

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4254105号  
(P4254105)

(45) 発行日 平成21年4月15日 (2009. 4. 15)

(24) 登録日 平成21年2月6日 (2009. 2. 6)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 L 29/00 (2006. 01)

A 6 1 L 29/00

W

A 6 1 L 31/00 (2006. 01)

A 6 1 L 29/00

Z

A 6 1 L 31/00

Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-29840 (P2002-29840)  
 (22) 出願日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)  
 (65) 公開番号 特開2003-225301 (P2003-225301A)  
 (43) 公開日 平成15年8月12日 (2003. 8. 12)  
 審査請求日 平成17年1月27日 (2005. 1. 27)

(73) 特許権者 000135036  
 ニプロ株式会社  
 大阪府大阪市北区本庄西3丁目9番3号  
 (72) 発明者 高木 誠  
 大阪市北区本庄西3丁目9番3号 ニプロ  
 株式会社内  
 (72) 発明者 谷川 昌洋  
 大阪市北区本庄西3丁目9番3号 ニプロ  
 株式会社内  
 (72) 発明者 二塚 健  
 大阪市北区本庄西3丁目9番3号 ニプロ  
 株式会社内

審査官 原田 隆興

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤時に潤滑性を有する医療用具及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテルブロックアミドを表面に含有する医療用具の表面を、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、フェノール、およびクレゾールからなる群から選択される 1 種以上の該ポリエーテルブロックアミドを膨潤または溶解する化合物を含むクロロホルム溶液に浸漬した後、ウレタン系高分子物質とポリイソシアネートとを含有する被膜を形成させ、次いで、ポリビニルピロリドンを含む被膜を形成させることを特徴とする湿潤時に潤滑性を有する医療用具の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエーテルブロックアミドは、エーテル結合とアミド結合の割合（モル比）が 10 : 90 ~ 60 : 40 である、請求項 1 記載の医療用具の製造方法。

10

【請求項 3】

前記ポリビニルピロリドンを含む被膜を形成させた後、60 ~ 120 度、60 ~ 120 分間の加熱処理を行う請求項 1 または請求項 2 記載の医療用具の製造方法。

【請求項 4】

前記医療用具は、カテーテル、ガイドワイヤーまたはバルーンカテーテルである、請求項 1 ~ 請求項 3 の何れかに記載の医療用具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、湿潤時に潤滑性を有する医療用具およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、ポリアミド系高分子物質を表面に含有する医療用具の表面に親水性高分子物質を被覆して、水または体液との接触により、優れた表面潤滑性を発現し、繰り返し摺動によっても容易に潤滑性が低下しない医療用具ならびにその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、医療分野では血管、消化管、尿管、気管、胆管あるいはその他の体腔、あるいは組織中に挿入されるカテーテル、その内腔に挿入されるガイドワイヤー、あるいは血管内の狭窄部を治療するため、あるいはバルーンを膨らますことにより狭窄部を拡張し、狭窄部末梢側における血流の改善を図るためのPTCAバルーンカテーテル、PTAバルーンカ

10

テーテル等の医療器具が広範囲に使用されている。

これらのカテーテル、バルーンカテーテル、カテーテル導入管、ガイドワイヤー等の各種医療用具には、低摩擦性の親水性被覆を設けることが有用である。これらの医療器具表面を低摩擦性とすることにより、血管、消化管、尿管、気管、胆管あるいはその他の体腔及び通路などに、これらの医療器具は容易に入り込む。

【 0 0 0 3 】

所望の低摩擦性表面を設けるために、医療用具の基材表面上に非反応性イソシアネート基を有するポリウレタンの第1被覆層を形成させ、その表面にポリビニルピロリドンに反応させて、前記非反応性イソシアネート基と化学的に結合した第2被覆層を形成させることにより、湿潤時に表面に潤滑性を有するようにした基材が公知である（特公昭59-19582号公報）。しかしながら、この方法では基材はポリウレタンであって、ポリウレタン以外の材料、例えばポリアミド系高分子物質を基材とした場合、前記被覆層との接着性が低いため、被覆層が剥離しやすく、繰り返し摩擦擦過するに従い、潤滑性が低下するという問題を有している。

