

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7206777号  
(P7206777)

(45)発行日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(24)登録日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 J 7/12 (2006.01) C 0 8 J 7/12 C C E Q  
A 6 1 M 5/315(2006.01) A 6 1 M 5/315 5 1 2

請求項の数 9 (全20頁)

(21)出願番号	特願2018-194297(P2018-194297)	(73)特許権者	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22)出願日	平成30年10月15日(2018.10.15)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(65)公開番号	特開2020-62082(P2020-62082A)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(43)公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(72)発明者	皆川 康久 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
審査請求日	令和3年8月27日(2021.8.27)	審査官	磯部 洋一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面改質方法及び注射器用ガスカート

(57)【特許請求の範囲】

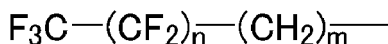
【請求項1】

ショアA硬度55～90の加硫ゴムを改質対象物とする表面改質方法であって、前記改質対象物の表面にシラン化合物を付加させる工程1と、少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物及びパーフルオロエーテル基含有シラン化合物を反応させて、表面改質層を形成する工程2とを含むことを特徴する表面改質方法。

【請求項2】

前記フルオロアルキル基は、下記式で表される基である請求項1に記載の表面改質方法。

【化1】

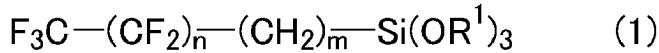


(式中、nは0～5、mは0～8の整数である。)

【請求項3】

前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、下記式(1)で表される化合物である請求項1又は2に記載の表面改質方法。

## 【化2】

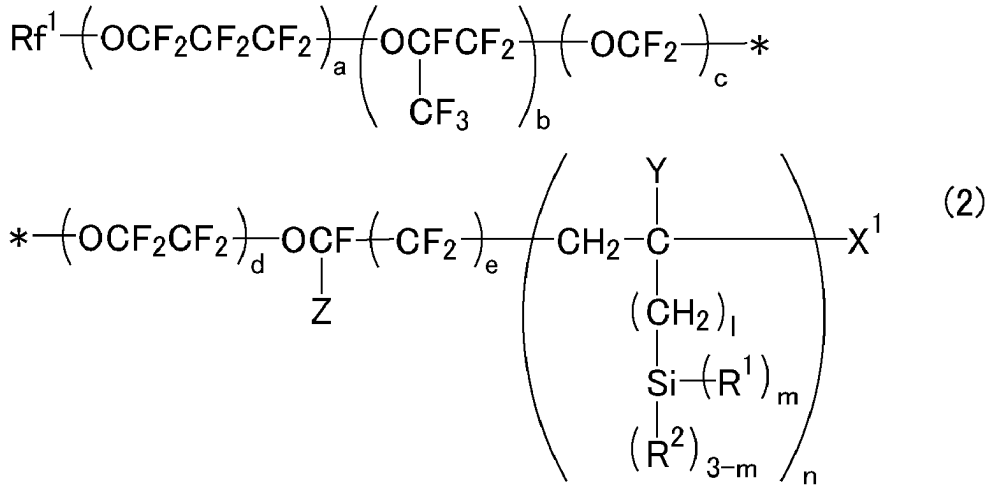


(式中、 $n$ は0~5、 $m$ は0~8である。 $\text{R}^1$ はアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよい。)

## 【請求項4】

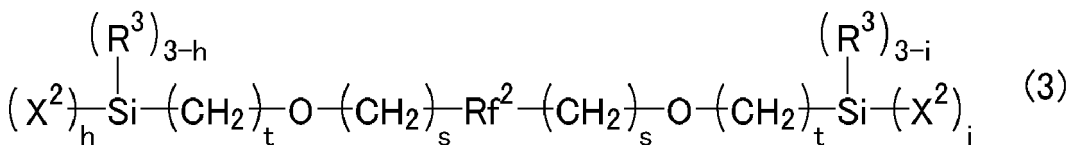
前記パーフルオロエーテル基含有シラン化合物は、下記式(2)又は(3)で表される化合物である請求項1~3のいずれかに記載の表面改質方法。

## 【化3】



(式(2)中、 $\text{Rf}^1$ は、パーフルオロアルキル基を表す。 $\text{Z}$ は、フッ素又はトリフルオロメチル基を表す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ は、同一若しくは異なって、0又は1以上の整数を表し、 $a+b+c+d+e$ は、1以上であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ で括られた各繰り返し単位の存在順序は、式中で限定されない。 $\text{Y}$ は、水素又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $\text{X}^1$ は、水素、臭素又はヨウ素を表す。 $\text{R}^1$ は、水酸基又は加水分解可能な置換基を表す。 $\text{R}^2$ は、水素又は1価の炭化水素基を表す。 $l$ は、0、1又は2を表す。 $m$ は1、2又は3を表す。 $n$ は、1以上の整数を表す。なお、2つの\*は、当該箇所同士で直接結合していることを表している。)

## 【化4】



(式(3)中、 $\text{Rf}^2$ は、 $-(\text{C}_k\text{F}_{2k})\text{O}-$ ( $k$ は1~6の整数)で表される単位を含み、分岐を有しない直鎖状のパーフルオロポリアルキレンエーテル構造を有する2価の基を表す。 $\text{R}^3$ は、同一若しくは異なって炭素原子数1~8の1価炭化水素基を表す。 $\text{X}^2$ は、同一若しくは異なって加水分解性基又はハロゲン原子を表す。 $s$ は、同一若しくは異なって0~2の整数を表す。 $t$ は、同一若しくは異なって1~5の整数を表す。 $h$ 、 $i$ は、同一若しくは異なって1、2又は3を表す。)

## 【請求項5】

形成される表面改質層の厚みが30~500nmである請求項1~4のいずれかに記載の表面改質方法。

## 【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の表面改質方法により形成された表面改質層を少なくとも

10

20

30

40

50

一部に有する注射器用ガスケット。

【請求項 7】

摺動面に複数の環状突出部を有する請求項 6 記載の注射器用ガスケットであって、前記環状突出部のうち、天面に最も近い第 1 突出部の表面粗さ  $R_a$  が 1.0 以下である注射器用ガスケット。

【請求項 8】

前記表面粗さ  $R_a$  が 0.8 以下である請求項 7 記載の注射器用ガスケット。

【請求項 9】

前記表面粗さ  $R_a$  が 0.6 以下である請求項 7 記載の注射器用ガスケット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面改質方法、並びに、該改質方法により得られる改質された表面を少なくとも一部に有する注射器用ガスケットに関する。

【背景技術】

【0002】

シール状態を維持しながら摺動する部分、例えば、注射器のプランジャーに一体化されてプランジャーとシリンジのシールを行うガスケットには、シール性（耐液漏れ性）を重視し、ゴム等の弾性体が使用されているが、摺動性に若干問題がある（特許文献 1 参照）。そのため、摺動面にシリコンオイルなどの摺動性改良剤を塗布しているが、最近上市されているバイオ製剤にシリコンオイルが悪影響を及ぼす可能性が指摘されている。一方、摺動性改良剤を塗布していないガスケットは摺動性に劣るため、投与の際にプランジャーを円滑に押せず脈動し、注入量が不正確になる、患者に苦痛を与えるなどの問題が生じる。

