

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133264 A1

- (51) 国際特許分類:
A61L 29/00 (2006.01) A61M 5/315 (2006.01)
A61L 31/00 (2006.01) F16J 15/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057684
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (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 2011-075196 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): テルモ株式会社 (TERUMO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 吉彦 (ABE Yoshihiko) [JP/JP]; 〒2590151 神奈川県足柄上郡中井町井ノ口 1 5 0 0 番地 テルモ株式会社内 Kanagawa (JP). 渡邊 英二 (WATANABE Eiji) [JP/JP]; 〒2590151 神奈川県足柄上郡中井町井ノ口 1 5 0 0 番地 テルモ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 向山 正一 (MUKAIYAMA Shoichi); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 2 丁目 1 番

3 0 号 丸の内オフィス・フォーラム 5 0 2 号
Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

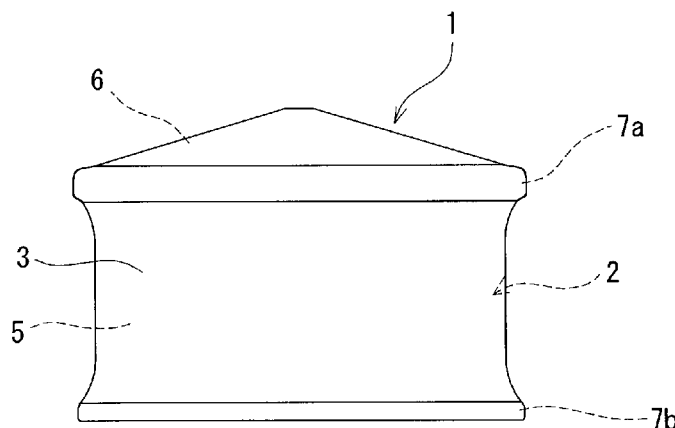
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MEDICAL INSTRUMENT WITH SLIDABLE COATING LAYER, AND SYRINGE

(54) 発明の名称: 摺動性被覆層保有医療用具およびシリンジ

[図1]



(57) Abstract: This medical instrument with a slidable coating layer, which moves in contact with an inner surface of a medical member or an inner surface of a body cavity, is provided with a slidable coating layer disposed on a section in contact with the medical member or the body cavity. The slidable coating layer comprises a composition containing a solventless curable silicone resin.

(57) 要約: 本発明の医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する摺動性被覆層保有医療用具は、医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層を備え、摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコン系樹脂を含有する組成物からなるものである。

WO 2012/133264 A1

明 細 書

発明の名称： 摺動性被覆層保有医療用具およびシリンジ

技術分野

[0001] 本発明は、安定した摺動性を有する摺動性被膜保有医療用具、例えば、シリンジ用ガスケット、および安定した摺動性を有するガスケットを備えたシリンジに関する。

背景技術

[0002] 従来から、薬剤取り違い、院内感染防止、廃棄性、病院業務の効率などの理由から薬液を予め充填したプレフィルドシリンジが使用されている。プレフィルドシリンジに使用されるシリンジに拘わらずシリンジは、一般に、外筒と、シリンジ内で摺動し得るガスケットと、このガスケットを移動操作するプランジャーとで構成されている。シリンジの多くは、ガスケットの摺動性を高め、薬液の吐出におおきな乱れが発生せずに高い流動精度を得るため、ガスケットの外面の摺動部若しくはシリンジの内面にシリコンオイル等が潤滑剤として塗布されている。しかし、薬液によってはこのシリコンオイル等の潤滑剤との相互作用が生じることが知られている。また、薬液を充填後長期間にわたって保管すると当該相互作用によって薬液が変質してしまうため、プレフィルド化が困難な薬剤もある。

特に薬液を充填した状態で長期間保管するプレフィルドシリンジにおいては、薬液の安定性を維持し続けられる、潤滑剤不要のものが望まれている。

そこで、上記の課題を解決するものとして、特許文献1（特開昭62-32970号公報）、特許文献2（特開2002-089717号公報）、特許文献3（米国特許7111848号公報）など、ガスケットの表面をガスケット本体材料より摩擦係数の低い材料であるフッ素系樹脂で被覆することにより、潤滑剤を不要としたプレフィルドシリンジが提案されている。

また、本出願人は、フッ素系樹脂、ケイ素系樹脂及びウレタン系樹脂により構成された被覆層を有するガスケットに関する特許文献4（特開2004

－ 3 2 1 6 1 4 号公報）、摺動性付与成分と柔軟性付与成分とを含有する組成物により形成された被膜と、ガスケットに粗面表面を形成するため該被膜に保持された固体の微粒子とからなる被覆層を有するガスケットに関する特許文献 5（特開 2 0 0 6 － 1 6 7 1 1 0 号公報）、特許文献 6（特開 2 0 0 8 － 2 8 7 号公報、米国公開 2 0 0 7 － 0 2 9 9 4 0 2）を提案している。さらには特許文献 7（WO 2 0 0 9 － 0 8 4 6 4 6 号公報、米国公開 2 0 1 0 － 0 3 2 4 5 0 1）にて、摺動性付与成分、柔軟性付与成分及び密着性成分を含有する組成物を考案して、該固体の微粒子を含まない被覆層を有するガスケットも提案している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開昭 6 2 － 3 2 9 7 0 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 2 － 0 8 9 7 1 7 号公報

特許文献 3：米国特許 7 1 1 1 8 4 8 号公報

特許文献 4：特開 2 0 0 4 － 3 2 1 6 1 4 号公報

特許文献 5：特開 2 0 0 6 － 1 6 7 1 1 0 号公報

特許文献 6：特開 2 0 0 8 － 2 8 7 号公報（米国公開 2 0 0 7 － 0 2 9 9 4 0 2）

特許文献 7：WO 2 0 0 9 － 0 8 4 6 4 6 号公報（米国公開 2 0 1 0 － 0 3 2 4 5 0 1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献 1（特開昭 6 2 － 3 2 4 7 0 号公報）、特許文献 2（特開 2 0 0 2 － 0 8 9 7 1 7 号公報）、特許文献 3（米国特許 7 1 1 1 8 4 8 号公報）に示されたガスケットは、使用条件によっては効果が期待できる。しかし、高い圧力をかけて薬液を吐出させたり、シリンジポンプ等を用いて薬液を極めて高い精度で長時間にわたって少量ずつ安定して吐出させる性能が求

められるプレフィルドシリンジ製剤においては、シリンジに対して求められる基本性能である液密性と摺動性とがいまだトレードオフの関係にある。これらの性能を高い次元で両立させるとともに、更なる高機能を有するシリンジが必要とされている。

すなわちシリンジポンプを用いた薬液投与においては、目視では確認できない程の極低速条件下（例えば、直径約24mmのシリンジにおいて、1mL／時間で吐出させた場合の移動速度は約2mm／時間程度である）において薬液を吐出させた場合、脈動と呼ばれる不安定な吐出の状態が生じがちであり、薬液の正確な投与が妨げられるおそれがあった。

液密性と摺動性を両立するものとして提案された、特許文献4（特開2004-321614号公報）及び特許文献5（特開2006-167110号公報）、特許文献6（特開2008-287号公報、米国公開2007-0299402）に示されたガスケットは、液密性を備えかつ、摺動面に潤滑剤を付与することなく、安定した摺動性を有するものである。しかし、前者においては被覆層を形成する材料が多種にわたり製造上およびコスト上の問題がある。後者においてはさらに被覆層に保持された固体の微粒子が離脱してしまい薬液中に不溶性微粒子が発生してしまう問題があった。特許文献7（WO2009-084646号公報、米国公開2010-0324501）で示されたガスケットはこれら問題点を解決できたものではある。しかしながら、末端シラノール基を有する反応性シリコーンを触媒の有機スズ化合物を使用して縮合反応により硬化させて被覆層を形成させる製造原理であるため、触媒の有機スズ化合物が必須の構成要件となっている。近年、その毒性や環境への影響の問題により地域や用途に応じて有機スズ化合物の使用を規制する検討が活発に行われている。

[0005] 本発明は、上記問題点を解決するものであり、硬化触媒の有機スズ化合物を必要としない組成物により被覆層を形成でき、摺動面に潤滑剤を付与することなく安定した摺動性を有する摺動性被膜保有医療用具および安定した摺動性を有するガスケットを備えたシリンジを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するものは、下記のものである。

医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層を備え、該摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなるものである摺動性被覆層保有医療用具。

[0007] シリンジ用外筒と、前記シリンジ用外筒内に摺動可能に収納されるシリンジ用ガスケットとを有するシリンジであって、前記ガスケットは、弾性体からなるガスケット本体と、少なくとも前記シリンジ用外筒と接触する部分に設けられた無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなる摺動性被覆層を備えているシリンジ。

発明の効果

[0008] 本発明の医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する摺動性被覆層保有医療用具は、医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層を備え、摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなるものである。

特に、本発明の摺動性被覆層保有医療用具の摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなるものであるから、無溶媒の組成物により被覆層を形成でき、乳化剤の使用の必要がなく、水洗浄も不要であり、摺動性被覆層の形成が良好かつ容易であり、さらに、被覆層形成時の硬化反応時に触媒として有機スズ化合物の使用の必要はなく、有機スズ化合物の使用が規制された場合においても、市場に安定して供給することができる。

さらに、本発明の摺動性被覆層保有医療用具の摺動性被覆層は、低速摺動時に良好な摺動性を有するとともに、保存時に医療用部材（例えば、シリンジ用外筒）と摺動性被覆層保有医療用具（例えば、ガスケット）間の貼り付きが生じることがなく、使用時に滑らかな初動が可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の摺動性被覆層保有医療用具の実施例であるガasketの正面図である。

[図2]図2は、図1に示すガasketの断面図である。

[図3]図3は、図1に示すガasketの平面図である。

[図4]図4は、図1に示すガasketの底面図である。

[図5]図5は、図1に示すガasketを使用するプレフィルドシリンジの断面図である。

[図6]図6は、本発明の摺動性被覆層保有医療用具の実施例であるガイドワイヤの断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の摺動性被膜保有医療用具について説明する。

本発明の摺動性被膜保有医療用具1は、医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であり、医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層3を備える。摺動性被覆層3は、固体微粒子を含まず、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなるものである。

[0011] そして、被覆層3を形成する組成物は、スズ系化合物を含有しないものであることが好ましい。また、被覆層3を形成する組成物は、白金族金属系触媒を含有するものであることが好ましい。無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂としては、少なくとも2つのビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコーンと、少なくとも2つのケイ素原子と結合した水素基を有するシリコーンとの付加反応物であることが好ましい。より好ましくは、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂は、ビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコーンのビニル基と、ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコーンの水素基と結合しているケイ素とのヒドロシリル化により結合したシリコーン系樹脂である。

