

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-522656

(P2008-522656A)

(43) 公表日 平成20年7月3日 (2008. 7. 3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 L 29/00 (2006. 01)	A 6 1 L 29/00 Z	4 C 0 8 1
A 6 1 M 25/00 (2006. 01)	A 6 1 M 25/00 3 0 4	4 C 1 6 7
A 6 1 L 31/00 (2006. 01)	A 6 1 L 31/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

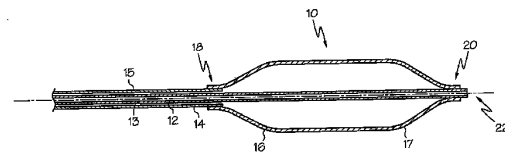
(21) 出願番号	特願2007-544351 (P2007-544351)	(71) 出願人	500332814
(86) (22) 出願日	平成17年10月26日 (2005. 10. 26)		ボストン サイエントフィック リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成19年4月27日 (2007. 4. 27)		バルバドス国 クライスト チャーチ ヘイスティングス シーストン ハウス ピー. オー. ボックス 1 3 1 7
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/038808	(74) 代理人	100068755
(87) 国際公開番号	W02006/062611		弁理士 恩田 博宣
(87) 国際公開日	平成18年6月15日 (2006. 6. 15)	(74) 代理人	100105957
(31) 優先権主張番号	11/005, 734		弁理士 恩田 誠
(32) 優先日	平成16年12月7日 (2004. 12. 7)	(72) 発明者	バーグマイアー、ロバート
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 5 5 4 4 7 ミネソタ州 プリマス ガーランド レーン ノース 2 7 4 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用装置およびこれを準備するための方法

(57) 【要約】

少なくとも一部が高分子化合物で形成され、共有結合されたフッ素で改質される表面を有する医療用装置、およびフッ素を表面に共有結合させるのに十分なガス状プラズマに医療用装置の表面を曝す工程を含む、表面を改質する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一部が高分子化合物からなる、カテーテル・アセンブリまたはその構成部品の表面を改質する方法であって、医療用装置の該表面にフッ素を共有結合させるのに十分なガス状プラズマに該医療用装置の該表面を曝す工程を含む方法。

【請求項 2】

前記医療用装置の前記表面上に、 $y = 1 \sim 3$ である、 $-CF_y$ 基を形成するように、利用可能なフッ素原子からなるガス状プラズマに前記医療用装置の前記表面を曝す工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記医療用装置の前記表面は、エーテル、酸、エステル、アミド、ヒドロキシル、カルボニル、官能基に隣接する水素(H)、またはその組み合わせからなる群から選択された官能基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記医療用装置の前記表面は、表面酸化処理が行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記表面酸化処理は、利用可能なフッ素原子からなる前記ガス状プラズマに前記表面を曝すのと同時にされる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記高分子化合物は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、その共重合体、およびその混合物からなる群から選択された少なくとも 1 つの部材を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記高分子化合物は、ポリエチレン、ポリアミド・ブロック・エーテル、またはその混合物である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ガス状プラズマは、 SF_6 と、 $x = 1 \sim 5$ および $y = 3 \sim 8$ である C_xF_y と、 PF_5 と、 NF_3 と、 $X = H, Cl, Br$ および $x = 1, y = 1 \sim 3, z = 1 \sim 3$ 、および $y + z = 3$ または 4 である $C_xF_yX_z$ と、およびその混合物とからなる群から選択された、利用可能なフッ素原子源を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記プラズマは $y \leq 4$ である CF_y 、または $x \leq 6$ である SF_x を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記医療用装置は、内表面および外表面を有するカテーテル・シャフトを備えたカテーテル・アセンブリであり、内表面の少なくとも一部が前記プラズマに曝されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記基の大部分は $-CF_2$ および $-CF_3$ に変換される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 12】

前記基の大部分は $-CF_3$ に変換される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 13】

前記方法は冷却プラズマ方法である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記高分子化合物の前記表面を改質する前に、管状部材を形成するように、前記高分子化合物を押し出し成形する工程をさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

医療用バルーンを形成するように前記管状部材を成形する工程をさらに含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

第2の表面改質方法と組み合わせた、請求項1に記載の方法。

【請求項17】

前記管状部材は、内表面および外表面を有し、前記方法は前記管状部材の少なくとも該内表面を改質する工程を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項18】

内表面および外表面を有する管状部材を備える医療用装置であって、該管状部材の該内表面の少なくとも一部はそこに共有結合されたフッ素原子を有する医療用装置。

【請求項19】

前記管状部材は非フッ素重合体材料からなる高分子化合物で形成されており、前記フッ素原子は、式 $-CF_n$ で示される前記管状部材の前記表面に共有結合されており、 n は1、2または3である、請求項18に記載の医療用装置。

10

【請求項20】

フッ素原子の大部分は、式 $-CF_n$ で示される前記管状部材の前記表面に共有結合されており、 n は2または3である、請求項19に記載の医療用装置。

【請求項21】

前記医療用装置はカテーテル・アセンブリであり、前記管状部材はカテーテル・シャフトである、請求項19に記載の医療用装置。

【請求項22】

前記高分子化合物は、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ブロック共重合体、およびその混合物からなる群から選択した少なくとも1つの部材を含んでいる、請求項19に記載の医療用装置。

20

【請求項23】

前記高分子化合物は、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（エーテル・ブロック・アミド）、ポリ（エステル・ブロック・エーテル）、ポリ（エステル・ブロック・エステル）、ポリエチレン、およびその混合物からなる群から選択された少なくとも1つの部材を含んでいる、請求項19に記載の医療用装置。

【請求項24】

マトリックス、内表面および外表面を有し、少なくとも1つの酸素含有官能基、または該官能基に近い水素を含む高分子材料で形成されたシャフトを備えたカテーテル・アセンブリであって、該表面はフッ素化によって改質され、 $y = 1 \sim 3$ である $-CF_y$ 基が、マトリックス内ではなく、該内表面および該外表面の少なくとも一方、または両方に形成されているカテーテル・アセンブリ。

30

【請求項25】

前記高分子材料は、エーテル、酸、エステル、アミド、ヒドロキシ、カルボニル、前記官能基に近い水素（H）、またはその組み合わせからなる群から選択された官能基を含んでいる、請求項24に記載のカテーテル。

【請求項26】

環状芳香族フルオロカーボン、過フッ素化環状フルオロカーボン、またはその混合物を含むガス状プラズマに前記医療用装置の前記表面を曝す工程を含む、カテーテル・アセンブリの表面を改質する方法。