【0003】

このような、シール性と摺動性の相反する要求を満たすため、自己潤滑性を有する PTFE フィルムを被覆する技術が提案されているが（特許文献 2 参照）、一般に高価なため、加工製品の製造コストが上昇し、応用範囲が限定されてしまう。また、PTFE フィルムを被覆した製品を、摺動などが繰り返され耐久性が要求される用途に適用することについて、信頼性の不安もある。更に、PTFE は放射線に弱いため、照射線による滅菌ができないという問題もある。

【0004】

また、水存在下での摺動性が要求される他の用途への応用も考えられる。すなわち、プレフィールドシリンジのシリンジ内面や水を送るための管又はチューブの内面の流体抵抗を下げることや、水との接触角を上げる、又は目覚しく下げることでロスなく水を送れる。カテーテルのチューブの内外表面の表面抵抗を下げることで、体内への挿入をしやすくすることや、カテーテル内にガイドワイヤーを通しやすくすることができる。タイヤの溝表面の流体抵抗を下げることや、水との接触角を上げる、又は目覚しく下げることでウエットや雪上路面での水や雪のはけが良くなり、結果としてグリップ性、ハイドロプレーニング性が向上し安全性が改善される。タイヤのサイドウォール面や建物の壁の摺動抵抗を減少させることや、水との接触角を上げることでゴミや粉塵が付着しにくくなることも期待できる。

【0005】

更に、ダイヤフラムポンプ、ダイヤフラム弁などのダイヤフラムで水又は水溶液等を送る時の圧損が少なくなる。スキー板やスノーボード板の滑走面の摺動性を高めることで滑りやすくなる。道路標識や看板の摺動性を高めて雪が滑りやすくなることで標識が見やすくなる。船の外周面の摺動抵抗を低下させることや、水との接触角を上げることで水の抵抗が減少するとともに外周面に菌が付着しにくくなる。水着の糸表面の摺動性を改良することで水の抵抗が減る、などの有利な効果も期待できる。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0006】

【文献】特開2004-298220号公報  
特開2010-142573号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記課題を解決し、摺動性、耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性などの様々な機能性を付与できる加硫ゴムの表面改質方法、及び注射器用ガスケットを提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ショアA硬度55～90の加硫ゴムを改質対象物とする表面改質方法であって、前記改質対象物の表面にシラン化合物を付加させる工程1と、少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物を反応させて、表面改質層を形成する工程2とを含むことを特徴する表面改質方法に関する。

【0009】

前記工程2は、少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物及びパーフルオロエーテル基含有シラン化合物を反応させて、表面改質層を形成することが好ましい。

【0010】

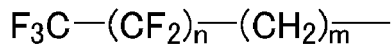
前記フルオロアルキル基含有シラン化合物及び前記パーフルオロエーテル基含有シラン化合物の混合比率は、1：99～100：0であることが好ましい。

20

【0011】

前記フルオロアルキル基は、下記式で表される基であることが好ましい。

【化1】



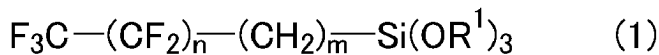
(式中、nは0～5、mは0～8の整数である。)

【0012】

前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

30

【化2】



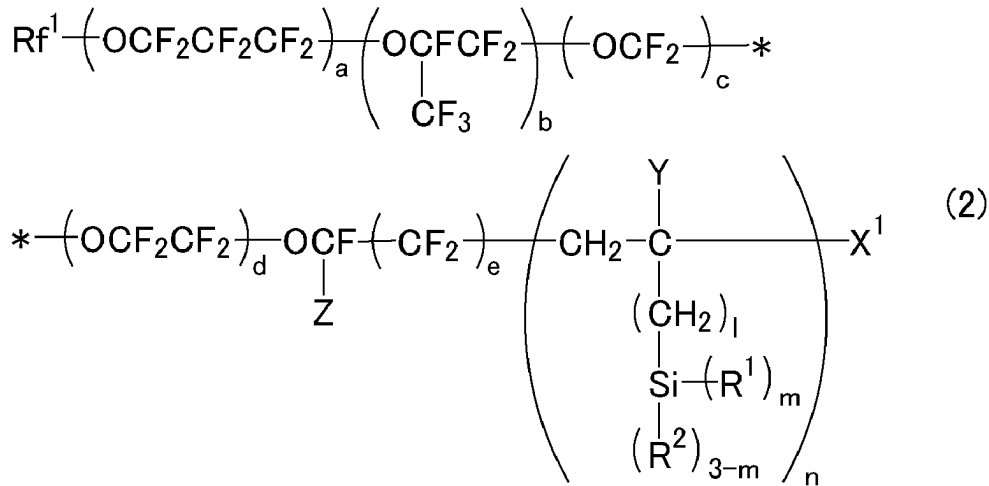
(式中、nは0～5、mは0～8である。R<sup>1</sup>はアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよい。)

【0013】

前記パーフルオロエーテル基含有シラン化合物は、下記式(2)又は(3)で表される化合物であることが好ましい。

40

【化 3】

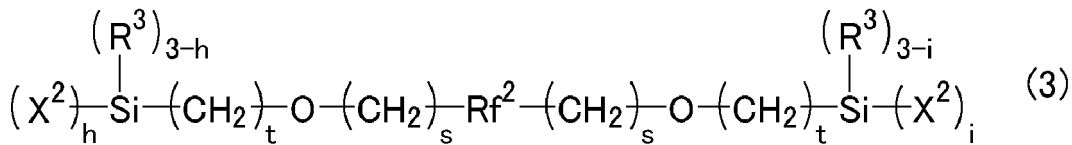


10

(式(2)中、Rf<sup>1</sup>は、パーフルオロアルキル基を表す。Zは、フッ素又はトリフルオロメチル基を表す。a、b、c、d、eは、同一若しくは異なって、0又は1以上の整数を表し、a + b + c + d + eは、1以上であり、a、b、c、d、eで括られた各繰り返し単位の存在順序は、式中で限定されない。Yは、水素又は炭素数1~4のアルキル基を表す。X<sup>1</sup>は、水素、臭素又はヨウ素を表す。R<sup>1</sup>は、水酸基又は加水分解可能な置換基を表す。R<sup>2</sup>は、水素又は1価の炭化水素基を表す。lは、0、1又は2を表す。mは1、2又は3を表す。nは、1以上の整数を表す。なお、2つの\*は、当該箇所同士で直接結合していることを表している。)