20

【 0 0 0 4 】

基材がポリウレタンである医療用具の表面に潤滑性を付与させるためには、その他、種々の試みが行われている。例えば、ポリウレタン基材表面上に、未反応イソシアネート基を生成させたのちに、親水性重合体をカップリングさせることにより、安定で、かつ、耐加水分解抵抗を示す潤滑性表面を設ける方法（特開昭59-81341号公報）、ポリウレタン基材に遊離イソシアネート基を含む接着性被膜を形成し、N - ビニルピロリドンと活性水素を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を化学的に結合させることによって、親水性被覆を設ける方法（特開昭63-238170号公報）、ポリウレタン基材に遊離イソシアネート基を含む接着性被膜を形成し、N - ビニルピロリドンと活性水素を有するエチレン性不飽和モノマーとの共重合体を化学的に結合させることによって、親水性被覆を設ける方法（特開昭63-238170号公報）、基材表面がポリウレタンからなるカテーテルの表面をビニルピロリドンの重合体とポリウレタンとよりなる組成物を被覆する方法（特開平2-246979号公報）などが公知である。しかしながら、これらの潤滑性付与剤をポリアミド系高分子物質である基材に施しても、満足すべき潤滑性が得られない。

30

【 0 0 0 5 】

また、表面が下記重合体からなる物品の表面を、1分子当たり2個以上のイソシアネート基を有する化合物を含有する溶液と接触させた後に、ポリビニルピロリドンに含有する溶液と接触させることにより、湿潤時に低い摩擦係数を有する表面を有する物品の製造方法も公知である（特開昭58-193767号公報）。しかしながら、対象とする重合体は、ラテックスゴム、その他のゴム、ポリ塩化ビニル、その他のビニル重合体、ポリエステルおよびポリアクリレートであり、ポリアミド系重合体を対象とした場合、上記イソシアネート基含有溶液およびポリビニルピロリドン溶液と接触させることにより得られた被覆層は、剥離しやすく、かつ、繰り返し摺動することにより、徐々に抵抗が上昇するという問題を有している。

40

【 0 0 0 6 】

また、親水性ポリマーとジイソシアネート、親水性ポリエーテルグリコール、及び鎖延長

50

剤の反応生成物であるエラストマーセグメント親水性ポリエーテルウレタンからなる潤滑性被膜が開示されている（特開平3-21677号公報）。ポリマー基材としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、PVC、ポリアクリレート、ポリスチレン、ラテックス、およびポリウレタンが例示されている。しかし、これらも同様にアミド系高分子物質と親水性ポリエーテルウレタンとの接着性は十分でなく、湿潤時に潤滑性を発現しても、容易に摺動抵抗が上昇する。

#### 【0007】

さらに、種々の基材上に親水性ポリマーと安定用ポリマーを含んでなる親水性被膜を設けることが公知である（特表平6-505029号公報）。ポリアミド系高分子物質の基材に関しては、ポリアミド系高分子物質のトリフルオロエタノール溶液なる「安定用ポリマー」で被覆した後に、ポリビニルピロリドン、ポリアミド系高分子物質との混合溶液を上塗りした水に不溶な被膜が紹介されている。しかしながら、1 ポリアミド系高分子物質のトリフルオロエタノール溶液に、ポリアミド系高分子チューブを浸漬すると、トリフルオロエタノールの溶解性が強いいため、チューブが変形する可能性がある、2 ポリビニルピロリドンとポリアミド系高分子物質との相溶性はよくないため、不溶性の被膜であっても繰り返し摺動によって、ポリビニルピロリドンの層は容易に剥離し、摩擦抵抗が上昇すると考えられる。

#### 【0008】

また、有機基材（例えば、ポリエーテルブロックアミド、ポリウレタン、ポリエーテルウレタン、ポリエステルウレタン、天然ゴム、合成ゴム、ラテックスゴム、ポリエステル-ポリエーテルコポリマー、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなど）上にポリビニルピロリドンと架橋ポリウレタンからなる親水性の被膜を設けることが公知である（特開平5-156203号公報）。この親水性の被膜も、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具では、湿潤時に潤滑性を発現しても容易に摺動抵抗が上昇する。