40

【請求項27】

CF 、 CF_2 、 CF_3 ユニットまたはその混合物に基づく、分化または架橋高分子ネットワークを含む少なくとも1つのプラズマ生成層を含む表面を備えた、カテーテル・アセンブリまたはその構成部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、管腔内カテーテルなどの管腔内医療用装置、より詳細には管腔内バルーン・カテーテルの分野に関する。

【背景技術】

50

【0002】

管腔内バルーン・カテーテルは、経皮経管冠動脈形成術（P T C A）のためにステント運搬などの医療用装置の運搬、病気の血管を再疎通および拡張するようにバルーン・カテーテルを切断すること、およびバルーン血管形成処置を容易にすることなどを含む、様々な応用例に使用されている。

【0003】

P T C Aは、冠状動脈性心臓病の治療に広く使用されている処置である。P T C Aでは、バルーン・カテーテルは、詰まった冠状血管内の自由な流れを回復させるのに使用される。バルーンが拡張される狭窄にわたって適切に位置決めされるまで、カテーテルは、患者の脈管構造を通して患者の冠状解剖学的構造内に操作される。これには、血管内にほとんど空間がない曲がりくねった経路が必要である。適切に位置決めされると、バルーンは、冠状通路を再び開き、そこを通る血流を増やすように、所定の寸法まで1回または複数回、動脈の狭窄領域内で拡張される。

【0004】

バルーン・カテーテルは通常、シャフトの遠位端に拡張可能なバルーンを有する細長いシャフトを備えている。シャフト内に延びている拡張管腔は、バルーン内部に拡張流体を運搬するのに使用される。ワイヤまたは急速交換設計では、ガイド・ワイヤは、カテーテルの少なくとも遠位部内に延びるガイド・ワイヤ管腔内に摺動可能に受け入れられる。

【0005】

潤滑性コーティングは、患者の身体管腔内でのカテーテルの移動を簡単にするように、カテーテル・シャフトの外表面に設けることができる。加えて、その中でのガイド・ワイヤの移動を簡単にするように、ガイド・ワイヤ管腔を画定するシャフトの内表面上に潤滑性コーティングを設けることができる。潤滑性コーティングはしばしば、水の吸収後に、潤滑となるシリコン、または親水性高分子材料を備えている。

【0006】

高い潤滑性を有する潤滑性コーティングで起こる可能性のある1つの問題は、カテーテル・シャフト表面に対する接着性が悪いことである。他の問題としては、低プロファイル、強度、可撓性、および製造容易性などの他のカテーテル・シャフトの特性を損なうことなく高い潤滑性を提供することが挙げられる。

【0007】

利用される1つの方法は、基材の上に結合層を、その後その上に潤滑材料を押し出すことである。この方法により、製造効率が低くなる。

1つの通常使用されている低摩擦表面は、摩擦係数が極めて低いので、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）である。しかし、摩擦係数が極めて低いので、表面を湿らせることが難しく、したがって他のポリマーをこれに接着させることが難しい可能性があり、低摩擦コーティングとして使用することは難しくなる。さらに、P T F Eは処理するのが極めて難しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

優れた押込性および耐縮れ性などの性状と低プロファイルの望ましい組み合わせを有するカテーテル・シャフトを提供する改良した潤滑性表面の要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様では、本発明はフッ素を共有結合させることによって改質された表面を有する医療用装置に関する。より詳細な実施形態では、改質された表面を有する装置の一部は、高分子材料でできている。

【0010】

より詳細には、本発明による医療用装置は、 $-CF$ 、 $-CF_2$ 、 $-CF_3$ 基またはその混合物を有するテフロン（登録商標）状構造が、表面に共有結合されるまたは分化されて

10

20

30

40

50

いる、および／または CF 、 CF_2 または CF_3 ユニットに基づく架橋高分子ネットワークが、装置の表面に形成されるように改質された表面を有する。

【0011】

別の態様では、本発明は医療用装置の表面を改質する方法を対象としている。一実施形態では、この方法は医療用装置の少なくとも一部が高分子材料で形成されている医療用装置の表面を低エネルギーフッ化表面を形成する気体状プラズマで処理する工程において、 $-CF_y$ 基は表面に共有結合され、 $y = 1 \sim 3$ である、最も望ましくは $y = 3$ である工程を含んでいる。

【0012】

表面改質は、利用可能なフッ化物イオンおよびラジカルを有するプラズマ・ガスで医療用装置の表面に接触することによって達成することができる。

いくつかの高分子表面では、表面酸化処理は、フッ素化の前、またはフッ素化の後に行うことができる。したがって、本発明は、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィンを含む高分子合成物で形成されたこれらの表面などの不活性高分子表面を改質させるのに使用することができ、またヒドロキシ、カルボニル、アミド、エステル、酸、エーテルなどの少なくとも1つの酸素を含む、またはこのような基に近い水素を含む基を有するこれらのポリマーなどの、機能性を有するポリマーを含む高分子表面を改質させるのに利用することができる。

【0013】

本明細書で説明する表面改質を有する得られた医療用装置としては、これに限らないが、血管形成術、泌尿器処置のため、胆管内での使用のため、神経処置のため、生殖器官で使用するため、ステント、ガイド・カテーテルなどの医療用装置の運搬のためのカテーテル・アセンブリが挙げられる。本明細書で表面改質を有するこのような医療用装置の特定の構成部品としては、これに限らないが、拡張可能バルーン、カテーテル・シャフト、ガイド・ワイヤなどが挙げられる。

【0014】

改質表面により、材料の耐摩擦性が小さくなり、それによって耐摺動性が小さくなり、摺動状態において優れた耐性を示す。装置の改質表面から得られる利点は、装置寸法、または装置が形成されている材料のバルク特性に実質的に影響を与えることなく得ることができる。したがって、改質はコーティングされた材料の引張強度、可撓性または膨張性に実質的な悪い影響を与えない。

【0015】

したがって、得られる医療用装置は、小さな耐摩擦性、優れた耐性、より高い耐磨耗および穿刺性などの優れた特徴を示し、高分子合成物のバルク特性は実質的に変わらないままである。

【0016】

本発明の別の態様を、詳細な説明および特許請求の範囲において説明する。

本発明は多くの異なる形態で利用することができるが、本発明の特定の実施形態が本明細書では詳細に説明されている。この説明は、発明の原理の例示的なものであり、図示した特定の実施形態に発明を限定することを意図したものではない。

【0017】

本出願のいたるところで説明した、全ての米国特許文献を含む全ての公開文献はこれによって、その全体を本願明細書に明示的に援用する。本出願のいたるところで説明した、あらゆる同時係属特許出願もまた、その全体を本願明細書に明示的に援用する。

【0018】

本発明は、共有結合したフッ素で改質された表面を有する医療用装置に関する。特定の実施形態では、表面がフッ素で改質された医療用装置の一部が、高分子合成物で形成されている。

