

(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
2019年4月4日(04.04.2019)



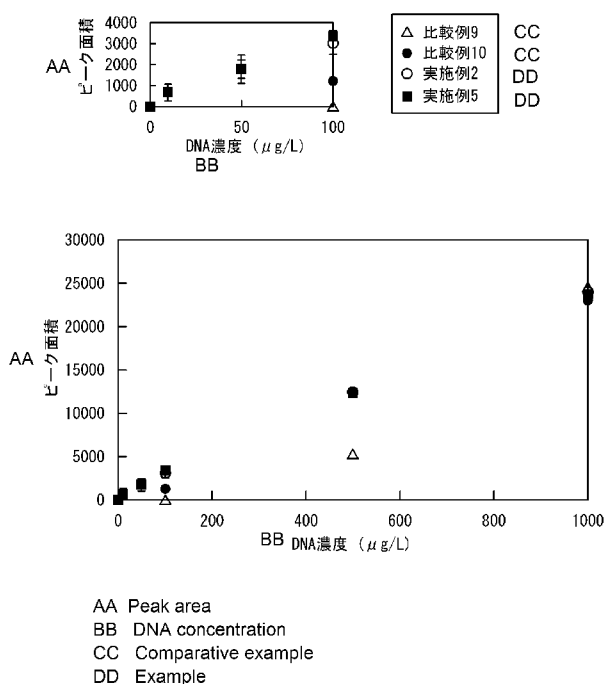
(10) 国際公開番号

WO 2019/065149 A1

- (51) 国際特許分類:
C12M 1/00 (2006.01) *B01L 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033084
- (22) 国際出願日: 2018年9月6日(06.09.2018)
- (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 2017-191615 2017年9月29日(29.09.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤口 太一 (**SAWAGUCHI Taichi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
足達 慧 (**ADACHI Satoru**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: BIOCHEMICAL INSTRUMENT

(54) 発明の名称: 生化学用器具



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a biochemical instrument capable of satisfactorily suppressing the adsorption of a biochemical substance at a contact surface with a biochemical substance sample. This biochemical instrument has a portion contacting a biochemical substance sample, the portion being composed of a resin composition comprising: an antioxidant; and at least one cyclic olefin-based polymer selected from the group consisting of a copolymer of a cyclic olefin and a chain olefin, a cyclic olefin ring-opening polymer, and a hydrogenated product of

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a cyclic olefin ring-opening polymer, wherein the resin composition contains 0.01-0.7 parts by mass of the antioxidant with respect to 100 parts by mass of the cyclic olefin-based polymer.

(57) 要約：本発明は、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できる生化学用器具を提供することを目的とする。本発明の生化学用器具は、生化学物質試料が接触する部分が、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体、環状オレフィンの開環重合体、および環状オレフィンの開環重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1つの環状オレフィン系重合体と、酸化防止剤を含む樹脂組成物からなり、前記樹脂組成物は、前記環状オレフィン系重合体100質量部に対して前記酸化防止剤を0.01質量部以上0.7質量部以下含むことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：生化学用器具

技術分野

[0001] 本発明は、生化学物質試料が接触する生化学用器具に関するものである。

背景技術

[0002] 環状オレフィン系樹脂は、熔融加工性、流動性、熱収縮性、印刷特性等に優れるため、種々の用途に利用されている。前記特性に加えて、透明性、耐薬品性、防湿性、機械的特性等にも優れるため、生化学用器具等の用途にまで当該樹脂の使用は拡大している。

[0003] ここで、生化学用器具の用途等において、樹脂組成物からなる成形体は、タンパク質や核酸等の生物由来の物質（生化学物質）を取り扱う保存容器や計量器具等に使用されている。しかし、比較的低濃度の生化学物質を含む試料等を取り扱う場合、生化学物質が当該成形体の表面に吸着することにより、不具合が生じる場合がある。具体的には、保存、運搬、計量、希釈、および分析等の操作中に、試料中の生化学物質が生化学用器具の表面に吸着することで、測定誤差、感度の低下、内容物の減少、および微量サンプルの消失などの様々な問題が生じる。

[0004] そこで、環状オレフィン系樹脂を含む材料を用いた生化学用器具において、試料との接触面での生化学物質の吸着を抑制する方法の開発が行なわれている。

具体的に、例えば特許文献1では、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる成形体の表面をプラズマ放電処理する工程と、前記成形体の表面を強酸と接触させる工程とを含む成形体の表面処理方法を用いて成形体の表面を処理することにより、当該成形体表面への生化学物質の吸着を抑制することが提案されている。

また、特許文献2では、環状オレフィン系樹脂を含む材料からなる成形体の表面に真空紫外線光を照射し、当該照射表面に自己組織化単分子膜を形成

する表面処理方法を用いて成形体の表面を処理することにより、当該成形体表面への生化学物質の吸着を抑制することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 0 - 2 4 1 9 8 4 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 1 0 4 8 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記従来の成形体よりなる生化学用器具には、生化学物質を含む試料（生化学物質試料）との接触面での生化学物質の吸着を抑制する点において未だに改善の余地があった。

そこで、本発明は、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できる生化学用器具を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、生化学物質試料と接触する部分が、所定の樹脂組成物からなる生化学用器具が、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の生化学用器具は、生化学物質試料が接触する生化学用器具であって、前記生化学物質試料が接触する部分が、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体、環状オレフィンの開環重合体、および環状オレフィンの開環重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも 1 つの環状オレフィン系重合体と、酸化防止剤とを含む樹脂組成物からなり、前記樹脂組成物は、前記環状オレフィン系重合体 1 0 0 質量部に対して前記酸化防止剤を 0. 0 1 質量部以上 0. 7 質量部以下含むことを特徴とする。このように、生化学用器具中の生化学物質試料と接触する部分を、所定の環状オレフィ

ン系重合体と、所定量の酸化防止剤とを含む樹脂組成物で形成すれば、生化学物質の吸着を良好に抑制することができる。

なお、本発明において、前記樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0009] ここで、本発明の生化学用器具は、前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤を含むことが好ましい。酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含めば、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

[0010] また、本発明の生化学用器具は、前記生化学物質試料が接触する部分の水に対する接触角が 85° 以上であることが好ましい。前記生化学物質試料が接触する部分の水に対する接触角が上記の値以上であれば、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