20

【化 4】



(式(3)中、Rf<sup>2</sup>は、-(C<sub>k</sub>F<sub>2k</sub>)O-(kは1~6の整数)で表される単位を含み、分岐を有しない直鎖状のパーフルオロポリアルキレンエーテル構造を有する2価の基を表す。R<sup>3</sup>は、同一若しくは異なって炭素原子数1~8の1価炭化水素基を表す。X<sup>2</sup>は、同一若しくは異なって加水分解性基又はハロゲン原子を表す。sは、同一若しくは異なって0~2の整数を表す。tは、同一若しくは異なって1~5の整数を表す。h、iは、同一若しくは異なって1、2又は3を表す。)

30

【0014】

前記表面改質方法において、形成される表面改質層の厚みが30~500nmであることが好ましい。

【0015】

本発明はまた、前記表面改質方法により形成された表面改質層を少なくとも一部に有する注射器用ガスケットに関する。

40

【0016】

前記注射器用ガスケットは、摺動面に複数の環状突出部を有する請求項8記載の注射器用ガスケットであって、前記環状突出部のうち、天面に最も近い第1突出部の表面粗さR<sub>a</sub>が1.0以下であることが好ましい。

【0017】

前記表面粗さR<sub>a</sub>は、0.8以下であることが好ましい。

前記表面粗さR<sub>a</sub>は、0.6以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明によれば、前記工程 1 ~ 2 を含む表面改質方法であるため、摺動性、耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性などの様々な機能性を経済的に有利に付与できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】表面改質層を形成する基材ガasketを示す縦断面図の一例である。

【図 2】基材ガasketの表面に表面改質層を形成した注射器用ガasketを示す縦断面図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明は、ショア A 硬度 55 ~ 90 の加硫ゴムを改質対象物とする表面改質方法であって、前記改質対象物の表面にシラン化合物を付加させる工程 1 と、少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物を反応させて、表面改質層を形成する工程 2 とを含むことを特徴するものである。

10

【 0 0 2 1 】

一般に凹凸の大きい加硫ゴムの表面にポリマー鎖を形成して機能性を付与するためには、該加硫ゴムの硬度を上げて、加硫後のシュリンクを抑えて、表面凹凸を下げて、ポリマー鎖を付与すると機能が大きく発現する。ゴムの硬度を上げるためには、フィラーを多く配合する、架橋密度を上げる、等の方法がある。また、硬度を上げたゴムの上にポリマー鎖を付与する方が、摺動性等の機能が発現されやすい（摺動性等が向上する）。

【 0 0 2 2 】

これに対し、本発明は、先ず改質対象物表面の硬度を上げ、その上に、シラン化合物を付加させ、次いで、該シラン化合物に少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物を更に反応（付加等）させて表面処理をすることにより、最表面にフルオロアルキル基含有機能性シラン化合物を形成する表面改質方法である。なお、硬度の低いゴム表面に同様な処理をしても、フルオロアルキル基含有機能性シラン化合物を形成するだけでは、十分な摺動性等の所望の性能が得られない。

20

【 0 0 2 3 】

更に、表面自由エネルギーが低いフルオロアルキル基含有シラン化合物が最表面に形成された表面改質をすることで、改質対象物に、優れた摺動性、耐液漏れ性、生体適合性、タンパク質吸着抑制性等の性能を付与できる。なお、パーフロオロエーテル基も表面自由エネルギーが低いものの、エーテル酸素が存在する一方で、本発明では、酸素を有さないフルオロアルキル基を支配的に表面に付与することで、より優れた耐液漏れ性、生体適合性、タンパク質吸着抑制性等の性能を付与することが可能になる。

30

【 0 0 2 4 】

工程 1 では、改質対象物（加硫ゴム）の表面にシラン化合物を付加させる。

改質対象物としてのゴム（加硫成形後のゴム）としては、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、天然ゴム、脱タンパク天然ゴムなどのジエン系ゴム、及びイソプレユニットを不飽和度として数パーセント含むブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどが挙げられる。ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムの場合、加硫ゴムからの抽出物が少なくなる点から、トリアジンによる架橋ゴムが好ましい。この場合、受酸剤を含んでもよく、好適な受酸剤としては、ハイドロタルサイト、炭酸マグネシウムが挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

他のゴムの場合は、硫黄加硫が好ましい。その場合、硫黄加硫で一般に使用されている加硫促進剤、酸化亜鉛、フィラー、シランカップリング剤などの配合剤を添加してもよい。フィラーとしては、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどを好適に使用できる。

【 0 0 2 6 】

なお、ゴムの加硫条件は適宜設定すれば良く、ゴムの加硫温度は、好ましくは 150 以上、より好ましくは 170 以上、更に好ましくは 175 以上である。

【 0 0 2 7 】

50

前記加硫ゴム（改質対象物）のショアA硬度は、摺動性、耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性などの観点から、55～90であり、60～85が好ましい。

なお、加硫ゴムの硬度は、JIS K 6253に準拠し、タイプAデュロメーター（ショアA）、温度23の条件下で、測定される値である。

【0028】

シラン化合物としては、特に限定されないが、フルオロアルキル基を有さないシラン化合物等を使用できる。なかでも、本発明の効果が良好に得られるという点から、アルコキシシラン、変性アルコキシシランが好ましく、アルコキシシランがより好ましい。シラン化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0029】

アルコキシシランとしては、トリメチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルプロポキシシラン、トリブチルブトキシシラン等のモノアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジブチルジブトキシシラン等のジアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン等のトリアルコキシシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジブトキシジエトキシシラン、ブトキシトリエトキシシラン、エトキシトリエトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明の効果がより良好に得られるという点から、テトラアルコキシシランが好ましく、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジブトキシジエトキシシラン、ブトキシトリエトキシシラン、エトキシトリブトキシシランがより好ましい。

【0030】

変性アルコキシシランは、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基等の置換基を有するアルコキシシランであり、アルキル基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも1種を有することが好ましい。

【0031】

アルコキシシラン、変性アルコキシシランの炭素数は、本発明の効果がより良好に得られるという点から、好ましくは4～22、より好ましくは4～16である。

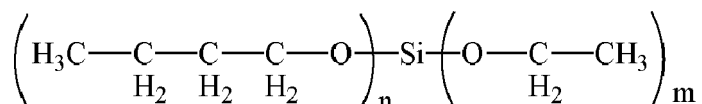
【0032】

テトラアルコキシシラン、変性アルコキシシランは、本発明の効果がより良好に得られるという点から、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基からなる群より選択される少なくとも1種を有することが好ましく、エトキシ基及び/又はブトキシ基を有することがより好ましく、エトキシ基及びブトキシ基を有することが更に好ましい。

【0033】

シラン化合物の市販品としては、プライマーコートPC-3B（（株）フロロテクノロジー製、下記式で表されるブトキシ/エトキシ系テトラアルコキシシラン）等が利用できる。