[0012] 本発明の摺動性被膜保有医療用具をシリンジ用ガasketおよびシリンジに応用した実施例を用いて説明する。

本発明の実施例であるガスケットについて説明する。

図１は、本発明の実施例であるガスケットの正面図である。図２は、図１に示すガスケットの断面図である。図３は、図１に示すガスケットの平面図である。図４は、図１に示すガスケットの底面図である。図５は、図１に示すガスケットを使用するプレフィルドシリンジの断面図である。

この実施例の摺動性被膜保有医療用具は、シリンジ用ガスケット１であり、医療用部材であるシリンジ用外筒１１の内部に液密かつ摺動可能に収納されるものである。

本発明の摺動性被膜保有医療用具であるガスケット１は、シリンジの外筒内に摺動可能に接触するガスケットであって、シリンジと接触する部分に設けられた被覆層３を備えており、かつ、被覆層３は、固体微粒子を含まず、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物により形成されている。

[0013] そして、この実施例のガスケットでは、被覆層は、上述した組成物により形成されているので、微粒子を含む被覆層に比べ、低速摺動時に良好な摺動性を有するとともに、保存時にシリンジとガスケットの貼り付きを起こすこともないため、使用時に滑らかな初動が可能となり、急激な注入が避けられ、一定速度での注入が可能となる。

また、血管確保の確認のために行われる事の多い吸引操作を行った場合でも、微粒子が入っている被覆層を有するガスケットでは、その微粒子の離脱の可能性が否定できないが、微粒子が無くなることにより薬液中に浮遊するリスクが皆無となるメリットを有している。

この実施例のガスケット１は、シリンジ用ガスケット１であり、シリンジ用外筒１１の内部に液密かつ摺動可能に収納されるものである。また、ガスケット１は、外筒１１と接触する部分に設けられた被覆層３を備えており、かつ、被覆層３は、後述する特定のシリコーン系樹脂を含有している。このガスケット１は、ガスケット本体（言い換えれば、コア部）２と、少なくともコア部２の外周面であって外筒内面と接触する部分に設けられた被覆層３とを備えている。なお、コア部２の外周面全体に被覆層３を設けてもよい。

[0014] シリンジ用ガスケット 1 のコア部 2 は、図 1，図 2，図 5 に示すように、ほぼ同一外径に延びる本体部 5 と、本体部 5 の先端側に設けられ先端側に向かってテーパ状に縮径するテーパ部 6 と、本体部 5 の基端から先端側に向かって内部に設けられたプランジャー取付部 4 と、本体部 5 の先端部側面に設けられた先端側環状リブ 7 a と、本体部 5 の後端部側面に設けられた後端側環状リブ 7 b を備えている。プランジャー取付部 4 は、図 2，図 4 に示すように、本体部 5 の内部において基端から先端部付近まで延びる略円柱状の凹部となっており、凹部側面には、プランジャーの先端部に形成された螺合部と螺合可能な螺合部 8 が設けられている。凹部の先端面は、ほぼ平坦に形成されている。なお、プランジャー取付部は、螺合部に限定されず、プランジャーの先端部と係合する係合部であってもよいし、両者の組み合わせであってもよい。また取り付け操作は螺合によって行なわれるが係合状態は別途設けられた係合部によって維持されるものであってもよい。

環状リブ 7 a，7 b は、シリンジ用外筒 11 の内径より若干大きく作製されているため、外筒 11 内で圧縮変形するものとなっている。また、実施例において、環状リブは、2 つ設けられているが、1 つあるいは 3 つ以上設けられていてもよい。

[0015] コア部（ガスケット本体）2 の構成材料としては、弾性材料であることが好ましい。弾性材料としては、特に限定されないが、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、シリコンゴム等の各種ゴム材料（特に、加硫処理したもの）や、スチレン系エラストマー、水添スチレン系エラストマー、及びこれらスチレン系エラストマーにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、 α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンや、流動パラフィン、プロセスオイル等のオイルやタルク、キャスト、マイカなどの粉体無機物を混合したものが挙げられる。さらに、ポリ塩化ビニル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーや、それら混合物等が構成材料と

して使用できる。構成材料としては、特に、弾性特性を有し、高圧蒸気滅菌が可能などの観点からブチルゴムが好ましく、さらに γ 線滅菌、電子線滅菌も可能となるなどの観点からジエン系ゴム、スチレン系エラストマーが好ましい。

[0016] 被覆層3は、少なくとも環状リブ部分に設けられていればよい。具体的には、被覆層3は、先端側環状リブ7aと基端側環状リブ7b部分に設けられていればよい。なお、被覆層3は、コア部2の外表面全体に形成されていてもよい。被覆層3の厚さは、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、特に、 $3\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 以上であれば、必要な摺動性能を発揮し、 $30\mu\text{m}$ 以下であれば、ガスケットの弾性に影響を与えることがない。被覆層3は、固体微粒子を含まないものとなっている。

[0017] 被覆層3は、コア部2を構成している弾性材料よりも、摩擦係数の低い材料で構成される樹脂で構成されている。被覆層3の樹脂は、シリコーン系樹脂であり、シリコーン系樹脂を有機溶剤で溶解した溶剤系のコーティング液、および水に乳化、分散した水系コーティング液は、溶剤系はガスケット材料への影響、残留溶剤の存在が懸念されること、水系は乳化剤を含有するため形成した被覆を水洗が必要である事や、被覆に少量残留してしまう乳化剤により薬剤の薬効が低下してしまう問題がある。また、溶剤系、水系いずれにおいても噴霧塗布するため製造環境への飛散は避けられなく、製造環境の清浄度の低下や、製造者へ健康被害の危険度があることより、溶剤や水をも使用しない無溶媒のコーティング液（無溶剤型硬化性シリコーン）が好ましい。

[0018] 被覆層3は、ビニル基を有するシリコーンと水素基を有するシリコーン系樹脂とを触媒の白金を使用して付加反応により硬化させて得られるシリコーン系樹脂であり、固体微粒子を含まないものとなっている。また、シリコーン系樹脂のタイプとしては熱硬化性型シリコーン、常温硬化型シリコーンのタイプであることが好ましく、特に作業性などの点より、熱硬化性型シリコーンが好ましい。

なお、本発明のガスケットに形成された被覆層 3 では、「固体微粒子」を含まないものとなっている。ここでいう「固体微粒子」とは、被覆層 3 を形成した場合にその外表面の粗度に影響を与える程度の大きさを有する粒子をいい、具体的には被覆層 3 の厚みに対して 10% より大きい粒径を有するものをいう。

以上のように被覆層 3 を有することにより、本発明のガスケット 1 は、摺動面に潤滑剤を付与することなく安定した摺動性を有するとともに、薬剤収納空間内の密封性を維持することができる。そして、被覆層（言い換えれば、被膜を有するガスケット）は、初期摺動抵抗値が動的摺動抵抗値の最高値以下であることが好ましい。このようなものであれば、良好な初期摺動が開始でき、かつ、過剰な初期移動を起こすこともない。

[0019] 次に、被覆層 3 の形成方法について説明する。

被覆層を構成する被膜の形成方法は、コーティング液を清浄なガスケット表面に対して塗布させた後、硬化させることで得られる。このとき、ガスケット表面に塗布させる方法としては、浸漬法、噴霧法等、従来公知の方法で行うことができる。特に、被覆対象物を回転（具体的には、100～600 rpm）させた状態にて、被覆液を噴霧塗布（スプレー塗布）することが好ましい。さらに、噴霧塗布を行う場合には、ガスケットの被覆対象部位を 60～120℃程度に加熱処理した後に行うことが好ましい。このようにすることにより、被覆対象表面に対して、速やかに被覆液が定着し、被膜が形成される。

コーティング液の硬化方法としては、液の性質によって異なり、通常は常温放置でもよいが、加熱硬化が好ましい。加熱硬化させる方法としては、ガスケット基材を変質、あるいは変形させない方法であれば特に限定されるものではないが、熱風乾燥、赤外線を使用した乾燥炉などが挙げられる。あるいは減圧乾燥機を用いる方法など従来公知の方法で行うこともできる。形成される被覆層の厚さは、1～30 μm 程度で良く、好ましくは 3～10 μm である。このような被膜を形成するにあたっては、コーティング液である混

合液の濃度、あるいは浸漬手法、噴霧手法を適当に制御することで、容易に形成可能である。

[0020] コーティング液としては、溶剤や水をも使用しない無溶媒のコーティング液（無溶剤型硬化性シリコーン）が好ましい。但し、ガスケットを摺動させた時に、被覆層 3 がガスケット本体（コア部）2 から剥がれてしまわないように、あるいは被覆層 3 自体が破壊してしまわないように、反応して特定のシリコーン系樹脂になるよう調製されることが必要である。そのため反応性シリコーンだけでなく、コア部 2 との密着性を獲得するための、また被覆層の強度を高めるための特定の助剤を含有することが好ましい。

本発明で使用する無溶媒のコーティング液の処方について説明する。

コーティング液の有効成分は大きく分けて 3 種類の成分がある。反応性シリコーンである成分 1、成分 1 の反応触媒、さらに必要に応じて反応抑制剤である成分 2、被覆層 3 がコア部 2 からの剥がれ、それ自体が破壊してしまわないための助剤である成分 3 である。さらに必要に応じて添加剤を配合することができる。

また、コーティング液は、硬化前状態で 25℃における粘度が、30～500 mPa・s 以下であることが好ましい。30 mPa・s より小さいものは調製が困難であり、500 mPa・s より大きいものを使用した場合、被覆層 3 の厚みが 50 μm より大きいものとなってしまう、摺動抵抗値が大きいものになってしまう。粘度測定は、振動式粘度計（VM-100A、セコニック社製）を用いて 25℃にて実施できる。

[0021] 以下に各成分を詳細に説明する。

成分 1 は、被覆層 3 のシリコーン系樹脂の主成分として含有されるポリシロキサンであり、成分 1 は、2 種類（成分 1 a、成分 1 b）の組み合わせである。

成分 1 a は、一分子中に少なくとも 2 個のビニル基を有し、分岐構造を有するポリシロキサンであり、その粘度は、25℃における粘度が 30～1,000 mPa・s であることが、基材への噴霧塗布等による、コーティング

のし易さから好適である。被覆層 3 を直鎖構造を有するポリシロキサンで形成すると、ポリシロキサンの粘度が非常に高く、噴霧塗布やコーティングにより所定の厚みにする事は困難であり、水性エマルジョンの形態や溶剤を用いることが必須であった。