なお、本発明において、前記生化学物質試料が接触する部分の水に対する接触角は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できる生化学用器具を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例2、5および比較例9、10について、DNA標準試料の希釈系列を調製した場合におけるDNA濃度とSEC-UVの検出ピーク面積との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0014] (生化学用器具)

本発明の生化学用器具は、生化学物質試料が接触する生化学用器具であって、生化学物質試料が接触する部分を有し、任意に、生化学物質試料が接触しない部分を有する。そして、本発明の生化学用器具は、前記生化学物質試料が接触する部分が、所定の環状オレフィン系重合体と、所定の量の酸化防

止剤とを含む樹脂組成物からなることを特徴とする。本発明の生化学用器具は、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できる。

本発明の生化学用器具の具体例としては、例えば「初歩からのバイオ実験（三共出版）」（２００２年５月）１３頁～３０頁に記載されているような器具が挙げられ、より具体的にはビーカー、フラスコ、シャーレ、ピペット、シリンジ、遠沈管、針、チューブ、エッペンドルフ用チップ、タイタープレート、マイクロ流路、フィルター、検査用セル、保存用容器、分析機器用容器などを挙げることができる。但し、本発明の生化学用器具は、上記のものに限定されるものではなく、生化学物質を含む試料と接触する可能性のある任意の器具を包含するものとする。

[0015] <生化学物質試料>

本発明の生化学用器具に接触する生化学物質試料とは、生化学物質を含む試料であれば特に限定はされないが、通常、任意の溶媒中に溶解または分散された生化学物質を含む液体試料を指す。そして、生化学物質試料には、生化学物質以外の任意のその他の成分が含まれていてもよい。

ここで、生化学物質としては、タンパク質、酵素、抗体、ポリペプチド、オリゴペプチド、アミノ酸、核酸、脂質、多糖、オリゴ糖、アミノ糖、微生物、ウイルスなどが挙げられる。なお、核酸はリボ核酸（RNA）およびデオキシリボ核酸（DNA）の両方を含みうる。また、生化学物質としては、生物材料から抽出等の方法により得られたものに限定されず、生物体外において化学的に合成されたものも含まれる。そして、生化学物質としては、核酸が特に好ましい。生化学物質が核酸を含むものであれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

溶媒としては、生化学物質を溶解または分散可能であれば、特に限定はされず、例えば、水などが用いられる。

生化学物質試料中における生化学物質濃度は、特に限定はされないが、好ましくは、１００００mg／L以下であり、より好ましくは１０００mg／

L以下であり、さらに好ましくは100mg/L以下である。生化学物質試料中の生化学物質濃度が10000mg/L以下であれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

[0016] <接触部分>

本発明の生化学用器具中の生化学物質試料が接触する部分（以下、単に「接触部分」と称することがある。）は、所定の環状オレフィン系重合体と、所定の量の酸化防止剤とを含む樹脂組成物からなる。

ここで、接触部分とは、生化学用器具において生化学物質試料が接触し得る部分であれば、特に限定されることはなく、どのような形状、面積および体積を有する部分であってもよい。接触部分の具体例としては、ビーカー、フラスコ、保存用容器等の容器の内壁、ピペット、エッペンドルフ用チップ等の計量器具の内壁および外壁などが挙げられる。

[0017] 接触部分の物性としては、特に限定されることはないが、接触部分の水に対する接触角が、85°以上であることが好ましく、87°以上であることがより好ましい。接触部分の水に対する接触角が85°以上であれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。また、接触部分の水に対する接触角は、100°以下であることが好ましく、95°以下であることがより好ましい。

[0018] なお、接触部分は、上述した水に対する接触角の調節等の目的で、各種の表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、特に限定されることはなく、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、電子線処理、放射線処理等の物理化学的処理；化学薬品処理、蒸気処理、表面グラフト化処理等の化学的処理；サンドブラスト処理、エンボス加工処理等の機械的処理などが挙げられる。

[0019] [樹脂組成物]

接触部分を構成する樹脂組成物は、所定の環状オレフィン系重合体と、所定量の酸化防止剤とを含み、任意にその他の成分を更に含んでいてもよい。

[0020] 一環状オレフィン系重合体—

環状オレフィン系重合体としては、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体、環状オレフィンの開環重合体、および環状オレフィンの開環重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1つの環状オレフィン系重合体が含まれる。そして、樹脂組成物および当該樹脂組成物からなる接触部分の強度を高める観点から、環状オレフィン系重合体としては、環状オレフィンの開環重合体の水素添加物を用いることが好ましい。

[0021] 一環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体

環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体は、通常、環状オレフィンと鎖状オレフィンとが付加共重合された重合体である。

[0022] 環状オレフィンの具体例としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等の1環の環状オレフィン；

[0023] ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン（慣用名：ノルボルネン、以下「NB」と略記することがある。）、5-メチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン、5-プロペニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-エン等の2環の環状オレフィン；

[0024] トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカ-3, 8-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン、以下、「DCP」と略記することがある。）、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカ-3-エン、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2, 7}〕ウンデカ-3, 9-ジエン、トリシクロ〔6. 2. 1. 0^{2, 7}〕ウンデカ-4

、9-ジエン、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカ-9-エン、5-シクロペンチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-シクロヘキセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン等の3環の環状オレフィン；

[0025] テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン（単に「テトラシクロドデセン」ともいう。以下、「TCD」と略記することがある。）
 、9-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン（以下、「ETD」と略記することがある。）
 、9-メチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-プロペニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン（1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう。以下、「MTF」と略記することがある。）
 、テトラシクロ [10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン（1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう）等の4環の環状オレフィン；

[0026] 9-シクロペンチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-シクロヘキシル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-シクロヘキセニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 14}] -4-ヘキサデセン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] -4-ペンタデセン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 0^{2, 7}. 1^{3, 6}. 1^{10, 13}] -4-ペンタデセン、9-フェニル-シクロペンチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、ヘプタシクロ [

8, 7, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 17}, 0^{3, 8}, 0^{12, 16}] – 5 – エイコセン、ヘプタシクロ [8, 7, 0, 1^{2, 9}, 0^{3, 8}, 1^{4, 7}, 0^{12, 17}, 1^{13, 16}] – 14 – エイコセン等の5環以上の環状オレフィンが挙げられる。