#### 【0009】

合成樹脂膜の表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドン分子が相互に重合されたもので形成された親水性被膜が既に開示されている（特開平7-80078号公報）。この親水性被膜も、合成樹脂膜がポリウレタンであれば、良好な潤滑性、耐久性を有するが、イソシアネート基と実質的に反応しないアミド系高分子物質を表面に含有する医療用具表面では十分な効果を発現しない。

#### 【0010】

ポリエーテルブロックアミドからなる合成樹脂膜表面にイソシアネート基を介して結合されたポリビニルピロリドンからなるガイドワイヤーが開示されている（特開平7-124263号公報）。また、イソシアネート基を含む溶液を接触させる前にポリエーテルブロックアミドを膨潤させる溶媒で処理する旨も開示されている。このときの溶媒として、メチルエチルケトン、トリクレン、クロロホルム等が示されている。しかしながら、エーテル結合を有さない一般的なポリアミド系高分子物質、例えば、ナイロン12やナイロン6、6、ナイロン6では、これらの溶媒を用いてもコーティング後における耐久性は不十分である。

#### 【0011】

しかしながら、これらの従来技術がアミド系高分子物質を表面に含有する医療用具で十分な効果を発現しなかったのは、この材料では、イソシアネート基等の官能基と反応せずに、物理的に湿潤時に潤滑性を発現する被覆が積層しているのみであり、その結果、繰り返し摺動により、この被膜が剥離し、潤滑性が急激に低下するためであると考えられる。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具において、湿潤時に潤滑性を発現し、かつ繰り返し摺動しても容易に潤滑性が低下しない医療用具及びその製造方法を提供することである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明者らは上記課題を解決するために種々鋭意検討した結果、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具を、該材料を膨潤または溶解する化合物を含む溶液に浸漬した後に、ウレタン系高分子物質を含む被膜を形成し、その後にポリビニルピロリドンを含む被膜を形成することにより得られた被膜が、湿潤時に潤滑性を有し、繰り返し摺動した場合においてもその潤滑性が低下しないことを見だし、本発明に到達した。

#### 【0014】

すなわち、本発明はポリエーテルブロックアミドを表面に含有する医療用具の表面を、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、フェノール、およびクレゾールからなる群から選択される1種以上の該ポリエーテルブロックアミドを膨潤または溶解する化合物を含む溶液に浸漬した後、ウレタン系高分子物質とポリイソシアネートとを含有する被膜を形成させ、次いで、ポリビニルピロリドンを含む被膜を形成させることを特徴とする湿潤時に潤滑性を有する医療用具の製造方法である。

10

#### 【0015】

また、本発明はアミド系高分子物質を含む表面を有する医療用具の表面に、ウレタン系高分子物質を含有する層を有し、次いで、該ウレタン系高分子層の上に、ポリビニルピロリドン層を有することを特徴とする湿潤時に潤滑性を有する医療用具である。

#### 【0016】

#### 【発明の実施の態様】

本発明では、まず、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具を、アミド系高分子物質を膨潤または溶解する化合物を含む液体に浸漬した後に、ウレタン系高分子物質を含有する溶液に浸漬する。これにより、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具表面に強固に接着したウレタン系高分子物質を含有する被膜が得られる。そして、ポリビニルピロリドンを含む溶液に浸漬することにより、ウレタン系高分子物質を含有する被膜上にポリビニルピロリドンを含む湿潤時に潤滑性を有する被膜が得られる。

20

#### 【0017】

本発明における医療器具とは、その表面に潤滑性を必要とする医療器具であって、具体的にはガイドワイヤー、PTCAバルーンカテーテル、PTAバルーンカテーテル、造影力カテーテル、カテーテル導入管、マイクロカテーテルなどが挙げられる。また、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具とは、最外表面にアミド系高分子物質層を有する上記医療器具であって、基材本体がアミド系高分子物質からなるか、あるいは基材本体は金属、他の高分子物質、例えば、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、PVC、ポリアクリレート、ポリスチレン、ラテックスなどであるが、その表面にアミド系高分子物質からなる層が設けられたものが挙げられる。