この実施例では、成分 1 として、分岐構造を有するポリシロキサンを用いている。分岐構造を有するポリシロキサンを用いることにより、直鎖構造のものと比較して、同じ分子量であっても、高粘度にはならず、低粘度とすることができ、溶剤の使用を必須としない。なお、成分 1 a として、粘度調整のために分岐構造であるポリシロキサンに、両末端にビニル基を有する直鎖構造であるポリシロキサンを混合してもよい。

少なくとも 2 個のビニル基を有し、分岐構造を有するシリコーン（ポリシロキサン）は、例えば、1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス〔（エテニルジメチルシリル）オキシ〕-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサンと、1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンおよび／またはオクタメチルシクロテトラシロキサンをトリフルオロメタンスルホン酸等の酸触媒の下、80～120℃、好ましくは80～90℃で数時間の加熱反応を行い、酸触媒を炭酸カルシウム等で中和、そのろ液から低沸点物を除去する事で調製できる。

また、少なくとも 2 個のビニル基を有し、分岐構造を有するシリコーン（ポリシロキサン）としては、1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンないしオクタメチルシクロテトラシロキサンのいずれか／あるいは両方を、1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス〔（エテニルジメチルシリル）オキシ〕-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサンと重合させたものであることが好ましい。

[0022] 成分 1 b は、被覆層 3 のシリコーン系樹脂の副成分として含有されるポリシロキサンであり、主成分である成分 1 a 中のポリシロキサンと反応して、被覆層 3 のシリコーン系樹脂中では架橋剤としての役割を担っている。その成分 1 b のポリシロキサンは一分子中に同じケイ素原子に結合した少なくとも

も2個の水素基を有するポリシロキサンである。この一分子中にケイ素原子に結合した少なくとも2個の水素基を有するポリシロキサンとしては、両末端にトリメチルシリル基を有するポリメチルハイドロシロキサン、両末端にトリメチルシリル基を有するポリ（メチルハイドロシロキサーンジメチルシロキサン）、両末端にトリメチルシリル基を有するポリエチルハイドロシロキサン、両末端にトリメチルシリル基を有するポリ（メチルハイドロシロキサーンオクチルメチルシロキサン）などが挙げられる。

また、連鎖増量剤としての役割も兼ねて、両末端に水素基を有するポリジメチルシロキサン、両末端に水素基を有するポリフェニル（ジメチルハイドロシロキシシロキサン、両末端に水素基を有するポリ（メチルハイドロシロキサーンフェニルメチルシロキサン）などを添加してもよい。

成分1bのポリシロキサンの粘度は、 $2 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $10 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。ケイ素原子に結合した水素基の含有率（対ケイ素原子）は、両末端にトリメチルシリル基を有するポリメチルハイドロシロキサンでは、 $100 \text{ mol}\%$ 、両末端にトリメチルシリル基を有するポリ（メチルハイドロシロキサーンジメチルシロキサン）、両末端にトリメチルシリル基を有するポリ（メチルハイドロシロキサーンオクチルメチルシロキサン）では $3 \sim 50 \text{ mol}\%$ 、両末端に水素基を有するポリシロキサンでは $0.01 \sim 0.5 \text{ mol}\%$ である。成分1bのコーティング液への配合量は、成分1aのビニル基量に対して成分1bの水素基量がモル比で $0.5 \sim 2.0$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.5$ となる量である。

[0023] 成分2は、一つは成分1aと成分1bとの反応触媒である。反応触媒としては、具体的には成分1aのビニル基と成分1bの水素基とのヒドロシリル化を促進するための白金族金属系触媒である。白金族金属系触媒としては、白金系、パラジウム系、ロジウム系などの触媒が挙げられるが、中でも白金系触媒が好ましく、具体的には、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とケトン類との錯体、白金とオレフィンとの錯体やビニルシロキサンとの錯体が挙げられる。

特に、成分 1 a と成分 1 b の主体がポリシロキサンであるため、それらとの相溶性の点で、白金とビニルシロキサンとの錯体が好ましく、具体的には白金とビニルシロキサンカルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端ビニルポリジメチルシロキサン溶液、白金—シクロビニルメチルシロキサン錯体の環状メチルビニルシロキサン溶液が挙げられる。

上記溶液中の白金濃度は、1～3 w t % が好ましい。また、上記白金系触媒のコーティング液への配合量は、成分 1 a のポリシロキサンに対して、白金量換算で 1～1,000 p p m であり、好ましくは 5～500 p p m、さらには 50～200 p p m の範囲とすることが最適である。

また、コーティング液には、成分 1 a と成分 1 b との反応抑制剤を添加してもよい。反応抑制剤としては、具体的にはコーティング液の保管期間中、作業中に成分 1 a のビニル基と成分 1 b の水素基とのヒドロシリル化を適度に抑制して安定性を獲得する付加反応抑制剤が用いられる。反応抑制剤としては、3-メチルー1-ブチン-3-オール、3-メチルー1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチルー1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、3-メチルー3-トリメチルシロキサン-1-ブチン、3-メチルー3-トリメチルシロキサン-1-ペンチン、3-メチルー3-トリメチルシロキサン-1-ヘキシン、1-エチニルー1-トリメチルシロキシシクロヘキサン、ビス(2,2-ジメチルー3-ブチノキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ジビニルジシロキサンなどが挙げられる。コーティング液への反応抑制剤の配合量は、成分 1 a のポリシロキサンに対して 0.1～10 w t %、より好ましくは 0.1～2 w t % である。

[0024] 成分 3 は、被覆層 3 がコア部 2 から剥がれてしまわないように、密着性を高めるための助剤であり、架橋性のアルコキシシラン類が例示される。

好適なものとして、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルコキシシラ

ン、フェノキシアルコキシシラン、アルキルフェノキシシラン、アミノアルキルアルコキシシランまたはグリシドキシアルキルアルコキシシランなどの架橋性のアルコキシシラン類が挙げられる。

アルキルアルコキシシランとしては、炭素数が1～20の少なくとも一個のアルキル基および炭素数が1～4の少なくとも一個のアルコキシ基を有する。例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルsec-ブチルトリオクチルオキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、n-オクチルメトキシシロキサン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチルトリ（アクリロイルオキシエトキシ）シラン、オクチルトリエトキシシラン、ラウリルトリエトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ステアリルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ノナデシルトリメトキシシラン、ノ

ナデシルトリエトキシシラン、エイコシルトリメトキシシラン、エイコシルトリエトキシシランなどが好適である。

アルキルフェノキシシランとしては、例えば、メチルトリフェノキシシランなどが好適である。また、フェノキシアルコキシシランとしては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが好適である。

上記の助剤のコーティング液への配合量は、成分 1 a のポリシロキサンに対して 0.1 ~ 10 wt % であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 5 wt % である。0.1 wt % より少ないと架橋が不十分なものとなり、十分な密着性が得られにくい。10 wt % を越えると架橋が過ぎて被覆層 3 の柔軟性や伸張性が低下してしまい、コア部 2 への被覆層 3 の追従性が不十分となり、密着性が不十分なものになってしまう。

[0025] 他の好適な助剤として、ウレイド基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) を有するアルコキシシラン、ウレイレン基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) を有するアルコキシシランが挙げられる。ウレイド基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) を有するアルコキシシラン、ウレイレン基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) を有するアルコキシシランとしては、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルジエトキシメチルシラン、メチルウレイレンプロピルジメトキシメチルシラン、3-[(2-ウレイドエチル)ウレイル]プロピルトリメトキシシラン、 $\text{O}=\text{C}[\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2$ が挙げられる。安定性が良好であり、かつ商業流通の点で入手し易い γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランが好適である。上記の助剤のコーティング液への配合量は、成分 1 a のポリシロキサンに対して 1 ~ 10 wt % であることが好ましく、より好ましくは 3 ~ 8 wt % である。1 wt % より少ないと架橋が不十分なものとなり、十分な密着性が得られにくい。10 wt % を越えると架橋が過ぎて被覆層 3 の柔軟性や伸張性が低下してしまい、コア部 2 への被覆層の追従性が不十分となり、密着性が不十分なものになってしまう。

[0026] 他の好適な助剤として、アミノ基を有するアルコキシシランとジカルボン

酸無水物との反応生成物が挙げられ、アミノ基／カルボン酸のモル比が0.5～2、好ましくは0.8～1.2となる配合比にて、アミノ基を有するアルコキシシランとジカルボン酸無水物とを混合し、溶媒中にて室温～90℃の温度下で数時間～十数時間反応させて、溶媒を留去して得ることができる。使用する溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類が挙げられ、溶媒の還流下で実施するのが好ましい。アミノ基を有するアルコキシシランとしては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどが好適である。また、ジカルボン酸無水物としては、フタル酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、グルタル酸無水物などが挙げられる。上記の助剤のコーティング液への配合量は、成分1aのポリシロキサンに対して1～10wt%であることが好ましく、より好ましくは3～8wt%である。1wt%より少ないと架橋が不十分なものとなり、十分な密着性が得られにくい。10wt%を越えると架橋が過ぎて被覆層3の柔軟性や伸張性が低下してしまい、コア部2への被覆層の追従性が不十分となり、密着性が不十分なものになってしまう。

[0027] 他の好適な助剤として、グリシドキシアルキルアルコキシシランを用いてもよい。グリシドキシアルキルアルコキシシランとしては、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トリエトキシシラン、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メチルジメトキシシラン、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などが好適である。上記の助剤のコーティング液への配合量は、成分1aのポリシロキサンに対して1～10wt%であることが好ましく、より好ましくは3～8wt%である。1wt%より少ないと架橋が不十分なものとなり、十分な密着性が得られにくい。10wt%

を越えると架橋が過ぎて被覆層 3 の柔軟性や伸張性が低下してしまい、コア部 2 への被覆層の追従性が不十分となり、密着性が不十分なものになってしまう。

[0028] 本発明のシリンジ 10 は、上述したガスケット 1 と、ガスケット 1 を摺動可能に収納する外筒 11 と、ガスケット 1 に取り付けられた、あるいは取り付け可能なプランジャー 17 とを有する。