これらの環状オレフィンは、それぞれ単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] 鎖状オレフィンの具体例としては、上述した環状オレフィンと共重合可能であれば、特に限定されることはなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどの炭素数2～20の直鎖状または分岐状のオレフィンが挙げられる。

[0028] 環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体の調製方法としては、特に限定されることはなく、上述した環状オレフィンと鎖状オレフィンを共重合させるための既知の方法を用いることができる。

[0029] 一環状オレフィンの開環重合体

環状オレフィンの開環重合体は、1種類または複数種類の環状オレフィンが開環重合された重合体である。

環状オレフィンとしては、上述した環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体の調製に用いられる環状オレフィンと同様のものを用いることができる。

環状オレフィンの開環重合体の調製方法としては、特に限定されることはなく、上述した環状オレフィンを開環重合させるための既知の方法、例えば、メタセシス重合などを用いることができる。

[0030] 一環状オレフィンの開環重合体の水素添加物

環状オレフィンの開環重合体の水素添加物は、上述した環状オレフィンの開環重合体が水素添加されたものである。

環状オレフィンの開環重合体に水素添加する方法としては、特に限定されることはなく、既知の方法を用いることができ、例えば、上記環状オレフィンの開環重合体の溶液に、ニッケルおよびパラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素添加触媒を添加して、当該開環重合体中の炭素－炭素二重結合を

水素添加する方法などが挙げられる。

また、水素添加率としては、90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましく、99.6%以上であることが一層好ましい。

なお、水素添加率は、本明細書の実施例に記載の方法により測定できる。

[0031] 一環状オレフィン系重合体の物性

上述した環状オレフィン系重合体の物性は、特に限定されないが、例えば、環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は60℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましい。環状オレフィン系重合体のガラス転移温度が60℃以上であれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

なお、本発明において、環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は、JIS K 6911に準拠して測定することができる。

[0032] 一環状オレフィン系重合体の含有量

樹脂組成物中における環状オレフィン系重合体の含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。環状オレフィン系重合体の含有量が70質量%以上であれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を更に良好に抑制することができる。

[0033] 一酸化防止剤

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤等の一次酸化防止剤、ならびにリン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤等の二次酸化防止剤などを用いることができる。

[0034] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-〔3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、3,9-ビス〔2-〔3-〔3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル〕プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチ

ルエチル} 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、
オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールビス [3-(3, 5-ジ-tert-
ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5-トリ
メチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベ
ンジル) ベンゼン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,
6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジフェニル-4-オ
クタデシロキシフェノール、ステアリル (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒ
ドロキシフェニル) プロピオネート、チオジエチレングリコールビス [(3,
5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、4,
4'-チオビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレン
ビス (4-メチル-6-tert-ブチル-6-ブチルフェノール)、2, 2'-
メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス [3, 3-
ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グ
リコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-m-クレ
ゾール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール
)、2, 2'-エチリデンビス (4-s-ブチル-6-tert-ブチルフェノール
)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル
フェニル) ブタン、ビス [2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロ
キシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニル] テレフタレート、
1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル
ベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチ
ル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3,
5-トリス [(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロ
ピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3-(
3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等の
アルキル置換ヒンダードフェノール系酸化防止剤；3, 5-ジ-tert-ブチル
-4-ヒドロキシアニソール等のアルコキシ置換ヒンダードフェノール系酸

化防止剤；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン基含有ヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

[0035] アミン系酸化防止剤の具体例としては、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノール、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／ジブロモエタン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン等のヒンダードアミン系化合物；ジエチルヒドロキシルアミン、ジオク

チルヒドロキシルアミン、ジドデシルヒドロキシルアミン、ジオクタデシルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン系化合物等が挙げられる。

[0036] リン系酸化防止剤の具体例としては、ビスー（2，6－ジ－t－ブチルー4－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4－ジ－t－ブチルフェニルホスファイト）、テトラキス（2，4－ジ－t－ブチルー5－メチルフェニル）－4，4’－ビフェニレンジホスホナイト、ビスー（2，6－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2，2－メチレンビス（4，6－ジ－t－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジホスファイト、ビス（2，6－ジ－t－ブチルー4－メトキシカルボニルエチルーフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6－ジ－t－ブチルー4－オクタデシルオキシカルボニルエチルーフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

[0037] イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル3，3－チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3’－チオジプロピオネート、ジステアリル3，3－チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3，3－チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール－テトラキス－（ β －ラウリルーチオ－プロピオネート）、3，9－ビス（2－ドデシルチオエチル）－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン等が挙げられる。

[0038] 接触部分での生化学物質の吸着を良好に抑制する観点から、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましく、中でも、ペンタエリスリトールテトラキス〔3－（3，5－ジ－t－ブチルー4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を用いることがより好ましい。

[0039] 上述した酸化防止剤は、1種類を単独で、または、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0040] 樹脂組成物中における酸化防止剤の含有量は、上述した環状オレフィン系重合体100質量部に対して0.01質量部以上であることが必要であり、

0.05質量部以上であることが好ましく、0.09質量部以上であることがより好ましく、0.7質量部以下であることが必要であり、0.6質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以下であることがより好ましい。酸化防止剤の含有量が、環状オレフィン系重合体100質量部に対して0.01質量部以上0.7質量部以下であれば、生化学用器具における生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制することができる。

[0041] ーその他の成分ー

樹脂組成物は、上述した環状オレフィン系重合体および酸化防止剤に加えて、所望の効果が得られる範囲内で、任意の成分を含んでもよい。具体的には、任意の成分としては、連鎖移動剤、重合調整剤、重合反応遅延剤、反応性流動化剤等の環状オレフィン系重合体の調製時に使用され得る添加剤；ゴム質重合体、熱可塑性エラストマー等の環状オレフィン系重合体以外の重合体；有機系または無機系の充填剤；無機微粒子；難燃剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、金属石鹸、防曇剤、可塑剤等の樹脂用添加剤；天然油、合成油等のオイル；離型剤；蛍光増白剤；染料；顔料；着色料；抗菌剤；消臭剤；脱臭剤などが挙げられる。