【0019】

あらゆる医療用装置の表面は本明細書に記載された技術を使用して改質させることがで

10

20

30

40

50

きるが、本発明はカテーテル・アセンブリについて実用性を見出している。カテーテル・アセンブリは広範囲の処置で利用され、例えば、冠状および末梢脈管構造を含む脈管構造、胆管、神経系、尿路、生殖器官などでの処置と、ステント運搬システムなどの医療用装置用のガイド・カテーテルおよび運搬システムに使用される。本発明は、カテーテル・シャフトと、これらの処置で利用されるカテーテル・アセンブリ用の拡張可能なバルーン部材の表面を改質するのに利用することができる。

【0020】

本発明は、カテーテル・アセンブリの内表面、内側または外側カテーテル・シャフトの内表面などのカテーテル・アセンブリの構成部材の内表面、または拡張可能部材の内表面の改質に有用である。

10

【0021】

本発明はまた、ガイド・ワイヤ表面、ステント保持スリーブの内外表面などの他の表面を改質するのに利用することもできる。

これらは、本発明を利用することができる医療用装置のタイプの単なる例であり、本発明の範囲を制限することを意図したものではない。

【0022】

一実施形態では、本発明はガイド・ワイヤをそこを通して挿入した場合に、ワイヤ移動摩擦を小さくするように、本発明により改質されたカテーテル・シャフトの内表面を有するカテーテル・シャフトを対象としている。図1は、内側シャフト12と、外側シャフト14と、近接端18が外側シャフト14に、遠位端18が内側シャフト10に結合された拡張可能なバルーン部材16とを有する従来のバルーン・カテーテル10の遠位端の長手断面図である。任意選択で、バルーン・カテーテル10は、バルーン16の遠位端20が結合される遠位先端（図示せず）を備えることができる。結合は、例えば、溶接または接着結合を含むあらゆる従来の手段により達成することができる。内表面13を有する内側シャフト12が、そこを通して延びるガイド・ワイヤ22と共に示される。内側シャフト12の内表面13は、内側シャフト12の内表面13とガイド・ワイヤ22の間の摩擦係数を小さくし、したがってそこを通るワイヤ移動を良くするため、本発明により改質することができる。さらに、外側シャフト14の外表面15およびバルーン16の外表面17はまた、その潤滑性を良くするため、本発明により改質することができる。

20

【0023】

表面改質としては、テフロン（登録商標）状構造が表面上に CF 、 CF_2 または CF_3 基、またはこのような基の混合物を有する、または CF 、 CF_2 または CF_3 ユニットに基づく分化および／または架橋高分子ネットワークを有するように、表面を改質するのに適したプラズマ・ガスと装置の表面を接触させることを含んでいる。

30

【0024】

本明細書で利用されるプラズマは、利用可能なフッ化物イオンおよびラジカルを有するものである。本明細書で利用されるように、「フッ化物」という用語は、以後、帯電（フッ化物イオン）されたこれらの原子、および中性種の両方のことを言う。

【0025】

フッ素化方法は、表面からの酸素および／または水素の抽出を伴ない、 $y = 1 \sim 3$ である $-CF_y$ 基が形成されている。装置の表面上の例示的な基としては、これに限らないが、 $y = 1 \sim 3$ である $-CF_y$ にこれらの基を変換する前の、または CF 、 CF_2 または CF_3 ユニットに基づく分化および／または架橋高分子ネットワークの形成前の、エーテル（ $RC-O-CR$ ）、酸（ $-COOH$ ）、エステル（ $-COR$ ）、アミド（ $-CONH_2$ ）、ヒドロキシル（ $-OH$ ）、カルボニル（ $-C=O$ ）、または、前記基に隣接した水素（ H ）が挙げられる。

40

【0026】

テフロン（登録商標）状構造はまた、ヘキサフルオロベンゼンなどの環状芳香族フルオロカーボン、およびドデカフルオロシクロヘキサン、オクタデカフルオロデカリンなどの過フッ素化環状フルオロカーボンを使用して、装置の表面上に形成することができる。こ

50

これらの化合物は、脱フッ素化ではなく、冷却プラズマ状態で開環工程が行われる。これらの構造は、高フッ素含有高分子層を生じさせることができる。C F、C F₂ または C F₃ ユニットに基づく分化および／または架橋高分子ネットワークを有するプラズマ生成層は、これらの化合物を使用して形成することができる。

【0027】

プラズマ処理による改質は、基板の表面上に起こり、したがって高分子のバルク特性を実質的に変更することはない。共有結合は壊され、表面上に再形成することができ、それによって改質は第1に10～10,000 Å (1～1000 nm)、より適切には10～1000 Å (1～100 nm)、およびさらに適切には10～100 Å (1～10 nm) でのみ起こることになる。

10

【0028】

あらゆる高分子合成物を、本発明で利用することができる。高分子材料が、利用可能な酸素が上記のように官能基の形で表面上にほとんどまたは全く存在しない、ポリオレフィン材料などのより不活性な特徴を有している場合、原子酸素は医療用装置の表面を最初に酸化するために、工程内に組み込むことができる。

【0029】

医療用装置は、エラストマーおよび非エラストマー高分子材料の両方で形成することができ、また炭素水素結合、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンで形成されるものを含むポリオレフィン表面を有するものなどのさらに比較的の不活性なポリマー表面は、本発明の方法を使用してフッ素化させることができる。

20

【0030】

非芳香族材料は、このような表面から水素を抽出することが容易であることにより、ここでの使用により好ましいが、芳香族性を有するものも、ここでの使用に適している。但し、適当な官能基が水素および／または酸素抽出のために存在している。

【0031】

ここでの使用に適切な高分子材料の例としては、これに限らないが、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリエステル、ポリアクリル酸、ポリエーテル、ポリケトン、ナイロンを含むポリアミド、ポリスルホン、セルロース材料、ポリスチレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエポキシド、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアクリレート (ポリメタクリレート)、ブロック共重合体など、その共重合体、およびその混合物と、本明細書に特に説明しない様々な他の高分子材料が挙げられる。本明細書で使用するように、「共重合体」という用語は、ターポリマーなどを含む2つ以上のモノマーを使用して形成されたあらゆるポリマーのことを言うために使用するものとする。

30

【0032】

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

ナイロン6、ナイロン6／6、ナイロン6／12、ナイロン9／12、ナイロン6／10、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12などのいずれかを含むポリアミドを本明細書で使用するすることができる。

40

【0033】

適切なポリアミド・ブロック共重合体の例としては、例えば、ペンシルバニア州、フィラデルフィアのアトフィーナ・ケミカルズ (At of ina Chemicals) から市販されているペバックス (PEBA X、登録商標) の商標で市販されているものなどのポリ (エーテル・ブロック・アミド) が挙げられる。