本発明の医療用具の一例としてシリンジが挙げられる。具体的には、シリンジ 10 は、図 5 に示すように、先端部に注射針取付部 15 が設けられ後端部にフランジ 16 が対向して設けられたシリンジ用外筒 11 と、シリンジ用外筒 11 の内面 12 を液密かつ気密に摺動可能なシリンジ用ガスケット 1 と、シリンジ用ガスケット 1 に取り付けられもしくは取り付け可能なプランジャー 17 と、シリンジ用外筒 11 の注射針取付部 15 を封止する封止部材 18 と、封止部材 18 と外筒内面 12 とシリンジ用ガスケット 1 との間に形成された薬剤 26 を収納する薬剤収納部 19 からなる。なお、注射針取付部 15 には、封止部材 18 ではなく、注射針が取り付けられていてもよい。また、封止部材としては、図 5 に示すように、両頭針を用いて投与できるよう、両頭針を直接挿通可能な刺通部を有するタイプであっても良いし、封止部材を外し、開口させることではじめて薬剤の排出が可能になるタイプであっても良い。また、ガスケット 1 は、上述した被覆層 3 を備えている。そして、このシリンジ 10 では、外筒 11 内でのガスケット 1 の低速摺動時（100 mm/min）における動的摺動抵抗値が 20 N 以下であることが好ましい。このような低動的摺動抵抗値は、ガスケット 1 が上述した被覆層 3 を有することにより得ることができる。特に、外筒 11 内でのガスケット 1 の低速摺動時（100 mm/min）における動的摺動抵抗値は、1 N～20 N であることが好ましい。

[0029] 特に、シリンジは、薬剤が充填されたプレフィルドシリンジ 25 であり、図 5 に示すように、シリンジ 10 と薬剤 26 からなるものであることが好ましい。

シリンジ１０は、上述した薬剤が充填されていないシリンジと同様の構造を有しており、シリンジ用外筒１１は、先端部に注射針取付部１５が設けられ、後端部にフランジ部１６が設けられた円筒状部材である。シリンジ用外筒１１は、透明もしくは半透明材料により形成されている。プレフィルドシリンジ用であるので、好ましくは充填される薬剤に応じて、酸素透過性、水蒸気透過性の少ない材料により形成されている。また、形成材料としては、１１０℃以上のガラス転移点、または融点を有する材料であることが好ましい。

外筒１１の形成材料としては、汎用される各種硬質プラスチック材料、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ（４－メチルペンテンー１）、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、非晶性ポリアレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン共重合体、非晶性ポリエーテルイミドなどが好ましく、特に、ポリプロピレン、ポリ（４－メチルペンテンー１）、環状ポリオレフィン、ポリエチレンナフタレート、及び非晶性ポリエーテルイミドが透明性、熱滅菌耐性の点で好ましい。これらの樹脂は外筒に限らず、薬剤を収納可能な容器に共通して使用可能なものである。さらに、ガラスを形成材料として用いてもよい。

[0030] また、図５に示すようにプランジャー１７は、断面十字状の軸方向に延びる本体部２０と、プランジャー取付部４と螺合するプランジャー１７の先端部に設けられたプランジャー側螺合部２１と、プランジャー側螺合部２１と本体部２０との間に設けられた円盤状のガスケット支持部と、本体部２０の後端に設けられた押圧用の円盤部２２と、本体部２０の途中に設けられた円盤状のリブを備えている。

そして、この実施例のシリンジ１０の内部には、薬剤２６が収納されている。薬剤２６としては、液剤であっても粉末剤や凍結乾燥剤などの固形剤であっても良いが、特に、界面活性剤を含む薬液等の低粘稠かつ浸透力の高い

薬液などの薬液を収納した場合は、シリコンオイルを必要としないシリンジでありながら、ガスケットの摺動性と液密性を両立することが困難な薬剤でもあるにもかかわらず好適に収納することができるので好ましい。また、収納された薬剤に接する部分にも被覆層 3 をシリンジ用ガスケット 1 に設けた場合は、難水溶性の薬剤を含有した薬液等の吸着性の高い薬液であっても薬剤吸着等を防止できるので、このような薬剤を収納することが好ましい。

そして、プランジャー 17 および封止部材 18 の構成材料としては、ポリ塩化ビニル、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アクリル樹脂等の硬質もしくは半硬質樹脂を用いることが好ましい。なお、ここに記載のない上記外筒 11 の形成材料を用いることもできる。

[0031] そして、上述したシリンジは、医療用部材内面に接触して移動する医療用具の一例である。本発明の医療用具は、体腔内面に接触して移動する医療用具であってもよい。このような体腔内面に接触して移動する医療用具としては、カテーテル、ガイドワイヤー、血管拡張用器具などがある。また、本発明の医療用具は、医療用部材内面および体腔内面に接触して移動する医療用具であってもよい。このような体腔内面に接触して移動する医療用具としては、医療用部材であるカテーテル（例えば、ガイディングカテーテル）内に挿入されるとともに、先端部が体腔の目的部位に誘導されるカテーテル、ガイドワイヤー、血管拡張用器具などがある。

[0032] 次に、本発明の医療用具をガイドワイヤーに応用した実施例を図面を参照して説明する。

図 6 に示す実施例のガイドワイヤーは、剛性の高い本体部 52a と、本体部 52a より細径であり剛性の低い先端部 52b とが一体に形成された内芯 52 と、内芯 52 の先端に設けられた高 X 線造影部 54 と、高 X 線造影部 54 を設けた内芯 52 の全体を被包する摺動性被覆層 53 を備えている。また、摺動性被覆層 53 は、上述した被覆層 3 と同じものが用いられる。

[0033] ガイドワイヤ 50 の内芯 52 は、本体部 52a と先端部 52b とを有して

おり、弾性金属により一体に形成されている。そして、先端部52bは、本体部52aの先端より細径となるように形成されている。このように細径に形成されることにより、本体より剛性が低いものとされている。また、先端部52bは、本体部52aの先端より先端に向かって徐々に細径となるように形成されていてもよい。内芯の先端部を徐々に細径とすることにより、先端に力がかかると先端部が徐々に曲がるので、操作性が向上する。

内芯52としては、超弾性金属、ステンレス鋼などが好ましい。超弾性金属としては、49～58原子%NiのTiNi合金、38.5～41.5重量%ZnのCu-Zn合金、1～10重量%XのCu-Zn-X合金（X=Be, Si, Sn, Al, Ga）、36～38原子%AlのNi-Al合金等の超弾性金属体が好適に使用される。特に好ましくは、上記のTiNi合金である。

[0034] そして、高X線造影部54は、図6に示す実施例では、内芯52の先端に固定された高X線造影性を有する金属の環状部材であり、具体的には、パイプ状部材、あるいは高X線造影性を有する金属により形成された細線がコイル状に巻かれたものにより形成されている。高X線造影性を有する金属としては、金、白金、鉛、銀、ビスマス、タングステンなどが好ましく、特に好ましくは、金である。

[0035] 内芯52の全体を被覆する摺動性被覆層53は、図6に示すように、先端部を含めてほぼ均一の外径を有していることが好ましい。特に、この摺動性被覆層53は、内芯52の先端に設けられた高X線造影部による段差等がガイドワイヤー50の外面形状に影響しないように、ほぼ均一の外径となっている。

摺動性被覆層53としては、上述した実施例のガスケットにおいて説明した摺動性被覆層3と同じものが好適に使用できる。

摺動性被膜の外径は、0.25～1.04mm、好ましくは0.30～0.64mm、内芯52の本体部52a上での肉厚は、0.25～1.04mm、好ましくは0.30～0.64mmである。

[0036] そして、ガイドワイヤー 50 の先端（摺動性被覆層 53 の先端）は、血管壁の損傷の防止、さらに、ガイドワイヤー 50 の操作性向上のために、図 6 に示すように半球状等の曲面となっていることが好ましい。

なお、この実施例のガイドワイヤー 50 では、内芯 52 の全体が摺動性被覆層 53 により被覆されているが、このようなものに限定されるものではない。摺動性被覆層 53 は、内芯 52 の一部のみを被覆するもの、例えば、内芯 52 の先端部のみを被覆するもの、内芯 52 の本体部のみを被覆するものであってもよい。

[0037] 以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

コーティング液は、実施例 1～7、比較例 1～4 の通りに調製した。

実施例 1

（成分 1 a）

1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス [(エテニルジメチルシリル) オキシ] -1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサン 43 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン 445 g、トリフルオロメタンスルホン酸 1.5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 80℃ で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1.2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下 (3 kPa) にて 150℃ で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は、53 mPa・s、ビニル基の含有量は 2.2 wt% であった。得られた調製品を成分 1 a として使用した。

[0038] （成分 1 b）

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルハイドロジェンシロキサン（ケイ素原子に結合する水素基含有量 100 mol%、粘度 30 mPa・s、分子量 2,100）を成分 1 b として使用した。

（成分 2）

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基である

ポリジメチルシロキサン（粘度 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、白金含量 $3 \text{ wt} \%$ ）、及び該ポリジメチルシロキサンに対して $10 \text{ wt} \%$ のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

（成分 3）

メチルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

（コーティング液）

成分 1 a を 100 g 、成分 1 b を 7.4 g 、成分 2 を 0.33 g 、成分 3 のメチルトリエトキシシランを 1 g 、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを 1 g 、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度（ 25°C ）は、 $46 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0039] 実施例 2

（成分 1 a）

1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス [(エテニルジメチルシリル) オキシ] -1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサン 22 g 、オクタメチルシクロテトラシロキサン 593 g 、トリフルオロメタンスルホン酸 1.5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 80°C で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1.2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下（ 3 kPa ）にて 150°C で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は $168 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量は $0.9 \text{ wt} \%$ であった。得られた調製品を成分 1 a として使用した。

（成分 1 b）

両末端がトリメチルシリル基である、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体（ケイ素原子に結合する水素基含有量 $30 \text{ mol} \%$ ）

1%、粘度35 mPa・s、分子量2,000)を成分1bとして使用した。

[0040] (成分2)

白金ージビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン(粘度50 mPa・s、白金含量3 wt%)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して10 wt%のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分2として使用した。

(成分3)

無水マレイン酸62 gをエタノール200 gに溶解させたものにγ-アミノプロピルトリエトキシシラン140 gを室温で滴下し、続いて80℃でエタノール還流下にて15時間反応させた。得られた反応物、フェニルトリエトキシシランおよびγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分3として使用した。

(コーティング液)

成分1aを100 g、成分1bを9.7 g、成分2を0.67 g、成分3のフェニルトリエトキシシランを1 g、上記反応物を5 g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1 gとを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度(25℃)は、143 mPa・sであった。

[0041] 実施例3

(成分1a)

1,5-ジエテニル-3,3-ビス[(エテニルジメチルシリル)オキシ]-1,1,5,5-テトラメチルペンタントリシロキサン43 g、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン18 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン445 g、トリフルオロメタンスルホン酸1.5 gを1 Lナスフラスコに量り採り、攪拌下にて80℃で6時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム1.2 gを添加して3時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下(3 kPa)にて150℃で2時間ストリッピングを行っ

た。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は $136 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、ビニル基の含有量は $3.2 \text{ wt} \%$ であった。得られた調製品を成分1aとして使用した。

(成分1b)