【化5】



（式中、平均値として、 $m + n = 4$ 、 $n > m > 0$ である。）

【0034】

工程1で、加硫ゴム（改質対象物）の表面にシラン化合物を付加させる方法は、特に限定されず、例えば、改質対象物を、上記シラン化合物に接触させる方法等、従来公知の方法を適宜採用できる。

【0035】

工程2では、工程1で改質対象物の表面にシラン化合物を付加させて得られたもの（シラン化合物処理物）に、更にフルオロアルキル基含有シラン化合物を反応させて、表面改質

10

20

30

40

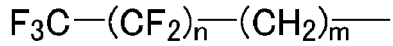
50

層を形成する。これにより、改質対象物表面に形成されたシラン化合物にフルオロアルキル基含有シラン化合物が付加（反応）し、改質対象物の表面に表面改質層（改質表面）が形成される。

【0036】

フルオロアルキル基含有シラン化合物におけるフルオロアルキル基としては、例えば、下記式で表される基等が挙げられる。

【化6】



(式中、nは0～5、mは0～8である。)

10

【0037】

前記式において、nは、1～5が好ましく、3～5がより好ましい。mは、1～6が好ましく、2～6がより好ましい。また、0 ≤ m+n ≤ 10が好ましく、0 ≤ m+n ≤ 7がより好ましい。

【0038】

具体的なフルオロアルキル基としては、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-ウンデカフルオロヘプチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオク

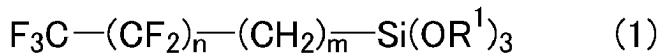
20

チル基等が挙げられる。

【0039】

フルオロアルキル基含有シラン化合物は特に限定されないが、摺動性、耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性などの様々な機能を経済的に付与できるという観点から、下記式(1)で表される化合物を好適に使用できる。

【化7】



(式中、nは0～5、mは0～8である。R<sup>1</sup>はアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよい。)

30

【0040】

式(1)において、nは、1～5が好ましく、3～5がより好ましい。mは、1～6が好ましく、2～6がより好ましい。また、0 ≤ m+n ≤ 10が好ましく、0 ≤ m+n ≤ 7がより好ましい。R<sup>1</sup>(アルキル基)は、直鎖状、分岐状、環状、又はこれらの内2以上の構造を合わせ持ったものでもよい。R<sup>1</sup>の炭素数は、1～10が好ましく、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。R<sup>1</sup>のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【0041】

前記式(1)で表されるフルオロアルキル基含有シラン化合物の具体例としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクタリルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上組み合わせて使用できる。

40

【0042】

工程2で、前記シラン化合物処理物にフルオロアルキル基含有シラン化合物を反応（付加）させる方法は、特に限定されず、例えば、フルオロアルキル基含有シラン化合物の溶液を、シラン化合物処理物に接触させる方法等、従来公知の方法を適宜採用できる。なお、フルオロアルキル基含有シラン化合物の溶液は、水、パーフルオロヘキサン、酸性水、メ

50

タノール、エタノール、水とメタノールやエタノールとの混合液など、該化合物を溶解可能な公知溶媒を用い、適宜濃度を調整して作製できる。前記接触の方法は、塗布、噴霧（吹き付け）、浸漬等、接触可能な任意の方法を採用できる。

【0043】

前記シラン化合物処理物とフルオロアルキル基含有シラン化合物との反応は、上記の浸漬等の接触後、更に湿度50%以上の条件下に保持することが好ましい。これにより、反応がより進行し、本発明の効果が良好に得られる。上記湿度は、60%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、例えば、100%以下が好ましい。また、保持時間、温度は、適宜設定すればよく、例えば、0.5～60時間、20～120 が好ましい。

10

【0044】

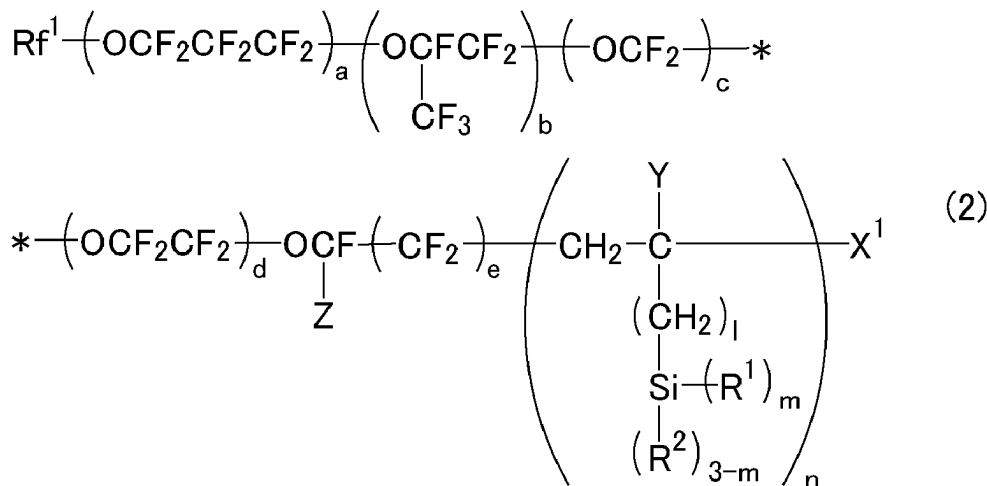
工程2では、本発明の効果が良好に得られるという点から、工程1で得られた前記シラン化合物処理物に、前記フルオロアルキル基含有シラン化合物の他、更にパーフルオロエーテル基含有シラン化合物も反応（付加）させて、表面改質層を形成することが好適である。

【0045】

パーフルオロエーテル基含有シラン化合物としては、パーフルオロエーテル基を持つシラン化合物であれば特に限定されず、例えば、下記式(2)又は(3)で表される化合物を好適に使用できる。

【0046】

【化8】



20

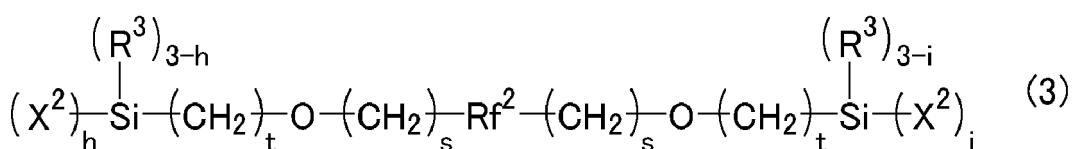
30

(式(2)中、Rf<sup>1</sup>は、パーフルオロアルキル基を表す。Zは、フッ素又はトリフルオロメチル基を表す。a、b、c、d、eは、同一若しくは異なって、0又は1以上の整数を表し、a + b + c + d + eは、1以上であり、a、b、c、d、eで括られた各繰り返し単位の存在順序は、式中で限定されない。Yは、水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。X<sup>1</sup>は、水素、臭素又はヨウ素を表す。R<sup>1</sup>は、水酸基又は炭素数1～4のアルコキシ基等の加水分解可能な置換基を表す。R<sup>2</sup>は、水素又は1価の炭化水素基を表す。lは、0、1又は2を表す。mは1、2又は3を表す。nは、1以上の整数を表す。なお、2つの\*は、当該箇所同士で直接結合していることを表している。)