【0034】

適切なポリエステルの例としては、これに限らないが、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリ (エチレン2, 6-ナフタレート) (PEN) などが挙げられる。

【0035】

50

ポリエステル・ブロック共重合体の例としては、これに限らないが、ポリエステル・ブロック・エーテル共重合体、ポリエステル・ブロック・エーテル共重合体などが挙げられる。ポリ（エステル・ブロック・エーテル）エラストマーは、デュポン・ドゥ・ヌムール社（Du Pont de Nemours & Co.）のハイトレル（HYTREL、登録商標）の商標名で市販されており、ポリブチレンテレフタレートハード・セグメントと、長鎖ポリエーテルグリコールに基づくソフト・セグメントとからなっている。これらのポリマーはまた、アーニテル（ARNITEL、登録商標）の商標名でディーエスエム・エンジニアリング・プラスチック（DSM Engineering Plastics）から市販されている。

【0036】

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

適切なスチレン・ブロック共重合体の例としては、これに限らないが、スチレン・イソプレン・スチレン（SIS）、スチレン・ブタジエン・スチレン（SBS）、スチレン・エチレン／プロピレン・スチレン（SEPS）、スチレン・イソブチレン・スチレン（SIBS）、スチレン・エチレン／ブチレン・スチレン（SEBS）などを含む、スチレン・エンドブロックを有するこれらのブロック共重合体が挙げられるが、これに限るものではない。

【0037】

バルーン内で利用されるブロック共重合体エラストマーは例えば、同一の譲受人に譲渡された米国特許第6406457号、第6171278号、第6146356号、第5951941号、第5830182号、第5556383号、第5112900号に記載されており、それぞれの全体を本願明細書に援用する。

【0038】

医療用バルーンを形成するための共通して使用される高分子材料の例としては、これに限らないが、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、その共重合体、およびその混合物が挙げられる。適切なバルーン材料は、同一の譲受人に譲渡された米国特許第5549552号、第5447497号、第5348538号、第5550180号、第5303340号、第6328925号に記載されており、それぞれの全体を本願明細書に援用する。

【0039】

カテーテル・シャフトを形成するのに適した高分子材料の特定の例としては、これに限らないが、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（エーテル・ブロック・アミド）、ポリ（エステル・ブロック・エーテル）、ポリ（エステル・ブロック・エステル）などのポリオレフィンが挙げられる。

【0040】

特定の一実施形態では、医療用装置は冠動脈血管形成術に使用されるカテーテル・バルーン・アセンブリであり、バルーンおよび／または内側シャフトがそれから形成されている高分子材料は、ペンシルバニア州、フィラデルフィアのアトフィーナ（Atrofina）のペバックス（PEBAX、登録商標）の商標名で市販されているものなどのポリエーテル・ブロック・アミド、またはナイロン、PET、ポリエチレンまたはその組み合わせである。

【0041】

もちろん、2つ以上のポリマー層が異なる高分子合成物を使用して形成される、多層構造を本明細書で利用することもできる。同じ高分子合成物を、例えば代替層として利用することもできる。

【0042】

カテーテルは、当業界で詳細に説明される構成の従来の材料で形成することができる。近接シャフト部は、ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレート、ナイロン、ポリ（エーテル・ブロック・アミド）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などの高強度

10

20

30

40

50

ポリマーを使用して、多管腔押し出し成形によって製造することができる。同時押し出し成形は、多層構造を形成するのにも利用することができる。

【0043】

いくつかのカテーテル構造では、第1の高分子合成物が外側シャフトを形成するのに利用され、第2の高分子合成物が拡張可能部材を形成するのに利用され、2つは接着、または例えば溶接によって互いに結合されている。拡張可能部材はその後、遠位端で、内側シャフトに連結することができる。内側シャフトの表面は、本発明により改質することができる。

【0044】

他の任意の成分を、これに限らないが、10ミクロン以下の直径を有するミクロおよびナノ粒子状材料、繊維性材料、充填物、酸化防止剤、可塑剤、ワックス、殺生剤、架橋剤、熱安定剤、治療剤などを含む高分子合成物に組み込むことができる。このような任意選択の成分は、当業者に知られている。

【0045】

編上、織物、編物、粗紡、ランダムなどの形の繊維性材料は、層の中に、または層の間にも設けることができる。

一実施形態では、本方法は、少なくとも1層がナノ複合材料である、多層カテーテル配管を形成するのに使用される。ナノ複合材料は、内側層、中間層、または外側層として利用することができる。

【0046】

ポリマー・ナノ化合物（ナノチューブ、ナノ粒子、ナノ粘土、ナノ球体）は、ナノメートル寸法の（ 10^{-9} メートル）充填物の熱硬化性または熱可塑性ポリマーのいずれかとの混合物である、比較的新しい等級の合成物である。分散された粒子の寸法により、ナノ化合物は、純ポリマーまたは従来の化合物と比較して、改質された機械的、熱的および光学的性状を示す。通常、ナノ化合物は粘土および層状珪酸塩をベースにしている。他の例としては、カーボン・ナノチューブおよびセラミック・ナノ粒子が挙げられる。

【0047】

市販されているナノ化合物材料としては、これに限らないが、ナノマー（NANOMER、登録商標）という商標名でイリノイ州、アーリングトンハイツ（Arlington Heights）のナノコー社（Nanocor, Inc.）、およびクロジット（CLOSITE、登録商標）という商標名でテキサス州、ゴンザレス（Gonzales）のサザン・クレイ・プロダクツ社（Southern Clay Products, Inc.）から市販されているナノ粘土が挙げられる。

【0048】

ナノ化合物材料は、例えば、米国特許第6770697号および第6770696号で論じられており、それぞれの全体を本願明細書に援用する。

一実施形態では、ナイロン12のSEPP（登録商標）ナノ化合物などのナノ化合物材料と、コネチカット州、デイヴィル（Dayville）のフォスター社（Forster Corp.）から市販されている10%未満ナノメートル寸法の粘土粒子を、外側高分子層と内側高分子層の間に組み込むことによって、三層構造が形成されており、内側および／または外側層は本発明による表面改質技術を使用して改質される。

【0049】

上記リストは、単に例示的な目的を意図したものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

上記高分子合成物から構成された医療用装置の表面は、以下に説明するように、フッ素含有ガス状プラズマを使用して改質することができる。

【0050】

フッ素化は、利用可能なフッ素原子またはフッ化物イオンを有するガス状プラズマ、すなわち中立および帯電種と、ラジカルを使用して達成することができる。ラジカルを含むフッ素原子の帯電および中立種のあらゆる適切なガス源を、本明細書で利用することもで