30

#### 【0018】

本発明に使用するアミド系高分子物質としては、分子鎖中にエーテル結合を有するポリエーテルブロックアミド、ポリエステル結合を有するポリエステルブロックアミド、またはポリエーテル結合とポリエステル結合を有するポリエーテルエステルブロックポリアミドなどが挙げられる。ポリエーテル結合および/またはポリエステルの有するポリアミドでは、ポリエーテル結合および/またはポリエステル結合は、ポリアミド結合との割合（モル比）が、10:90~60:40、好ましくは、10:90~40:60である。このようなポリエーテル結合を有するポリアミドとしては、商品名、ペバックス（アトフィナ社製）、ダイアミドPAE（ダイセル・ヒュルス社製）、グリラックスA（大日本インキ化学工業社製）、UBEポリアミドエラストマーPAE（宇部興産社製）、グリロンELX（エムス・ジャパン社製）、ノバミッドEXL/PAE（三菱化学社製）などが挙げられる。

40

#### 【0020】

また、基材は表面にアミド系高分子物質を含むものであれば、単層または多層被覆構造を有していてもよい。これらのアミド系高分子物質層を被覆する方法としては、種々の方法が採用できる。基材としては、金属、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、PVC、ポリアクリレート、ポリスチレン、ラテックスなどであるが、その表面にアミド系高分子物質が被覆されたものなどが例示され、アミド系高分子

50

物質を被覆するには、溶媒として、トリフルオロエタノール、クレゾールなどがあり、溶融被覆など、当該技術分野で公知である方法が採用できる。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 第 1 工程：

本発明において、アミド系高分子物質を膨潤または溶解する化合物とは、上記アミド系高分子物質を室温において、処理前の重量を処理後、20～40重量%増加させる作用を有するか、あるいは肉眼にて観察して、表面が若干白化した状態にさせ得る作用を有する化合物をいう。具体的には、1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFPともいう）、トリフルオロエタノールなどのフッ素系溶媒、フェノール、クレゾール、アニリン、ニトロベンゼンなどの芳香族系有機溶媒、蟻酸等の有機酸、塩酸、硝酸、クロム酸等の無機酸などが挙げられる。特に好ましくは、1，1，1，3，3，3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールがある。広く使用されるメチルエチルケトンなどのアミド系高分子物質をほとんど膨潤または溶解しない溶媒では、容易に潤滑性が低下してしまう。これらの溶媒の選択は、基材であるアミド系高分子物質の化学組成によって適宜選択される。

10

#### 【 0 0 2 2 】

アミド系高分子物質を膨潤または溶解する化合物は、そのまま使用しても構わないが、著しく膨潤、溶解または変形が生じる場合には、適宜溶液として使用することもできる。この溶媒としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の有機溶媒など様々な溶媒を選択することができるが、基材であるアミド系高分子物質に悪影響を与えるものは避けるべきである。

20

#### 【 0 0 2 3 】

本発明では、かかるアミド系高分子物質を膨潤または溶解する化合物の溶液に、アミド系高分子物質を表面に含有する医療用具を浸漬する。浸漬は通常、室温で10～60秒間行う。その後、室温で1～12時間放置することが好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 第 2 工程：

本発明で使用するウレタン系高分子物質を含有する溶液とは、ウレタン系高分子物質を通常、1.0～10.0重量%含有する溶液である。ウレタン系高分子物質としては、通常のエーテル系ポリウレタン、商品名、ペレセン（ダウケミカル社製）、テコフレックス（サーメディックス社製）、テコタン（サーメディックス社製）等が使用でき、溶媒としてはメチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が使用される。濃度は1.0～10.0重量%、好ましくは、1.0～4.0重量%である。1.0重量%未満であれば、被膜の厚さが十分とならず、10.0重量%を超えると、溶液の粘度が高くなりすぎて、均一に塗布できなくなる。