なお、上記任意の成分としては、一般に使用されている化合物、例えば特開2009-242568号公報に記載の化合物や、特開2010-100683号公報に記載の化合物、特許第5613981号公報に記載の化合物などを用いることができる。

[0042] ー樹脂組成物の調製方法ー

樹脂組成物の調製方法は、特に限定されることはなく、既知の方法を用いることができる。例えば、上述した所定の環状オレフィン系重合体と、所定量の酸化防止剤と、任意のその他の成分とを一軸押出機または二軸押出機を用いて熔融混練することにより調製することができる。

なお、熔融混練時の温度としては、特に限定されることはないが、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、220℃以上が更に好ましく、350℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましく、300℃以

下が更に好ましい。

[0043] <生化学物質試料が接触しない部分>

本発明の生化学用器具は、任意に、生化学物質が接触しない部分を有する。生化学物質が接触しない部分の具体例としては、ビーカー、フラスコ等の容器における外壁、およびピペット等の計量器具における握り部分などが挙げられる。

なお、本発明の生化学用器具では、生化学物質試料と接触しない部分は、所定の環状オレフィン系重合体と所定の量の酸化防止剤とを含む上記樹脂組成物で形成されていてもよいし、当該樹脂組成物以外の樹脂組成物、金属またはセラミックなどの上述した樹脂組成物以外の材料で形成されていてもよい。

[0044] <生化学用器具の製造方法>

生化学用器具の製造方法としては、製造される生化学用器具が上述した接触部分を有していれば、特に限定はされず、例えば、上述した樹脂組成物を生化学用器具の形状に成形する方法などが用いられる。また、上述した樹脂組成物以外の材料からなる生化学用器具の接触部分を上述した樹脂組成物でコーティングする方法なども用いることができる。

樹脂組成物を成形する方法としては、特に限定されることはなく、既知の方法を用いることができる。具体的には、射出成形、射出圧縮成形、ガスアシスト法射出成形、押出成形、多層押出成形、回転成形、熱プレス成形、ブロー成形、発泡成形、3Dプリンターによる造形などの方法が挙げられる。

樹脂組成物の成形時の条件としては、特に限定されることはないが、例えば、射出成形の場合、樹脂組成物の温度は180℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、220℃以上であることが更に好ましく、350℃以下であることが好ましく、320℃以下であることがより好ましく、300℃以下であることが更に好ましい。

また、コーティングする方法としては、ディッピング法；刷毛等による塗布法；スプレー法；ロールコーター、バーコーター、ナイフコーター等のコ

ーターによるコーティング法などの既知の方法が挙げられる。

実施例

[0045] 以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および％は、特記しない限り質量基準である。

製造例、実施例および比較例において、環状オレフィン系重合体の水素添加率およびガラス転移温度；樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量；接触部分の水に対する接触角；DNA吸着率；並びに希釈系列データの直線性は、以下の方法を用いて測定、算出、または評価した。

[0046] <水素添加率>

製造例1～3で得られた環状オレフィンの開環重合体および当該重合体の水素添加物について、溶媒として重クロロホルムを用いた¹H-NMR測定を行い、環状オレフィンの開環重合体中に存在した全不飽和結合のうち消失した不飽和結合の割合を算出することで、水素化反応における水素添加率を求めた。

[0047] <ガラス転移温度>

各製造例で得られた環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は、示差走査熱量分析計（ナノテクノロジー社製、DSC6220S11）を用いて、JIS K 6911に基づいて測定した。

[0048] <樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量>

各実施例および比較例で得られたエッペンドルフ型チューブ容器（以下、単に「容器」と称することがある。）を使用し、熱プレス機を用いて、窒素雰囲気下200℃で0.1mmのシートを作製した。このシートを用いて、FT-IR透過法にてIRスペクトルを測定し、酸化防止剤のピークと環状オレフィン系重合体のピークとの比を求め、検量線により、樹脂組成物中の環状オレフィン系重合体100質量部に対する酸化防止剤の含有量（質量部）を定量した。なお、IRスペクトルの測定機器としては、サーモサイエンティフィック社製「AVATAR360」を用いた。

[0049] <接触部分の水に対する接触角>

各実施例および比較例で得られた容器中の生化学物質試料が接触する部分の水に対する接触角は、協和界面科学株式会社製接触角計 Drop Master 300を用いて、カーブフィッティング法によって測定した静的接触角とする。

[0050] <DNA吸着率>

生化学物質試料としてのDNA溶液を容器に移し替える操作を繰り返したときに、容器に吸着するDNAの割合（DNA吸着率）を以下の手順により算出した。

- 1) 生化学物質試料として、DNA標準試料（「定量分析用デオキシリボ核酸水溶液NMIJ CRM 6205-a」、DNA鎖長600bps）を用いて、DNA濃度1000mg/L、100mg/L、10mg/Lの3段階の希釈系列を調製した。
- 2) 上記の希釈系列のうち、任意の濃度のDNA溶液を評価対象の容器へ分注した。
- 3) 容器を20回程度タッピングしてDNA溶液を容器の内壁面に当てることで、DNAを容器の内壁面に接触させた。
- 4) 容器の内壁面に残ったDNA溶液を卓上遠心器でスピンドウンさせた。
- 5) 容器中のDNA溶液のうち、分析に供する量を残し、それ以外を未使用の評価対象の容器へ移し替えた。分析用に残したDNA溶液を移し替え操作1回後のサンプルとした。
- 6) 未使用の容器に移し替えたDNA溶液について、上記3)～5)の操作を9回繰り返して、移し替え操作2～10回後のサンプルを得た。
- 7) 上記2)で使用したDNA溶液の移し替え操作前のサンプル、および上記操作で得られた移し替え操作1～10回後のサンプルを分析用チューブに移し、SEC-UVで分析を行うことで、移し替え操作前のサンプル中のDNA量に由来するピーク面積（ A_0 ）と、容器移し替え操作1～10回後におけるDNA溶液中の残存DNA量に由来するピーク面積（ $A_1 \sim A_{10}$ ）を得た。

