、AY42-163（商品名、東レダウ社製）などがあげられる。

20

## 【 0 0 9 5 】

本発明に用いられるシリコーン基材は、管状シリコーン基材であることが好ましい。

本発明の第1の実施形態に係る部材は、管状シリコーン基材の少なくとも内側、すなわち、内周面に潤滑性塗膜が積層されていることが好ましい。また、本発明の第2の実施形態に係る部材は、管状シリコーン基材の少なくとも内周面に接着層を有し、この接着層の、上記管状シリコーン基材と接する面と反対側に潤滑性塗膜が積層されていることが好ましい。以下、これらの形態を本発明の部材が管状シリコーン基材の内側に潤滑性塗膜を有する形態と称する。

一方、本発明の第1の実施形態に係る部材が、管状シリコーン基材の外側、すなわち、外周面に潤滑性塗膜が積層されている形態と、本発明の第2の実施形態に係る部材が、管状シリコーン基材の外周面に接着層を有し、この接着層の、上記管状シリコーン基材と接する面と反対側に潤滑性塗膜が積層されている形態とを合わせて、本発明の部材が管状シリコーン基材の外側に潤滑性塗膜を有する形態と称する。

30

さらに、本発明の第1の実施形態に係る部材が、管状シリコーン基材の内周面および外周面に潤滑性塗膜が積層されている形態と、本発明の第2の実施形態に係る部材が、管状シリコーン基材の内周面および外周面に接着層を有し、この接着層の、上記管状シリコーン基材と接する面と反対側に潤滑性塗膜が積層されている形態とを合わせて、本発明の部材が管状シリコーン基材の両側に潤滑性塗膜を有する形態と称する。

## 【 0 0 9 6 】

本発明の第2の実施形態に係る部材において、組成物膜中の親水性ポリマーの有する官能基と接着層の反応性官能基は、反応して結合（例えば、ウレタン結合）を形成してもよく、反応していなくともよい。さらに、組成物膜中のポリイソシアネートと接着層の反応性官能基は、反応して結合（例えば、ウレタン結合）を形成してもよく、反応していなくともよい。

40

## 【 0 0 9 7 】

## &lt; 用途 &gt;

本発明の部材は、例えば、バルーン、コネクタ、医療機器用ゴム部品、医療用チューブ（血管造影用チューブ、気管内チューブ、栄養チューブ、泌尿器用チューブ）、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルのための部材として用いられることが好ましい。

## 【 0 0 9 8 】

50

シリコーン基材が管状である場合の用途を以下に記載する。

本発明の部材が管状シリコーン基材の内側に潤滑性塗膜を有する形態は、医療用チューブ、内視鏡用オーバーチューブおよびカテーテルに用いられることが好ましい。

また、本発明の部材が管状シリコーン基材の外側に潤滑性塗膜を有する形態は、医療用チューブおよびカテーテルに用いられることが好ましい。

また、本発明の部材が管状シリコーン基材の両側に潤滑性塗膜を有する形態は、医療用チューブおよびカテーテルに用いられることが好ましい。

#### 【0099】

##### <医療用潤滑性部材の製造方法>

本発明の部材の製造方法は特に制限されない。以下、本発明の第1の実施形態に係る部材の製造方法及び本発明の第2の実施形態に係る部材の製造方法の一例を説明する。

#### 【0100】

- 第1の実施形態に係る部材の製造方法の一例 -

##### [調液]

親水性ポリマーとポリイソシアネートとを有機溶媒に溶解させた組成物を調製する。

##### [反応性官能基の導入]

管状シリコーンゴムの内周面および外周面に活性エネルギー線を照射し、管状シリコーンゴムの内周面および外周面にヒドロキシ基及びカルボキシ基を導入した管状シリコーンゴム基材を作製する。

##### [潤滑性塗膜の積層]

管状シリコーンゴム基材を上記組成物に室温で1秒～60分浸漬させ、25～180℃で1～120分加熱乾燥させる。

なお、管状シリコーンゴム基材に上記組成物を適用する工程は常法によればよい。例えば、管状シリコーンゴムの管内に上記組成物を注ぎ込むことにより管状シリコーンゴムの内周面に適用することができる。