30

該溶液には、ポリイソシアネートを含含有していてもよい。ポリイソシアネートを含含有することにより、ウレタン系高分子物質が架橋し、アミド系高分子物質を含有する表面との接着性が向上するものと考えられる。ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが使用される。

40

#### 【 0 0 2 5 】

本発明では、第1工程に次いで、ウレタン系高分子物質および必要によりポリイソシアネートを含含有する溶液に浸漬することにより、ウレタン系高分子物質を含含有する被膜を形成する。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 第 3 工程：

本発明では、次いで、ポリビニルピロリドンを含含有する溶液に浸漬することにより、ポリビニルピロリドンを含含有する被膜を形成する。ポリビニルピロリドンとしては、平均分子量が30,000以上のものが使用される。平均分子量が30,000未満であれば、湿潤時に潤滑性

50

を発現するが、繰り返し摺動により容易に剥離し抵抗が上昇する。

また、ポリビニルピロリドンを含む溶液の媒体としては、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール等が使用でき、このときのポリビニルピロリドンの濃度は通常、1.0～5.0重量%である。

このポリビニルピロリドンを含む溶液には、ウレタン系高分子物質、あるいはポリイソシアネートが含まれていてもよい。ウレタン系高分子物質としては上記したウレタン系高分子物質などが使用でき、ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが使用される。これらの化合物を含むことにより、ポリビニルピロリドンの被膜が強化され、初期の摺動抵抗は若干上昇するが、繰り返し摺動に対する耐性が向上し、容易に摺動抵抗が上昇しなくなる。

【0027】

#### 第4工程：

本発明では上記被覆を設けた後、基材を加熱処理する。温度は60～120℃であり、時間は60～120分間である。加熱処理を施さないと、ポリイソシアネートの反応性が低いため、剥離しやすくなる。

【0028】

#### 【実施例】

次に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。これらの実施例では、表面潤滑性試験は、容器A、治具B、錘Cと引張試験機(インストロン5565型)を用いる(図1参照)。約20cmの長さにカットし、内部に芯線を通したポリアミドチューブを、生理食塩水で満たした容器Aの所定位置に配置し、その上部を引張試験機に固定する。次いで、治具B(表面はポリウレタン)に100gの錘Cを乗せ、ポリアミドチューブに荷重をかける。その後、引張試験機を用いて速度500mm/分で繰り返し上下させ、所定繰り返し回数における摩擦抵抗を測定した。摩擦抵抗値(g)は、上昇時の応力と下降時の応力の和の2分の1とした。

【0029】

#### 実施例1

HFPをクロロホルムで希釈した溶液(HFP濃度5容量%)に、外径約0.9mm、長さ20cmのポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス7033、ポリエーテル含量25%)チューブを10秒間浸漬した後、室温で1時間乾燥させた。次いで、ポリウレタン(ダウケミカル社製ベレセン2363 80AE)3.0重量%および4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート1.0重量%のテトラヒドロフラン溶液に該チューブを10秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた。次いで、ポリビニルピロリドン(ISP社製プラスドンK-90)3.0重量%のクロロホルム溶液に該チューブを10秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた。その後、60℃で1時間加熱処理した。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表1に示す。

【0030】

#### 実施例2

クレゾールをクロロホルムで希釈した溶液(クレゾール濃度5容量%)に、外径約0.9mm、長さ20cmのポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス7033)チューブを10秒間浸漬した後室温で1時間乾燥させた。次いで、ポリウレタン(ダウケミカル社製ベレセン)3.0重量%、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート1.0重量%のテトラヒドロフラン溶液に10秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた後、ポリビニルピロリドン(ISP社製プラスドンK-90)3.0重量%のクロロホルム溶液に10秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた。その後、60℃で1時間加熱処理した。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表1に示す。

【0031】

比較例 1

ポリエーテルブロックアミドチューブ（実施例 1 と同様）を被覆なしの状態で表面潤滑性試験に供し、その摺動抵抗値を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