。そして、容器移し替え操作 1 ～ 10 回後の DNA 吸着率 ($B_1 \sim B_{10}$) (%) を以下の式により算出した。

$$B_n = \{ (A_0 - A_n) / A_0 \} \times 100 \quad (n \text{ は容器移し替え操作の回数})$$

得られた DNA 吸着率 (B_n) の値が小さいほど、評価対象の容器において、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できていることを示す。

なお、SEC-UV の測定条件は以下の通りである。

HPLC: LC-10Avp システム (島津製作所)

カラム: Yarra-2000 (Phenomenex)

溶離液: 0.1 mol/L Tris-HCl (pH 8.1)

検出: UV 検出器 (260 nm)

[0051] <希釈系列データの直線性>

生化学物質試料として、DNA 標準試料 (「定量分析用デオキシリボ核酸水溶液 NMIJ CRM 6205-a」、DNA 鎖長 600 bps) を用いて、評価対象の容器の中に、DNA 濃度 $10 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 、 $500 \mu\text{g/L}$ 、および $1000 \mu\text{g/L}$ の 5 段階の希釈系列を調製した。なお、各希釈系列について、DNA を容器の内壁面に接触させるため、容器を 20 回程度タッピングして DNA 溶液を容器の内壁面に当てた後、卓上遠心機でスピンドウンさせた。各希釈系列を SEC-UV で分析し、得られたピーク面積を縦軸、DNA 濃度を横軸とする希釈系列データの散布図を作成し、その直線性を評価した。得られた希釈系列データの直線性が高いほど、容器への DNA の吸着が少ないため、評価対象の容器において、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できていることを示す。

なお、SEC-UV の測定条件は、上述した DNA 吸着率の測定時の条件と同様である。

[0052] (製造例 1) 環状オレフィンの開環重合体の水素添加物 A の製造

窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン 500 部に、1-ヘキセン 0.8

2部、ジブチルエーテル0.15部、およびトリイソブチルアルミニウム0.30部を室温（25℃）で反応器に入れて混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエン（DCP）76部と、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカー3-エン（TCD）70部と、テトラシクロ[7.4.0.0^{2,7}.1^{10,13}]テトラデカー2,4,6,11-テトラエン（MTF）54部と、六塩化タングステン（0.7%トルエン溶液）80部とを、並行して2時間かけて連続的に添加し重合した。次いで、重合溶液にブチルグリシジルエーテル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し、重合反応を停止させた。得られた開環重合体を含有する反応溶液をガスクロマトグラフィー分析したところ、各モノマーの重合転化率は、99.5%であった。

[0053] 次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてケイソウ土担持ニッケル触媒（日産ガードラー社製G-96D；ニッケル担持率58%）5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200℃まで加温した後、8時間反応させ、DCP/TCD/MTF開環共重合体水素添加物を含有する反応溶液を得た。濾過により水素化触媒を除去し、次いで、円筒型濃縮乾燥器（日立製作所社製）を用いて、温度270℃、圧力1kPa以下にて、溶液から、溶媒であるシクロヘキサンおよびその他の揮発成分を除去し、次いで水素添加物を溶融状態で押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化してペレットを得た。このペレット化された開環共重合体水素添加物（環状オレフィンの開環重合体の水素添加物A）の水素添加率は99.8%、ガラス転移温度は136℃であった。

[0054] （製造例2）環状オレフィンの開環重合体の水素添加物Bの製造

室温（25℃）、窒素雰囲気下の反応器に、脱水したシクロヘキサン250部を入れ、更に1-ヘキセン0.84部、ジブチルエーテル0.06部およびトリイソブチルアルミニウム0.11部を入れて混合した後、45℃に保ちながら、DCP85部、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1

7, 10] ドデカ-3-エン (ETD) 15部、および六塩化タングステン (0.7%トルエン溶液) 15部を2時間かけて連続的に添加して重合した。得られた開環重合体を含有する反応溶液をガスクロマトグラフィー分析したところ、各モノマーの重合転化率は100%であった。

得られた重合反応液を耐圧性の水素化反応機に移送し、水素化触媒としてのケイソウ土担持ニッケル触媒 (日産ガードラー社製「G-96D」; ニッケル担持率58%) 5部およびシクロヘキサン100部を加え、150℃、水素圧4.4MPaで8時間反応させた。この反応溶液を、ケイソウ土 (昭和化学工業社製「ラヂオライト#500」) を濾過床として、圧力0.25MPaで加圧濾過 (フンダフィルター、石川島播磨重工社製) して水素化触媒を除去した。

次いで、製造例1と同様にして、開環共重合体水素添加物 (環状オレフィンの開環重合体の水素添加物B) のペレットを得た。

このペレット化された開環共重合体水素添加物の水素添加率は99.6%、ガラス転移温度は102℃であった。

[0055] (製造例3) 環状オレフィンの開環重合体の水素添加物Cの製造

乾燥し、窒素置換した重合反応器に、ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-エン (ノルボルネン、NB)、DCP、TCD (質量比38/31/31) の単量体混合物7部、脱水したシクロヘキサン1600部、分子量調節剤として1-ヘキセン3.5部、ジイソプロピルエーテル1.3部、イソブチルアルコール0.33部、トリイソブチルアルミニウム0.84部、および六塩化タングステン0.66%シクロヘキサン溶液30部を入れ、55℃で10分間攪拌した。

次いで、反応系を55℃に保持し、攪拌しながら、前記重合反応器中に上述した単量体混合物と同じ組成の単量体混合物93部と六塩化タングステン0.77%シクロヘキサン溶液72部とを各々150分かけて連続的に滴下し、さらに滴下終了後30分間攪拌した後にイソプロピルアルコール1.0部を添加して重合反応を停止させた。ガスクロマトグラフィーによって重合

反応溶液を測定したところ、モノマーの重合体への転化率は100%であった。

[0056] 次いで、上記重合体を含有する重合反応溶液300部を攪拌器付きオートクレーブに移し、シクロヘキサン100部およびケイソウ土担持ニッケル触媒（日揮化学社製「T8400RL」、ニッケル担持率58%）2.0部を加えた。オートクレーブ内を水素で置換した後、170℃、4.9MPaの水素圧力下で6時間反応させた。