10

20

30

40

50

きる。フッ素含有化合物は、帯電および中立種の形でフッ素原子を形成するように、プラズマ工程中に解離される。このようなガス状化合物の例としては、フッ素ガスと、これに限らないが、 CF_3 、 CF_4 、 C_2F_4 、 C_2F_6 、 C_3F_7 、 C_3F_8 、 C_4F_8 、 C_4F_6 、 C_5F_8 を含む、 $x=1\sim 5$ および $y=3\sim 8$ である、 C_xF_y からなるガスなどが挙げられるが、これに限るものではない。この基の中には、 $x=1\sim 4$ である、一般式 $(\text{CF}_2)_x$ を有するものがある。他の適切なガスとしては、 SF_6 （六フッ化硫黄）、 HF 、 NF_3 、 PF_5 、および $x=1$ 、 $y=1\sim 3$ 、 $z=1\sim 3$ および $y+z=4$ である CHF_3 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHClF_2 、 CCl_2F_2 、 CCl_3F など $\text{C}_x\text{F}_y\text{X}_z$ （ $\text{X}=\text{H}$ 、 Cl 、 Br ）が挙げられる。

【0051】

もちろん、いくつかのフッ素含有化合物は、例えば費用および解離が比較的容易であることにより、他のものより使用が好ましい。最終製品と製造機器の応用例に関する他の検討事項はまた、プラズマ・ガスの選択の際の要因である可能性がある。当業者は、このようなプラズマをよく知っている。

【0052】

上に簡単に論じたように、フルオロポリマーは、本発明によるプラズマ工程で利用することもできる。例えば、環状芳香族フルオロカーボンおよび過フッ素化環状フルオロカーボン、例えば、ヘキサフルオロベンゼン、ドデカフルオロシクロヘキサン、オクタデカフルオロデカリンなどは、冷却プラズマ状態で開環工程が行われることが知られている。これらのタイプの化合物を使用して、一般式 $-\text{C}_x\text{F}_x$ を有するフルオロカーボン基が、フッ素原子ではなく、 $-\text{CF}_3$ を含む、 $x=1\sim 5$ および $y=4\sim 9$ である表面に被着される。このタイプの方法は、「RF冷却プラズマ状態におけるドデカフルオロシクロヘキサンおよびオクタデカフルオロデカリンからのテフロン（登録商標）状高分子構造の合成および特徴」、F. ディーンズ他、応用高分子科学の機関紙、第71号、1627～1639ページ、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社、1999年（*Synthesis and Characterization of Teflon-Like Macromolecular Structures from Dodecafluorocyclohexane and Octadecafluorodecalin Under RF-Cold-Plasma Conditions*, F. Denes et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, 1627-1639, John Wiley & Sons, Inc., 1999）に記載されている。低温プラズマ反応器は米国特許第6096564号にも記載されており、その全体を本願明細書に援用する。

【0053】

一実施形態では、利用されるプラズマは SF_x を含んでおり、 $x\leq 6$ である。

ガス状プラズマの上記リストは、単に例示的な目的を意図したものであり、本発明の範囲を制限するものではない。このような化合物は、プラズマ処理で使用するものが、当業者には知られている。

【0054】

必要条件ではないが、本明細書で利用される反応ガスと組み合わせて、少なくとも1つの不活性ガスを使用することが有利である。希ガスなどの不活性ガスの使用により、利用可能な（1つまたは複数の）希ガスの準安定エネルギーにより望ましい反応剤を助長することができ、したがって基板表面上に好ましい化学種および結合状態が得られる。例えば、アルゴン（ Ar ）およびヘリウム（ He ）などの不活性ガスは、窒素（ N_2 ）、水素（ H_2 ）、酸素など、およびフッ素源からなる気体と組み合わせて利用することができ、この方法により、フッ素原子は分子レベルでポリマー表面に結合される。本明細書で利用される「不活性」という用語は、本明細書で言及する、気体またはポリマーの相対化学不活性を示す。

【0055】

このような技術は、当業者に知られている。

10

20

30

40

50

不活性ガスは、あらゆる適切な量で利用することができる。しかし、このようなガスはしばしば、約 25 容量%以上の量、およびより適切には約 50 容量%以上の量で利用されている。例えば、いくつかの実施形態では、(1つまたは複数の)不活性ガスは、70～95 容量%の不活性ガス、および 30～5 容量%の SF_6 などのフッ素含有化合物のガスのある量の化合物で利用することができる。これらの化合物は、例示的な目的のみを意図したものであり、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。これらの範囲は、単に例示的なものであり、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。

【0056】

一実施形態では、 Ar/O_2 の混合物が利用される。これらのガスは、基板は最初 Ar/O_2 の混合物に曝されるフッ素化ステップで順次使用することができる、またはガスは同時に使用することができる。例えば、 Ar/O_2 ガスおよびフッ素含有ガスは、基板を混合物に曝す前に、混合チャンバ内に供給することができる。

10

【0057】

上に記したように、表面上に利用可能な酸素がほとんどまたは全くない材料では、酸素は高分子材料を酸化させ、表面上に酸素含有基を生成するように、工程中に組み込むことができる。したがって、例えば、ポリエチレンなどのポリオレフィン材料のフッ素化において、酸素を工程中に組み込むことができる。酸化工程はまた、フッ素化処理の前に順次達成することができる、または中で酸素を混合することによって上記工程の 1つと同時に達成することができる、または基板を(1つまたは複数の)ガスに曝す前に、全てのガスを混合チャンバ内で混合させることができる。

20

【0058】

プラズマ生成は当業界では知られており、あらゆる既知の方法を本明細書で使用するすることができる。例えば、それぞれの全体を本願明細書に援用する、米国特許第 5521351 号、第 6083355 号、第 6106659 号は、プラズマ生成の異なる方法を記載している。

【0059】

典型的な方法は、密封することができて実質的に気密である処理チャンバ内に物体を挿入する工程と、処理チャンバ内に元素フッ素に変換することが可能なフッ素含有化合物を含む基本ガス混合物を通過させる工程と、元素フッ素を含有するガスを生成するように、RF グロー放電プラズマでフッ素含有化合物を分割する工程と、物体をフッ素化する工程とを含んでいてもよい。以下にさらに説明するように、フッ素含有化学物質とともに不活性ガスを使用することはしばしば有利である。

30

【0060】

マイクロ波、電子サイクロトロン共鳴 (ECR)、ECR と結合されたマイクロ波、直流 (DC)、RF グロー放電、誘導結合プラズマまたはヘリコン波発生装置などを含む様々なプラズマ処理技術およびプラズマ発生源が、利用可能である。