比較例 2

ポリエーテルブロックアミドチューブ（実施例 1 と同様）をポリウレタン(ダウケミカル社製ペレセン2363 80AE) 3 . 0 重量%および 4 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 . 0 重量%のテトラヒドロフラン溶液に、1 0 秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた（第 2 工程）。その後、6 0 で1時間加熱処理した（第 4 工程）。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 1

10

【 0 0 3 3 】

【表 1】

|          | 実施例 1                    | 実施例 2                    | 比較例 1      | 比較例 2                    |
|----------|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------------|
| アミド系高分子  | Pebax 7033               | Pebax 7033               | Pebax 7033 | Pebax 7033               |
| 溶媒       | 5%HFP                    | 5%クレゾール                  | —          | —                        |
| ウレタン系高分子 | ペレセン2363 80AE            | ペレセン2363 80AE            | —          | ペレセン2363 80AE            |
| イソシアネート  | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | —          | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート |
| PVP      | プラスドンK-90                | プラスドンK-90                | —          | —                        |
| 摩擦抵抗性(g) |                          |                          |            |                          |
| 摺動回数0回   | 4                        | 5                        | 1 0 1      | 1 1 0                    |
| 摺動回数10回  | 4                        | 7                        | 1 0 8      | 1 2 5                    |
| 摺動回数20回  | 4                        | 9                        | 1 1 0      | 1 3 0                    |

20

30

【 0 0 3 4 】

比較例 3

ポリエーテルブロックアミドチューブ（実施例 1 と同様）をポリウレタン(ダウケミカル社製ペレセン2363 80AE) 3 . 0 重量%および 4 , 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 . 0 重量%のテトラヒドロフラン溶液に、1 0 秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた（第 2 工程）。次いで、ポリビニルピロリドン（I S P 社製プラスドン K - 9 0 ） 3 . 0 重量%のクロロホルム溶液に 1 0 秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた（第 3 工程）。その後、6 0 で1時間加熱処理した（第 4 工程）。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 2 に示す。

40

【 0 0 3 5 】

比較例 4

ポリエーテルブロックアミドチューブ（実施例 1 と同様）をポリビニルピロリドン（I S P 社製プラスドン K - 9 0 ） 3 . 0 重量%のクロロホルム溶液に 1 0 秒間浸漬し、室温で1時間乾燥させた（第 3 工程）。その後、6 0 で1時間加熱処理した（第 4 工程）。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 2 に示す。

50

## 【 0 0 3 6 】

## 比較例 5 ～ 7

実施例 1 における H F P をメチルエチルケトン、T F E、またはクロロホルムに代えることを除いて、実施例 1 と同様に被覆処理を行った。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 2 に示す。

## 【 0 0 3 7 】

## 【表 2】

|          | 比較例 3                    | 比較例 4      | 比較例 5                    | 比較例 6                    | 比較例 7                    |
|----------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| アミド系高分子  | Pebax 7033               | Pebax 7033 | Pebax 7033               | Pebax 7033               | Pebax 7033               |
| 溶媒       | —                        | —          | MEK                      | TFE                      | クロロホルム                   |
| ウレタン系高分子 | ペレセン<br>2363 80AE        | —          | ペレセン<br>2363 80AE        | ペレセン<br>2363 80AE        | ペレセン<br>2363 80AE        |
| イソシアネート  | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | —          | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート |
| PVP      | プラストンK-90                | プラストンK-90  | プラストンK-90                | プラストンK-90                | プラストンK-90                |
| 摩擦抵抗性    |                          |            |                          |                          |                          |
| 摺動回数0回   | 1 0                      | 8          | 7                        | 7                        | 7                        |
| 摺動回数10回  | 4 0                      | 1 0 4      | 3 6                      | 1 3                      | 1 9                      |
| 摺動回数20回  | 6 7                      | 1 1 2      | 4 0                      | 1 6                      | 2 2                      |