40

【0047】

【化9】



(式(3)中、Rf<sup>2</sup>は、-(C<sub>k</sub>F<sub>2k</sub>)O-(kは1～6の整数)で表される単位を含

50

み、分岐を有しない直鎖状のパーフルオロポリアルキレンエーテル構造を有する2価の基を表す。 $R^3$ は、同一若しくは異なって炭素原子数1~8の1価炭化水素基を表す。 $X^2$ は、同一若しくは異なって炭素数1~4のアルコキシ基等の加水分解性基又はハロゲン原子を表す。 $s$ は、同一若しくは異なって0~2の整数を表す。 $t$ は、同一若しくは異なって1~5の整数を表す。 $h$ 、 $i$ は、同一若しくは異なって1、2又は3を表す。)

## 【0048】

ここで、式(2)の $Rf^1$ としては、一般的な有機含有フッ素ポリマーを構成するパーフルオロアルキル基であれば特に限定されず、例えば、炭素数1~16の直鎖状又は分岐状のものが挙げられる。なかでも、 $CF_3-$ 、 $C_2F_5-$ 、 $C_3F_7-$ が好ましい。

## 【0049】

式(2)の $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ は、前記フッ素含有シラン化合物の主骨格を構成するパーフルオロポリエーテル鎖の繰り返し単位数を表し、それぞれ独立して0~200が好ましく、0~50がより好ましい。また、 $a+b+c+d+e$ ( $a\sim e$ の合計)は、好ましくは、1~100である。なお、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ で括られた各繰り返し単位の存在順序については、式(2)にはこの順で記載されているが、これらの各繰り返し単位の結合順序はこの順に限定されず、任意の順序で構わない。

## 【0050】

式(2)の $Y$ で示される炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、直鎖状でも分岐状でもよい。 $X^1$ が臭素又はヨウ素である場合、前記フッ素含有シラン化合物は、化学結合が生成され易い。

## 【0051】

式(2)の $R^1$ で示される加水分解可能な置換基は特に限定されないが、ハロゲン、 $-OR^4$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-OC(R^4)=C(R^5)_2$ 、 $-ON=C(R^4)_2$ 、 $-ON=CR^6$ 等が好ましい。ここで、 $R^4$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、 $R^5$ は水素又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基、 $R^6$ は炭素数3~6の2価の脂肪族炭化水素基を表す。より好ましくは、塩素、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ である。また、 $R^2$ で示される1価の炭化水素基は特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。

## 【0052】

式(2)の $l$ は、パーフルオロポリエーテル鎖を構成する炭素とこれに結合するケイ素との間に存在するアルキレン基の炭素数を表し、好ましくは0である。 $m$ は、ケイ素に結合する置換基 $R^1$ の結合数を表し、該 $R^1$ が結合していない部分の該ケイ素には $R^2$ が結合する。 $n$ の上限は特に限定されないが、好ましくは1~10の整数である。

## 【0053】

一方、式(3)の $Rf^2$ で示される基は特に限定されないが、 $s$ が各々0である場合、式(3)中の酸素原子に結合する $Rf^2$ 基の末端は、酸素原子でないことが好ましい。また、 $Rf^2$ における $k$ としては、1~4の整数が好ましい。この $Rf^2$ で示される基としては、具体的には、 $-CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_jCF_2CF_2-$ (式中、 $j$ は1以上、好ましくは1~50、より好ましくは10~40の整数である)、 $-CF_2(OC_2F_4)_p-(OCF_2)_q-$ (式中、 $p$ 及び $q$ は、それぞれ、1以上、好ましくは1~50、より好ましくは10~40の整数で、かつ $p+q$ の和は、10~100、好ましくは20~90、より好ましくは40~80の整数であり、式中の繰り返し単位の $(OC_2F_4)$ 及び $(OCF_2)$ の配列はランダムである)などが挙げられる。

## 【0054】

式(3)の $R^3$ は、好ましくは炭素原子数1~8の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；ビニル基、アリール基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基などが挙げられる。なかでも、メチル基が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 5 】

式(3)の $X^2$ で示される加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アリロキシ基、イソプロペノキシ基等のアルケニルオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、シクロペンノキシム基、シクロヘキサノキシム基等のケトオキシム基；N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基；N,N-ジメチルアミノオキシ基、N,N-ジエチルアミノオキシ基等のアミノオキシ基などが挙げられる。また、 $X^2$ で示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。なかでも、メトキシ基、エトキシ基、イソプロペノキシ基、塩素原子が好ましい。

10

## 【 0 0 5 6 】

式(3)のsは1が好ましく、tは3が好ましい。h、iは、加水分解性の観点から、3が好ましい。

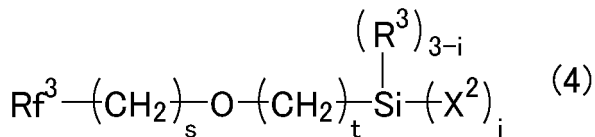
## 【 0 0 5 7 】

パーフルオロエーテル基含有シラン化合物としては、下記式(4)で表される化合物も挙げられる。

20

## 【 0 0 5 8 】

## 【 化 1 0 】



(式(4)中、 $\text{Rf}^3$ は、 $-(\text{C}_k\text{F}_{2k})\text{O}-$ (kは1~6の整数)で表される単位を含み、分岐を有しない直鎖状のパーフルオロポリアルキレンエーテル構造を有する1価の基を表す。 $\text{R}^3$ は、同一若しくは異なって炭素原子数1~8の1価炭化水素基を表す。 $\text{X}^2$ は、同一若しくは異なって炭素数1~4のアルコキシ基等の加水分解性基又はハロゲン原子を表す。sは、同一若しくは異なって0~2の整数を表す。tは、同一若しくは異なって1~5の整数を表す。iは、同一若しくは異なって1、2又は3を表す。)

30

## 【 0 0 5 9 】

式(4)の $\text{Rf}^3$ で示される基は特に限定されないが、sが0である場合、式(4)中の酸素原子に結合する $\text{Rf}^3$ 基の末端は、酸素原子でないことが好ましい。また、 $\text{Rf}^3$ におけるkとしては、1~4の整数が好ましい。この $\text{Rf}^3$ で示される基としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_j\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (式中、jは1以上、好ましくは1~50、より好ましくは10~40の整数である)、 $\text{CF}_3(\text{OC}_2\text{F}_4)_p-(\text{OCF}_2)_q-$ (式中、p及びqは、それぞれ、1以上、好ましくは1~50、より好ましくは10~40の整数で、かつp+qの和は、10~100、好ましくは20~90、より好ましくは40~80の整数であり、式中の繰り返し単位の $(\text{OC}_2\text{F}_4)$ 及び $(\text{OCF}_2)$ の配列はランダムである)などが挙げられる。