【0061】

典型的なプラズマ処理システムは通常、可変圧力反応チャンバ、電源装置、蒸気およびガス供給システム (モノマーおよびガス・リザーバ、流量調節装置、弁)、および真空設置 (機械的真空ポンプ、弁、液体窒素トラップ、および原位置および原位置外での連結線) を備えることができる。

40

【0062】

本発明は、大気圧で行われることが望ましい。

反応チャンバはさらに、少なくとも 2 つの電極を備えている。

ガスは、反応帯を通過させ、その中で高周波励起、マイクロ波励起、電極などに曝すことができる。どのタイプを利用するか、すなわちグロー、コロナ、アークなどに関わらず、放電は望ましいフッ素イオンまたはラジカルを形成するのに十分高いエネルギーで維持されている。コロナ放電およびアーク放電は通常、反応化学的性質以外の他の応用例に利用されている。例えば、アーク放電は、例えば切断、溶接およびプラズマ噴射に使用することができる。

50

【0063】

高分子基板では、大気圧での冷却プラズマ工程が望ましい。というのは、高分子基板は高温で損傷を受ける可能性があるからである。

本明細書で利用することができるRFグロー放電システムの1つの構造は、図2に簡単な略図で示されている。

【0064】

ドラム・タイプのステンレス鋼電極1は、ステンレス鋼で形成することができる円筒形反応チャンバ2内に位置決めされている。電極1は、RF電源装置3に連結されている。電気絶縁ディスク4は、通常はステンレス鋼である、反応炉の上部から上側電極1の絶縁を保証する。電気加熱された下側電極5は、温度調節装置6に連結されている。電気加熱された下側電極5は、チャンバの排出のために機械的真空ポンプ8に連結された真空ライン7の一部である。チャンバ2の排出は、下側電極と弁9を備えた反応チャンバの底部の間に存在する間隙を通して行われる。液体窒素トラップ11が、濃縮液を捕捉するために下に配置されている。

【0065】

表面が改質される基板は、本実施形態のカテーテル管3内では、電極1に隣接して配置されている。

フッ素イオンおよびラジカル源を含むガスは、流量調節装置25に結合されたガス入口23を通して反応チャンバ2内に案内することができ、ここでRFプラズマによって解離される。本実施形態では、混合調節弁および流量調節を使用することにより反応チャンバ2内に入る前に所望のガスを混合することができる、ガス混合チャンバ27が示されている。HeまたはArなどの不活性ガスは、混合チャンバ27内でフッ素含有ガス、および必要に応じて任意選択でO₂と混合させることができる。一実施形態では、ガス状Ar/H₂混合物、フッ素含有ガス、および必要に応じて任意選択で酸素を、その中で混合させることができる。ガスは、1つまたは複数のガス・タンク29、31から供給され、その後、入口23を介して混合チャンバ27に供給することができる。タンク31は図では、任意選択で、加熱リザーバ35を備えている。加熱リザーバの使用により、イオン化に必要な電圧を小さくすることができ、いくつかの反応剤は利用することができるようになる前に気化が必要である。

【0066】

冷却プラズマ反応炉構造が当業界で知られている。当業者の範囲内である、様々な変更をこのような反応炉に加えることができる。

十分な寿命を有するラジカルフッ素種が基板に到達し、ここで表面改質が起こる可能性がある。本実施形態では、カテーテル管であってもよい基板40が、図では上側電極1に隣接している。

【0067】

図3は、管状またはワイヤ状基板上の連続的または半連続的被着に適応した反応チャンバ40の別の実施形態が示されている。反応チャンバ45は、図2の電極と同様の方法で、それぞれRF源によって偏倚させることが可能な上側および下側電極46、47を利用している。カテーテル配管またはガイド・ワイヤなどの管状またはワイヤ状基板48は、処理工程中に、リール49からリール50まで適切な駆動源によって移動されて、電極間の間隙52を通過する。(1つまたは複数の)適当なガスが、ポート53および54を介して、反応炉に供給され、そこから取り除かれる。少なくともいくつかの実施形態では、チャンバは、チャンバを通るガス流がチャンバを通した基板48の移動の反対方向であるように構成されている。

【0068】

反応炉45は、室温または室温近く、例えば10～50℃で真空状態で適切に操作される。チャンバ45は、大気圧以下でリール49および50を囲む、より大きな反応炉ハウジング(図示せず)内に囲むことができる。

【0069】

ガスが反応チャンバ４５内に流され、ＲＦ源が作動されると、プラズマが間隙内に発生されて、フッ素の発生および表面のフッ素化につながる。

図４は、反応チャンバの別の変更形態を示している。チャンバ７０は、それぞれ適切に電力が与えられ、図１と同様に絶縁された、上側および下側電極７２、７４を備えている。ガスは、ポート７６、７８の一方内に流れ、もう一方から外に流れる。モータ８２および軸受構造８３は、基板８４の回転を可能にする。図５の特定の場合、基板８４は全て単一のバリソンから吹き出された一連のバルーンである。このようなバルーンは、プラズマ処理後にバリソンを切断することによって適切に分離される。別の方法では、別個のバルーンは、多数の単一バルーンを同時に処理することができるように、互いに連結することができる。（１つまたは複数の）ガスは、基板と電極の間の間隙８４内に、または内部基板容量８８内に、または両方に流すことができる。（１つまたは複数の）ガスは間隙８４内に流すことができ、不活性ガスは容量８８内に流すことができる。または、その逆である。異なるプラズマ・ガスは、基板の外側および内側で流すことができる。

【００７０】

図６は、外表面１１４を有するバルーン１１２を備えたバルーン・カテーテル１１０の遠位セグメントを示している。カテーテル１１０はまた、それぞれ外および内表面１１８、１２０を有する外側シャフト１１６と、それぞれ外および内表面１２４、１２６を有する内側シャフト１２２とを備えている。内側シャフトは、ガイド・ワイヤ管腔１２８を画定する。内側および外側シャフト間の空間は、膨張管腔１３０を画定する。バルーン１１２は、その近接端が外側シャフト１１６に、その遠位側が内側シャフト１１２に結合されている。

【００７１】

カテーテル１１０の摺動表面は、少なくとも内側シャフト１１２の内表面１２６と、外側シャフト１１６の外表面１１８と、バルーンの外表面１１４とを備えている。内表面１２６は、展開中にガイド・ワイヤの上を摺動する。外側シャフトの表面１１８、およびバルーンの外表面１１４の一部は、展開するためおよび取り除くために、身体の血管全体を通して摺動する。いくつかの場合では、内側および外側シャフトは互いに対して移動可能にされ、それによって外側シャフトの表面１２０に対する内側シャフトの表面１２６の摺動が起こる可能性がある。