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルヒドロジェンシロキサン(ケイ素原子に結合する水素基含有量 $100 \text{ mol} \%$ 、粘度 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、分子量2,100)を成分1bとして使用した。

[0042] (成分2)

白金ージビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン(粘度 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、白金含量 $3 \text{ wt} \%$)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して $10 \text{ wt} \%$ のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分2として使用した。

(成分3)

メチルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分3として使用した。

(コーティング液)

成分1aを 100 g 、成分1bを 10.7 g 、成分2を 0.33 g 、成分3のメチルトリエトキシシランを 1 g 、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを 5 g 、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 3 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度(25°C)は、 $122 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0043] 実施例4

(成分1a)

1,5-ジエテニル-3,3-ビス[(エテニルジメチルシリル)オキシ]-1,1,5,5-テトラメチルペンタントリシロキサン 22 g 、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン 88 g 、オクタメチルシクロテトラシロキサン 445 g 、トリフルオロメタンスルホン酸

1. 5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 80℃ で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1.2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下 (3 kPa) にて 150℃ で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は 108 mPa・s、ビニル基の含有量は 5.8 wt% であった。得られた調製品を成分 1a として使用した。

(成分 1b)

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルヒドロジェンシロキサン (ケイ素原子に結合する水素基含有量 100 mol%、粘度 30 mPa・s、分子量 2,100) を成分 1b として使用した。

[0044] (成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa・s、白金含量 3 wt%)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt% のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

無水マレイン酸 62 g をエタノール 200 g に溶解させたものに γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 140 g を室温で滴下し、続いて 80℃ でエタノール還流下にて 15 時間反応させた。得られた反応物、メチルトリエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1a を 100 g、成分 1b を 19.5 g、成分 2 を 0.33 g、成分 3 のメチルトリエトキシシランを 1 g、上記反応物を 1 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度 (25℃) は、91 mPa・s であった。

[0045] 実施例 5

(成分 1 a)

1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス [(エテニルジメチルシリル) オキシ] -1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサン 11 g、1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン 88 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン 371 g、トリフルオロメタンスルホン酸 1.5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 80℃ で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1.2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下 (3 kPa) にて 150℃ で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は 460 mPa・s、ビニル基の含有量は 6.3 wt% であった。得られた調製品を成分 1 a として使用した。

(成分 1 b)

両末端がトリメチルシリル基である、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体 (ケイ素原子に結合する水素基含有量 30 mol%、粘度 35 mPa・s、分子量 2,000) を成分 1 b として使用した。

[0046] (成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa・s、白金含量 3 wt%)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt% のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

フェニルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、およびγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 100 g、成分 1 b を 70.2 g、成分 2 を 0.67 g、成分

3のフェニルトリエトキシシランを1g、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを5g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを3gとを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度（25℃）は、422 mPa・sであった。

[0047] 実施例6

（成分1a）

1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン18g、オクタメチルシクロテトラシロキサン445g、トリフルオロメタンスルホン酸1.5gを1Lナスフラスコに量り採り、攪拌下にて80℃で6時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム1.2gを添加して3時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下（3kPa）にて150℃で2時間ストリッピングを行った。重合にて、分岐構造を有するポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンの粘度は641 mPa・s、ビニル基の含有量は5.4wt%であった。得られた調製品10g、実施例1での分岐構造を有するポリシロキサンの調製品90gを混合したものを成分1aとして使用した。

（成分1b）

両末端がトリメチルシリル基である、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体（ケイ素原子に結合する水素基含有量30mol%、粘度35 mPa・s、分子量2,000）を成分1bとして使用した。

[0048] （成分2）

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン（粘度50 mPa・s、白金含量3wt%）、及び該ポリジメチルシロキサンに対して10wt%のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分2として使用した。

（成分3）

無水マレイン酸62gをエタノール200gに溶解させたものに γ -アミ

ノプロピルトリエトキシシラン 140 g を室温で滴下し、続いて 80℃ でエタノール還流下にて 15 時間反応させた。得られた反応物、フェニルトリエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 100 g、成分 1 b を 23.4 g、成分 2 を 0.33 g、成分 3 のフェニルトリエトキシシランを 1 g、上記反応物を 5 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度 (25℃) は、86 mPa·s であった。

[0049] 実施例 7

(成分 1 a)

両末端がビニル基である、直鎖構造であるポリジメチルシロキサン (ビニル基含有量 0.04 wt%、粘度 1,860 mPa) 20 g、実施例 3 での調製品 80 g を混合したものを成分 1 a として使用した。

(成分 1 b)

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルハイドロジェンシロキサン (ケイ素原子に結合する水素基含有量 100 mol%、粘度 30 mPa·s、分子量 2,100) を成分 1 b として使用した。

(成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa·s、白金含量 3 wt%)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt% のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

メチルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 1 0 0 g、成分 1 b を 4 4. 8 g、成分 2 を 0. 3 3 g、成分 3 のメチルトリエトキシシランを 1 g、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを 1 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度（2 5℃）は、4 5 7 m P a · s であった。

[0050] 比較例 1

（成分 1 a）

1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン 1 8 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン 4 4 5 g、トリフルオロメタンスルホン酸 1. 5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 8 0℃で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1. 2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下（3 k P a）にて 1 5 0℃で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、直鎖構造であるポリシロキサンを得た。得られた直鎖構造であるポリシロキサンの粘度は 6 4 1 m P a · s、ビニル基の含有量は 1. 2 w t % であった。得られた調製品を成分 1 a として使用した。

（成分 1 b）

両末端がトリメチルシリル基である、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体（ケイ素原子に結合する水素基含有量 3 0 m o l %、粘度 3 5 m P a · s、分子量 2, 0 0 0）を成分 1 b として使用した。

（成分 2）

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン（粘度 5 0 m P a · s、白金含量 3 w t %）、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 1 0 w t % のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

（成分 3）

無水マレイン酸 6 2 g をエタノール 2 0 0 g に溶解させたものに γ -アミ

ノプロピルトリエトキシシラン 140 g を室温で滴下し、続いて 80℃ でエタノール還流下にて 15 時間反応させた。得られた反応物、フェニルトリエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 100 g、成分 1 b を 12.9 g、成分 2 を 0.33 g、成分 3 のフェニルトリエトキシシランを 1 g、上記反応物を 1 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度 (25℃) は、608 mPa·s であった。

[0051] 比較例 2

(成分 1 a)

1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン 9 g、オクタメチルシクロテトラシロキサン 445 g、トリフルオロメタンスルホン酸 1.5 g を 1 L ナスフラスコに量り採り、攪拌下にて 80℃ で 6 時間反応させた。反応物を室温に戻し、炭酸カルシウム 1.2 g を添加して 3 時間攪拌を行った後、ろ過操作により炭酸カルシウムを除去して重合を完了させた後、反応物を減圧下 (3 kPa) にて 150℃ で 2 時間ストリッピングを行った。重合にて、重合にて、直鎖構造であるポリシロキサンを得た。得られた直鎖構造であるポリシロキサンの粘度は 887 mPa·s、ビニル基の含有量は 0.6 wt% であった。得られた調製品を成分 1 a として使用した。

(成分 1 b)

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルヒドロジェンシロキサン (ケイ素原子に結合する水素基含有量 100 mol%、粘度 30 mPa·s、分子量 2,100) を成分 1 b として使用した。

(成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa·s、白金含量 3 wt%)、及び

該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt % のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

メチルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 100 g、成分 1 b を 2 g、成分 2 を 0.67 g、成分 3 のメチルトリエトキシシランを 1 g、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを 5 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 3 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度 (25℃) は、857 mPa·s であった。

[0052] 比較例 3

(成分 1 a)

両末端がビニル基である、直鎖構造であるポリジメチルシロキサン (ビニル基含有量 0.4 wt %、粘度 500 mPa·s) を成分 1 a として使用した。

(成分 1 b)

両末端がトリメチルシリル基であるポリメチルヒドロジェンシロキサン (ケイ素原子に結合する水素基含有量 100 mol %、粘度 30 mPa·s、分子量 2,100) を成分 1 b として使用した。

(成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa·s、白金含量 3 wt %)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt % のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

無水マレイン酸 62 g をエタノール 200 g に溶解させたものに γ -アミ

ノプロピルトリエトキシシラン 140 g を室温で滴下し、続いて 80℃ でエタノール還流下にて 15 時間反応させた。得られた反応物、メチルトリエトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分 1 a を 100 g、成分 1 b を 1.3 g、成分 2 を 0.67 g、成分 3 のメチルトリエトキシシランを 1 g、上記反応物を 5 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 5 g とを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度 (25℃) は、468 mPa·s であった。

[0053] 比較例 4

(成分 1 a)

両末端がビニル基である、直鎖構造であるポリジメチルシロキサン (ビニル基含有量 0.04 wt%、粘度 1,860 mPa) を成分 1 a として使用した。

(成分 1 b)

両末端がトリメチルシリル基である、メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体 (ケイ素原子に結合する水素基含有量 30 mol%、粘度 35 mPa·s、分子量 2,000) を成分 1 b として使用した。

(成分 2)

白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の両末端がビニル基であるポリジメチルシロキサン (粘度 50 mPa·s、白金含量 3 wt%)、及び該ポリジメチルシロキサンに対して 10 wt% のエチニルシクロヘキサノールを混合して成分 2 として使用した。

(成分 3)

フェニルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを成分 3 として使用した。

(コーティング液)

成分1 aを100 g、成分1 bを0.4 g、成分2を0.33 g、成分3のフェニルトリエトキシシランを1 g、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランを5 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを5 gとを混合してコーティング液を調製した。コーティング液の粘度(25℃)は、1,829 mPa・sであった。

[0054] ブチルゴムを用いて、図1および図2に示す形状のシリンジ用ガスケットのコア部を作製した。コア部の形成は、ブチルゴムに添加剤を配合した加硫性ゴム組成物をプレス成形することにより行った。得られたコア部の形状は、長さ20 mm、先端側及び後端側環状リブ部分での外径30 mm、先端側環状リブ中央と後端側環状リブ中央間の長さ10 mm、先端側環状リブと後端側環状リブ間の同一外径部分での外径27 mm、内側に雌ねじ部を有するプランジャー取付用凹部の長さ(深さ)10 mm、プランジャー取付用凹部の先端側での内径18 mm、及び後端側での内径21 mmであった。

そして、室温、常圧環境下において、上述のように作製したガスケットコア部材を、90℃、30分間加熱処理した後、その中心軸を中心として回転(300 rpm)させるとともに、ガスケットの回転する側面側より、実施例1～7、比較例1～4のコーティング液をスプレー塗布した後、150℃、30分間乾燥させることによって、本発明のガスケットを作製した。なお、コア部材の表面に形成された被覆層の平均厚さは、表1の通りであった。