#### 【0101】

- 第2の実施形態に係る部材の製造方法の一例 -

##### [調液]

ポリシロキサン構造を含むポリマーを有機溶媒に溶解させた組成物(a)を調製する。また、親水性ポリマーとポリイソシアネートとを有機溶媒に溶解させた組成物(b)を調製する。

##### [接着層の形成]

管状シリコーンゴムの内周面を上記組成物(a)に室温で1秒～60分浸漬させ、25～180℃で1～120分、加熱乾燥させる。この管状シリコーンゴムの内周面を10～40%塩酸で30分～24時間処理することにより、管状シリコーンゴムの内周面および外周面に水酸基(シラノール基)を導入した管状シリコーンゴム基材を作製する。

##### [潤滑性塗膜の積層]

組成物(b)を用いて第1の実施形態と同様に積層する。

#### 【0102】

上記有機溶媒としては、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、及びフェネトール等のエーテル溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、及びジメチルシクロヘキサノン等のケトン溶媒、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチル、及びγ-ブチロラクトン等のエステル溶媒、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、及びシクロヘキサノール等のアルコール溶媒、キシレン、及びトルエン等の芳香族炭化水素、メチレン

10

20

30

40

50

クロライド、クロロホルム、及び 1, 1 - ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、及び N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc) 等のアミド系溶媒、アセトニトリル等のニトリル溶媒、2 - メトキシ酢酸メチル、2 - エトキシ酢酸メチル、2 - エトキシ酢酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、1, 2 - ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、N - メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びアセト酢酸エチル等の 2 種類以上の官能基を有する有機溶媒が挙げられる。

#### 【実施例】

10

#### 【0103】

以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。また、「室温」は 25℃ を意味する。

#### 【0104】

##### [実施例 1]

ポリビニルピロリドン (商品名: K-90 和光純薬工業社製) 2.0 g、HDI (1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、東京化成工業社製) 1.0 g をクロロホルム (和光純薬工業社製) 100 g に溶解させた組成物 (b1) を調製した。

縦 70 mm、横 40 mm、厚さ 500 µm のシリコーンゴムシート (商品名: KE-880-U 硬度 80 A 信越シリコーン社製) を、リタサーフ (商品名、リタファイン社製) に浸漬させた。シリコーンゴムシートに塗布されたリタサーフを 150℃ で 5 分間加熱乾燥させ、反応性官能基 (水酸基) を有する接着層が積層されたシリコーン基材を作製した。このシリコーン基材を、組成物 (b1) に室温 (25℃) で 3 分間浸漬させた後、60 ~ 30 分、135 ~ 30 分加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、実施例 1 のシートを作製した。

20

実施例 1 のシートの各接着層の厚さは 0.2 µm、各潤滑性塗膜の厚さは 1.1 µm であった。

#### 【0105】

##### [実施例 2]

アクリット 8BS-9000 (商品名、大成ファインケミカル社製) 13.3 g を 2 - プロパノール 86.7 g に希釈した組成物 (a2) を調製した。また、ポリビニルピロリドン (商品名: K-90 和光純薬工業社製) 2.0 g、MDI (4, 4' - ジフェニルメタレンジイソシアネート、東京化成工業社製) 0.5 g をクロロホルム (和光純薬工業社製) 100 g に溶解させた組成物 (b2) を調製した。

30

実施例 1 と同じサイズのシリコーンゴムシート (商品名: KE-880-U 硬度 80 A 信越シリコーン社製) を組成物 (a2) に室温で 3 分間浸漬させた後、150℃ で 30 分乾燥させた。両表面に組成物 (a2) から形成された接着層を有するシリコーンゴムシートの両表面を 20% 塩酸で 3 時間処理した。このようにして、反応性官能基 (水酸基) を有する接着層が積層されたシリコーン基材を作製した。このシリコーン基材を、組成物 (b2) に室温で 3 分間浸漬させた後、60 ~ 30 分、135 ~ 30 分加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、実施例 2 のシートを作製した。