【００７２】

内表面の被覆を容易にするため、プラズマ発生ガスは、基板を通して、またその周りで供給することができる。本発明のいくつかの実施形態では、管状基板が設けられ、プラズマ発生ガスが外側の周りではなく、装置の内部を通してのみ供給され、したがってプラズマは管の外側には発生しない。他の実施形態では、装置の内部が密封される、またはプラズマを発生しない天然ガスが別個に供給され、プラズマ発生ガスが基板の外側周りに供給される。このような場合、コーティングは装置の外表面にのみ提供される。さらに別の変更形態では、異なるプラズマ発生ガスを、装置の内部および外側に提供することができる。例えば、（１つまたは複数の）プラズマ・ガスを、装置の内部および／または外部に提供することができる。さらに、（１つまたは複数の）異なるプラズマ・ガスを、フッ素源と共に提供することができる。

【００７３】

装置のフッ素化により、低い接触接着、したがって低い耐摺動性を有する表面を作り出すことができる。フッ素化は、表面レベルで起こり、したがって上に被着される高分子材料のバルク特性にはほとんどまたは全く変化が起こらない。

【００７４】

プラズマ放電方法を使用したポリマーのフッ素化は、例えば、それぞれの全体を本願明細書に援用する、米国特許第４９０２５２９号、第４４９１６５３号、第４２９６１５１号、第４２６４７５０号、第４０２０２２３号で論じられている。

【００７５】

使用されるプラズマ処理方法は、高濃度の－ＣＦ₃基が表面で共有結合され、改質され

10

20

30

40

50

た層が約10から10,000 Å (約1から1000 nm)、より適切には約10から約1000 Å (約1から約100 nm)、最も適切には約10から約100 Å (約1から約10 nm)の間であるものが望ましい。

【0076】

図7および8は、本明細書に記載したタイプのフッ素化方法を使用して達成することが可能な、フッ素化のレベルを示したESCAグラフである。

反応炉状態は、所望の表面改質深さ、使用するガスのタイプ、改質する基板の形成の際に使用する高分子化合物のタイプなどにより設定することができる。

【0077】

基板温度、チャンバ圧力、電気励起の周波数およびレベル、および(1つまたは複数の)ガス流量などの状態により、被着される層の構成および特性が決まることがある。決まった実験を使用して、当業者は、所望の結果を得るために、これらの要因を調節することができる。

【0078】

多くの高分子化合物では、処理されているポリマーの表面を劣化させる高温を避けることが望ましい。したがって、冷却プラズマ・システムを使用することができることが望ましい。

【0079】

冷却プラズマ反応の反応炉状態は例えば、約10から約10³ Wの電極に分散されたRF電力、約0.1から約10 W/cm²の電力密度、約20から50トル(約2.7~7.7 kPa)の反応炉内の基本圧力、約0.01から約5 cm³/分のガス流量を必要とし、および約10℃から約120℃での反応炉温度を適切に利用することができ、大気温度では約20℃から約70℃が望ましい。ポリアミドまたはポリアルキレンテレフタレートから形成された医療用装置または構成部品では、約20℃から約50℃の温度が望ましい。

【0080】

一実施形態では、約70℃から約75℃の反応炉温度を、SF₆含有ガスと組み合わせて利用されていた。

拡張可能な医療用バルーンの表面処理では、温度範囲の下限での温度を利用することが望ましい。

【0081】

フッ素化されている物体の表面の選択フッ素化は、電極の配置によって調節することができ、フッ素化される物体の所望の領域のみが電極間に配置されている。明らかに2セット以上の電極を利用することができ、多数の領域を選択的にフッ素化することもできる。

【0082】

本発明は有利には、管状部材の内側にガス状プラズマを作り出すことによって、管状部材の内表面などの医療用装置の内表面の処理に利用することができる。

物体のフッ素化前に、反応チャンバから汚染物質を取り除くために、ほぼ純粋である不活性ガスでチャンバが浄化されていることに留意することが重要である。これらの浄化工程はしばしば、高温でも達成される。

【0083】

表面改質の程度は、これに限らないが、内部全反射減衰赤外分光法(ATR-IR)、化学分析用電子散乱(ESCA)、接触角度測定、原子間力顕微鏡法(AFM)、および走査型電子顕微鏡法(SEM)を含む、様々なよく知られている表面分析技術によって決めることができる。

【0084】

図7は、プラズマ処理前に、フッ素のない状態で、ポリ(エーテル・ブロック・アミド)ブロック共重合体から形成されたポリマー基板の炭素および酸素の表面レベルを示すESCAである。

【0085】

図 8 は、本発明による、 SF_6 を使用した処理の後の、図 3 に示すポリマー表面上の大きなレベルのフッ素を示す ESCA である。図 8 から分かるように、かなりの量の酸素原子を、本発明によるフッ素化工程を利用してフッ素原子と置換することができる。フッ素原子はまた、一部の水素原子と置換され、この ESCA グラフに示されている。

【0086】

本発明はまた、高分子量モノマー、アクリレートまたはエポキシド・オリゴマーなどの、追加の官能基を表面に取り付ける他のプラズマ反応と組み合わせて利用することもできる。

【0087】

本発明により、表面特徴のみを改質しながら、ポリマー基板のバルク特性を維持することが可能である。

上記開示は、例示的なものであって、排他的なものを意図したものではない。この説明により、当業者に多くの変更形態および代替形態が提示されている。これらの代替形態および変更形態は全て、頭記の特許請求の範囲の範囲内に含まれることを意図している。当業者は、同等物が添付の特許請求の範囲に含まれることを意図した本明細書に記載された特定の実施形態の他の同等物を認識することができる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図 1】本発明により改質された、内側カテーテル・シャフトの内表面を有するバルーン・カテーテルの長手断面図。