[0055] [表1]

	被覆層の平均厚さ
実施例1	約10 μ m
実施例2	約15 μ m
実施例3	約15 μ m
実施例4	約10 μ m
実施例5	約20 μ m
実施例6	約10 μ m
実施例7	約25 μ m
比較例1	約50 μ m
比較例2	約80 μ m
比較例3	約25 μ m
比較例4	約190 μ m

[0056] (実験1：摺動抵抗測定試験)

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29mm、長さは、121mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例1～7及び比較例1～4の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。

各シリンジの摺動抵抗値を、オートグラフ（機種名 EZ-Test、会社名 島津製作所）により測定した。具体的には、シリンジの先端およびプランジャーの後端をオートグラフの測定対象物固定部に固定し、プランジャーを100mm/minの速度で60mm降下させたときの初期摺動抵抗値及び最大摺動抵抗値（N）を計測したところ、表2に示すような結果となった。

[0057] [表2]

	摺動抵抗値(N)		圧力試験	高浸透性液体密封性試験	備考
	初期	最大			
実施例1	4.8	6.8	適合	適合	—
実施例2	5.5	7.0	適合	適合	—
実施例3	5.3	7.1	適合	適合	—
実施例4	5.1	7.2	適合	適合	—
実施例5	5.9	6.9	適合	適合	—
実施例6	5.2	7.1	適合	適合	—
実施例7	6.2	7.3	適合	適合	—
比較例1	15.4	18.2	適合	適合	—
比較例2	24.1	26.7	適合	適合	—
比較例3	—	—	—	—	膜破壊
比較例4	—	—	—	—	膜破壊

[0058] 表2に示すように、実施例1～7及び比較例1～2の各ガスケットを用いたシリンジは、初期摺動抵抗値及び最大摺動抵抗値ともに、同様なものであった。また、初期摺動抵抗値と最大摺動抵抗値との差が少なく、プランジャーを押し始めた際に薬液が設定量以上に飛び出すおそれがほとんどなく、薬

液の吐出を安全かつ正確に行うことができる。初期摺動抵抗値と最大摺動抵抗値共に 10 N 以下の良好な結果が得られた。しかしながら、比較例 1～2 の各ガスケットを用いたシリンジは、被覆層の破壊が起こり、摺動抵抗値の測定ができなかった。

また、上記のシリンジ用外筒、実施例 1～7 及び比較例 1 の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。その後、精製水 40 mL を注射筒内へ注入し、注射筒の先端部に封止部材を嵌めて密封し、オートクレーブ滅菌を行った後、上記同様、オートグラフ（機種名 E Z - T e s t、島津製作所株式会社製）により摺動抵抗値を測定した。試験速度 20～500 mm/min における初期摺動抵抗値及び最大摺動抵抗値（N）を計測したところ、表 3 に示すような結果となった。

[0059] [表3]

	最大摺動抵抗値(N)			
	20 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
実施例1	9.2	11.0	14.7	29.0
実施例2	9.6	10.9	15.1	26.5
実施例3	9.1	11.2	14.6	25.9
実施例4	9.3	11.7	15.2	27.7
実施例5	9.2	11.0	14.9	28.9
実施例6	9.5	11.3	15.0	28.1
実施例7	9.9	12.5	15.4	29.6
比較例1	26.3	31.1	43.8	59.6
比較例2	37.9	49.7	63.1	88.2

[0060] 表 3 に示すとおり、実施例 1～7 のガスケットを用いたシリンジは、100 mm/min を境にして低い試験速度では摺動抵抗値が減少していることがわかり、薬剤を静脈内注射するのに適した速度における摺動性がより良好であることがわかった。

なお、各試験におけるサンプル数は 10 とし、表の数値はそれらの平均値である。

また、シリンジ用外筒の形成材料として、ガラス（塩谷硝子株式会社製）を用いて、図 5 に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、23 mm、長さは、76 mm であった。また、プランジ

ヤーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例1～7及び比較例1～2のガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。その後、精製水20mLを外筒内へ注入し、上記同様、オートグラフ（機種名 EZ-T e s t、島津製作所株式会社製）により摺動抵抗値を測定した。具体的には、シリンジの先端およびプランジャーの後端をオートグラフの測定対象物固定部に固定し、プランジャーを20、50、100、500mm/minの速度で45mm降下させたときの最大摺動抵抗値（N）を計測したところ、表4に示すような結果となった。

[0061] [表4]

	最大摺動抵抗値(N)			
	20 mm/min	50 mm/min	100 mm/min	500 mm/min
実施例1	6.1	7.3	11.2	14.3
実施例2	6.3	7.1	11.5	14.2
実施例3	6.2	7.1	11.7	14.1
実施例4	6.1	7.2	11.3	14.6
実施例5	6.3	7.0	11.1	14.2
実施例6	6.5	7.6	11.9	14.9
実施例7	6.8	7.9	12.4	15.0
比較例1	19.2	26.7	38.8	48.8
比較例2	27.4	40.1	52.9	69.9

[0062] （実験2：滅菌済み注射筒基準に規定された圧力試験）

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29mm、長さは、121mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例1～7及び比較例1～2の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。

滅菌済みのプラスチック製の注射筒であり、そのまま直ちに使用でき、か

つ、1回限りの使用で使い捨てる滅菌済み注射筒基準（平成10年12月11日医薬発第1079号医薬安全局長通知）における圧力試験に規定されている試験を実施した。その結果を表2に示した。

なお、試験におけるサンプル数は5とし、全て適合した場合、「適合」とした。

[0063]（実験3：高浸透性液体密封性試験）

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29mm、長さは、121mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例1～7及び比較例1～2の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。

その後、プラスチック製軟包材ヒートシール部の密封性試験に用いられるエージレス（登録商標）チェッカー（三菱瓦斯化学株式会社製）を用い、密封性試験（シリンジの先端部に封止部材を嵌めて40mLを密封）を実施した。室温で一晩放置し、ガスケット摺動部からの液漏れを目視観察した結果を表2に示した。

なお、試験におけるサンプル数は5とし、全て適合した場合、「適合」とした。

[0064]（実験4：固着試験）

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29mm、長さは、121mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例 1、4、5、比較例 1 の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。その後、40℃、60℃、80℃恒温槽内で各々 1 日、さらに 60℃恒温槽内で 10 日、20 日、30 日各々静置した。静置後のサンプルについて、ガスケットのシリンジ用外筒への固着度を評価するために、各シリンジの初期摺動抵抗値を、オートグラフ（機種名 E Z - T e s t、島津製作所株式会社製）により測定した。具体的には、シリンジの先端およびプランジャーの後端をオートグラフの測定対象物固定部に固定し、プランジャーを 100 mm/min の速度で 60 mm 降下させたときの初期摺動抵抗値（N）を計測したところ、表 5 に示すような結果となった。

[0065] [表5]

	初期摺動抵抗値 (N)						
	試験開始時	40℃ 1日	60℃	80℃	60℃		
					10日	20日	30日
実施例1	4.8	5.2	5.8	7.2	7.5	8.0	8.9
実施例4	5.1	5.5	6.1	6.9	7.0	7.8	8.6
実施例5	5.9	6.1	6.3	7.4	7.4	8.2	9.1
比較例1	15.4	16.8	17.4	18.1	18.6	23.7	28.9

[0066] (実験 5 : 不溶性微粒子試験)

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図 5 に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29 mm、長さは、121 mm であった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図 5 に示す形状のプランジャーを作製した。そして、上記のシリンジ用外筒、実施例 1、4、5、比較例 1 の各ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。

その後、蒸留水 40 mL を注射筒内へ注入し、注射筒の先端部に封止部材を嵌めて密封し、オートクレーブ滅菌を行い、プレフィルドシリンジを製造した後、該プレフィルドシリンジを 10 分間激しく振とう後の精製水中の不溶

性微粒子を測定した。結果を表6に示した。

[0067] [表6]

	1本当たりの不溶性微粒子数(個)		
	5 μ m以上	10 μ m以上	25 μ m以上
実施例1	32	3	0
実施例4	36	5	0
実施例5	34	4	0
比較例1	40	6	0

[0068] (実験6：シリンジポンプを用いた流量精度評価試験)

シリンジポンプ（TE-331、テルモ株式会社製）を用い、シリンジの流量精度評価を実施した。シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、29 mm、長さは、121 mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン（日本ポリケム株式会社製）を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒、実施例1、4、5、比較例1の各ガasket、上記のプランジャーを組み立て、シリンジを作製した。

その後、精製水40 mLを注射筒内へ注入し、注射筒の先端部に封止部材を嵌めて密封し、オートクレーブ滅菌を行った後、各シリンジをシリンジポンプへセットして、5 mL/hの流量で精製水を8時間吐出させ、電子天秤を用いて、その重量を30秒間隔で経時的に測定したところ、実施例1及び7、比較例1の各ガasketは安定した吐出であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の摺動性被覆層保有医療用具は、以下のものである。

(1) 医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層を備え、該摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂を含有する組成物からなるものである摺動性被覆層保有医療用具。

[0070] そして、本発明の実施態様は、以下のものであってもよい。

(2) 前記組成物は、スズ系化合物を含有しないものである上記(1)に記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(3) 前記無溶剤型硬化性シリコン系樹脂は、硬化前の25℃における粘度が30～500 mPa・sである上記(1)または(2)に記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(4) 前記無溶剤型硬化性シリコン系樹脂は、少なくとも2つのビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコンと、同じケイ素原子と結合した少なくとも2つの水素基を有するシリコンとの付加反応物である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(5) 前記組成物の前記シリコン系樹脂は、前記ビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコンの前記ビニル基と、前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコンの前記水素基と結合しているケイ素とのヒドロシリル化により結合したシリコン系樹脂である上記(4)に記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(6) 前記分岐構造を有するシリコンは、25℃における粘度が30～1,000 mPa・sである上記(4)または(5)に記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(7) 前記分岐構造を有するシリコンは、1, 3, 5, 7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンないしオクタメチルシクロテトラシロキサンのいずれか／あるいは両方を、1, 5-ジエテニル-3, 3-ビス[(エテニルジメチルシリル)オキシ]-1, 1, 5, 5-テトラメチルペンタントリシロキサンと重合させたものである上記(4)ないし(6)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(8) 前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコンは、両末端にトリメチルシリル基を有するポリメチルヒドロシロキサンのホモポリマー、あるいはコポリマーである上記(4)ないし(7)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(9) 前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコーンは、両末端に水素基を有するポリジメチルシロキサンホモポリマー、あるいはコポリマーである上記(4)ないし(7)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[0071] (10) 前記組成物は、白金族金属系触媒を含有するものである上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(11) 前記組成物は、アルキルアルコキシシランまたはフェニルアルコキシシランを含有し、さらに、グリシドキシアルキルアルコキシシランを含有している上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(12) 前記組成物は、ウレイド基またはウレイレン基を有するアルコキシシラン、または／およびアミノ基を有するアルコキシシランとカルボン酸無水物との反応生成物を含有している上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(13) 前記被覆層は、固体微粒子及び乳化剤を含まないものである上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(14) 前記無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂は、熱硬化性型シリコーン系樹脂である上記(1)ないし(13)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(15) 前記被覆層は、厚さが1～30 μm である上記(1)ないし(14)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(16) 前記医療用具は、ガイドワイヤまたはカテーテルである上記(1)ないし(15)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(17) 前記医療用部材は、シリンジ用外筒であり、前記医療用具は、前記シリンジ用外筒内に摺動可能に収納されるシリンジ用ガスケットであり、該ガスケットは、弾性体からなるガスケット本体と、少なくとも前記シリンジ用外筒と接触する部分に設けられた前記摺動性被覆層を備えている上記(1)ないし(15)のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