この溶液を、ろ過助剤としてケイソウ土（昭和化学工業社製「ラヂオライト#500」）を備えたステンレス製金網からなるろ過器によりろ過し、触媒を除去した。得られた反応溶液をイソプロピルアルコール8000部中に攪拌下に注いで水素化物を沈殿させ、濾取した。さらに、アセトン500部で洗浄した後、 0.13×10^3 Pa以下、65℃に設定した減圧乾燥機中で、24時間乾燥し、開環共重合体水素添加物を得た。

次いで、製造例1と同様にして、開環共重合体水素添加物（環状オレフィンの開環重合体の水素添加物C）のペレットを得た。このペレット化された開環共重合体水素添加物の水素添加率は99.9%、ガラス転移温度は68℃であった。

[0057] （製造例4）環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体Dの製造

シクロヘキサン258Lを投入した反応容器に、室温（25℃）、窒素気流下でNB（120kg）を加え、5分間攪拌を行った。さらにトリイソブチルアルミニウムを系内の濃度が1.0mL/Lとなるように添加した。次いで、攪拌しながら、常圧でエチレンを流通させ、系内をエチレン雰囲気とした。オートクレーブの内温を70℃に保ち、エチレンにて内圧がゲージ圧で6kg/cm²となるように加圧した。10分間攪拌した後、予め用意したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを含むトルエン溶液0.4Lを系内に添加することによって、エチレンとNBとの共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対してイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）

(インデニル) ジルコニウムジクロリドが 0.018 mmol/L であり、メチルアルモキサンが 8.0 mmol/L であった。

[0058] 重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、温度を 70°C 、内圧をゲージ圧で 6 kg/cm^2 に保持した。60分後、イソプロピルアルコールを添加することにより、重合反応を停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、その後、水 1 m^3 に対し濃塩酸 5 L を添加した水溶液と $1:1$ の割合で強撹拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに水洗を2回行い、有機相を精製分離した。

[0059] 次いで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のモノマーを抽出するため、この固体部を 40 kg/m^3 となるようにアセトン中に投入した後、 60°C で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、 130°C 、 350 mmHg で12時間乾燥し、エチレン-NB共重合体（環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体D）を得た。

次いで、製造例1と同様にして、エチレン-NB共重合体（環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体D）のペレットを得た。このペレット化されたエチレン-NB共重合体のガラス転移温度は 138°C であった。

[0060] （実施例1）

製造例1で得られた環状オレフィンの開環重合体の水素添加物A100部と、酸化防止剤としてのペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.01部とを、ブレンダーを用いて混合し、ポッパーを窒素置換した2軸混練機を用いて、 290°C のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物A-1を得た。

次いで、FANUC製射出成型機ROBOSHOT $\alpha 100\text{B}$ を用いて、

樹脂組成物の温度 300℃、金型温度 100℃の条件下にて、当該ペレット化樹脂組成物 A-1 を射出成形し、1.5 mL 容量のエッペンドルフ型チューブ容器を作製した。この容器を用い、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、エッペンドルフ型チューブ容器において生化学物質試料が接触する部分（接触部分）である内壁面の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 1 に示す。

[0061]（実施例 2）

酸化防止剤の添加量を 0.1 部とした以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 A-2 を得た。そして、実施例 1 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、DNA 吸着率、および希釈系列データの直線性を測定、算出、または評価した。結果を表 1 および図 1 に示す。

[0062]（実施例 3）

酸化防止剤の添加量を 0.5 部とした以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 A-3 を得た。そして、実施例 1 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 1 に示す。

[0063]（比較例 1）

酸化防止剤を添加しなかった以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 A-4 を得た。そして、実施例 1 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 1 に示す。

[0064]（比較例 2）

酸化防止剤の添加量を 0.75 部とした以外は実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 A-5 を得た。そして、実施例 1 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 1 に示す。

[0065]（実施例 4）

製造例 2 で得られた環状オレフィンの開環重合体の水素添加物 B 1 0 0 部と酸化防止剤としてのペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.01部とを、ブレンダーで混合し、ポッパを窒素置換した2軸混練機を用い、285℃のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物 B-1 を得た。

次いで、FANUC製射出成型機ROBOSHOT α 100Bを用いて、樹脂組成物の温度290℃、金型温度80℃の条件下にて、当該ペレット化樹脂組成物 B-1 を射出成形し、1.5mL容量のエッペンドルフ型チューブ容器を作製した。この容器を用い、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、およびDNA吸着率を測定または算出した。結果を表1に示す。

[0066]（実施例5）

酸化防止剤の添加量を0.1部とした以外は実施例4と同様の方法で樹脂組成物 B-2 を得た。そして、実施例4と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、DNA吸着率、および希釈系列データの直線性を測定、算出、または評価した。結果を表1および図1に示す。

[0067]（実施例6）

酸化防止剤の添加量を0.5部とした以外は実施例4と同様の方法で樹脂組成物 B-3 を得た。そして、実施例4と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、およびDNA吸着率を測定または算出した。結果を表1に示す。

[0068]（比較例3）

酸化防止剤を添加しなかった以外は実施例4と同様の方法で樹脂組成物 B-4 を得た。そして、実施例4と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、およびDNA吸着率を測定または算出した。結果を表1に示す。

[0069] (比較例 4)

酸化防止剤の添加量を 0.75 部とした以外は実施例 4 と同様の方法で樹脂組成物 B-5 を得た。そして、実施例 4 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 1 に示す。

[0070] (実施例 7)

製造例 3 で得られた環状オレフィンの開環重合体の水素添加物 C100 部と酸化防止剤としてのペンタエリスリトールテトラキス〔3- (3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕 0.01 部とを、ブレンダーで混合し、ポッパーを窒素置換した 2 軸混練機を用いて、260℃のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物 C-1 を得た。

次いで、FANUC 製射出成型機 ROBOSHOT α 100B を用いて、樹脂組成物の温度 250℃、金型温度 40℃の条件下にて、当該ペレット化樹脂組成物 C-1 を射出成形し、1.5 mL 容量のエッペンドルフ型チューブ容器を作製した。この容器を用い、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0071] (実施例 8)

酸化防止剤の添加量を 0.1 部とした以外は実施例 7 と同様の方法で樹脂組成物 C-2 を得た。そして、実施例 7 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0072] (実施例 9)