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 3

実施例 1 におけるポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス7033、ポリエーテル含量25%)チューブをポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス6333、ポリエーテル含量38%)チューブに代えて、実施例 1 と同様に溶媒処理(第 1 工程)、ポリウレタンおよびジイソシアネート溶液処理(第 2 工程)、ポリビニルピロリドン溶液処理(第 3 工程)および加熱処理(第 4 工程)を実施した。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 3 に示す。

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 4

実施例 1 におけるポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス7033、ポリエーテル含量25%)チューブをポリエーテルブロックアミド(アトフィナ社製ペバックス7233、ポリエーテル含量13%)チューブに代えて、実施例 1 と同様に溶媒処理(第 1 工程)、ポリウレタンおよびジイソシアネート溶液処理(第 2 工程)、ポリビニルピロリドン溶液処理(第 3 工程)および加熱処理(第 4 工程)を実施した。。このようにして得られたポリエーテルブロックアミドチューブを表面潤滑性試験に供し、その摩擦抵抗を表 3 に示す。

## 【 0 0 4 1 】

## 【表 3】



|          | 実施例 3                    | 実施例 4                    |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| アミド系高分子  | Pebax 6333               | Pebax 7233               |
| 溶媒       | 5%HFP                    | 5%HFP                    |
| ウレタン系高分子 | ペレセン<br>2363 80AE        | ペレセン<br>2363 80AE        |
| イソシアネート  | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート | 4,4-ジフェニル<br>メタンジイソシアネート |
| PVP      | プラストンK-90                | プラストンK-90                |
| 摩擦抵抗性    |                          |                          |
| 摺動回数0回   | 4                        | 4                        |
| 摺動回数10回  | 4                        | 4                        |
| 摺動回数20回  | 4                        | 4                        |

10

20

## 【0042】

表1～3から明らかなように、本発明により被覆されたポリエーテルブロックアミドチューブ（実施例1～5）はいずれも表面潤滑性に優れ、摩擦耐久性に優れている。これに対して、比較例1、2のポリエーテルブロックアミドチューブは摺動初期から潤滑性が悪く、また、比較例3～7では摺動初期の潤滑性は本発明の被覆を行ったポリエーテルブロックアミドチューブに近い摩擦抵抗値を示したが、その後、摺動回数を増加させることによって摩擦抵抗値が大きくなり摩擦耐久性が悪くなった。

30

## 【0043】

## 【発明の効果】

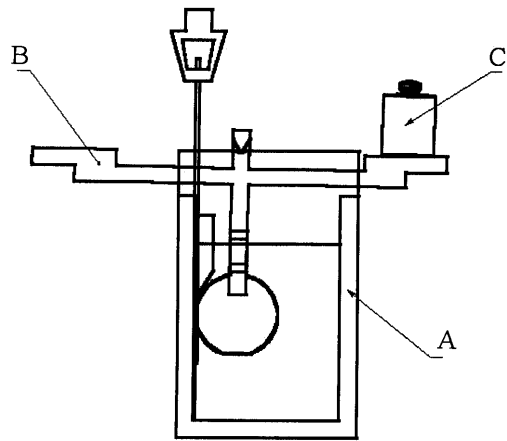
本発明では、アミド系高分子物質を膨潤または溶解する化合物を含有する溶液に浸漬することにより、アミド系高分子物質を含有する表面とウレタン系高分子物質を含有する被膜との接着性が向上するため、ウレタン系高分子物質を含有する被膜を形成した後に、ポリビニルピロリドンを含む被膜を形成すれば、湿潤時に潤滑性を有するだけでなく、繰り返し摺動によっても容易にポリビニルピロリドンを含む被膜がはく離しにくくなり、潤滑性が低下しないものとなる。したがって、本発明の医療器具は、水または体液との接触によっても容易に溶出せず、持続的な潤滑性を発現することができる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により得られた医療器具の表面潤滑性試験の説明図である。

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-124263(JP,A)  
特開2000-197704(JP,A)  
特開平05-064660(JP,A)  
特開平06-335522(JP,A)  
特開2001-302745(JP,A)  
特開2001-190681(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61L 29/00

A61L 31/00