(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
2018年9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159249 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 183/08 (2006.01)　*C09D 5/00* (2006.01)
A61B 1/00 (2006.01)　*C09D 7/40* (2018.01)
A61L 29/08 (2006.01)　*C09D 175/04* (2006.01)
A61L 31/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/004379

(22) 国際出願日：　2018年2月8日(08.02.2018)

(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 2017-039502　2017年3月2日(02.03.2017)　JP

(71) 出願人: オリンパス株式会社 (**OLYMPUS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1928507 東京都八王子市石川町２９５１番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 真柄 敬(**MAGARA Takashi**); 〒1928507 東京都八王子市石川町２９５１番地 オリンパス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (**TANAI Sumio** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/159249 A1

(54) **Title:** COATING MATERIAL FOR MEDICAL APPLIANCE, AND MEDICAL APPLIANCE

(54) 発明の名称： 医療機器用塗料および医療機器

(57) **Abstract:** A coating material for medical appliances which comprises a fluorosilicone, a platinum-based catalyst for crosslinking the fluorosilicone, a reactive silicone having a reactive organic functional group, and a colorant.

(57) 要約：医療機器用塗料は、フッ素系シリコーンと、フッ素系シリコーンを架橋する白金系触媒と、反応性有機官能基を有する反応性シリコーンと、色材と、を含有する。

明　細　書

発明の名称 ： 医療機器用塗料および医療機器

技術分野

[0001] 本発明は、医療機器用塗料および医療機器に関する。

本願は、２０１７年３月２日に、日本に出願された特願２０１７－０３９５０２号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、例えば、内視鏡、処置具などの医療機器には、患者の体内に挿入する部位に、種々の指標または文字が医療機器用塗料を用いて塗工または印刷される場合がある。

医療機器は、例えば滅菌処理などの際に、薬液に触れたり、加熱されたりする。このため、医療機器用塗料は、硬化後に、耐薬品性、耐熱性を有する必要がある。さらに、医療機器において医療機器用塗料が塗布される部位は、体内への挿入時に湾曲されることが多い。このため、医療機器用塗料は、硬化後の湾曲に耐える柔軟性を持つことが求められている。

例えば、特許文献１には、フッ素系生ゴム、過酸化物架橋剤、および溶剤を混合したフッ素ゴム塗料を１６０℃で加熱処理することによって加硫状態のフッ素ゴム層を形成し、内視鏡可撓管の網状管を被覆する遮光層とする技術が記載されている。遮光層の表面には、マークと、マークおよび遮光層を覆う透明外皮層が積層されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開２０１０－２８４４３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のような従来技術には、以下のような問題がある。

特許文献１に記載の内視鏡可撓管の製造方法においては、まず、チューブ

状の透明外皮層が形成される。この後、透明外皮層の内周面に明色のマークが形成される。さらに、明色のマークが形成されたチューブ状の透明外皮層の内周面に、フッ素生ゴム、黒色顔料、および過酸化物架橋剤を含有する塗料が塗布される。透明外皮層の内周面に塗布された塗料が乾燥加熱されることによって、遮光層が形成される。塗料の加熱温度は、過酸化物架橋剤によるラジカル架橋を起こすことができる温度、例えば、１６０℃に設定される。

このような製造工程によれば、塗料の加熱時に、熱可塑性樹脂からなる透明外皮層も１６０℃に加熱される。このため、透明外皮層を構成する樹脂が黄変したり、熱変形したり、熱劣化したりしやすくなる。

さらに、透明外皮層の樹脂は、フッ素ゴムと密着しにくいため、フッ素ゴムから剥離しやすい。

[0005] 本発明は、上記のような問題に鑑みてなされたものであり、硬化時に塗布対象の熱可塑性樹脂に対する熱的影響を低減させることができ、塗布対象に対する硬化後の密着性を向上させることができる医療機器用塗料を提供することを目的とする。

本発明は、塗膜層の耐久性を向上させることができる医療機器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

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明の第１の態様の医療機器用塗料は、フッ素系シリコーンと、前記フッ素系シリコーンを架橋する白金系触媒と、反応性有機官能基を有する反応性シリコーンと、色材と、を含有する。

[0007] 上記医療機器用塗料において、前記反応性シリコーンの前記反応性有機官能基は、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシ基、およびヒドロキシ基のうち１つ以上の官能基を含んでもよい。

[0008] 本発明の第２の態様の医療機器は、上記医療機器用塗料によって形成された塗膜層を含む。

[0009] 上記医療機器において、前記塗膜層には、コート層が積層されていてもよ

い。

上記医療機器において、前記コート層は、ウレタン系樹脂組成物によって形成されてもよい。

発明の効果

[0010] 本発明の医療機器用塗料によれば、硬化時に塗布対象の熱可塑性樹脂に対する熱的影響を低減させることができ、塗布対象に対する硬化後の密着性を向上させることができる。

本発明の医療機器によれば、塗膜層の耐久性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態の医療機器の構成例を示す模式的な斜視図である。

[図2]本発明の実施形態の医療機器における塗膜層の構成を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本発明の実施形態の医療機器および医療機器用塗料について説明する。