酸化防止剤の添加量を 0.5 部とした以外は実施例 7 と同様の方法で樹脂組成物 C-3 を得た。そして、実施例 7 と同様にして射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0073] (比較例 5)

酸化防止剤を添加しなかった以外は実施例 7 と同様の方法で樹脂組成物 C-4 を得た。そして、実施例 7 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0074] (比較例 6)

酸化防止剤の添加量を 0.75 部とした以外は実施例 7 と同様の方法で樹脂組成物 C-5 を得た。そして、実施例 7 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0075] (実施例 10)

製造例 4 で得られた環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体 D100 部と酸化防止剤としてのペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.01 部とを、ブレンダーで混合し、ポッパーを窒素置換した 2 軸混練機を用いて、290℃のシリンダー温度で混練して押し出し、ペレット化した樹脂組成物 D-1 を得た。

次いで、FANUC 製射出成型機 ROBOSHOT α 100B を用いて、樹脂組成物の温度 300℃、金型温度 100℃の条件下にて、当該ペレット化樹脂組成物 D-1 を射出成形し、1.5 mL 容量のエッペンドルフ型チューブ容器を作製した。この容器を用い、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0076] (実施例 11)

酸化防止剤の添加量を 0.1 部とした以外は実施例 10 と同様の方法で樹脂組成物 D-2 を得た。そして、実施例 10 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0077] (実施例 12)

酸化防止剤の添加量を 0.5 部とした以外は実施例 10 と同様の方法で樹脂組成物 D-3 を得た。そして、実施例 10 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0078] (比較例 7)

酸化防止剤を添加しなかった以外は実施例 10 と同様の方法で樹脂組成物 D-4 を得た。そして、実施例 10 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0079] (比較例 8)

酸化防止剤の添加量を 0.75 部とした以外は実施例 10 と同様の方法で樹脂組成物 D-5 を得た。そして、実施例 10 と同様に射出成形にて容器を作製し、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量、接触部分の水に対する接触角、および DNA 吸着率を測定または算出した。結果を表 2 に示す。

[0080] (比較例 9)

FANUC 製射出成型機 ROBOSHOT α 100B を用いて、樹脂組成物の温度 240℃、型温度 70℃ の条件下にてポリプロピレン（住友化学製、「エクセレン（登録商標）AR244M」、ISO 3146 で測定した融点：157℃）を射出成形し、1.5 mL 容量のエッペンドルフ型チューブ容器を作製した。この容器を用い、接触部分の水に対する接触角、DNA 吸着率、および希釈系列データの直線性を測定、算出、または評価した。結果を表 2 および図 1 に示す。

[0081] (比較例 10)

平滑性向上のための表面加工が施された市販のポリプロピレン製の 1.5 mL 容量のエッペンドルフ型チューブ容器（Corning 社製、「Axygen マキシマムリカバリー チューブ」）を用いて、接触部分の水に対する接触角、DNA 吸着率、および希釈系列データの直線性を算出または評価し

た。結果を表2および図1に示す。

[0082] [表1]

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4
樹脂 組成物	環状オレフィン系重合体	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例1	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例1	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例1	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例1	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例1	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物A 製造例2	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物B 製造例2	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物B 製造例2	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物B 製造例2	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物B 製造例2
	酸化防止剤	0	0.01	100	136	100	100	100	100	100	100
生化学用器具 (エッペン・ルツ型チューブ等)	容器繰り返し洗浄10回後の DNA吸着量B ₁₀ (%)	1000mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L
	評価 結果	76	90	91	89	83	81	91	92	89	84
評価 結果	容器繰り返し洗浄10回後の DNA吸着量B ₁₀ (%)	1000mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L
	評価 結果	3	0	0	0	5	4	0	0	0	7
評価 結果	容器繰り返し洗浄10回後の DNA吸着量B ₁₀ (%)	1000mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L
	評価 結果	8	0	0	0	8	10	0	0	0	12
評価 結果	容器繰り返し洗浄10回後の DNA吸着量B ₁₀ (%)	1000mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L
	評価 結果	14	0.2	0	0	18	18	0.4	0	0	20

[0083] [表2]

増殖 細胞 組成物	環状オレフィン系重合体	種類															
			比較例5	実施例7	実施例8	実施例9	比較例6	比較例7	実施例10	実施例11	実施例12	比較例8	比較例9	比較例10			
		環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物C	製造例3	製造例3	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物C	製造例3	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物C	製造例3	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物C	環状オレフィンの 開環重合体の 水素添加物C	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	環状オレフィンと 環状オレフィンとの 共重合体D	
		ガラス転移温度(℃)	68	68	68	68	68	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138
		含有量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		酸化防止剤	0	0.01	0.1	0.49	0.73	0	0.01	0.09	0.45	0.75	—	—	—	—	—
		生化学用器具 (エッペンドルフ型チューブ容器)	80	91	91	88	82	72	89	90	87	80	103	100	100	100	100
		評価 結果	容器繰り返し操作10回後の DNA吸着率B ₂ (%)	5	0	0	0	8	5	0	0	0	5	0	6	0	6
		希釈系列 DNA吸着率B ₂ (%)	100mg/L	100mg/L	100mg/L	100mg/L	15	8	0	0	0	10	80	60	60	60	
			10mg/L	22	0.5	0	0	25	15	0.3	0	18	100	98	98	98	

[0084] 表 1、2 および図 1 より、生化学物質試料が接触する部分が、所定の環状オレフィン系重合体と、所定量の酸化防止剤とを含む樹脂組成物からなる生化学用器具（容器）を用いた実施例 1 ～ 12 では、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を生化学物質が低濃度であっても良好に抑制できることがわかる。

一方、樹脂組成物中の酸化防止剤の含有量が所定の範囲にない比較例 1 ～ 8 の生化学用器具（容器）は、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を抑制する性能が劣ることがわかる。

また、樹脂組成物が所定の環状オレフィン系重合体を含まない比較例 9、10 の生化学用器具（容器）は、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を抑制する性能が著しく劣ることがわかる。