【図 2】高周波 (RF) プラズマ源を利用した、プラズマ処理システムの略図。

【図 3】ワイヤ、配管などの連続または半連続冷却プラズマ処理に利用することができるプラズマ反応チャンバの略図。

【図 4】基板の回転および／または内部管腔表面のプラズマ処理を可能にする反応チャンバ設計を示す図。

【図 5】本発明で利用されるプラズマ反応チャンバ用電極の代替配置を示す図。

【図 6】本発明により改質させることができるいくつかの表面を有するバルーン・カテーテルの長手断面図。

【図 7】表面処理の前の、ポリマー基板の炭素および酸素レベルの一例を示す ESCA。

【図 8】表面処理後に達成することができるフッ素の表面レベルの一例を示す ESCA。

10

20

30

【図 1】

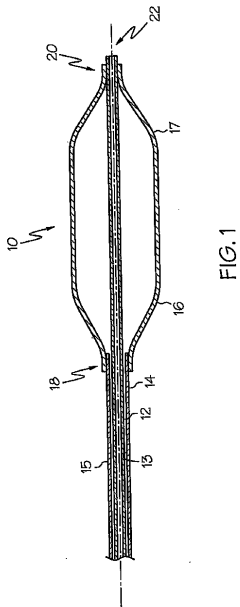


FIG. 1

【図 2】

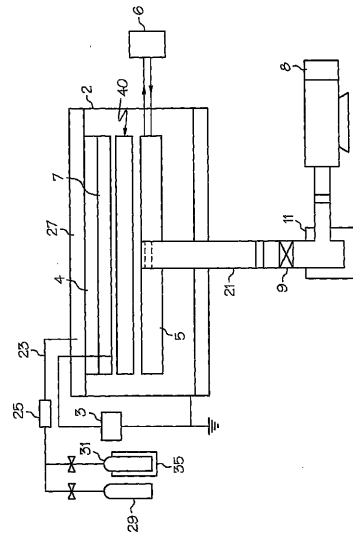


FIG. 2

【図 3】

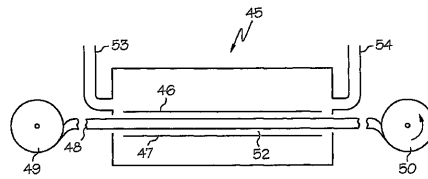


FIG. 3

【図 4】

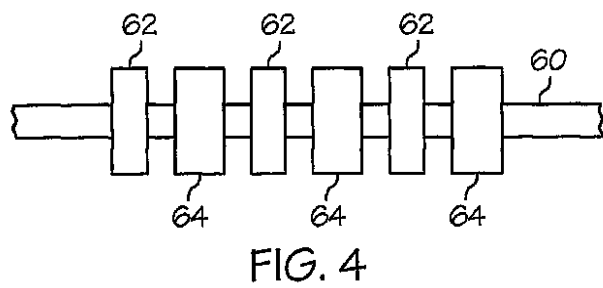


FIG. 4

【図 5】

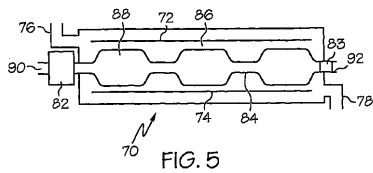


FIG. 5

【図 6】

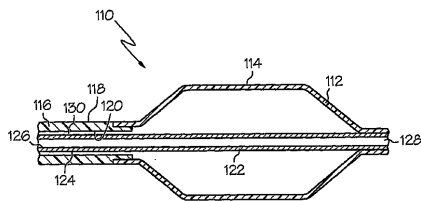
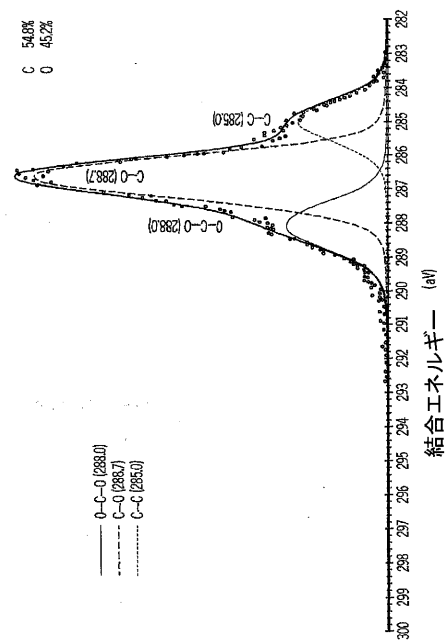
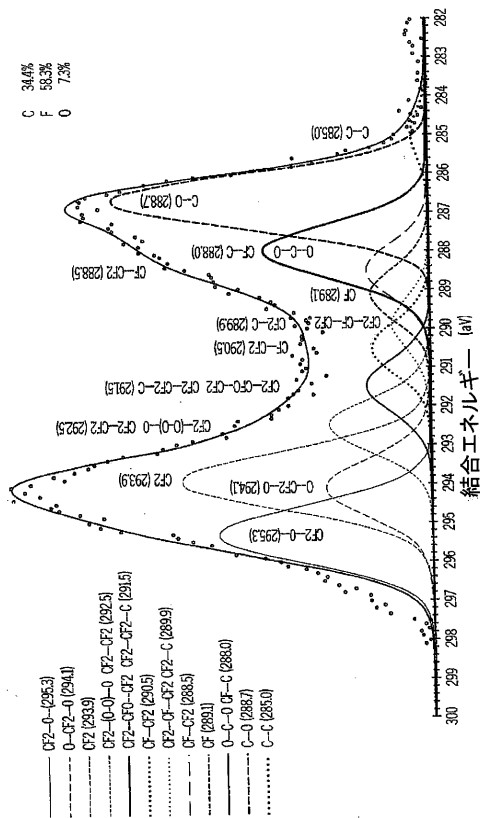


FIG. 6

【図 7】



【図 8】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2005/038808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J7/12 A61L29/00 A61M25/00		
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) C08J A61L A61M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 536 179 A (ANDERSON ET AL) 20 August 1985 (1985-08-20) column 2, line 9 - column 2, line 23; claims 1,2,4-6,8	1,2, 8-21,24, 27
X	US 6 156 435 A (GLEASON ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) column 2, line 51 - column 2, line 64; claim 1	18-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 290 (C-614), 5 July 1989 (1989-07-05) & JP 01 085665 A (TERUMO CORP), 30 March 1989 (1989-03-30) abstract	18-20
-/-		
☒ 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 document 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 3 March 2006		Date of mailing of the International search report 15/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Puttins, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/038808

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 404 256 A (ANAND ET AL) 13 September 1983 (1983-09-13) the whole document	1-27
A	US 4 902 529 A (REBHAN ET AL) 20 February 1990 (1990-02-20) the whole document	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/038808

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4536179	A	20-08-1985	NONE	
US 6156435	A	05-12-2000	EP 0920542 A1	09-06-1999
			WO 9742356 A1	13-11-1997
			US 6153269 A	28-11-2000
			US 5888591 A	30-03-1999
JP 01085665	A	30-03-1989	NONE	
US 4404256	A	13-09-1983	NONE	
US 4902529	A	20-02-1990	BR 8806192 A	15-08-1989
			DE 3739994 A1	08-06-1989
			EP 0319734 A2	14-06-1989
			PT 89092 A	01-12-1988
			ZA 8808843 A	30-08-1989

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ホーン、ダニエル ジェイ.

アメリカ合衆国 5 5 1 2 6 ミネソタ州 ショアビュー ポプラー ドライブ 2 9 1

Fターム(参考) 4C081 AC08 AC10 AC16 BB05 CA021 CA132 CA161 CA181 CA191 CA201

CA231 CC02 CC07 DA03 DC03 EA02 EA13

4C167 AA07 AA56 CC09 DD01 FF01 GG04 HH14