図１は、本発明の実施形態の医療機器の構成例を示す模式的な斜視図である。図２は、本発明の実施形態の医療機器における塗膜層の構成を示す模式的な断面図である。

[0013] 図１に示すように、本実施形態の内視鏡１（医療機器）は、挿入部１１と、操作部１２とを備える。

挿入部１１は、患者の体内に挿入するため、可撓性を有し、管状に形成されている。挿入部１１には、挿入方向の先端側から順に、先端部１４、湾曲部１５、および可撓管部１６が設けられている。特に図示しないが、挿入部１１の内部には、処置具を通す処置具チャンネルが長手方向に沿って設けられていてもよい。

[0014] 先端部１４は、内視鏡１の最先端部に配置されている。先端部１４は、マニピュレータとしてのエンドエフェクタを備える。本実施形態では、先端部１４は、被検体の映像を取得するため、例えばＣＣＤなどの撮像素子と、適

宜のレンズを備える撮像光学系とを内部に含んでいる。先端部１４は、円柱状の外形を有する。

先端部１４の先端には、撮像窓および照明窓が形成されている。挿入部１１が処置具チャンネルを備える場合には、先端部１４の先端に処置具チャンネルの開口が設けられている。

[0015] 湾曲部１５は、先端部１４の基端側に連結されている。湾曲部１５は、管状の部位であり、先端部１４の向きを変更するため、湾曲可能である。

湾曲部１５には、例えば、円環状の複数の節輪が回動可能に連結され、内部に複数のアングルワイヤーが挿通されている。

湾曲部１５の内部には、例えば、先端部１４の撮像素子に接続された電気配線や、照明窓まで延ばされたライトガイドなどの部材が収容されている。これらの電気配線やライトガイドなどの部材は、後述する可撓管部１６の内部に挿通され、後述する操作部１２まで延びている。

[0016] 可撓管部１６は、管状の部位であり、湾曲部１５と後述する操作部１２とを繋いでいる。

可撓管部１６は、例えば、金属あるいは樹脂製の帯状部材が螺旋状に巻かれた蛇管と、軟性の外皮樹脂とを備える。外皮樹脂は蛇管の外周部を管状に被覆している。

外皮樹脂の材質は、例えば、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ナイロン系樹脂から選ばれた１種類以上の樹脂が用いられてもよい。

このような構成により、可撓管部１６は、略円形の断面を保持した状態で、適宜の方向に曲がることができる。

[0017] 可撓管部１６の内部にはコイルシースが配されており、湾曲部１５から基端側に延出された各アングルワイヤーがコイルシース内に挿通されている。可撓管部１６の内部には、湾曲部１５と同様、上述の電気配線、ライトガイドなどの部材が挿通されている。

[0018] 可撓管部１６には、外部から視認可能な指標２（塗膜層）が形成されてい

る。指標２は、患者の体内に挿入された挿入部１１の長さを術者が容易に把握するために設けられたマークである。

指標２の形成位置、形状、個数などは特に限定されない。本実施形態では、一例として、可撓管部１６の外周部を一周する環状のマークが、可撓管部１６の長手方向に等間隔に配置されている。図１には図示しないが、指標２として、環状のマークとともに、挿入部１１の先端部１４からの長さを表す数字、文字、記号などが描かれていてもよい。

[0019] 図２に、可撓管部１６において指標２が形成された部位の断面図の一例を示す。

図２に示すように、指標２は、蛇管３を被覆する外皮樹脂４の表面に形成されている。

指標２は、後述する本実施形態の医療機器用塗料の硬化物からなる塗膜層によって形成されている。

図２に示す例では、指標２および外皮樹脂４は、コート層５によって被覆されている。

[0020] コート層５は、指標２および外皮樹脂４を保護する樹脂層である。本実施形態では、コート層５は、可撓管部１６の全長にわたって形成されている。

コート層５の樹脂材料としては、柔軟性に優れ、生体内に挿入して用いることができる適宜の樹脂材料が用いられる。コート層５の樹脂材料は、耐薬品性を備えることがより好ましい。

コート層５は、単層コートまたは多層コートが用いられる。本実施形態の場合、コート層５には、少なくとも指標２を覆う範囲において透明材料が用いられる。

例えば、コート層５の樹脂材料としては、ウレタン系樹脂（ウレタン系樹脂組成物）が用いられてもよい。コート層５の樹脂材料として、特に好適な樹脂材料は、耐薬品性に優れるフッ素系ウレタン樹脂（ウレタン系樹脂組成物）である。

[0021] 図１に示すように、操作部１２は、術者が内視鏡１の操作を行う部分であ

る。操作部１２を通して行う操作の例として、湾曲部１５の湾曲量を変更するためにアングルワイヤーを牽引する操作がある。操作部１２は、操作ノブ、操作スイッチなどを備えている。