40

実施例 2 のシートの各接着層の厚さは 0.4 µm、各潤滑性塗膜の厚さは 1.0 µm であった。

#### 【0106】

##### [実施例 3]

サイマック US-450 (商品名、東亜合成社製) 25 g を 2 - プロパノール 75 g により希釈して、組成物 (a3) を調製した。また、ヒアルロン酸 (東京化成工業社製) 2.0 g、TDI (2, 6 - トリレンジイソシアネート、和光純薬工業社製) 0.5 g をクロロホルム (和光純薬工業社製) 97.5 g に溶解させた組成物 (b3) を調製した。

実施例 1 と同じサイズのシリコーンゴムシート (商品名: KE-880-U 硬度 80

50

A 信越シリコーン社製)を組成物(a3)に室温で3分間浸漬させた後、150℃で30分乾燥させた。両表面に組成物(a3)から形成された接着層を有するシリコーンゴムシートの両表面を20%塩酸で3時間処理した。このようにして、反応性官能基(カルボキシ基、水酸基)を有する接着層が積層されたシリコーン基材を作製した。このシリコーン基材を、組成物(b3)に3分間浸漬させた後、60℃30分、135℃30分加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、実施例3のシートを作製した。

実施例3のシートの各接着層の厚さは0.3μm、各潤滑性塗膜の厚さは9μmであった。

#### 【0107】

##### [実施例4]

ポリビニルピロリドン(商品名:K-90 和光純薬工業社製)2.0g、MDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、東京化成工業社製)0.5gをクロロホルム(和光純薬工業社製)97.5gに溶解させた組成物(b4)を調製した。

実施例1と同じサイズのシリコーンゴムシート(商品名:KE-880-U 硬度80 A 信越シリコーン社製)の両表面に対し、プラズマ照射装置PDC-001(商品名、HARRICK Plasma社製)により真空状態で、下記に示す条件でプラズマ処理を行い、カルボキシ基と水酸基を有するシリコーン基材を得た。このシリコーン基材を、組成物(b4)に室温で3分間浸漬させた後、60℃30分、135℃30分加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、実施例4のシートを作製した。

実施例4のシートの各潤滑性塗膜の厚さは13μmであった。

#### 【0108】

##### (プラズマ処理の条件)

照射時間:3分間

照射温度:室温

出力:13.56MHz

#### 【0109】

##### [実施例5]

アクリット8BS-9000(商品名、大成ファインケミカル社製)13.3gを2-プロパノール86.7gに希釈して組成物(a5)を調製した。また、メチルビニルエテル無水マレイン酸共重合体(アルドリッチ社製)2.0g、MDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、東京化成工業社製)0.5gをクロロホルム(和光純薬工業社製)97.5gに溶解させた組成物(b5)を調製した。

実施例1と同じサイズのシリコーンゴムシート(商品名:KE-880-U 硬度80 A 信越シリコーン社製)を、組成物(a5)に室温で3分間浸漬させた後、150℃で30分乾燥させた。両表面に組成物(a5)から形成された接着層を有するシリコーンゴムシートの両表面を20%塩酸で3時間処理した。このようにして、反応性官能基(水酸基)を有する接着層が積層されたシリコーン基材を作製した。このシリコーン基材を、組成物(b5)に室温で3分間浸漬した後、60℃30分、135℃30分加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、実施例5のシートを作製した。

実施例5のシートの各接着層の厚さは0.2μm、各潤滑性塗膜の厚さは13μmであった。

#### 【0110】

##### [比較例1]

接着層を設けなかったこと以外は、実施例2と同様にして、比較例1のシートを作製した。

#### 【0111】

##### [比較例2]

MDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、東京化成工業社製)1.0gを2-ブタノン(和光純薬工業社製)99gに溶解させた溶液(2c)を調製した。また、ポリビニルピロリドン(商品名:K-90 和光純薬工業社製)2.0gをクロロホルム