40

## 【 0 0 6 0 】

式(4)の $\text{R}^3$ としては、式(3)の $\text{R}^3$ と同様のものが挙げられる。式(4)の $\text{X}^2$ としては、式(3)の $\text{X}^2$ と同様のものが挙げられる。式(4)のsは1が好ましく、tは3が好ましい。式(4)のiは、加水分解性の観点から、3が好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

パーフルオロエーテル基含有シラン化合物の平均分子量は、離型作用の持続性の点から、1000~10000の範囲が好ましい。なお、平均分子量は、ゲルパーミエーションク

50

ロマトグラフ (GPC) を用い、標準ポリスチレン換算により測定できる。

【0062】

パーフルオロエーテル基含有シラン化合物の市販品としては、オブツールDSX (ダイキン工業 (株) 製)、KY-108、KY-164 (信越化学工業 (株) 製)、フルオロリンクS10 (ソルベイススペシャルティポリマーズジャパン (株) 製)、Novoc2702、Novoc1720 (3Mジャパン (株) 製)、フロロサーフFG-5080SH等のフロロサーフシリーズ ((株) フロロテクノロジー製)、SIP6720.72 (Gelst社製、[Perfluoro(polypropyleneoxy)]methoxypropyltrimethoxysilane、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) ) などが挙げられる。

10

【0063】

工程2で、更にパーフルオロエーテル基含有シラン化合物も反応 (付加) させる方法は、特に限定されず、例えば、前述のフルオロアルキル基含有シラン化合物の溶液に代えて、フルオロアルキル基含有シラン化合物の他、更にパーフルオロエーテル基含有シラン化合物も含む溶液を使用し、同様の方法により実施可能である。

【0064】

工程2において、フルオロアルキル基含有シラン化合物及びパーフルオロエーテル基含有シラン化合物の混合比率 (フルオロアルキル基含有シラン化合物 : パーフルオロエーテル基含有シラン化合物 (質量比率)) は、摺動性、耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性などの様々な機能性の付与という観点から、1 : 99 ~ 100 : 0 が好ましく、30 : 70 ~ 100 : 0 がより好ましく、60 : 40 ~ 100 : 0 が更に好ましい。

20

【0065】

形成された表面改質層の厚み (シラン化合物、フルオロアルキル基含有シラン化合物、及び必要に応じてパーフルオロエーテル基含有シラン化合物の付加 (反応) により形成される全体の表面改質層の厚み) は、好ましくは30 ~ 500 nm、より好ましくは50 ~ 350 nmである。30 nm未満であると、良好な摺動性が得られない傾向がある。500 nmを超えると、摺動性の更なる向上が期待できない傾向があり、また、シール性が低下する傾向がある。

【0066】

上記工程1では、2種以上のシラン化合物を同時に付加させてもよい。また、上記工程2では、工程1で得られた前記シラン化合物処理物の表面に2種以上のフルオロアルキル基含有シラン化合物、パーフルオロエーテル基含有シラン化合物を同時に反応させてもよい。更にシラン化合物等は、それぞれ2層以上積層されたものでもよい。

30

【0067】

前記表面改質方法は、特定硬度の改質対象物 (加硫ゴム) の表面にシラン化合物を付加させ、更に該シラン化合物を付加させた表面に少なくともフルオロアルキル基含有シラン化合物を反応 (付加等) させて表面改質層を形成することにより、最表面にフルオロアルキル基含有機能性シラン化合物を形成する方法である。従って、非常に経済的に所望の機能性を付与でき、また、最表面に少なくともフルオロアルキル基含有機能性シラン化合物が結合し、優れた摺動性、耐液漏れ性、生体適合性、タンパク質吸着抑制性等の所望の性能を付与できる。

40

【0068】

加硫ゴムに前記表面改質方法を適用することで、表面改質弾性体が得られる。例えば、水存在下又は乾燥状態での摺動性に優れた表面改質弾性体を得られ、これは低摩擦で、水の抵抗が少ないという点にも優れている。また、三次元形状の固体 (弾性体など) の少なくとも一部に前記方法を適用することで、表面改質層が形成された表面改質弾性体を得られる。

【0069】

また、加硫ゴムに前記表面改質方法を適用することで、表面改質層を少なくとも一部に有する注射器用ガスケット (改質対象物の表面の少なくとも一部に表面改質層が形成された

50

注射器用ガスケット)を製造できる。表面改質層は、少なくともガスケット表面の摺動部に形成されていることが好ましく、表面全体に形成されていてもよい。

【0070】

前記注射器用ガスケットとしては、摺動面に複数の環状突出部を有する注射器用ガスケットであって、前記環状突出部のうち、天面に最も近い第1突出部の表面粗さRaが1.0以下である注射器用ガスケットが好適である。基材ガスケットの表面に前記表面改質層を形成するとともに、少なくとも天面に最も近い第1突出部の表面粗さRaを1.0以下に調整することで、摺動性及び耐液漏れ性を高次元に両立できる。

【0071】

図1は表面改質層を形成する基材1(基材ガスケット1)を示す縦断面図(摺動方向の断面図(縦断図))の一例である。図2は、図1の基材ガスケット1の表面に表面改質層21を形成した注射器用ガスケット2の縦断面図の一例である。

10

【0072】

注射器用ガスケット2は、液体を注入するバレルと、バレル内に注入された液体を押し出すプランジャーと、プランジャーの先端部に取り付けられるガスケットとを備えるシリンジ、等に用いられるものである。

【0073】

図2の注射器用ガスケット2は、図1の基材ガスケット1の摺動面の少なくとも一部に表面改質層21が形成されたものである。直胴状の基材ガスケット1及びそれに表面改質層21が形成された注射器用ガスケット2は、接液側の天面部12、プランジャーの先端部に接合される底面部13の周縁が、高さ方向(摺動方向)に延びる摺動部14(胴部)と一体に形成されている。

20

【0074】

基材ガスケット1及び注射器用ガスケット2の摺動部14の外周面に、バレルの周胴部の内周面と摺接する3個の環状突出部、すなわち、天面部12から最も近い位置に配される第1突出部14a(最も天面側の第1突出部14a)、天面部12から最も遠い位置に配される底面側突出部14c(最も底面側の底面側突出部14c)、14aと14cの間に配される中間突出部14bが設けられている。なお、図1の基材ガスケットは、天面部12と第1突出部14aが一体に形成されたものである。

【0075】

図1、2では、3個の環状突起部を有する形態が示されているが、2個以上であれば特に限定されない。また、1個の中間突出部14bを有する形態が示されているが、第1突出部、底面側突出部の間に位置する突出部はすべて中間突出部に該当し、複数の中間突出部を有するものでもよい。