[0022] 次に、指標２を形成するための本実施形態の医療機器用塗料について説明する。

本実施形態の医療機器用塗料は、フッ素系シリコーンと、フッ素系シリコーンを架橋する白金系触媒と、反応性有機官能基を有する反応性シリコーンと、色材と、を含有する。

[0023] 医療機器用塗料に含有されるフッ素系シリコーンは、主鎖がシリコーン骨格を有し、フルオロ基が結合した分子構造を有する高分子化合物である。

フッ素系シリコーンの例として、例えば、オルガノシロキサンの側鎖および末端のすべてにトリフルオロメチル基が導入されたシリコーンと、オルガノシロキサンの側鎖の一部にトリフルオロメチル基およびフルオロ基の少なくとも一方が導入されたシリコーンと、がある。

オルガノシロキサンの側鎖の一部にトリフルオロメチル基およびフルオロ基の少なくとも一方が導入されたフッ素系シリコーンにおいては、末端または側鎖の一部に有機基が導入されていてもよい。この場合の有機基の例として、例えば、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、ポリエーテル基、およびエステル基などがある。フッ素系シリコーンに導入される有機基の種類は、１種類でもよいし、２種類以上でもよい。

フッ素系シリコーンに含まれる有機基は、反応性有機官能基でもよいし、反応性有機官能基でなくてもよい。反応性有機官能基でない有機基の例として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基やビニル基、アリル基などの不飽和アルキル基、フェニル基などの芳香族基などがある。

[0024] 医療機器用塗料に含有される架橋用の触媒としては、白金系触媒が用いられる。白金系触媒として、例えば、アルコール変性塩化白金酸または塩化白金酸とオレフィンとの錯体、および塩化白金酸とジビニルテトラメチルシロ

キサンとの錯体等がある。

白金系触媒は、フッ素系シリコーンを架橋することができる。

[0025] 医療機器用塗料に含有される反応性シリコーンは、オルガノシロキサンに反応性有機官能基が導入されたシリコーンである。反応性有機官能基は、オルガノシロキサンの末端に導入されてもよいが、オルガノシロキサンの側鎖に導入されることがより好ましい。

反応性シリコーンにおける反応性有機官能基の例として、例えば、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、ポリエーテル基、およびエステル基がある。反応性シリコーンに導入される反応性有機官能基の種類は、１種類でもよいし、２種類以上でもよい。

反応性シリコーンにおいて、特に、好適な反応性有機官能基は、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシ基、およびヒドロキシ基である。

[0026] 医療機器用塗料に含有する色材には、医療機器用塗料の用途に応じて必要となる色を有する適宜の顔料などが用いられる。医療機器用塗料が用いられる内視鏡１は滅菌処理されるため、色材の材料には、少なくとも滅菌処理温度に耐える耐熱性を有する材料が用いられる。

医療機器用塗料に用いる顔料としては、例えば、白色、赤色、黄色、緑色、青色、黒色等の単色の顔料、または、これらの単色の顔料が２種類以上混合された顔料が使用できる。

色材に好適な材料の例として、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛などがある。

[0027] このような構成の医療機器用塗料は、上述のフッ素系シリコーン、白金系触媒、反応性シリコーン、および色材を適宜の溶剤に混合することによって、調製される。溶剤としては、フッ素系シリコーンを溶解させる溶剤であれば、特に限定されない。例えば、溶剤としては、トルエン、キシレンなどが用いられてもよい。

白金系触媒は、フッ素系シリコーンの質量に対する白金原子の質量の比が

１ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下となるように含有されることがより好ましく、５ｐｐｍ以上２００ｐｐｍ以下となるように含有されることがさらに好ましい。

反応性シリコーンは、フッ素系シリコーン１００質量部に対して、１質量部以上５０質量部以下、含有されてもよい。反応性シリコーンは、フッ素系シリコーン１００質量部に対して、５質量部以上３０質量部以下、含有されることがより好ましい。

反応性シリコーンは、フッ素系シリコーンと同一のオルガノシロキサンを骨格構造として有しているため、フッ素系シリコーンに対する相溶性が高い。このため、反応性シリコーンとフッ素系シリコーンとは均一に混ざるため、医療機器用塗料およびその硬化物は、フッ素系シリコーンの特性と反応性シリコーンの特性とを併せ持つ。

色材は、必要な発色が得られるとともに、医療機器用塗料の塗布に支障のない程度に医療機器用塗料に含有される。例えば、色材は、フッ素系シリコーンおよび反応性シリコーン１００質量部に対して、１質量部以上５０質量部以下、含有されてもよい。

[0028] 次に、指標２の形成方法について説明する。

まず、指標２の形成対象部材に、上述の医療機器用塗料が塗布される。このとき、医療機器用塗料の塗布範囲は、指標２として必要な形状が形成される範囲である。図２に示す例では、指標２の塗布対象部材は、内部に蛇管３が挿入された外皮樹脂４である。

この後、塗布された医療機器用塗料を硬化させるため、医療機器用塗料を加熱する。加熱温度は、医療機器用塗料においてフッ素系シリコーンの架橋反応が進行する温度である。

本実施形態の医療機器用塗料の場合、架橋用の触媒として白金系触媒が含有されている。このため、例えば、過酸化物架橋剤を含有する塗料に比べて、低い加熱温度でもフッ素系シリコーンの架橋反応が進行する。具体的には、医療機器用塗料の加熱温度は、例えば、８０℃以上１２０℃以下とされて