(18) 前記医療用部材は、プラスチック製シリンジ外筒であり、前記医療用具は、前記プラスチック製シリンジ外筒用のガスケットである上記(17)に記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[0072] また、本発明のシリンジは、以下のものである。

(19) シリンジ用外筒と、上記(17)または(18)の摺動性被覆層保有医療用具でありかつ前記外筒内に摺動可能に収納されたシリンジ用ガスケットと、前記ガスケットに取り付けられた、あるいは取り付け可能なプランジャーとを有するシリンジ。

(20) 前記シリンジは、薬液が充填されたものである上記(19)に記載のシリンジ。

(21) 前記外筒内での前記ガスケットの低速摺動時(100mm/min)における動的摺動抵抗値が20N以下である上記(19)または(20)に記載のシリンジ。

(22) 前記外筒は、プラスチック製外筒である上記(19)ないし(21)のいずれかに記載のシリンジ。

請求の範囲

- [請求項1] 医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被覆層を備え、該摺動性被覆層は、無溶剤型硬化性シリコン系樹脂を含有する組成物からなるものであることを特徴とする摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項2] 前記組成物は、スズ系化合物を含有しないものである請求項1に記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項3] 前記無溶剤型硬化性シリコン系樹脂は、硬化前の25℃における粘度が30～500 mPa・sである請求項1または2に記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項4] 前記無溶剤型硬化性シリコン系樹脂は、少なくとも2つのビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコンと、同じケイ素原子と結合した少なくとも2つの水素基を有するシリコンとの付加反応物である請求項1ないし3のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項5] 前記組成物の前記シリコン系樹脂は、前記ビニル基を有するとともに分岐構造を有するシリコンの前記ビニル基と、前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコンの前記水素基と結合しているケイ素とのヒドロシリル化により結合したシリコン系樹脂である請求項4に記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項6] 前記分岐構造を有するシリコンは、25℃における粘度が30～1,000 mPa・sである請求項4または5に記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項7] 前記分岐構造を有するシリコンは、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンないしオクタメチルシクロテトラシロキサンのいずれか／あるいは両方を、1,5-ジエテニル-3,3-ビス[(エテニルジメチルシリル)オキシ]-1,1,5,5

ーテトラメチルペンタントリシロキサンと重合させたものである請求項4ないし6のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項8] 前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコーンは、両末端にトリメチルシリル基を有するポリメチルハイドロシロキサンのホモポリマー、あるいはコポリマーである請求項4ないし7のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項9] 前記ケイ素原子と結合した水素基を有するシリコーンは、両末端に水素基を有するポリジメチルシロキサンのホモポリマー、あるいはコポリマーである請求項4ないし7のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項10] 前記組成物は、白金族金属系触媒を含有するものである請求項1ないし9のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項11] 前記組成物は、アルキルアルコキシシランまたはフェニルアルコキシシランを含有し、さらに、グリシドキシアルキルアルコキシシランを含有している請求項1ないし10のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項12] 前記組成物は、ウレイド基またはウレイレン基を有するアルコキシシラン、または／およびアミノ基を有するアルコキシシランとカルボン酸無水物との反応生成物を含有している請求項1ないし11のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項13] 前記被覆層は、固体微粒子及び乳化剤を含まないものである請求項1ないし12のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

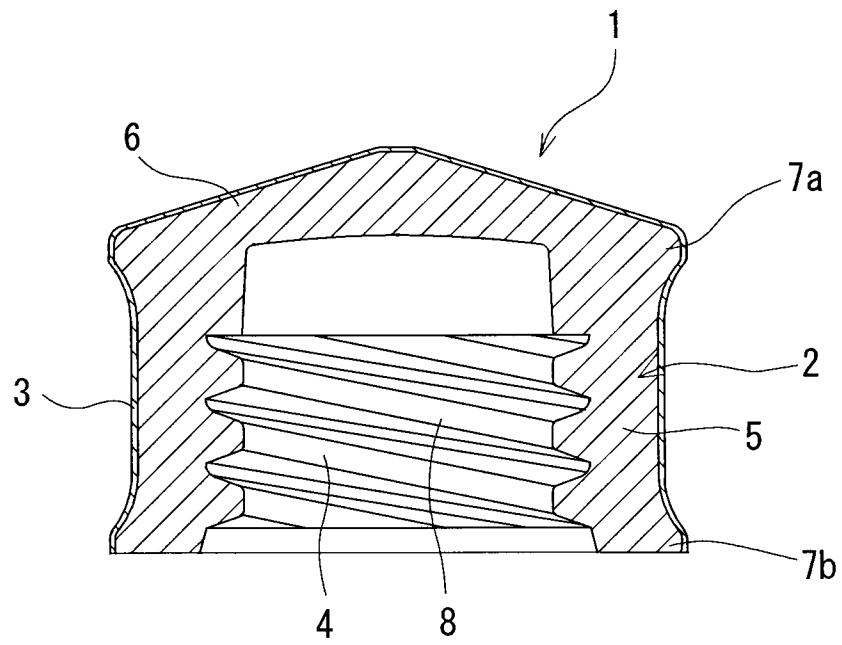
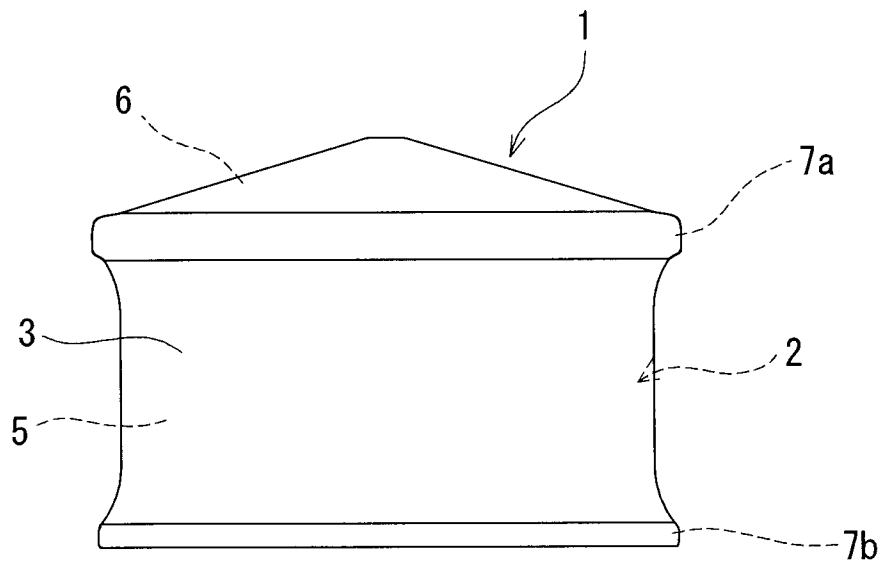
[請求項14] 前記無溶剤型硬化性シリコーン系樹脂は、熱硬化性型シリコーン系樹脂である請求項1ないし13のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

[請求項15] 前記被覆層は、厚さが1～30 μm である請求項1ないし14のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