30

【0076】

注射器用ガスケット2の環状突出部は、摺動性及び耐液漏れ性の両立という観点から、3個以上が好ましい。直胴状の基材ガスケット1及び注射器用ガスケット2において、接液側の天面部12、プランジャーの先端部に接合される底面部13、第1突出部14a、中間突出部14b、底面側突出部14c、摺動部14の形状は、特に限定されない。

【0077】

図2の注射器用ガスケット2は、基材ガスケット1の表面の少なくとも一部に表面改質層21が形成されたもので、ここでは、天面部12、環状突出部(第1突出部14a、中間突出部14b、底面側突出部14c)を含む摺動部14(胴部)全体に表面改質層21が形成された例が示されている。

40

【0078】

注射器用ガスケット2(表面改質層21の形成後)は、摺動性、耐液漏れ性の両立という点から、表面改質層21が形成された第1突出部14aの表面粗さRaが1.0以下であり、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下である。下限は特に限定されず、小さいほど良好である。

なお、本明細書において、表面粗さRaは、JIS B 0601-2001、ISO 4

50

287-1997で規定される算術平均高さRaである。

【0079】

基材ガスケット1（表面改質層21の形成前）における第1突出部14aの表面粗さRaは、摺動性、耐液漏れ性の両立という点から、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.6以下である。下限は特に限定されず、小さいほど良好である。

【0080】

基材ガスケット1やそれに表面改質層21が形成された注射器用ガスケット2の表面粗さRaは、成形用金型の表面粗さを変化させる方法、等により、調整できる。具体的には、金型作製時の最終磨き工程で使用する研磨剤の粒径の変更により調整可能である。研磨剤としては、ダイヤモンド、アルミナ、炭化珪素、立法晶チッ化ホウ素、炭化ホウ素、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、コロイダルシリカ等の砥粒、等が挙げられ、JIS R6001-1998で規定される46~100等を好適に使用できる。

10

【0081】

成型用金型の材料としては、公知材料が使用可能であり、炭素鋼、析出系ステンレス鋼等が挙げられる。成型用金型は、超硬工具、コーテッド超硬合金、cBN焼結体等により切削加工した後、研磨、磨き加工を行う方法、などの切削加工方法を用いて製造できる。

【実施例】

【0082】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

20

【0083】

以下の実施例、比較例で用いた加硫ゴム（基材ガスケット：図1の形態）は、イソプレンユニットを含むクロロプチルゴム（不飽和度：1~2%）をトリアジンで架橋して作製した（180で10分加硫）。その際、充填材量とトリアジン量を調整して、ゴムの硬度をシェアA硬度で47、50.4、54、57、63、72のガスケットを作製した（硬度測定法は以下のとおり）。

なお、加硫ゴム（基材ガスケット）は、硬度の測定が困難であったため、配合・加硫条件を同じにしたシート加硫ゴムを作製し、その硬度を測定し、基材ガスケットの硬度とした（基材ガスケットの硬度も同一と考えることができる）。

30

【0084】

〔加硫ゴム（基材ガスケット）の硬度〕

JIS K6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 硬さの求め方」に準じて、タイプAデュロメーターにより、23における加硫ゴム（基材ガスケット）の硬度（ショアA）を測定した。

【0085】

（実施例1）

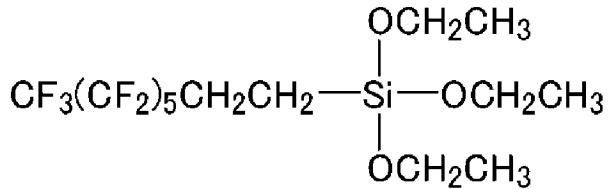
シェアA硬度57の加硫ゴム（基材ガスケット）をシラン化合物（プライマーコートPC-3B（上記式で表されるプトキシノエトキシ系テトラアルコキシシラン、（株）フクロテクノロジー製）の1wt%ブタノール溶液に浸漬して、引き上げた。その後、湿度90%下で、100、2時間放置して反応させた。表面をアセトン洗浄および水洗し、乾燥させた。

40

そして、乾燥した加硫ゴムを、下記式で示されるフルオロアルキル基含有シラン化合物（トリエトキシ-1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチルシラン：東京化成製T1770、フルオロアルキル基：CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-）と、パーフルオロエーテル基含有シラン化合物（ダイキン工業（株）製、オブツールDSX-E、上記式（2）の化合物）との60：40（質量比率）のパーフルオロヘキサン2%溶液に浸漬して、引き上げた。その後、湿度90%下で、70、8時間放置して反応させた。その後、アセトン洗浄を行い、乾燥させた。これにより表面改質弾性体を得た。

50

【化 1 1】



【0086】

(実施例 2 ~ 10 及び比較例 2 ~ 4)

加硫ゴム (基材ガスケット) の硬度、フルオロアルキル基含有シラン化合物とパーフルオロエーテル基含有シラン化合物の混合比率を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして表面改質弾性体を得た。

10

【0087】

(実施例 1 1)

フルオロアルキル基含有シラン化合物を  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  に変更した以外は、実施例 3 と同様にして表面改質弾性体を得た。

【0088】

(比較例 1)

イソプレンユニットを含むクロロブチルゴム (不飽和度: 1 ~ 2%) をトリアジンで架橋した加硫ゴム (180 で 10 分加硫 (基材ガスケット)) そのものを用いた (シヨア A 硬度: 54)。

20

【0089】

実施例、比較例で作製した表面改質弾性体を以下の方法で評価した。

〔表面粗さ Ra〕

JIS B 0601 - 2001 (ISO 4287 - 1997) に準じて、加硫ゴム (基材ガスケット)、表面改質弾性体 (改質ポリマー鎖固定化後) の Ra (算術平均高さ) を測定した。

【0090】

〔表面改質層の厚み〕

加硫ゴム表面に形成された表面改質層の厚みは、表面改質層が形成された改質ゴム断面を、SEM を使用し、加速電圧 15 kV、1000 倍で測定した。

30

【0091】

〔摺動性 (摩擦抵抗力)〕

表面改質弾性体の表面の摩擦抵抗力を測定するために、実施例、比較例で作製した加硫ゴムガスケットを注射器の COP 樹脂シリンジにセットし、引張試験機を用いて押し込んでいき、そのときの摩擦抵抗力を測定した (押し込み速度: 30 mm/min)。比較例 1 の摩擦抵抗指数を 100 として、下記式を用い、各実施例、比較例について摩擦抵抗指数で示した。指数が小さい方が、摩擦抵抗力が低く、摺動性が良好であることを示す。

(摩擦抵抗指数) = 各実施例の摩擦抵抗力 / 比較例 1 の摩擦抵抗力 × 100

【0092】

〔耐液漏れ性〕

実施例、比較例で作製した加硫ゴムガスケットを注射器の COP 樹脂シリンジにセットし、食紅水溶液を入れ、キャップをして、40 で 2 週間保管して、液漏れの状態を目視で確認し、4 段階で評価した。