もよい。医療機器用塗料の加熱時間は、加熱温度に応じて、例えば、１時間以上１２時間以下とされてもよい。

[0029] このように、医療機器用塗料が加熱されると、フッ素系シリコーンが架橋されていくことによって、医療機器用塗料が硬化する。医療機器用塗料の硬化物は、指標２を構成する。

さらに、加熱によって、医療機器用塗料における反応性シリコーンの反応性有機官能基が、外皮樹脂４の有機官能基と反応する。このため、反応性シリコーンと外皮樹脂４との間に共有結合を含む強固な化学結合が形成される。この結果、指標２は、外皮樹脂４と強固に接合されるため、外皮樹脂４から剥離しにくくなる。

[0030] 例えば、外皮樹脂４を構成する樹脂材料にイソシアネート基が含まれ、反応性シリコーンにアミノ基が含まれる場合、イソシアネート基とアミノ基とが反応して、ウレア結合が形成される。

例えば、外皮樹脂４を構成する樹脂材料にヒドロキシ基が含まれ、反応性シリコーンにイソシアネート基が含まれる場合、ヒドロキシ基とイソシアネート基とが反応して、ウレタン結合が形成される。

例えば、外皮樹脂４を構成する樹脂材料にイソシアネート基が含まれ、反応性シリコーンにカルボキシ基が含まれる場合、イソシアネート基とカルボキシ基とが反応して、ウレタン結合が形成される。

[0031] 本実施形態では、指標２を形成するための加熱温度が、例えば、８０℃以上１２０℃以下のような低温であるため、外皮樹脂４に対する熱的なダメージが低減される。例えば、本実施形態では、外皮樹脂４に対する熱的なダメージは、過酸化物架橋剤によって架橋が行われる場合に比べて低減される。具体的には、外皮樹脂４の黄変、熱変形、熱劣化などが抑制される。

[0032] この後、指標２および外皮樹脂４を覆うように、コート層５を形成するコート材料が塗布される。この後、コート材料を硬化させる。例えば、コート材料がウレタン系樹脂、フッ素系ウレタン樹脂などの場合、例えば、１２０℃、２時間程度でコート材料を加熱することによりコート材料を硬化させて

もよい。

この加熱によって、コート材料と接する指標２の表面における反応性シリコーンの反応性有機官能基がコート材料の樹脂成分と反応する。このため、反応性シリコーンとコート材料との間に共有結合を含む化学結合が形成される。この結果、指標２は、外皮樹脂４のみならず、コート層５とも強固に接合される。反応性有機官能基とコート層５の樹脂材料に含まれる官能基とによる化学結合の例については、上述と同様である。

このようにして、図２に示すような外皮樹脂４、指標２、およびコート層５の積層構造が形成される。

[0033] 本実施形態の指標２によれば、フッ素系シリコーンが含まれるため、フッ素系シリコーンに由来する耐薬品性、耐熱性を有している。このため、指標２は、繰り返し滅菌処理が施されても劣化が進みにくいため、耐久性に優れる。

さらに、本実施形態の指標２によれば、指標２に含まれる反応性シリコーンの反応性有機官能基と外皮樹脂４との間、および反応性シリコーンの反応性有機官能基とコート層５との間に、共有結合を含む化学結合が形成される。このため、指標２と外皮樹脂４との間、および指標２とコート層５との間で剥離などが生じにくくなる。

[0034] 本実施形態の医療機器用塗料によれば、硬化時に塗布対象の熱可塑性樹脂に対する熱的影響を低減させることができ、塗布対象に対する硬化後の密着性を向上させることができる。

本実施形態の内視鏡１によれば、このような医療機器用塗料によって形成された塗膜層からなる指標２を含むため、指標２の耐久性を向上させることができる。

[0035] なお、上記実施形態の説明では、医療機器が内視鏡１の場合の例で説明した。しかし、本発明の医療機器用塗料を用いることができる医療機器は内視鏡には限定されない。本発明の医療機器用塗料は、例えば、処置具、カテーテル、ステント、注射器、外科用エネルギー治療器などの医療機器に用いら

れてもよい。

[0036] 上記実施形態の説明では、医療機器に形成された塗膜層が指標２の場合の例で説明した。しかし、本発明の医療機器用塗料によって医療機器に形成される塗膜層は、指標２には限定されない。本発明の医療機器用塗料によって医療機器に形成される塗膜層は、例えば、指標としての機能を有しない文字、記号、模様などを描く塗膜層でもよい。本発明の医療機器用塗料によって医療機器に形成される塗膜層は、例えば、医療機器の表面を保護する保護膜層、医療機器の表面を低摩擦化する低摩擦層などの機能層であってもよい。

[0037] 上記実施形態の説明では、医療機器用塗料が着色顔料を含む場合の例で説明した。しかし、例えば、塗膜層を指標以外の用途に用いるなど塗膜層が透明でもよい場合には、着色顔料が含まれなくてもよい。

[0038] 上記実施形態の説明では、指標２および外皮樹脂４が、可撓管部１６の最外層を形成するコート層５によって被覆された場合の例で説明したが、コート層５は、指標２に積層されていれば、可撓管部１６の最外層でなくてもよい。