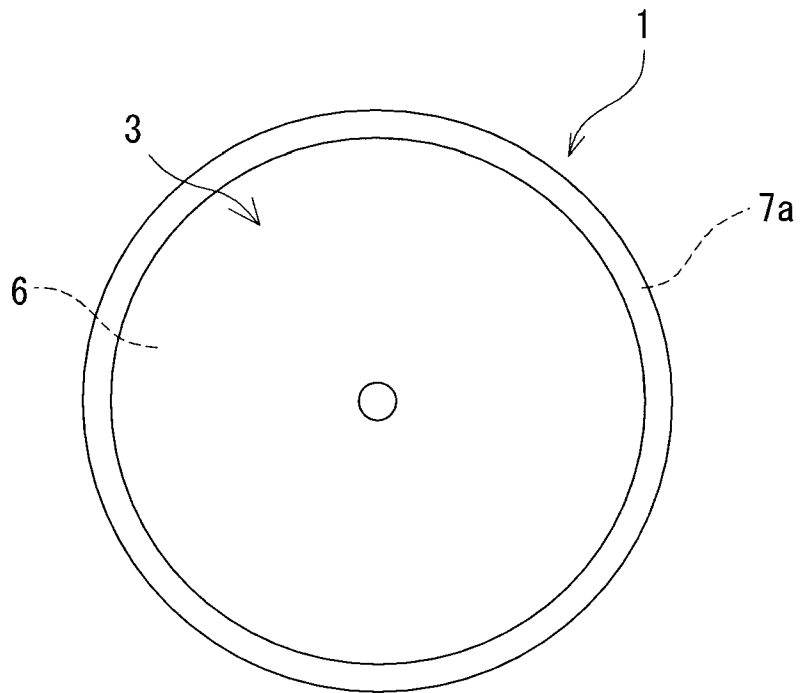
[請求項16] 前記医療用具は、ガイドワイヤまたはカテーテルである請求項1ない

し 15 のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。

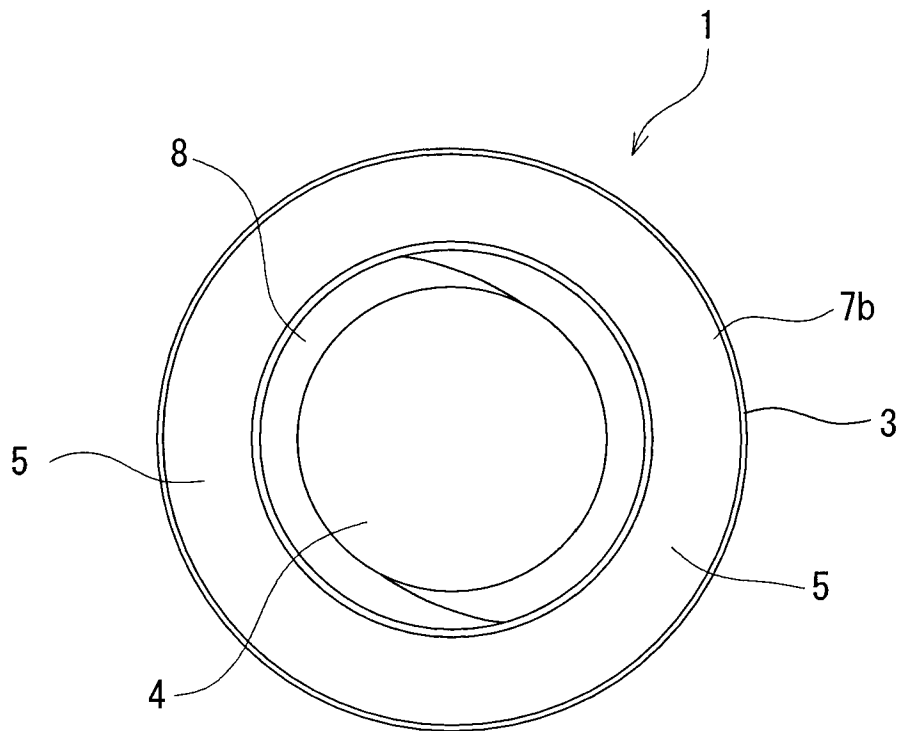
- [請求項17] 前記医療用部材は、シリンジ用外筒であり、前記医療用具は、前記シリンジ用外筒内に摺動可能に収納されるシリンジ用ガスケットであり、該ガスケットは、弾性体からなるガスケット本体と、少なくとも前記シリンジ用外筒と接触する部分に設けられた前記摺動性被覆層を備えている請求項1ないし15のいずれかに記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項18] 前記医療用部材は、プラスチック製シリンジ外筒であり、前記医療用具は、前記プラスチック製シリンジ外筒用のガスケットである請求項17に記載の摺動性被覆層保有医療用具。
- [請求項19] シリンジ用外筒と、請求項17または18の摺動性被覆層保有医療用具でありかつ前記外筒内に摺動可能に収納されたシリンジ用ガスケットと、前記ガスケットに取り付けられた、あるいは取り付け可能なプランジャーとを有することを特徴とするシリンジ。
- [請求項20] 前記シリンジは、薬液が充填されたものである請求項19に記載のシリンジ。
- [請求項21] 前記外筒内での前記ガスケットの低速摺動時（100mm/min）における動的摺動抵抗値が20N以下である請求項19または20に記載のシリンジ。
- [請求項22] 前記外筒は、プラスチック製外筒である請求項19ないし21のいずれかに記載のシリンジ。



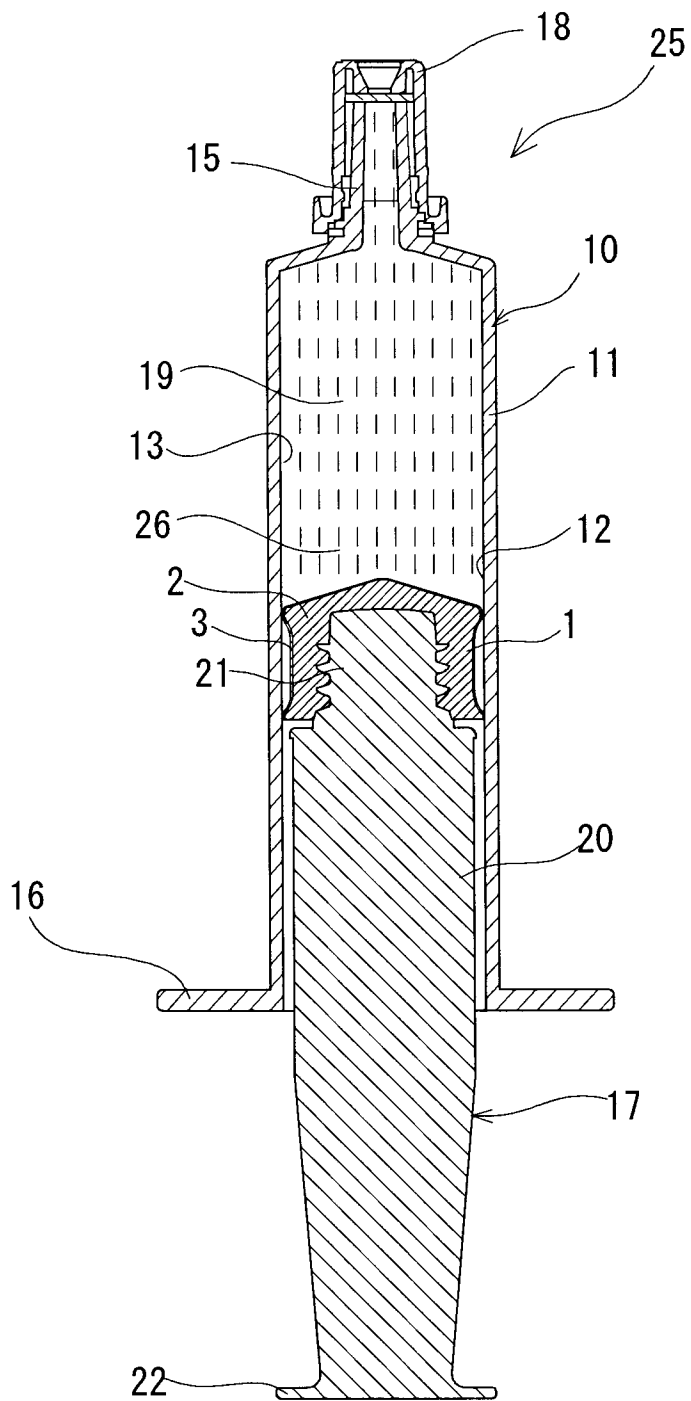
[図3]



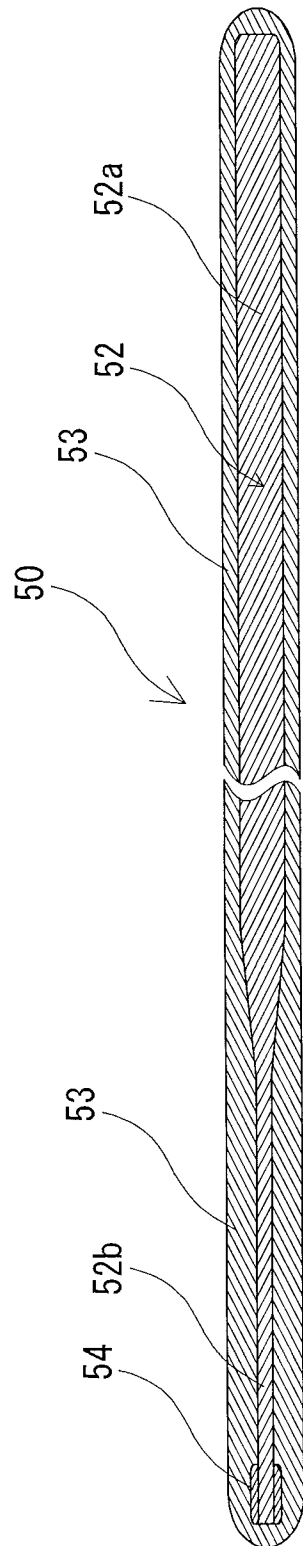
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, A61M5/315(2006.01)i, F16J15/32(2006.01)i

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)

A61L29/00, A61L31/00, A61M5/315, F16J15/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), 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 A	JP 2006-520241 A (Becton, Dickinson and Co.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; paragraph [0016]; examples & US 2004/0209784 A1 & EP 1603604 A1 & WO 2004/083348 A2	1-3, 14-22 1-6, 8-22 7
Y A	JP 2002-037947 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February 2002 (06.02.2002), paragraphs [0060] to [0062] & US 2003/0096904 A1 & EP 1304354 A1 & WO 02/08333 A2	1-6, 8-22 7
Y A	JP 2010-535563 A (Smith & Nephew PLC.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraph [0037] & US 2011/0236458 A1 & EP 2185212 A1 & WO 2009/019477 A2	1-6, 8-22 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2012 (05.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-513664 A (Dow Corning Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; examples & US 2010/0069523 A1 & EP 2097471 A1 & WO 208/088523 A1	1-6,10-22 7
Y A	JP 60-181162 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 14 September 1985 (14.09.1985), claims; examples; page 3, lower right column, 2nd line from the bottom to lower left column, line 4 & US 4631321 A & EP 154898 A2	1-6,8-22 7
A	JP 2009-051916 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), entire text & US 2011/0097579 A1 & EP 2197971 A1 & WO 2009/028638 A2	1-22
A	JP 2008-144024 A (Daikin Industries, Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text & US 2010/0076158 A1 & EP 2089472 A1 & WO 2008/072716 A1	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61L29/00(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, A61M5/315(2006.01)i, F16J15/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61L29/00, A61L31/00, A61M5/315, F16J15/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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(STN), 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 Y A	JP 2006-520241 A (ベクトン・ディキンソン・アンド・カンパニー) 2006.09.07, 特許請求の範囲、【0016】、実施例 & US 2004/0209784 A1 & EP 1603604 A1 & WO 2004/083348 A2	1-3, 14-22 1-6, 8-22 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馬場 亮人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 9

4 U

4 0 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2002-037947 A (三井化学株式会社) 2002. 02. 06, 段落【0060】－【0062】 & US 2003/0096904 A1 & EP 1304354 A1 & WO 02/08333 A2	1-6, 8-22 7
Y A	JP 2010-535563 A (スミス アンド ネフュー ピーエルシー) 2010. 11. 25, 段落【0037】 & US 2011/0236458 A1 & EP 2185212 A1 & WO 2009/019477 A2	1-6, 8-22 7
Y A	JP 2010-513664 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2010. 04. 30, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0069523 A1 & EP 2097471 A1 & WO 208/088523 A1	1-6, 10-22 7
Y A	JP 60-181162 A (トーレ・シリコーン株式会社) 1985. 09. 14, 特許請求の範囲、実施例、第3頁右下欄下から第2行－同頁左下欄 第4行 & US 4631321 A & EP 154898 A2	1-6, 8-22 7
A	JP 2009-051916 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2009. 03. 12, 全文 & US 2011/0097579 A1 & EP 2197971 A1 & WO 2009/028638 A2	1-22
A	JP 2008-144024 A (ダイキン工業株式会社) 2008. 06. 26, 全文 & US 2010/0076158 A1 & EP 2089472 A1 & WO 2008/072716 A1	1-22