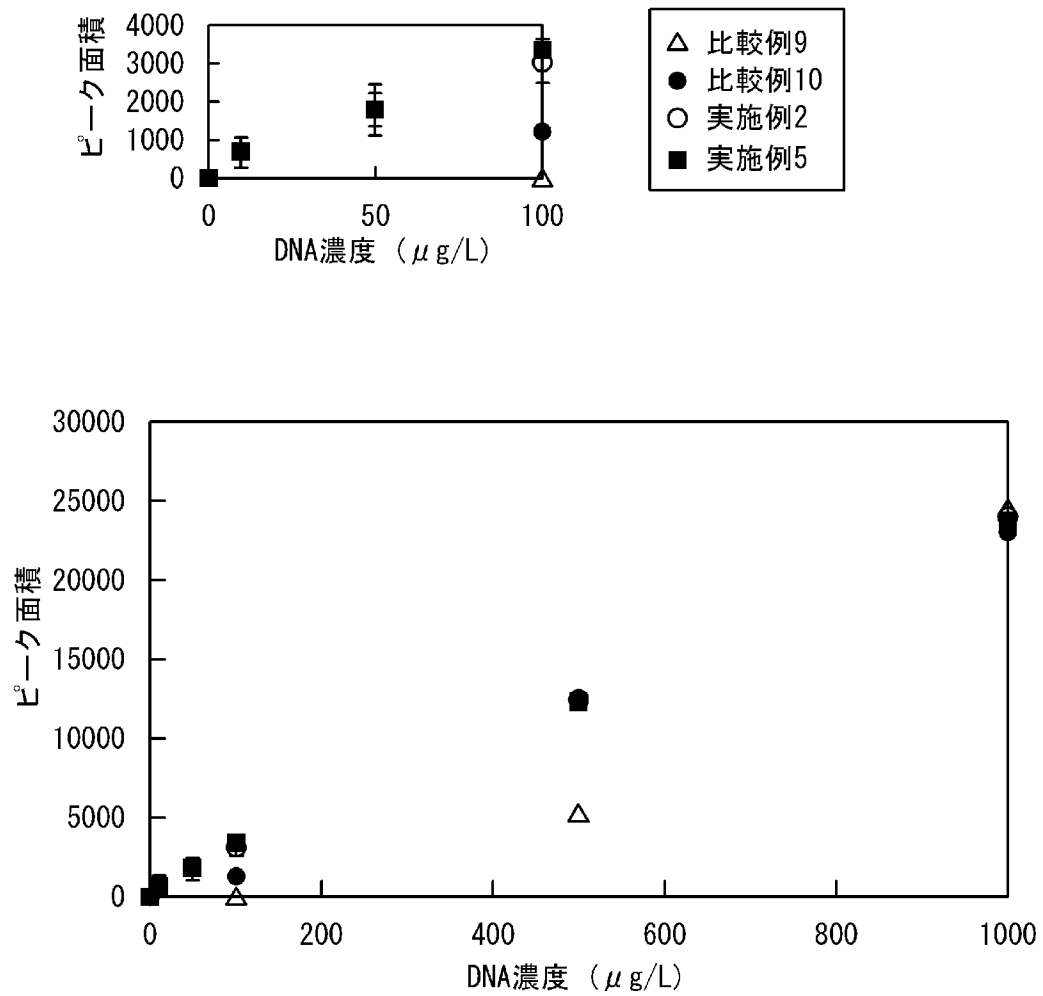
産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、生化学物質試料との接触面での生化学物質の吸着を良好に抑制できる生化学用器具を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 生化学物質試料が接触する生化学用器具であって、
前記生化学物質試料が接触する部分が、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体、環状オレフィンの開環重合体、および環状オレフィンの開環重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1つの環状オレフィン系重合体と、酸化防止剤とを含む樹脂組成物からなり、
前記樹脂組成物は、前記環状オレフィン系重合体100質量部に対して前記酸化防止剤を0.01質量部以上0.7質量部以下含む、生化学用器具。
- [請求項2] 前記酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項1に記載の生化学用器具。
- [請求項3] 前記生化学物質試料が接触する部分の水に対する接触角が 85° 以上である、請求項1または2に記載の生化学用器具。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C12M1/00 (2006.01) i, B01L3/00 (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)

Int.Cl. C12M1/00, B01L3/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (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	WO 2014/087935 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 12 June 2014, paragraphs [0020]-[0030], [0059], [0074], examples & US 2015/0322256 A1, paragraphs [0028]-[0042], examples & EP 2930211 A1	1-2/3
Y/A	JP 8-59811 A (NEUENSCHWANDER, Peter) 05 March 1996, paragraph [0049] & US 5665831 A, column 10 & EP 696605 A1	3/1-2
A	WO 2011/058914 A1 (RICHELL CORP.) 19 May 2011, paragraph [0007] & US 2013/0129975 A1, paragraph [0036] & EP 2500380 A1	1-3



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

"I" 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
21 November 2018 (21.11.2018)Date of mailing of the international search report
04 December 2018 (04.12.2018)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-241984 A (KYUSHU UNIVERSITY) 28 October 2010, claims, examples (Family: none)	1-3
A	WO 2012/161048 A1 (USHIO INC.) 29 November 2012, claims, examples & US 2014/0087199 A1, claims, examples	1-3
A	JP 6-49301 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 22 February 1994, claims & US 5763517 A, claims & EP 561631 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C12M1/00(2006.01)i, B01L3/00(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 (IPC))

Int.Cl. C12M1/00, B01L3/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (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	WO 2014/087935 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.06.12, [0020]-[0030], [0059], [0074], 実施例 & US 2015/0322256 A1, [0028]-[0042], examples & EP 2930211 A1	1-2/3
Y/A	JP 8-59811 A (ペーター ノイエンシュヴァンダー) 1996.03.05, [0049] & US 5665831 A, column10 & EP 696605 A1	3/1-2
A	WO 2011/058914 A1 (株式会社リッチェル) 2011.05.19, [0007] & US 2013/0129975 A1, [0036] & EP 2500380 A1	1-3

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

21.11.2018

国際調査報告の発送日

04.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

松原 寛子

4N

4154

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

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
A	JP 2010-241984 A (国立大学法人九州大学) 2010.10.28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 3
A	WO 2012/161048 A1 (ウシオ電機株式会社) 2012.11.29, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0087199 A1, claims, examples	1 - 3
A	JP 6-49301 A (三井石油化学工業株式会社) 1994.02.22, 特許請求の範囲 & US 5763517 A, claims & EP 561631 A1	1 - 3