さらに、指標２および外皮樹脂４の少なくとも一方に保護層を設ける必要がない場合には、保護層を設けなくてもよい部位において、コート層５が省略されてもよい。

実施例

[0039] 次に、上述した実施形態の医療機器用塗料の実施例１～４について、比較例１、２とともに説明する。下記［表１］に、各実施例、各比較例の塗料組成、製造条件、および評価結果を示す。

[0040]

[表1]

	塗料組成				製造条件		評価結果			
	主成分	反応性シリコーン	架橋剤	色材	加熱温度(℃)	加熱時間(時間)	外皮樹脂の色変化	密着性		総合
								対外皮樹脂	対コート層	
実施例1	フッ素系シリコーン	アミノ変性	白金系触媒	酸化チタン	120	1	○	0	0	○
実施例2	フッ素系シリコーン	イソシアネート変性	白金系触媒	酸化チタン	120	1	○	0	0	○
実施例3	フッ素系シリコーン	ヒドロキシ変性	白金系触媒	酸化チタン	120	1	○	0	0	○
実施例4	フッ素系シリコーン	カルボキシ変性	白金系触媒	酸化チタン	120	1	○	0	0	○
比較例1	フッ素ゴム	―	過酸化物架橋剤	酸化チタン	160	1	×	3	5	×
比較例2	フッ素ゴム	―	過酸化物架橋剤	酸化チタン	120	1	○	5	5	×

[0041] ［実施例１］

［表１］に示すように、実施例１の医療機器用塗料は、フッ素系シリコーン、反応性シリコーン、架橋剤、および色材を含有している。

フッ素系シリコーンとしては、一液型ＲＴＶゴムＦＥ－６１（商品名；信越化学工業（株）製）が用いられた。ＦＥ－６１には、フッ素系シリコーンとともに、白金系触媒が含まれている。白金系触媒の含有量は、フッ素系シリコーンの質量に対する白金原子の質量の比が０．１ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下となる程度の微量である。

反応性シリコーンとしては、シランカップリング剤ＫＢＭ－９０３（商品名；信越化学工業（株）製）が用いられた。ＫＢＭ－９０３は、反応性有機官能基として、アミノ基を有している。ＫＢＭ－９０３は、ＦＥ－６１を１００質量部としたとき、５質量部配合された。ここで、ＦＥ－６１の１００質量部は、実質的にフッ素系シリコーン１００質量部と見なせる。

色材としては、白色の酸化チタンＦＲ２２（商品名；古河ケミカルズ（株）製）が用いられた。ＦＲ２２は、ＦＥ－６１を１００質量部としたとき、５質量部配合された。

[0042] 実施例１の指標２を形成するため、ステンレス鋼製のブレード（ＳＵＳブレード）が螺旋状に巻かれた蛇管３にポリエステル系樹脂からなる外皮樹脂４が被覆された塗布対象部材が製造された。

実施例１の医療機器用塗料は、塗布対象部材の外皮樹脂４の表面に塗布された。医療機器用塗料の塗布形状は、外皮樹脂４を周回する環状とされた。

医療機器用塗料が塗布された塗布対象部材は、加熱炉に配置され、１２０℃で１時間加熱された。これにより、医療機器用塗料が硬化し、実施例１の指標２が形成された。

医療機器用塗料が硬化した後、塗布対象部材の外皮樹脂４および指標２を覆うように、フッ素系ウレタン樹脂が塗工された。

この後、フッ素系ウレタン樹脂が塗工された塗布対象部材は、加熱炉に配置され、１２０℃で２時間加熱された。これにより、フッ素系ウレタン樹脂

が硬化し、実施例１におけるコート層５が形成された。

[0043] ［実施例２］

実施例２の医療機器用塗料は、実施例１における反応性シリコーンに代えて、シランカップリング剤ＫＢＥ－９００７（商品名；信越化学工業（株）製）が用いられた以外は、実施例１の医療機器用塗料と同様に製造された。ＫＢＥ－９００７は、反応性有機官能基として、イソシアネート基を有している。

実施例２の指標２は、実施例１の医療機器用塗料に代えて、実施例２の医療機器用塗料が用いられた以外は、実施例１と同様にして製造された。

[0044] ［実施例３］

実施例３の医療機器用塗料は、実施例１における反応性シリコーンに代えて、変性シリコーンオイルＫＦ－６０００（商品名；信越化学工業（株）製）が用いられた以外は、実施例１の医療機器用塗料と同様に製造された。ＫＦ－６０００は、側鎖にカルビノール基が導入された変性シリコーンである。ＫＦ－６０００は、反応性有機官能基として、ヒドロキシ基を有している。

実施例３の指標２は、実施例１の医療機器用塗料に代えて、実施例３の医療機器用塗料が用いられた以外は、実施例１と同様にして製造された。

[0045] ［実施例４］

実施例４の医療機器用塗料は、実施例１における反応性シリコーンに代えて、変性シリコーンオイルＸ－２２－１６２Ｃ（商品名；信越化学工業（株）製）が用いられた以外は、実施例１の医療機器用塗料と同様に製造された。Ｘ－２２－１６２Ｃは、両末端にカルボキシ基が導入された変性シリコーンである。Ｘ－２２－１６２Ｃは、反応性有機官能基として、カルボキシ基を有している。