40

○ : 天面に最も近い第 1 突出部において、突出部に食紅の赤 (ピンク) のシミなし。

△ : 天面に最も近い第 1 突出部において、突出部の半分より上で、食紅の赤 (ピンク) のシミがわずかに見られた。

× : 天面に最も近い第 1 突出部において、突出部の下まで食紅の赤 (ピンク) のシミが見られた。

× : 天面に最も近い第 1 突出部を超えて食紅の赤 (ピンク) のシミが見られた。

50

## 【 0 0 9 3 】

〔タンパク質吸着量〕

得られた試料（表面改質弾性体）の表面を  $1 \text{ mg} / \text{ml}$  のウシ血清アルブミン（BSA）溶液に接触させ、 $37^\circ\text{C}$  で3時間静置した。試料表面をリン酸緩衝生理食塩水で軽く洗浄し、タンパク質吸着試料とした。タンパク質吸着試料全量を  $50 \text{ ml}$  用遠沈管に入れ、JIS T 9010：1999「ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法」の3.6項水溶性タンパク質に記載の方法に従って、試料表面に吸着したタンパク質を抽出した。得られたタンパク質に  $0.1 \text{ mol} / \text{l}$  水酸化ナトリウム水溶液  $0.5 \text{ ml}$  を正確に加えて溶解し、試料溶液とした。また、試料を入れずに同じ操作を行ったものを操作ブランクとした。

10

試料溶液及び標準溶液（BSA溶液（ $5 \sim 100 \mu\text{g} / \text{ml}$ ）） $0.2 \text{ ml}$  を正確にとり、Lowry法によりタンパク量を定量した。標準溶液のBSA濃度（ $\mu\text{g} / \text{ml}$ ）と吸光度から検量線を作成し、それを用いて試料溶液  $1 \text{ ml}$  あたりのタンパク濃度（ $\mu\text{g} / \text{ml}$ ）を算出し、その値を表面改質弾性体の面積当たりの値に換算した。

## 【 0 0 9 4 】

20

30

40

50

【 表 1 】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
基材がスケットの硬度(ｼﾌ7A)	54	57	57	63	72	63	63	63
ｼﾝ化合物(PC-3B)	-	有	有	有	有	有	有	有
フルオロアルキル基含有ｼﾝ化合物(T1770)	-	60/40	100/0	60/40	60/40	72/25	100/0	10/90
ハーフエーテル基含有ｼﾝ化合物(DSX-E)	-	-	-	-	-	-	-	-
フルオロアルキル基含有ｼﾝ化合物 (CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
ハーフエーテル基含有ｼﾝ化合物(DSX-E)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
表面粗さRa(基材がスケット(表面改質層形成前))	-	0.55	0.52	0.55	0.58	0.5	0.5	0.54
表面粗さRa(表面改質層形成後)	100	3.5	3.7	2.5	1.5	3.65	3.8	3.2
摺動性	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
耐液漏れ性	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
タンパク質吸着量(μg/cm <sup>2</sup> )	1.62	0.34	0.33	0.33	0.32	0.33	0.33	0.45
表面改質層の厚さ(nm)	0	180	170	185	200	180	150	250

	実施例8	実施例9	実施例10	比較例2	比較例3	比較例4	実施例11
基材がスケットの硬度(ｼﾌ7A)	72	72	72	47	50.4	54	63
ｼﾝ化合物(PC-3B)	有	有	有	有	有	有	有
フルオロアルキル基含有ｼﾝ化合物(T1770)	75/25	100/0	10/90	60/40	60/40	60/40	-
ハーフエーテル基含有ｼﾝ化合物(DSX-E)	-	-	-	-	-	-	-
フルオロアルキル基含有ｼﾝ化合物 (CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-	-	-	-	-	-	60/40
ハーフエーテル基含有ｼﾝ化合物(DSX-E)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
表面粗さRa(基材がスケット(表面改質層形成前))	0.48	0.46	0.52	0.65	0.62	0.6	0.554
表面粗さRa(表面改質層形成後)	1.6	1.75	1.25	60	50	15	2.95
摺動性	◎	◎	○	○	○	◎	◎
耐液漏れ性	◎	◎	○	○	○	◎	◎
タンパク質吸着量(μg/cm <sup>2</sup> )	0.32	0.3	0.42	0.6	0.57	0.54	0.35
表面改質層の厚さ(nm)	185	160	285	150	155	160	150

【 0 0 9 5 】

表1より、実施例の表面改質弾性体表面は、摩擦抵抗力が大きく下がり、摺動性が良好であった。また、良好な耐液漏れ性、タンパク質吸着抑制性も得られた。タンパク質吸着抑制性に関しては、たんぱく質吸着量1.0 μg/cm<sup>2</sup>を超えるものは、たんぱく質が多層状態に進んでいることを示し、吸着が支配的となっている状態と考えられるが、たんぱく質吸着量は、0.7 μg/cm<sup>2</sup>以下で、このことは、たんぱく質がおおよそ単層状態で、吸着と脱着が同時に起こり、吸着が支配的でない良好な状態(これ以上吸着が増えない)であることが分かった。

【 0 0 9 6 】

従って、注射器のプランジャーのガスケットに使用した場合、十分な耐液漏れ性ととも  
プランジャーのシリンジに対する摩擦力が軽減され、注射器による処置を容易にかつ正確  
に行うことができる。また、タンパク質の吸着も十分に抑制できる。

【 0 0 9 7 】

更に、乗用車などに使用されるタイヤのトレッドに形成された溝、サイドウォール、ダイ  
ヤフラム、スキーやスノーボード板の滑走面、水泳水着、道路標識、看板などの表面に改  
質ポリマー鎖を形成することで、前述の効果も期待できる。

【符号の説明】

【 0 0 9 8 】

- 1 基材ガスケット（表面改質前）
- 2 注射器用ガスケット（表面改質後）
  - 1 2 天面部
  - 1 3 底面部
  - 1 4 摺動部（胴部）
    - 1 4 a 第1突出部
    - 1 4 b 中間突出部
    - 1 4 c 底面側突出部
  - 2 1 表面改質層

10

20

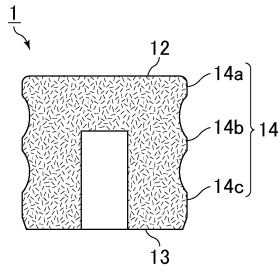
30

40

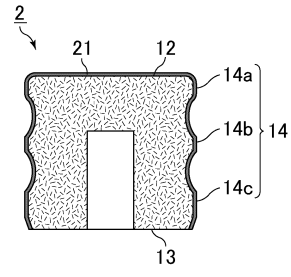
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2018-023467(JP,A)  
特開2017-093909(JP,A)  
特開2019-183102(JP,A)  
特開2014-047828(JP,A)  
特開2001-225415(JP,A)  
特開平02-156959(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B29C 71/04  
C08J 7/00 - 7/02  
C08J 7/12 - 7/18  
A61M 5/315