10

20

30

40

50

ム（和光純薬工業社製）98 gに溶解させた溶液（2d）を調製した。

縦70 mm、横40 mm、厚さ500  $\mu$ mのウレタンシート（MIRACTRAN P490RSUI、商品名、東ソー社製）の両表面に対し、実施例4と同様にしてプラズマ処理を行い、カルボキシ基と水酸基を有するウレタン基材を得た。このウレタン基材を、溶液（2c）に3分間浸漬させた後、60 30分加熱乾燥させた。次いで、このウレタン基材を、溶液（2d）に3分間浸漬させた後、60 120分、加熱乾燥させ、潤滑性塗膜を形成し、比較例2のシートを作製した。

比較例2のシートのシリコン基材上の各膜の厚さは12  $\mu$ mであった。

【0112】

[比較例3]

実施例1と同じサイズのシリコンゴムシート（商品名：KE-880-U 硬度80 A 信越シリコン社製）を用いたこと、60 120分の加熱乾燥を、60 30分、135 30分に変更したこと以外は、比較例2と同様にして比較例3のシートを作製した。

比較例3のシートにおける、シリコン基材上の各膜の厚さは9  $\mu$ mであった。

【0113】

<各特性の評価>

実施例1～5および比較例1～3のシートについて、以下の試験を行った。

【0114】

[湿潤時の滑り性]

連続加重式引掻強度試験機TYPE：18 type（HEIDON 製）を用いて試験を行った。上記作製したシートを水に浸漬させた状態で、荷重1,000 gでテトラフルオロエチレン製圧子を1往復させた後の動摩擦係数（ $\mu k$ ）を計測し、以下の評価基準に従って評価した。なお、片道の距離は30 mm、水温は25 であった。

【0115】

（評価基準）

A： $\mu k < 0.03$

B： $0.03 < \mu k < 0.06$

C： $0.06 < \mu k < 0.1$

D： $0.1 < \mu k$

上記A、Bを合格とした。

【0116】

[湿潤時の耐久性]

テトラフルオロエチレン製圧子を50往復させた後の動摩擦係数（ $\mu k$ ）を計測したこと以外は、湿潤時の滑り性と同様にして試験を行った。

【0117】

（評価基準）

A： $\mu k < 0.03$

B： $0.03 < \mu k < 0.06$

C： $0.06 < \mu k < 0.1$

D： $0.1 < \mu k$

上記A、Bを合格とした。

【0118】

得られた結果をまとめて、下記表1に示す。

【0119】

10

20

30

40

【表 1】

|               | 実施例 1                          | 実施例 2                          | 実施例 3                          | 実施例 4                          | 実施例 5                          | 比較例 1                          | 比較例 2                                     | 比較例 3                                     |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 基材            | シリコーンゴム                        | シリコーンゴム                        | シリコーンゴム                        | シリコーンゴム                        | シリコーンゴム                        | シリコーンゴム                        | ポリウレタン                                    | シリコーンゴム                                   |
| 下塗り<br>(接着層)  | リタサーフ                          | アクリット<br>8-B S-9000            | サイマック<br>US-450                | -                              | アクリット<br>8-B S-9000            | -                              | -                                         | -                                         |
| 物理的処理         | -                              | -                              | -                              | プラズマ処理                         | -                              | -                              | プラズマ処理                                    | プラズマ処理                                    |
| 反応性<br>官能基    | 水酸基                            | 水酸基                            | カルボキシ基<br>水酸基                  | カルボキシ基<br>水酸基                  | 水酸基                            | -                              | カルボキシ基<br>水酸基                             | カルボキシ基<br>水酸基                             |
| 親水性<br>ポリマー   | PVP                            | PVP                            | ヒアルロン酸                         | PVP                            | メチルビニルエーテル<br>無水マレイン酸<br>共重合体  | PVP                            | PVP                                       | PVP                                       |
| ポリイソシ<br>アネート | HDI                            | MDI                            | TDI                            | MDI                            | MDI                            | MDI                            | MDI                                       | MDI                                       |
| 潤滑性塗膜<br>形成工程 | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | 親水性ポリマー/<br>ポリイソシアネート<br>混合コート | ポリイソシアネート、<br>親水性ポリマーの<br>順に塗布<br>(逐次コート) | ポリイソシアネート、<br>親水性ポリマーの<br>順に塗布<br>(逐次コート) |
| 湿潤時の<br>滑り性   | A                              | A                              | B                              | A                              | B                              | 膜剥がれにより<br>評価できず               |                                           | D                                         |
| 湿潤時の<br>耐久性   | B                              | A                              | A                              | B                              | A                              |                                |                                           | D                                         |