実施例４の指標２は、実施例１の医療機器用塗料に代えて、実施例４の医療機器用塗料が用いられた以外は、実施例１と同様にして製造された。

[0046] ［比較例１］

比較例１の医療機器用塗料は、実施例１におけるＦＥ－６１に代えて、フッ素ゴム　ダイエルＧ－９０２（商品名；ダイキン工業（株）製）が用いられ、反応性シリコーンが削除されて製造された。ただし、ダイエルＧ－９０２とＦＲ２２とを混合する際には溶剤として、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）が用いられた。

ダイエルＧ－９０２は、三元系フッ素ゴムと、有機過酸化物架橋剤であるパーヘキサ（登録商標）２５Ｂ（商品名；日本油脂（株）製）と、架橋助剤であるトリアリルイソシアヌレートと、を含有している。

比較例１の指標は、実施例１の医療機器用塗料に代えて、比較例１の医療機器用塗料が用いられたため、外皮樹脂への塗布後の加熱条件は、１６０℃にて１時間とされた。

比較例１においても、コート層は、実施例１と同様にして形成された。

[0047] ［比較例２］

比較例２は、医療機器用塗料の加熱条件が１２０℃、１時間に変更された以外は、比較例１と同様である。

[0048] ［評価］

［表１］に示すように、実施例１～４、比較例１、２の評価としては、「外皮樹脂の色変化」評価と、「密着性」評価と、総合評価とが行われた。

[0049] 「外皮樹脂の色変化」評価は、指標の形成前と同様の状態の外皮樹脂の色と、コート層が形成された各実施例、各比較例のサンプルの色とを、目視で比較することよって行われた。

［表１］の「評価結果」欄には、色変化が無いと判定された場合、「○（ｇｏｏｄ）」、色変化が発生したと判定された場合、「×（ｎｏ　ｇｏｏｄ）」と記載された。

[0050] 「密着性」の評価においては、指標と外皮樹脂との密着性と、指標とコート層との密着性と、がそれぞれ評価された。

いずれの密着性も、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６によるクロスカット法を用いて評価された。評価結果は、同ＪＩＳによる分類０～５によって表され

た。分類の番号は、値が小さいほど密着性が良好であることを示す。

指標と外皮樹脂との密着性の評価結果は、［表１］における［対外皮樹脂］欄に記載された。指標とコート層との密着性の評価結果は、［表１］における［対コート層］欄に記載された。

[0051] 総合評価は、外皮樹脂の色変化がなく、かつ密着性がいずれも分類０であった場合に良好（［表１］には、〇（ｇｏｏｄ）と記載）、それ以外は、不良（［表１］には、×（ｎｏ　ｇｏｏｄ）と記載）とされた。

[0052] ［表１］に示すように、実施例１～４は、いずれも、「外皮樹脂の色変化」評価が「〇」であった。「密着性」評価は、すべて分類０であった。このため、総合評価は良好とされた。

各実施例において、外皮樹脂の色変化が生じなかった理由は、各実施例における加熱温度が１２０℃であったためと考えられる。外皮樹脂４に用いられたポリエステル系樹脂では、１２０℃における合計３時間の加熱では、黄変が生じないためである。

各実施例において、密着性が良好であった理由は、各実施例の医療機器用塗料には、外皮樹脂４、コート層５の樹脂材料と共有結合を形成しやすい反応性シリコーンがフッ素系シリコーンに分散して混合されており、かつ、１２０℃の加熱条件において、反応性シリコーンの反応性有機官能基の化学反応が進行したからであると考えられる。

[0053] これに対して、比較例１は、「外皮樹脂の色変化」評価が「×」であった。「密着性」評価は、指標と外皮樹脂との密着性が分類３、指標とコート層との密着性が分類５であった。総合評価は不良とされた。

比較例１において、色変化が生じたのは、医療機器用塗料の加熱温度が１６０℃のような高温であったため、外皮樹脂に黄変が生じたからであると考えられる。

比較例１において、「密着性」評価が分類３以上であったのは、比較例１の医療機器用塗料には、反応性シリコーンが含まれていなかったためであると考えられる。

比較例２の場合、各実施例と同様、加熱温度が１２０℃とされたため、「外皮樹脂の色変化」評価は「○」であった。

しかし、比較例２の「密着性」評価では、指標と外皮樹脂との密着性は分類５であり、比較例１よりも劣っていた。この理由は、加熱温度が低すぎたため、フッ素系シリコーンによる外皮樹脂、コート層との密着性が、さらに低下したためであると考えられる。

[0054] 以上、本発明の好ましい実施形態を、各実施例とともに説明したが、本発明はこの実施形態、各実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

また、本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付の請求の範囲によってのみ限定される。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の医療機器用塗料は、硬化時に塗布対象の熱可塑性樹脂に対する熱的影響を低減させることができ、塗布対象に対する硬化後の密着性を向上させることができる。

本発明の医療機器は、塗膜層の耐久性を向上させることができる。

符号の説明

[0056] １　内視鏡（医療機器）

２　指標（塗膜層）

４　外皮樹脂

５　コート層

１１　挿入部

１６　可撓管部

請求の範囲

[請求項1] フッ素系シリコーンと、

前記フッ素系シリコーンを架橋する白金系触媒と、

反応性有機官能基を有する反応性シリコーンと、

色材と、

を含有する、医療機器用塗料。

[請求項2] 前記反応性シリコーンの前記反応性有機官能基は、

アミノ基、イソシアネート基、カルボキシ基、およびヒドロキシ基のうち１つ以上の官能基を含む、

請求項１に記載の医療機器用塗料。

[請求項3] 請求項１に記載の医療機器用塗料によって形成された塗膜層を含む、医療機器。

[請求項4] 前記塗膜層には、コート層が積層されている、

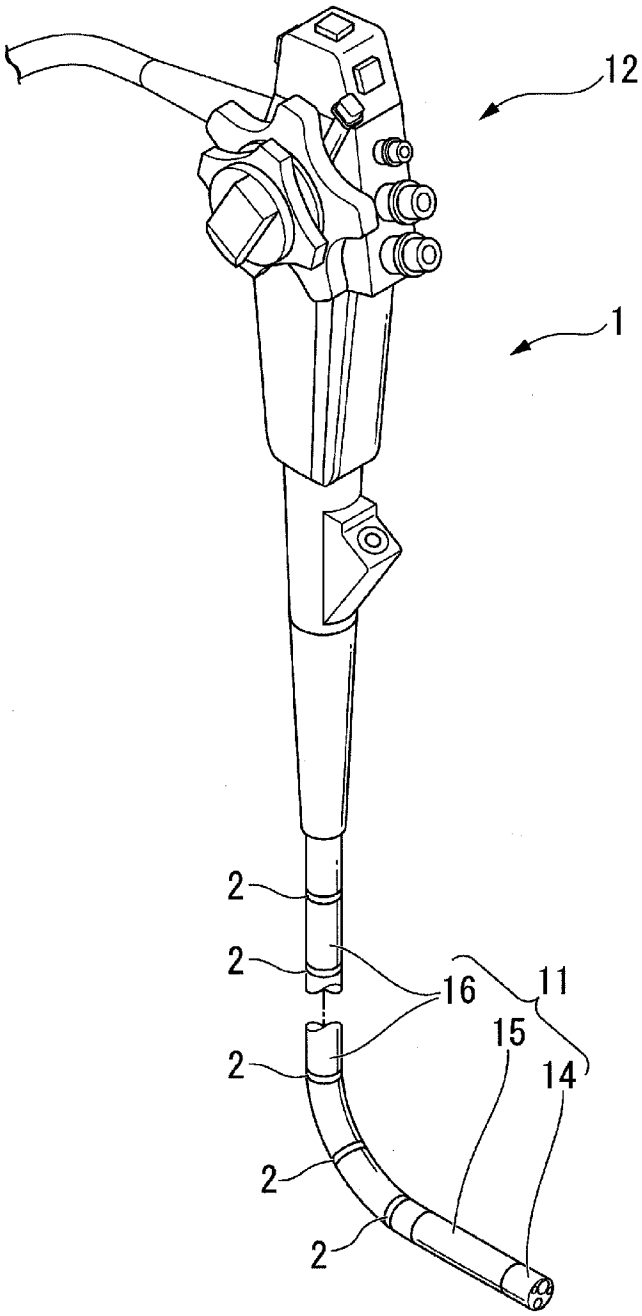
請求項３に記載の医療機器。

[請求項5] 前記コート層は、

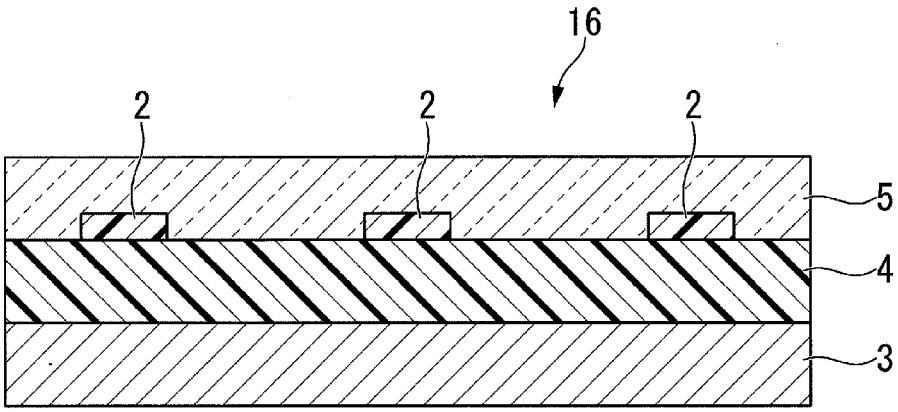
ウレタン系樹脂組成物によって形成された、

請求項４に記載の医療機器。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09D183/08(2006.01)i, A61B1/00(2006.01)i, A61L29/08(2006.01)i, A61L31/10(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D175/04(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. C09D183/08, A61B1/00, A61L29/08, A61L31/10, C09D5/00, C09D7/40, C09D175/04

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-504467 A (ETHICON, INC.) 12 February 2015, claims, examples 1-6 & US 2013/0122314 A1 (claims, examples 1-6) & WO 2013/074732 A1 & EP 2780425 A1 & AU 2012340465 A & CA 2855664 A & CN 104105765 A & RU 2014124158 A	1-5
Y	JP 2009-532530 A (BECTON, DICKINSON AND COMPANY) 10 September 2009, claims, paragraphs [0030], [0053], examples 1, 2 & US 2007/0228669 A1 (claims, paragraphs [0060]-[0061], [0077], [0084], examples 1, 2) & WO 2007/115159 A2 & EP 2004249 A2	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 March 2018 (19.03.2018)	03 April 2018 (03.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-502345 A (DOW CORNING CORPORATION) 08 February 2007, claims, paragraphs [0001], [0003], [0048]-[0056], [0080], examples 1-5 & US 2005/0038183 A1 (claims, paragraphs [0001], [0003], [0088]-[0106], [0130], examples 1-5) & WO 2005/019343 A1 & EP 1660586 A1 & KR 10-2006-0065688 A & CN 1860182 A & TW 200513499 A	1-5
Y	JP 2009-500514 A (SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CORPORATION) 18 January 2009, claims, paragraphs [0002]-[0006], examples 1-4 & US 2007/0073246 A1 (claims, paragraphs [0002]-[0006], examples 1-4) & WO 2007/008773 A2 & EP 1907479 A2 & CN 101218303 A	1-5
Y	JP 11-167295 A (PFU LIMITED) 22 June 1999, paragraph [0035] & US 6173147 B1 (column 14, lines 47-50) & WO 1999/010778 A1 & EP 935173 A1	1-5
Y	JP 10-268677 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 09 October 1998, claims, paragraphs [0008], [0014], example 10 (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-88489 A (OLYMPUS OPTICAL CO., LTD.) 25 March 2003, claims, paragraph [0028], examples (Family: none)	1-5
Y	JP 7-39511 A (FUJI PHOTO OPTICAL CO., LTD.) 10 February 1995, claims, paragraph [0003], examples, paragraph [0028] (Family: none)	4, 5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００４３７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D183/08(2006.01)i, A61B1/00(2006.01)i, A61L29/08(2006.01)i, A61L31/10(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D175/04(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.　C09D183/08, A61B1/00, A61L29/08, A61L31/10, C09D5/00, C09D7/40, C09D175/04

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）

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
Y	JP 2015-504467 A (エシコン・インコーポレイテッド) 2015.02.12, 特許請求の範囲、実施例１～６ & US 2013/0122314 A1 (CLAIMS, EXAMPLE 1-6) & WO 2013/074732 A1 & EP 2780425 A1 & AU 2012340465 A & CA 2855664 A & CN 104105765 A & RU 2014124158 A	１－５
Y	JP 2009-532530 A (ベクトン・ディキンソン・アンド・カンパニー) 2009.09.10, 特許請求の範囲、【００３０】、【００５３】、実施例１，２ & US 2007/0228669 A1 (CLAIMS, [0060]-[0061], [0077], [0084], EXAMPLE 1,2) & WO 2007/115159 A2 & EP 2004249 A2	１－５

☑　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	国際調査報告の発送日
１９．０３．２０１８	０３．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｚ　９４５４
上條　のぶよ
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 2007-502345 A（ダウ・コーニング・コーポレイション）2007.02.08, 特許請求の範囲、【０００１】、【０００３】、【００４８】～【００５６】、【００８０】、実施例１～５ & US 2005/0038183 A1 (CLAIMS, [0001], [0003], [0088]-[0106], [0130], EXAMPLE 1-5) & WO 2005/019343 A1 & EP 1660586 A1 & KR 10-2006-0065688 A & CN 1860182 A & TW 200513499 A	１－５
Ｙ	JP 2009-500514 A（サンーゴバン　パフォーマンス　プラスティックス　コーポレイション）2009.01.18, 特許請求の範囲、【０００２】～【０００６】、実施例１～４ & US 2007/0073246 A1 (CLAIMS, [0002]-[0006], EXAMPLE 1-4) & WO 2007/008773 A2 & EP 1907479 A2 & CN 101218303 A	１－５
Ｙ	JP 11-167295 A（株式会社ピーエフユー）1999.06.22, 【００３５】& US 6173147 B1 (COLUMN 14 LINE 47-50) & WO 1999/010778 A1 & EP 935173 A1	１－５
Ｙ	JP 10-268677 A（住友電気工業株式会社）1998.10.09, 特許請求の範囲、【０００８】、【００１４】、実施例１０（ファミリーなし）	１－５
Ｙ	JP 2003-88489 A（オリンパス光学工業株式会社）2003.03.25, 特許請求の範囲、【００２８】、実施例（ファミリーなし）	１－５
Ｙ	JP 7-39511 A（富士写真光機株式会社）1995.02.10, 特許請求の範囲、【０００３】、実施例、【００２８】（ファミリーなし）	４，５