【0120】

&lt; 表の注 &gt;

PVP：ポリビニルピロリドン

アクリット 8 B S - 9 0 0 0 は少なくとも下記の構造単位を有する。

10

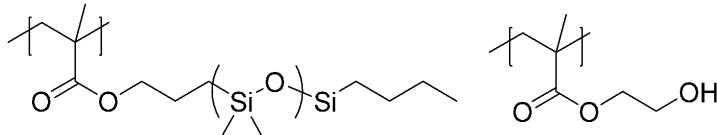
20

30

40

50

## 【化 9】



## 【 0 1 2 1 】

上記表 1 から明らかなように、比較例 1 のシートは、基材にシリコーンゴムを用いても、反応性官能基を有さないため、潤滑性塗膜を形成することができなかった。

また、比較例 2 のシートは、基材にシリコーンゴムではなくポリウレタンを用いた。さらに、比較例 2 のシートは、ポリイソシアネートの層を形成し、このポリイソシアネートの層上に親水性ポリマーの層を形成した。すなわち、比較例 2 のシートは、本発明に規定する潤滑性塗膜（組成物膜）ではなく、ポリイソシアネートの層と親水性ポリマーの層とからなる複層を有する。そのため、湿潤時の滑り性および湿潤時の耐久性が不合格であった。また、比較例 3 のシートは、基材にシリコーンゴムを用いても、比較例 2 のシートと同様、本発明に規定する潤滑性塗膜を有さない。そのため、湿潤時の滑り性および湿潤時の耐久性が不合格であった。これに対し、反応性官能基を有するシリコーン基材または接着層上に本発明に規定する潤滑性塗膜有するシートは、湿潤時の滑り性および湿潤時の耐久性のいずれにも優れた。

10

## 【 0 1 2 2 】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

20

## 【 0 1 2 3 】

本願は、2017 年 1 月 13 日に日本国で特許出願された特願 2017 - 003842 に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

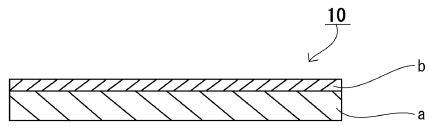
## 【符号の説明】

## 【 0 1 2 4 】

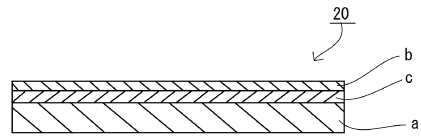
- 10、20 医療用潤滑性部材
  - a シリコーン基材
  - b 潤滑性塗膜
  - c 接着層

30

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

|               |           |               |         |
|---------------|-----------|---------------|---------|
| (51)Int.Cl.   |           | F I           |         |
| A 6 1 L 29/14 | (2006.01) | A 6 1 L 29/14 |         |
| C 0 8 J 7/04  | (2020.01) | C 0 8 J 7/04  | C F H U |
| B 3 2 B 27/08 | (2006.01) | B 3 2 B 27/08 |         |
| B 3 2 B 27/00 | (2006.01) | B 3 2 B 27/00 | 1 0 1   |
| B 3 2 B 27/26 | (2006.01) | B 3 2 B 27/26 |         |
| B 3 2 B 27/40 | (2006.01) | B 3 2 B 27/40 |         |

(72)発明者 ▲高▼橋 伸治  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 山村 祥子

(56)参考文献 特表2002-529170(JP,A)  
特開平11-255926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
A 6 1 L 3 1 / 0 0  
A 6 1 L 2 9 / 0 0  
B 3 2 B 2 7 / 0 0  
C 0 8 J 7 / 0 4  
C a p l u s / R E G I S T R Y / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S ( S T N )  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )