(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7564807号
(P7564807)

(45)発行日　令和6年10月9日(2024.10.9)

(24)登録日　令和6年10月1日(2024.10.1)

(51)国際特許分類		FI		
A61L 29/08 (2006.01)		A61L	29/08	100
A61L 29/12 (2006.01)		A61L	29/12	100
A61L 29/14 (2006.01)		A61L	29/14	
A61L 31/10 (2006.01)		A61L	31/10	

請求項の数　10　（全51頁）

(21)出願番号　特願2021-540985(P2021-540985)
(86)(22)出願日　令和2年8月21日(2020.8.21)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/031638
(87)国際公開番号　WO2021/033763
(87)国際公開日　令和3年2月25日(2021.2.25)
審査請求日　令和5年5月11日(2023.5.11)
(31)優先権主張番号　特願2019-151581(P2019-151581)
(32)優先日　令和1年8月21日(2019.8.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000109543
テルモ株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷二丁目４４番１号
(74)代理人　110000671
ＩＢＣ一番町弁理士法人
(72)発明者　倉本 政則
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口１５００番地 テルモ株式会社内
(72)発明者　横手 成実
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口１５００番地 テルモ株式会社内
審査官　榎本 佳予子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　医療用具およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

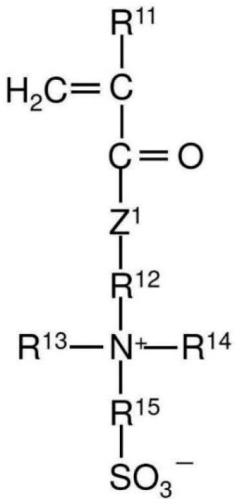
基材層と、

前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、

前記接着層の少なくとも一部に形成され、ヒアルロン酸またはその塩、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有し、

前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）は、それぞれ独立して、下記式（１）で表され、

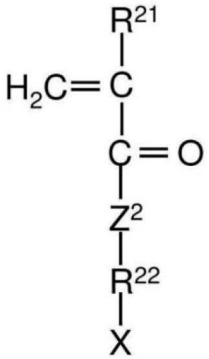
【化１】



(1)

上記式（１）中、
Ｒ^{11}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｚ^{1}は、酸素原子または－ＮＨ－であり、
Ｒ^{12}およびＲ^{15}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｒ^{13}およびＲ^{14}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキル基である、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）は、それぞれ独立して、下記式（２）、（３）または（４）で表され、

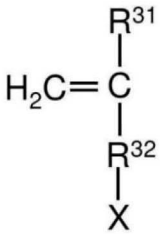
【化２】



(2)

上記式（２）中、
Ｒ^{21}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｚ^{2}は、酸素原子または－ＮＨ－であり、
Ｒ^{22}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_{3}$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_{3}$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_{2}$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

【化３】

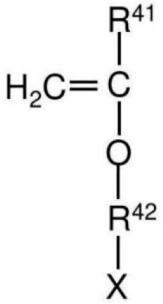


(3)

上記式（３）中、

Ｒ^{31}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｒ^{32}は、単結合または炭素数１～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

【化４】



(4)

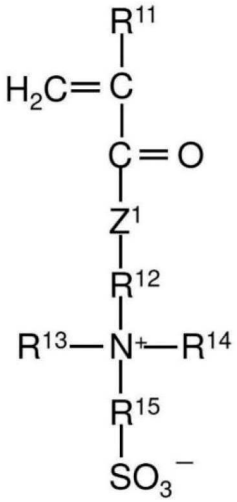
上記式（４）中、
Ｒ^{41}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｒ^{42}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）は、それぞれ独立して、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、およびアリル基からなる群より選択されるエチレン性不飽和基と、アジド基、ジアゾ基、ジアジリン基、ケトン基、およびキノン基からなる群より選択される光反応性基と、を有し、
前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、１～９９モル％であり、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．２～９９モル％であり、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．１～３０モル％であり、
前記重合性単量体（Ａ）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９５モル％を超え１００モル％以下であり、
前記重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９５モル％を超え１００モル％以下である、医療用具。

【請求項２】
前記親水性共重合体（２）は、前記ヒアルロン酸またはその塩　１重量部に対して、５重量部を超えて５００重量部未満の割合で前記表面潤滑層中に含まれる、請求項１に記載の医療用具。

【請求項３】
前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）は、それぞれ独立して、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（２

－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルアミノ）プロピル｝ジメチル（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、および｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシドからなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）は、それぞれ独立して、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸、１－［（メタ）アクリロイルオキシメチル］－１－プロパンスルホン酸、２－［（メタ）アクリロイルオキシ］－２－プロパンスルホン酸、３－［（メタ）アクリロイルオキシ］－１－メチル－１－プロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、および３－スルホプロピル（メタ）アクリレートならびにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）は、それぞれ独立して、２－アジドエチル（メタ）アクリレート、２－アジドプロピル（メタ）アクリレート、３－アジドプロピル（メタ）アクリレート、４－アジドブチル（メタ）アクリレート、４－（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン（ＭＢＰ）、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－ブロモベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－ブロモベンゾフェノン、４－スチリルメトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシチオキサントン、および２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－４－アジドベンゾエートからなる群より選択される少なくとも一種であり、
　前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、５～９９モル％であり、
　前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．５～９９モル％であり、
　前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．１～２５モル％であり、
前記重合性単量体（Ａ）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９９モル％を超え１００モル％以下であり、
前記重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９９モル％を超え１００モル％以下である、請求項１または２に記載の医療用具。
【請求項４】
　重合性単量体（Ｃ）および／または（Ｃ’）は、ベンゾフェノン構造を有する基を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の医療用具。
【請求項５】
　前記親水性共重合体（１）および親水性共重合体（２）は、同じ構造を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の医療用具。
【請求項６】
　前記医療用具は、カテーテル、ステントまたはガイドワイヤである、請求項１～５のいずれか１項に記載の医療用具。
【請求項７】
　請求項１～６のいずれか１項に記載の医療用具の製造方法であって、
　前記基材層に、前記親水性共重合体（１）を含むコート液（１）を塗布して、接着層を形成し、

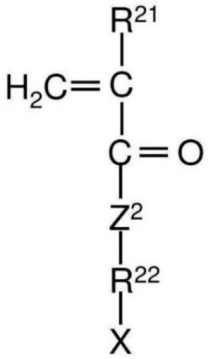
前記接着層に、前記ヒアルロン酸またはその塩および前記親水性共重合体（２）を含むコート液（２）を塗布して、表面潤滑層を形成する、
ことを有する、方法。
【請求項８】
前記コート液（２）中の前記親水性共重合体（２）の濃度が、０．１～４．５重量％である、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
基材層と、
前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、
前記接着層の少なくとも一部に形成され、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子からなる群より選択される少なくとも一種、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有し、
前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）は、それぞれ独立して、下記式（１）で表され、
【化５】



(1)

上記式（１）中、
R^{11}は、水素原子またはメチル基であり、
Z^1は、酸素原子または－ＮＨ－であり、
R^{12}およびR^{15}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
R^{13}およびR^{14}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキル基である、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）は、それぞれ独立して、下記式（２）、（３）または（４）で表され、

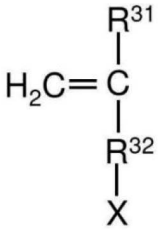
【化６】



(2)

上記式（２）中、
Ｒ^{21}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｚ^{2}は、酸素原子または－ＮＨ－であり、
Ｒ^{22}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_{3}$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_{3}$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_{2}$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

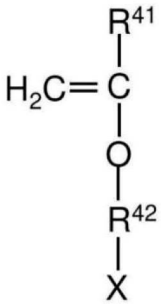
【化７】



(3)

上記式（３）中、
Ｒ^{31}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｒ^{32}は、単結合または炭素数１～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_{3}$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_{3}$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_{2}$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

【化８】



(4)

上記式（４）中、
Ｒ^{41}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｒ^{42}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_{3}$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_{3}$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_{2}$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）は、それぞれ独立して、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、およびアリル基からなる群より選択されるエチレン性不飽和基と、アジド基、ジアゾ基、ジアジリン基、ケトン基、およびキノン基からなる群より選択される光反応性基と、を有し、
前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、

全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、１～９９モル％であり、
　前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．２～９９モル％であり、
　前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．１～３０モル％であり、
前記重合性単量体（Ａ）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９５モル％を超え１００モル％以下であり、
前記重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９５モル％を超え１００モル％以下であり、
前記高分子電解質は、アクリル酸およびスチレンスルホン酸ならびにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも一種の（共）重合体であり、
前記多糖は、コンドロイチン硫酸およびカルボキシメチルセルロースならびにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記非イオン性高分子は、ビニルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドおよびＮ－イソプロピルアクリルアミドからなる群より選択される非イオン性モノマー由来の構成単位を含む単独または共重合体である、医療用具。

【請求項１０】

前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）は、それぞれ独立して、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルアミノ）プロピル｝ジメチル（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、および｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシドからなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）は、それぞれ独立して、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸、１－［（メタ）アクリロイルオキシメチル］－１－プロパンスルホン酸、２－［（メタ）アクリロイルオキシ］－２－プロパンスルホン酸、３－［（メタ）アクリロイルオキシ］－１－メチル－１－プロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、および３－スルホプロピル（メタ）アクリレートならびにこれらの塩からなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）は、それぞれ独立して、２－アジドエチル（メタ）アクリレート、２－アジドプロピル（メタ）アクリレート、３－アジドプロピル（メタ）アクリレート、４－アジドブチル（メタ）アクリレート、４－（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン（ＭＢＰ）、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－ブロモベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－ブロモ

ベンゾフェノン、４－スチリルメトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシチオキサントン、および２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－４－アジドベンゾエートからなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記重合性単量体（Ａ）および（Ａ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、５～９９モル％であり、
前記重合性単量体（Ｂ）および（Ｂ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．５～９９モル％であり、
前記重合性単量体（Ｃ）および（Ｃ’）由来の構成単位の含有量は、それぞれ独立して、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、０．１～２５モル％であり、
前記重合性単量体（Ａ）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９９モル％を超え１００モル％以下であり、
前記重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位の含有量、前記重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位の含有量および前記重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位の含有量の合計が、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、９９モル％を超え１００モル％以下であり、
前記高分子電解質は、スチレンスルホン酸ならびにこのナトリウム塩およびカリウム塩からなる群より選択される少なくとも一種の（共）重合体であり、
前記多糖は、カルボキシメチルセルロースならびにこのナトリウム塩およびカリウム塩からなる群より選択される少なくとも一種であり、
前記非イオン性高分子は、ポリビニルピロリドンである、請求項９に記載の医療用具。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、医療用具およびその製造方法に関する。特に、本発明は、優れた潤滑性を発揮する表面潤滑層を有する医療用具およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、カテーテルは、その外径を細径化して血管の末梢部への挿通性を高めることで、様々な病変部の診断や治療に使用されている。そのため、カテーテルによる診断または治療では、カテーテルと生体管腔内面との間のクリアランスが極めて小さくなり、カテーテル表面に高い摩擦抵抗が生じる場合がある。そのため、カテーテルは、カテーテル表面に潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を付与するコーティングが求められている。
【０００３】
例えば、国際公開第２０１８／０３８０６３号（ＵＳ　２０１９／０１８５７７６　Ａ１に相当）には、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基等の基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む親水性共重合体を表面潤滑層に使用することが開示されている。
【発明の概要】
【０００４】
国際公開第２０１８／０３８０６３号（ＵＳ　２０１９／０１８５７７６　Ａ１に相当）に開示される表面潤滑層は、確かに優れた潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を発揮する。その一方で、生体内において、より屈曲性が高く、より狭い病変部位へと医療用具をアプローチする医療手技が広まりつつあり、医療用具を病変部位へ到達させるための操作性への要求は近年高まってきている。このため、より狭い病変部位であっても医療用具を良好に操作すべく、潤滑性をさらに向上する技術が要求されている。
【０００５】
したがって、本発明の目的は、潤滑性を向上できる手段を提供することにある。
【０００６】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、特定の構成単位を有する親水性共重合体を含む接着層ならびに特定の構成単位を有する親水性共重合体およびヒアルロン酸（塩）等の特定の保水材を含む表面潤滑層を基材層に設けることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００７】

すなわち、上記目的は、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、ヒアルロン酸またはその塩、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具によって達成できる。

【０００８】

また、上記目的は、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子からなる群より選択される少なくとも一種、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具によっても達成できる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】本発明に係る医療用具の代表的な実施形態の表面の積層構成を模式的に表した部分断面図である。

【図２】図１の実施形態の応用例として、表面の積層構成の異なる構成例を模式的に表した部分断面図である。

【図３】実施例および比較例で用いた潤滑性および耐久性試験装置（摩擦測定機）の模式図である。

【図４】実施例１および比較例１における潤滑性および耐久性試験結果を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は、ＸおよびＹを含み、「Ｘ以上Ｙ以下」を意味する。本明細書において、「Ｘおよび／またはＹ」とは、ＸおよびＹの少なくとも一方を含むことを意味し、「Ｘ単独」、「Ｙ単独」および「ＸおよびＹの組み合わせ」を包含する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（２０～２５℃）／相対湿度４０～６０％ＲＨの条件で測定する。

【００１１】

本明細書において、「（メタ）アクリル」との語は、アクリルおよびメタクリルの双方を包含する。よって、例えば、「（メタ）アクリル酸」との語は、アクリル酸およびメタクリル酸の双方を包含する。同様に、「（メタ）アクリロイル」との語は、アクリロイル

およびメタクリロイルの双方を包含する。よって、例えば、「（メタ）アクリロイル基」との語は、アクリロイル基およびメタクリロイル基の双方を包含する。

【００１２】

また、本明細書において「置換」とは、特に定義しない限り、Ｃ１～Ｃ３０アルキル基、Ｃ２～Ｃ３０アルケニル基、Ｃ２～Ｃ３０アルキニル基、Ｃ１～Ｃ３０アルコキシ基、アルコキシカルボニル基（－ＣＯＯＲ、ＲはＣ１～Ｃ３０アルキル基）、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩ原子）、Ｃ６～Ｃ３０アリール基、Ｃ６～Ｃ３０アリールオキシ基、アミノ基、Ｃ１～Ｃ３０アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオール基、Ｃ１～Ｃ３０アルキルチオ基またはヒドロキシル基で置換されていることを指す。なお、ある基が置換される場合、置換された構造がさらに置換される前の定義に含まれるような置換の形態は除外される。例えば、置換基がアルキル基である場合、置換基としてのこのアルキル基はさらにアルキル基で置換されることはない。

【００１３】

本明細書において、「スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）」を単に「重合性単量体（Ａ）」または「本発明に係る重合性単量体（Ａ）」とも称する。同様にして、「スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ａ）」または「本発明に係る構成単位（Ａ）」とも称する。同様にして、本明細書において、「スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）」を単に「重合性単量体（Ａ’）」または「本発明に係る重合性単量体（Ａ’）」とも称する。同様にして、「スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ａ’）」または「本発明に係る構成単位（Ａ’）」とも称する。

【００１４】

本明細書において、「スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）」を単に「重合性単量体（Ｂ）」または「本発明に係る重合性単量体（Ｂ）」とも称する。同様にして、「スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ｂ）」または「本発明に係る構成単位（Ｂ）」とも称する。同様にして、本明細書において、「スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）」を単に「重合性単量体（Ｂ’）」または「本発明に係る重合性単量体（Ｂ’）」とも称する。同様にして、「スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ｂ’）」または「本発明に係る構成単位（Ｂ’）」とも称する。

【００１５】

本明細書において、「光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）」を単に「重合性単量体（Ｃ）」または「本発明に係る重合性単量体（Ｃ）」とも称する。同様にして、「光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ｃ）」または「本発明に係る構成単位（Ｃ）」とも称する。同様にして、本明細書において、「光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）」を単に「重合性単量体（Ｃ’）」または「本発明に係る重合性単量体（Ｃ’）」とも称する。同様にして、「光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位」を単に「構成単位（Ｃ’）」または「本発明に係る構成単位（Ｃ’）」とも称する。

【００１６】

本明細書において、「構成単位（Ａ）と、構成単位（Ｂ）と、構成単位（Ｃ）と、を含む親水性共重合体（１）」を単に「親水性共重合体（１）」または「本発明に係る親水性共重合体（１）」とも称する。同様にして、本明細書において、本明細書において、「構成単位（Ａ’）と、構成単位（Ｂ’）と、構成単位（Ｃ’）と、を含む親水性共重合体（２）

」を単に「親水性共重合体（２）」または「本発明に係る親水性共重合体（２）」とも称する。

【００１７】

本明細書において、「重合性単量体」を単に「単量体」とも称する。

【００１８】

本明細書において、「ヒアルロン酸またはその塩」を単に「ヒアルロン酸（塩）」とも称する。

【００１９】

本明細書において、ある構成単位がある単量体に「由来する」とされる場合には、当該構成単位が、その構成単位に対応する単量体に存在する重合性不飽和二重結合（Ｃ＝Ｃ）が単結合（－Ｃ－Ｃ－）になることにより生じる２価の構成単位であることを意味する。

【００２０】

本発明の第一の態様では、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、ヒアルロン酸またはその塩、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具が提供される。

【００２１】

本発明の第二の態様では、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子からなる群より選択される少なくとも一種、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具が提供される。

【００２２】

上記第一および第二の態様に記載の構成を有する医療用具は、優れた潤滑性を発揮できる。

【００２３】

近年、医療用具の小型化・細径化が進み、生体内において、より屈曲性が高く、より狭い病変部位へと医療用具をアプローチする医療手技が広まりつつある。このような医療用具と生体管腔内面とのクリアランスが小さい部位に対しても操作性を良好に保てるデバイスが要求されている。本発明者らは、このような要求にこたえるため、鋭意検討を行った。その結果、上記国際公開第２０１８／０３８０６３号（ＵＳ　２０１９／０１８５７７６Ａ１に相当）に記載の表面潤滑層を接着層とし、当該接着層上に、親水性共重合体および特定の保水材（ヒアルロン酸（塩）、高分子電解質、多糖、非イオン性高分子）を含む表面潤滑層を設けることによって、高負荷条件下でも（すなわち、医療用具と生体管腔内面とのクリアランスが小さい部位でも）高い潤滑性を発揮できることを知得した。かような効果が奏されるメカニズムについては明らかではないが、以下のメカニズムが推定される

。なお、下記メカニズムは推定であり、本発明は下記推定によって限定されない。詳細には、表面潤滑層に含まれる親水性共重合体（親水性共重合体（２））は、湿潤時（例えば、体液や生理食塩水等の水性液体と接した時）に潤滑性を発揮する。本発明によると、表面潤滑層は、この親水性共重合体（親水性共重合体（２））に加えて、保水材（第一の態様では、ヒアルロン酸（塩）；第二の態様では、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種；以下、同様）を含む。かような表面潤滑層は、保水材そのものの吸水効果に加え、保水材の存在によって架橋密度が適度に低い。このため、水性液体が表面潤滑層中に入りやすい（親水性共重合体（２）は水性液体と接触して潤滑性（表面ゲル水和潤滑）を発揮しやすい）。また、本発明の表面潤滑層は、高負荷条件下では、表面潤滑層が保持している水性液体により医療用具表面に十分な水和層を維持できる。このため、親水性共重合体（２）は、高負荷条件下であっても十分な潤滑性を発揮できると考えられる。

【００２４】

また、接着層中の親水性共重合体（１）および表面潤滑層中の親水性共重合体（２）は光反応性基を有する。接着層や表面潤滑層に活性エネルギー線を照射すると、光反応性基は反応活性種を生成し、接着層中の親水性共重合体（１）と基材層（樹脂）とが反応して、基材層と接着層との間に共有結合を形成する。また、これらの反応活性種の生成により、接着層中の親水性共重合体（１）と表面潤滑層中の親水性共重合体（２）や保水材（特にヒアルロン酸（塩））とが反応して、接着層と表面潤滑層との間にも共有結合を形成する。ゆえに、本発明は、接着層を基材層と表面潤滑層との間に設けることにより、表面潤滑層を接着層を介して基材層に強固に固定化することができる。ゆえに、本発明の医療用具は、初期の潤滑性をより長期にわたって維持し、耐久性（潤滑維持性）をさらに向上できる。

【００２５】

したがって、本発明の医療用具は、医療用具と生体管腔内面との間のクリアランスがより小さい（高負荷）条件下であっても、優れた潤滑性を発揮できる。また、本発明の医療用具は、優れた耐久性（潤滑維持性）を発揮できる。

【００２６】

以下、添付した図面を参照して、本発明に係る医療用具の好ましい実施形態について説明する。

【００２７】

図１は、本発明に係る医療用具（以下、単に「医療用具」とも称する）の代表的な実施形態の表面の積層構造を模式的に表した部分断面図である。図２は、本実施形態の応用例として、表面の積層構造の異なる構成例を模式的に表した部分断面図である。なお、図１および図２中、１は基材層を、１ａは基材層コア部を、１ｂは基材表面層を、２は接着層を、３は表面潤滑層を、１０は医療用具を、それぞれ表す。

【００２８】

図１および図２に示されるように、本実施形態の医療用具１０では、基材層１と、基材層１の表面の少なくとも一部を覆うように固定化（配置）された（図中では、図面内の基材層１表面の全体（全面）に固定化（配置）された例を示す）親水性共重合体（１）を含む接着層２と、接着層２の表面の少なくとも一部を覆うように固定化（配置）された（図中では、図面内の接着層２表面の全体（全面）に固定化（配置）された例を示す）親水性共重合体（２）および保水材（第一の態様では、ヒアルロン酸（塩）；第二の態様では、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種）を含む表面潤滑層３と、を備える。接着層２は、親水性共重合体（１）の光反応性基を介して、基材層１ならびに表面潤滑層３中の親水性共重合体（２）および保水材（特にヒアルロン酸（塩））に結合している。

【００２９】

以下、本実施形態の医療用具の各構成について説明する。

【００３０】

＜第一の態様＞

本発明の第一の態様は、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、ヒアルロン酸またはその塩、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具に関する。

【００３１】

［基材層（基材）］

本態様で用いられる基材層としては、後述の親水性共重合体（１）に含まれる光反応性基と反応して化学結合を形成しうるものであれば、いずれの材料から構成されてもよい。具体的には、基材層１を構成（形成）する材料は、金属材料、高分子材料、セラミックス等が挙げられる。ここで、基材層１は、図１に示されるように、基材層１全体（全部）が上記いずれかの材料で構成（形成）されても、または、図２に示されるように、上記いずれかの材料で構成（形成）された基材層コア部１ａの表面に他の上記いずれかの材料を適当な方法で被覆（コーティング）して、基材表面層１ｂを構成（形成）した構造を有していてもよい。後者の場合の例としては、樹脂材料等で形成された基材層コア部１ａの表面に金属材料が適当な方法（メッキ、金属蒸着、スパッタ等従来公知の方法）で被覆（コーティング）されて、基材表面層１ｂを形成してなるもの；金属材料やセラミックス材料等の硬い補強材料で形成された基材層コア部１ａの表面に、金属材料等の補強材料に比して柔軟な高分子材料が適当な方法（浸漬（ディッピング）、噴霧（スプレー）、塗布・印刷等の従来公知の方法）で被覆（コーティング）あるいは基材層コア部１ａの補強材料と基材表面層１ｂの高分子材料とが複合化（適当な反応処理）されて、基材表面層１ｂを形成してなるもの等が挙げられる。よって、基材層コア部１ａが、異なる材料を多層に積層してなる多層構造体、あるいは医療用具の部分ごとに異なる材料で形成された部材を繋ぎ合わせた構造（複合体）などであってもよい。また、基材層コア部１ａと基材表面層１ｂとの間に、さらに別のミドル層（図示せず）が形成されていてもよい。さらに、基材表面層１ｂに関しても異なる材料を多層に積層してなる多層構造体、あるいは医療用具の部分ごとに異なる材料で形成された部材を繋ぎ合わせた構造（複合体）などであってもよい。

【００３２】

上記基材層１を構成（形成）する材料のうち、金属材料としては、特に制限されるものではなく、カテーテル、ステント、ガイドワイヤ等の医療用具に一般的に使用される金属材料が使用される。具体的には、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ４２０Ｊ２、ＳＵＳ６３０等の各種ステンレス鋼（ＳＵＳ）、金、白金、銀、銅、ニッケル、コバルト、チタン、鉄、アルミニウム、スズあるいはニッケル－チタン（Ｎｉ－Ｔｉ）合金、ニッケル－コバルト（Ｎｉ－Ｃｏ）合金、コバルト－クロム（Ｃｏ－Ｃｒ）合金、亜鉛－タングステン（Ｚｎ－Ｗ）合金等の各種合金が挙げられる。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。上記金属材料には、使用用途であるカテーテル、ステント、ガイドワイヤ等の基材層として最適な金属材料を適宜選択すればよい。

【００３３】

また、上記基材層１を構成（形成）する材料のうち、高分子材料としては、特に制限されるものではなく、カテーテル、ステント、ガイドワイヤ等の医療用具に一般的に使用される高分子材料が使用される。具体的には、ポリアミド樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、変性ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチ

レンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン等のスチロール樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂（アリル樹脂）、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂（ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂）、アクリル樹脂、ポリアセタール樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂（ケイ素樹脂）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）等のポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられ、後述の接着層との接着性の観点から高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、変性ポリエチレン等のポリエチレン、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）等のポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂が好ましい。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。上記高分子材料には、使用用途であるカテーテル、ステント、ガイドワイヤ等の基材層として最適な高分子材料を適宜選択すればよい。

【００３４】

また、上記基材層の形状は、特に制限されることはなく、シート状、線状（ワイヤ）、管状など使用態様により適宜選択される。

【００３５】

［接着層（親水性共重合体（１））］

接着層は、基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位（構成単位（Ａ））と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位（構成単位（Ｂ））と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位（構成単位（Ｃ））とを含む、親水性共重合体（１）を含む。ここで、接着層は、必ずしも基材層表面全体に形成される必要はない。例えば、接着層は、体液と接触する基材層表面部分（一部）に形成されていればよい。

【００３６】

本発明に係る接着層に含まれる親水性共重合体（１）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）（以下、「単量体Ａ」とも称する）由来の構成単位（構成単位（Ａ））と、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）（以下、「単量体Ｂ」とも称する）由来の構成単位（構成単位（Ｂ））と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）（以下、「単量体Ｃ」とも称する）由来の構成単位（構成単位（Ｃ））と、を有する。当該親水性共重合体（１）（ゆえに、接着層）は、十分な潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を発揮できる。また、当該親水性共重合体（１）は、基材層および後述の表面潤滑層内の親水性共重合体（２）や保水材（特にヒアルロン酸（塩））と良好な結合性（接着性）を有する。かような効果が奏されるメカニズムについては完全には明らかではないが、以下のメカニズムが推定されている。単量体Ｃ由来の構成単位に含まれる光反応性基は、活性エネルギー線の照射により反応活性種を生成し、基材層表面および後述の表面潤滑層内の親水性共重合体（２）や保水材（特にヒアルロン酸（塩））と反応して化学結合を形成する。ゆえに、本発明に係る親水性共重合体（１）を含む接着層は、基材層上に強固に固定化され、表面潤滑層を強固に固定化するため、耐久性（潤滑維持性）に優れる。なお、上記メカニズムは推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。

【００３７】

本発明において、本発明の作用効果に影響を及ぼさない限り、接着層と基材層との間に他の層を有しても構わないが、好ましくは、接着層は基材層の直上に位置する。

【００３８】

また、接着層の厚みは、特に制限されない。基材層との接着性、表面潤滑層との接着性、潤滑性などの観点から、接着層の厚み（乾燥膜厚）が、０．１～１００μｍであることが好ましく、０．２～５０μｍであることがより好ましい。

【００３９】

以下、本発明に係る接着層に含まれる親水性共重合体（１）を構成する各重合性単量体について説明する。

【００４０】

（重合性単量体（Ａ））

親水性共重合体（１）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位（構成単位（Ａ））を有する。ここで、親水性共重合体（１）を構成する構成単位（Ａ）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ａ）は、１種単独の構成単位（Ａ）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ａ）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ａ）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【００４１】

重合性単量体（Ａ）（単量体Ａ）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体である。単量体Ａ由来の構成単位に含まれるスルホベタイン構造は、潤滑性付与効果に優れる。ゆえに、単量体Ａ由来の構成単位を有する親水性共重合体（１）は、潤滑性に優れると考えられる。また、単量体Ａの単独重合体はＮａＣｌ水溶液には可溶であるが、水や低級アルコールには溶解しないまたは溶解しにくい。ゆえに、スルホベタイン構造は静電相互作用が強い可能性が示唆される。このため、本発明に係る親水性共重合体（１）を含む接着層の内部には、強い凝集力が働く。これにより、接着層は高い強度を有する（耐久性に優れる）と考えられる。なお、上記は推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。

【００４２】

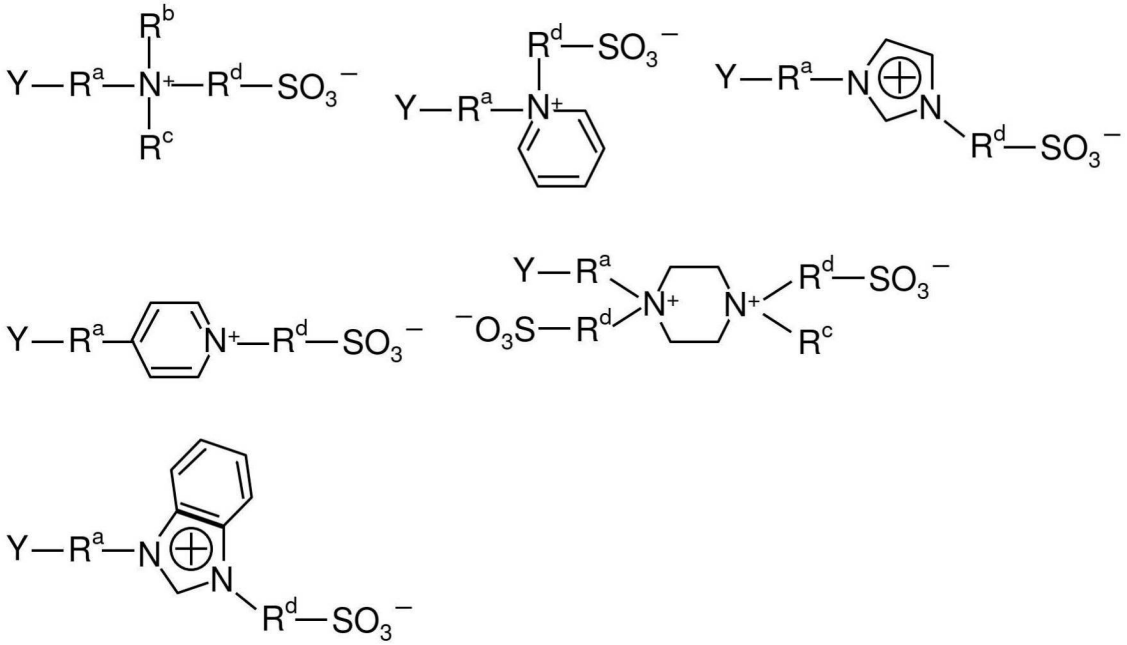
ここで、「スルホベタイン構造」とは、正電荷と硫黄元素を含む負電荷とが隣り合わない位置に存在し、正電荷を有する原子には解離しうる水素原子が結合しておらず、電荷の総和がゼロである構造を指す。

【００４３】

単量体Ａの例としては、特に制限されないが、以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

【００４４】

【化１】



【００４５】

上記一般式中、R^aおよびR^dは、それぞれ独立して、置換されてもよい炭素原子数１～３０のアルキレン基または置換されてもよい炭素原子数６～３０のアリーレン基であってもよい。R^bおよびR^cは、それぞれ独立して、置換されてもよい炭素原子数１～３０

のアルキル基または置換されてもよい炭素原子数６～３０のアリール基であってもよい。Ｙは、アクリロイル基（CH_2＝ＣＨ－Ｃ（＝Ｏ）－）、メタクリロイル基（CH_2＝Ｃ（CH_3）－Ｃ（＝Ｏ）－）、ビニル基（CH_2＝ＣＨ－）等のエチレン性不飽和基を有する基であってもよい。但し、上記一般式中、正電荷および負電荷の総和はゼロである。

【００４６】

炭素原子数１～３０のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓｅｃ－ブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

【００４７】

炭素原子数６～３０のアリーレン基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基、ピレニレン基、ペリレニレン基、フルオレニレン基、ビフェニレン基等が挙げられる。

【００４８】

炭素原子数１～３０のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉｓｏ－アミル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基等が挙げられる。

【００４９】

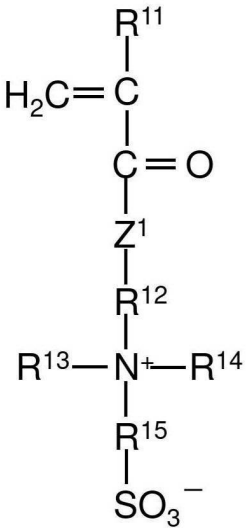
炭素原子数６～３０のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基等が挙げられる。

【００５０】

中でも、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）のさらなる向上の観点から、単量体Ａは、下記式（１）で表される化合物であることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ａ）は、下記式（１）で表される。

【００５１】

【化２】



(1)

【００５２】

上記式（１）中、R^{11}は、水素原子またはメチル基である。また、Z^1は、酸素原子（－Ｏ－）または－ＮＨ－であり、好ましくは酸素原子（－Ｏ－）である。

【００５３】

また、上記式（１）中、R^{12}およびR^{15}は、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素数１～１２の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数１～８の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、さらにより好

ましくは炭素数１～６の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数１～４の直鎖のアルキレン基（メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基）であり、特に好ましくは炭素数１～３の直鎖のアルキレン基（メチレン基、エチレン基またはトリメチレン基）である。また、R^{12}およびR^{15}の組み合わせは、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）のさらなる向上の観点から、好ましくはR^{12}がエチレン基でありかつR^{15}がトリメチレン基である；またはR^{12}がトリメチレン基でありかつR^{15}がテトラメチレン基である。

【００５４】

上記式（１）中、R^{13}およびR^{14}は、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、好ましくは炭素数１～１２の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～８の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、さらにより好ましくは炭素数１～４の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【００５５】

上記式（１）で表される化合物の例としては、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジエチル－（２－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルアミノ）プロピル｝ジメチル（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（２－スルホエチル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ］プロピル｝ジエチル－（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。これらのうち、｛２－［（メタ）アクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド、｛３－［（メタ）アクリロイルオキシ）プロピル］ジメチル（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシドが好ましく、｛２－［メタクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド（ＭＳＰＢ）、［３－（メタクリロイルアミノ）プロピル］ジメチル（３－スルホブチル）アンモニウムヒドロキシド（ＭＳＢＢ）がより好ましく、｛２－［メタクリロイルオキシ］エチル｝ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド（ＭＳＰＢ）さらに好ましい。上記の化合物は、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。

【００５６】

単量体Ａは、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。市販品としては、シグマアルドリッチ社、富士フイルム和光純薬株式会社等より入手することができる。また、合成する場合は、Ａ．Ｌａｓｃｈｅｗｓｋｙ，ｐｏｌｙｍｅｒｓ，６，１５４４－１６０１（２０１４）等を参照することができる。

【００５７】

また、単量体Ａは、上記一般式で表される化合物に限らず、正電荷が末端に存在する形態を有する化合物であってもよい。

【００５８】

当該親水性共重合体（１）において、単量体Ａ由来の構成単位の含有量は、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、好ましくは０．１～９９モル％であり、より好ましくは１～９９モル％であり、さらにより好ましくは５～９９モル％であり、特

に好ましくは１０～９９モル％である。かような範囲であれば、潤滑性および溶剤溶解性のバランスが良好となる。なお、構成単位（Ａ）が２種以上の構成単位（Ａ）から構成される場合には、上記構成単位（Ａ）の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、構成単位（Ａ）の合計の割合（モル比（モル％））である。また、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対する単量体Ａの仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。

【００５９】

（重合性単量体（Ｂ））

親水性共重合体（１）は、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位（構成単位（Ｂ））を有する。ここで、親水性共重合体（１）を構成する構成単位（Ｂ）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ｂ）は、１種単独の構成単位（Ｂ）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ｂ）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ｂ）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【００６０】

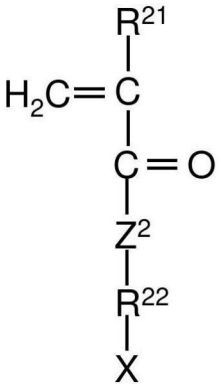
重合性単量体（Ｂ）（単量体Ｂ）は、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体である。かような基を導入することで、水系溶剤中でアニオン化して、親水性共重合体間で静電反発が生じる。その結果、親水性共重合体間でのスルホベタイン構造同士の静電相互作用および光反応性基同士の疎水性相互作用が低減する。ゆえに、当該共重合体の溶剤溶解性（特に水、低級アルコール、または水と低級アルコールとの混合溶媒への溶解性）が向上する。この向上効果は、単量体Ｃの光反応性基がベンゾフェノン基である場合において特に顕著である。ベンゾフェノン基は芳香環を複数有するためπ－π相互作用によって会合しやすく、これによりベンゾフェノン基を含む重合体は凝集して不溶化しやすい。そこで、単量体Ｂ由来の構成単位を導入することで、上記のように静電反発が生じ、ベンゾフェノン基同士の会合が抑制されるため、重合体の溶解性あるいは分散性が飛躍的に向上すると考えられる。なお、上記メカニズムは推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。あるいは、単量体Ｃがエステル基を含む場合においても、上記の向上効果は良好に得られる。また、単量体Ｂは、上記基以外に、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基を有することが好ましい。

【００６１】

中でも、溶剤溶解性のさらなる向上の観点から、単量体Ｂは、下記式（２）、（３）または（４）で表される化合物であることが好ましく、下記式（２）で表される化合物であることがより好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ｂ）は、下記式（２）、（３）または（４）で表される。本発明のより好ましい形態では、重合性単量体（Ｂ）は、下記式（２）で表される。

【００６２】

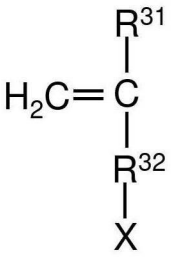
【化３】



(2)

【００６３】
上記式（２）中、Ｒ^{21}は、水素原子またはメチル基である。また、Ｚ^{2}は、酸素原子（－Ｏ－）または－ＮＨ－であり、好ましくは－ＮＨ－である。
【００６４】
上記式（２）中、Ｒ^{22}は、溶剤溶解性のさらなる向上の観点から、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素原子数１～１２の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数１～８の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、さらにより好ましくは炭素原子数１～６の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、特に好ましくは炭素原子数３～５の分岐鎖のアルキレン基である。炭素原子数３～５の分岐鎖のアルキレン基は、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－等で表される基であり（但し、上記式（２）における上記基の連結順序は特に制限されない）、中でも、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－ＣＨ$_2$－で表される基が特に好ましい。
【００６５】
上記式（２）中、Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、酸の解離度（すなわちアニオン化のし易さ）ひいては共重合体の溶剤溶解性の観点から、好ましくはスルホン酸基および硫酸基ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、モノマーの入手のし易さという点で、より好ましくはスルホン酸基またはその塩の基である。ここで、塩は、特に制限されないが、例えば、上記基のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）がある。
【００６６】
上記式（２）で表される化合物の例としては、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸、１－［（メタ）アクリロイルオキシメチル］－１－プロパンスルホン酸、２－［（メタ）アクリロイルオキシ］－２－プロパンスルホン酸、３－［（メタ）アクリロイルオキシ］－１－メチル－１－プロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、３－スルホプロピル（メタ）アクリレートおよびこれらの塩（好ましくはナトリウム塩、カリウム塩）等が挙げられる。これらのうち、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸またはこの塩（特にアルカリ金属塩）が好ましく、２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸またはこの塩（特にナトリウム塩）がより好ましい。これらの化合物は、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。
【００６７】
上記式（２）で表される化合物は、合成品または市販品のいずれを用いてもよく、市販品としては、東京化成工業株式会社、シグマアルドリッチ社等より入手することができる。
【００６８】

【化４】



(3)

【００６９】

上記式（３）中、Ｒ^{31}は、水素原子またはメチル基である。

【００７０】

上記式（３）中、Ｒ^{32}は、単結合または炭素原子数１～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは単結合または炭素原子数１～１２の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、より好ましくは単結合または炭素原子数１～８の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、さらにより好ましくは単結合または炭素原子数１～４の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、特に好ましくは単結合である。ここで、アルキレン基の具体的な例示は、上記式（２）と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【００７１】

上記式（３）中、Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、酸の解離度（すなわちアニオン化のし易さ）ひいては共重合体の溶剤溶解性の観点から、好ましくはスルホン酸基および硫酸基ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、モノマーの入手のし易さという点で、より好ましくはスルホン酸基またはその塩の基である。

【００７２】

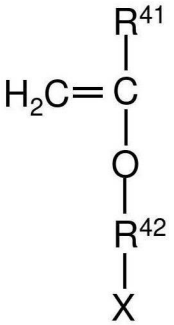
上記式（３）で表される化合物の例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、２－プロペン－１－スルホン酸、２－メチル－２－プロペン－１－スルホン酸、およびこれらの塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。

【００７３】

上記式（３）で表される化合物は、合成品または市販品のいずれを用いてもよく、市販品としては、旭化成ファインケム株式会社、東京化成工業株式会社（例えば、２－メチル－２－プロペン－１－スルホン酸ナトリウム塩）等より入手することができる。

【００７４】

【化５】



(4)

【００７５】

上記式（４）中、Ｒ^{41}は、水素原子またはメチル基である。

【００７６】

上記式（４）中、Ｒ^{42}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素原子数１～１２の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、より好

ましくは炭素原子数１～８の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、さらにより好ましくは炭素原子数１～６の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基である。ここで、アルキレン基の具体的な例示は、上記式（２）と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【００７７】

上記式（４）中、Ｘは、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、酸の解離度（すなわちアニオン化のし易さ）ひいては共重合体の溶剤溶解性の観点から、好ましくはスルホン酸基および硫酸基ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基であり、モノマーの入手のし易さという点で、より好ましくはスルホン酸基またはその塩の基である。

【００７８】

上記式（４）で表される化合物の例としては、２－スルホキシエチルビニルエーテル、３－スルホキシ－ｎ－プロピルビニルエーテルおよびこれらの塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。

【００７９】

上記式（４）で表される化合物は、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。

【００８０】

当該親水性共重合体（１）において、単量体Ｂ由来の構成単位の含有量は、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、好ましくは０．１～９９モル％であり、より好ましくは０．２～９９モル％であり、さらにより好ましくは０．５～９９モル％であり、特に好ましくは１～９９モル％である。かような範囲であれば、潤滑性および溶剤溶解性のバランスが良好となる。なお、構成単位（Ｂ）が２種以上の構成単位（Ｂ）から構成される場合には、上記構成単位（Ｂ）の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、構成単位（Ｂ）の合計の割合（モル比（モル％））である。また、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対する単量体Ｂの仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。

【００８１】

（重合性単量体（Ｃ））

親水性共重合体（１）は、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位（構成単位（Ｃ））を有する。ここで、親水性共重合体（１）を構成する構成単位（Ｃ）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ｃ）は、１種単独の構成単位（Ｃ）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ｃ）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ｃ）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【００８２】

重合性単量体（Ｃ）（単量体Ｃ）は、光反応性基を有する重合性単量体である。ここで、「光反応性基」は、活性エネルギー線を照射することで、ラジカル、ナイトレン、カルベン等の反応活性種を生成し、基材層（樹脂）や表面潤滑層（親水性共重合体（２）および保水材、特にヒアルロン酸（塩））と反応して化学結合を形成しうる基をいう。これにより、当該親水性共重合体（１）を含む接着層は、基材層と表面潤滑層の表面とを強固に固定化することができる。ゆえに、当該接着層を基材層と表面潤滑層との間に配置することにより、医療用具は十分な耐久性（潤滑維持性）を発揮することができる。また、単量体Ｃは、上記光反応性基以外に、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基を有することが好ましい。

【００８３】

光反応性基の例としては、アジド基、ジアゾ基、ジアジリン基、ケトン基、キノン基等が挙げられる。

【００８４】

アジド基としては、例えば、フェニルアジド、４－フルオロ－３－ニトロフェニルアジド等のアリールアジド基；ベンゾイルアジド、ｐ－メチルベンゾイルアジド等のアシルア

ジド基；エチルアジドホルメート、フェニルアジドホルメート等のアジドホルメート基；ベンゼンスルホニルアジド等のスルホニルアジド基；ジフェニルホスホリルアジド、ジエチルホスホリルアジド等のホスホリルアジド基；等が挙げられる。

【００８５】

ジアゾ基としては、例えば、ジアゾメタン、ジフェニルジアゾメタン等のジアゾアルカン；ジアゾアセトフェノン、１－トリフルオロメチル－１－ジアゾ－２－ペンタノン等のジアゾケトン；ｔ－ブチルジアゾアセテート、フェニルジアゾアセテート等のジアゾアセテート；ｔ－ブチル－α－ジアゾアセトアセテート等のα－ジアゾアセトアセテート；等から誘導される基等が挙げられる。

【００８６】

ジアジリン基としては、例えば、３－トリフルオロメチル－３－フェニルジアジリン等から誘導される基等が挙げられる。

【００８７】

ケトン基としては、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントロン、キサンチン、チオキサントン等の構造を有する基等が挙げられる。

【００８８】

キノン基としては、例えば、アントラキノン等から誘導される基等が挙げられる。

【００８９】

これらの光反応性基は、医療用具の基材層の種類などに応じて、適宜選択される。例えば、基材層がポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等から形成される場合には、ケトン基またはフェニルアジド基であることが好ましく、モノマーの入手のし易さの点で、ベンゾフェノン構造を有する基（ベンゾフェノン基）であることがより好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ｃ）は、ベンゾフェノン構造を有する基を有する。

【００９０】

単量体Ｃの例としては、２－アジドエチル（メタ）アクリレート、２－アジドプロピル（メタ）アクリレート、３－アジドプロピル（メタ）アクリレート、４－アジドブチル（メタ）アクリレート、４－（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン（ＭＢＰ）、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－メトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－４’－ブロモベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ－４’－ブロモベンゾフェノン、４－スチリルメトキシベンゾフェノン、４－（メタ）アクリロイルオキシチオキサントン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－４－アジドベンゾエート等が挙げられる。

【００９１】

単量体Ｃは、合成品または市販品のいずれを用いてもよく、市販品としては、ＭＣＣユニテック株式会社等より入手することができる。

【００９２】

当該親水性共重合体（１）において、単量体Ｃ由来の構成単位の含有量は、全単量体由来の構成単位の合計を１００モル％としたとき、好ましくは０．１～４０モル％であり、より好ましくは０．１～３０モル％であり、さらにより好ましくは０．１～２５モル％であり、特に好ましくは０．１～２０モル％である。かような範囲であれば、親水性共重合体（１）は基材層（樹脂）や表面潤滑層（親水性共重合体（２）および保水材、特にヒアルロン酸（塩））と十分に結合できる。このため、当該親水性共重合体（１）を含む接着層は、基材層と表面潤滑層とをより強固に固定化できる。また、かような範囲であれば、他の単量体（単量体Ａ及びＢ）が十分量存在できるため、親水性共重合体（１）は、単量体Ａによる十分な潤滑性および耐久性、ならびに単量体Ｂによる溶剤溶解性をより有効に向上することができる。なお、構成単位（Ｃ）が２種以上の構成単位（Ｃ）から構成される場合には、上記構成単位（Ｃ）の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、構成単位（Ｃ）の合計の割合（モル比（モル％））である。また、当該モ

ル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対する単量体Ｃの仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。

【００９３】

当該親水性共重合体（１）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の単量体Ａ、単量体Ｂおよび単量体Ｃ以外の重合性単量体（以下、「その他の単量体」とも称する）に由来する構成単位を含んでもよい。本発明の親水性共重合体（１）において、その他の単量体に由来する構成単位の含有量は、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、好ましくは１０モル％未満、より好ましくは５モル％未満、さらにより好ましくは１モル％未満である（下限値：０モル％超）。なお、その他の単量体に由来する構成単位が２種以上の構成単位から構成される場合には、上記その他の単量体に由来する構成単位の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、その他の単量体に由来する構成単位の合計の割合（モル比（モル％））である。好ましくは、本発明の親水性共重合体（１）は、単量体Ａ、単量体Ｂおよび単量体Ｃのみから構成される（その他の単量体の組成＝０モル％）。なお、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対するその他の単量体の仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。

【００９４】

当該親水性共重合体（１）の末端は特に制限されず、使用される原料の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。共重合体の構造も特に制限されず、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

【００９５】

当該親水性共重合体（１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは数千～数百万であり、より好ましくは１，０００～１，０００，０００であり、特に好ましくは５，０００～５００，０００である。本発明において、「重量平均分子量」は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲル浸透クロマトグラフィー（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、ＧＰＣ）により測定した値を採用するものとする。

【００９６】

［親水性共重合体（１）の製造方法］

当該親水性共重合体（１）の製造方法は、特に制限されず、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の重合方法が採用でき、好ましくは製造が容易なラジカル重合を使用する。

【００９７】

重合方法は、通常、上記の単量体Ａ、単量体Ｂ、単量体Ｃ、および必要に応じてその他の単量体を、重合溶媒中で重合開始剤と共に撹拌および加熱することにより共重合させる方法が採用される。

【００９８】

重合温度は、特に制限されないが、好ましくは２５～１００℃であり、より好ましくは３０～８０℃である。重合時間も、特に制限されないが、好ましくは３０分～２４時間であり、より好ましくは１～８時間である。

【００９９】

重合溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール等のアルコール類などの水性溶媒であることが好ましい。重合に用いる原料を溶解させる観点から、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１００】

重合性単量体の濃度は、特に制限されないが、重合溶媒（ｍＬ）に対する各重合性単量体の合計固形分量（ｇ）として、好ましくは０．０５～１ｇ／ｍＬであり、より好ましくは０．１～０．５ｇ／ｍＬである。また、全単量体の合計仕込み量（モル）に対する各単量体の好ましい仕込み量（モル）の割合は、上述したとおりである。

【０１０１】

重合性単量体を含む反応溶液は、重合開始剤を添加する前に脱気処理を行ってもよい。

脱気処理は、例えば、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスにて、反応溶液を０．５～５時間程度バブリングすればよい。脱気処理の際は、反応溶液を３０～１００℃程度に加温しても良い。

【０１０２】

重合体の製造には、従来公知の重合開始剤を用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば２、２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系重合開始剤；過硫酸カリウム（ＫＰＳ）、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、ｔ－ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物等の酸化剤に、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等が使用できる。

【０１０３】

重合開始剤の配合量は、重合性単量体の合計量（モル）に対して、好ましくは０．００１～１０モル％であり、より好ましくは０．０１～５モル％である。

【０１０４】

さらに、必要に応じて、連鎖移動剤、重合速度調整剤、界面活性剤、およびその他の添加剤を、重合の際に適宜使用してもよい。

【０１０５】

重合反応を行う雰囲気は特に制限されるものではなく、大気雰囲気下、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気等で行うこともできる。また、重合反応中は、反応液を攪拌しても良い。

【０１０６】

共重合体は、重合反応中に析出してもよい。重合後の共重合体は、再沈澱法、透析法、限外濾過法、抽出法など一般的な精製法により精製することができる。

【０１０７】

精製後の共重合体は、凍結乾燥、減圧乾燥、噴霧乾燥、または加熱乾燥等、任意の方法によって乾燥することもできるが、重合体の物性に与える影響が小さいという観点から、凍結乾燥または減圧乾燥が好ましい。

【０１０８】

得られた共重合体に含まれる未反応単量体は、共重合体全体に対して０．０１重量％以下であることが好ましい。未反応単量体は少ないほど好ましい（下限値：０重量％）。残留する単量体の含量は、高速液体クロマトグラフィー等公知の手段で測定できる。

【０１０９】

また、接着層中の親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合は、例えば、ＩＲ、ＮＭＲ、熱分解ＧＣ／ＭＳ等の公知の手段を用い、各構成単位に含まれる基のピーク強度を分析することで確認することができる。本明細書では、接着層中の親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合は、下記方法に従って測定される。

【０１１０】

（接着層中の親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合の検出・測定方法）

医療用具表面を重水等で膨潤させた状態で、医療用具に対し、精密斜め切削を行い、医療用具の傾斜断面を作製する。その断面から医療用具の基材付近に位置する接着層部分を切削し、その接着層部分の材料を採取する。次に、その接着層部分の材料を固体ＮＭＲ用のサンプル管に隙間なく充填し、サンプルを調製し、ＮＭＲを測定する。ここで、構成単位（Ａ）に特有の部位（例えば、スルホベタイン構造）；構成単位（Ｂ）に特有の部位（例えば、スルホン酸基の塩）；構成単位（Ｃ）に特有の部位（例えば、ベンゾフェノン基）に特有のピークを確認し、これらのピークが確認できた場合は、対応する構成単位がサンプル中に存在すると判断する。また、構成単位（Ａ）に特有の部位（例えば、スルホベ

タイン構造）の濃度（濃度（ａ））；構成単位（Ｂ）に特有の部位（例えば、スルホン酸基の塩）の濃度（濃度（ｂ））；構成単位（Ｃ）に特有の部位（例えば、ベンゾフェノン基）の濃度（濃度（ｃ））をそれぞれ測定する。これらの濃度（ａ）、（ｂ）、（ｃ）の割合が親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在比とみなす。なお、上記測定にて使用される分析装置および測定条件は下記のとおりである。

【０１１１】

分析装置：日本電子株式会社製、ＮＭ０８０００６

測定条件：重水、または重水と低級アルコールの重溶媒の混合液体。

【０１１２】

［表面潤滑層］

本発明における表面潤滑層は、接着層の少なくとも一部に形成され、（ｉ）ヒアルロン酸またはその塩、ならびに（ｉｉ）スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む。ここで、表面潤滑層は、接着層表面全体に形成される必要はない。表面潤滑層は、体液と接触する接触層表面部分（一部）に形成されればよいが、接着層全面に形成されることが好ましい。

【０１１３】

表面潤滑層は、（ｉ）ヒアルロン酸（塩）および（ｉｉ）親水性共重合体（２）を含む。このうち、（ｉｉ）親水性共重合体（２）は、湿潤時（例えば、体液や生理食塩水等の水性液体と接した時）に潤滑性を発揮する。（ｉ）ヒアルロン酸（塩）は、水性液体を保持するよう作用する。また、ヒアルロン酸（塩）の存在により、表面潤滑層の架橋密度が適度に低くなる。このため、水性液体が表面潤滑層中に入りやすく、親水性共重合体（２）は潤滑性（ゲル水和潤滑）を発揮しやすい。加えて、表面潤滑層は、高負荷条件下では、表面潤滑層が保持している水性液体により、生体管腔内面と医療用具との間に水和層を形成する。このため、親水性共重合体（２）は、高負荷条件下であっても十分量の水性液体と接触して潤滑性を発揮できると考えられる。なお、上記メカニズムは推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。

【０１１４】

本発明において、本発明の作用効果に影響を及ぼさない限り、表面潤滑層と接着層との間に他の層を有しても構わないが、好ましくは、表面潤滑層は接着層の直上に位置する。また、本発明の作用効果に影響を及ぼさない限り、表面潤滑層の上に他の層を有していてよいが、好ましくは表面潤滑層上に他の層が配置されない（表面潤滑層が最表層である）ことが好ましい。当該形態により、本発明による効果（潤滑性）を有効に発揮できる。

【０１１５】

また、表面潤滑層の厚みは、特に制限されない。潤滑性、耐久性（潤滑維持性）、接着層との接着性などの観点から、表面潤滑層の厚み（乾燥膜厚）が、０．１～１００μｍであることが好ましく、０．２～５０μｍであることがより好ましい。

【０１１６】

以下、本発明に係る表面潤滑層に含まれる構成（ヒアルロン酸（塩）、親水性共重合体（２）等）について説明する。

【０１１７】

（ヒアルロン酸（塩））

表面潤滑層は、ヒアルロン酸（塩）を含む。ここで、ヒアルロン酸は、グルクロン酸（ＧｌｃＵＡ）とＮ－アセチルグルコサミン（ＧｌｃＮＡｃ）が結合したＧｌｃＵＡ－ＧｌｃＮＡｃの基本構造（繰り返し単位）から構成されてなる。また、ヒアルロン酸の塩としては、医薬上もしくは薬理学的に許容される塩の形態のものであれば、特に制限されない。例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルミニウム等の金属塩；およびメチルア

ミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピペラジン、ピロリジン、トリピリジン、ピコリン等の有機アミンとの塩などが挙げられる。これらのうち、保水性、生体適合性の観点から、無機塩が好ましく、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

【０１１８】

ヒアルロン酸（塩）の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～４，０００，０００、より好ましくは１０，０００～３，５００，０００、特に好ましくは５０，０００～３，０００，０００、最も好ましくは８０，０００～２，５００，０００である。このような重量平均分子量であれば、ヒアルロン酸（塩）はより高い保水効果（保水力）を発揮できる（ゆえに、潤滑性、さらには耐久性（潤滑維持性）をより向上できる）。

【０１１９】

ヒアルロン酸（塩）は、天然物、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。市販品としては、シグマアルドリッチ社等より入手することができる。

【０１２０】

（親水性共重合体（２））

表面潤滑層は、ヒアルロン酸（塩）に加えて、親水性共重合体（２）を含む。親水性共重合体（２）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位を有する。表面潤滑層に含まれる親水性共重合体（２）は、接着層に含まれる親水性共重合体（１）と同じ構造を有するものであっても、または異なる構造を有するものであってもよい。接着層と表面潤滑層との固定化強度（ゆえに耐久性）などの観点から、親水性共重合体（１）および親水性共重合体（２）は、同じ構造を有することが好ましい。また、上記形態であると、親水性共重合体を製造するプロセスが１種ですみ、また、親水性共重合体の使用量が増えるため、特に大量生産時の製造工程数、製品のコストなどの観点からも好ましい。ここで、「親水性共重合体（１）および親水性共重合体（２）は、同じ構造を有する」とは、親水性共重合体（１）を構成する構成単位（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）ならびに存在する場合にはその他の単量体に由来する構成単位の種類が、親水性共重合体（２）を構成する構成単位（Ａ’）、（Ｂ’）および（Ｃ’）ならびに存在する場合にはその他の単量体に由来する構成単位がそれぞれすべて同じである（親水性共重合体（１）および（２）が同じ構成単位から構成される）ことを意味する。接着層と表面潤滑層との固定化強度（ゆえに耐久性）のより向上効果、生産性などの観点から、親水性共重合体（１）および（２）を構成する構成単位の種類および組成（含有割合（モル比））がすべて同じである（親水性共重合体（１）および（２）が同じ構成単位からかつ同じ組成で構成される）ことが好ましい。

【０１２１】

表面潤滑層において、ヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、特に制限されない。表面潤滑層において、ヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、ヒアルロン酸（塩）１重量部に対して、親水性共重合体（２）が、５重量部以上１０００重量部以下であることが好ましく、５重量部を超えて５００重量部未満であることがより好ましく、５重量部を超えて４５０重量部以下であることがより好ましく、５重量部を超えて３５０重量部以下であることがさらに好ましく、１０～２５０重量部であることがさらに好ましく、１０～２００重量部であることが特に好ましく、５０～２００重量部であることが最も好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、親水性共重合体（２）は、ヒアルロン酸またはその塩　１重量部に対して、５重量部以上１０００重量部以下（より好ましくは５重量部を超えて５００重量部未満、より好ましくは５重量部を超えて４５０重量部、さらに好ましくは５～３５０重量部、さらにより好ましくは１０～２５０重量部、特に好ましくは１０～２００重量部、最も好ましくは５０～２００重量部）の割合で表面潤滑層中に含まれる。このような存在比（混合比）で

あれば、ヒアルロン酸（塩）による保水効果および親水性共重合体（２）による潤滑性がより良好なバランスで発揮できる。なお、表面潤滑層が２種以上のヒアルロン酸（塩）を含む場合には、上記「１重量部」は、これらのヒアルロン酸（塩）の合計量が１重量部であることを意味する。同様にして、表面潤滑層が２種以上の親水性共重合体（２）を含む場合には、上記親水性共重合体（２）の量（重量部）は、これらの親水性共重合体（２）の合計量を意味する。また、上記存在比（混合比）は、表面潤滑層を形成する際の、ヒアルロン酸（塩）の合計仕込み量（重量）に対する親水性共重合体（２）の合計仕込み量（重量）の割合と実質的に同等である。

【０１２２】

ここで、表面潤滑層中の親水性共重合体（２）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合（組成）ならびにヒアルロン酸（塩）の存在は、例えば、ＩＲ、ＮＭＲ、熱分解ＧＣ／ＭＳ等の公知の手段を用い、各構成単位に含まれる基のピーク強度を分析することで確認することができる。本明細書において、表面潤滑層中の親水性共重合体（２）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合（組成）は、上記（接着層中の親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合の検出・測定方法）と同様の方法によって検出、測定できる。また、表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）もまた、上記（接着層中の親水性共重合体（１）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合の検出・測定方法）と同様にして確認できる。すなわち、上記方法において、ヒアルロン酸（塩）に特有の部位（例えば、カルボキシル基またはこの塩）に特有のピークを確認し、これらのピークが確認できた場合には、ヒアルロン酸（塩）がサンプル中に存在すると判断する。

【０１２３】

また、表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）もまた、上記と同様の公知の手段を用いて測定できる。本明細書では、表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、下記方法に従って測定される。

【０１２４】

（表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）の測定方法）

医療用具表面を重水等で膨潤させた状態で、医療用具に対し、精密斜め切削を行い、医療用具の傾斜断面を作製する。その断面から医療用具の表面付近に位置する表面潤滑層部分を切削し、その表面潤滑層部分の材料を採取する。次に、その表面潤滑層部分の材料を固体ＮＭＲ用のサンプル管に隙間なく充填し、サンプルを調製し、ＮＭＲを測定する。ここで、構成単位（Ｃ’）に特有の部位（例えば、ベンゾフェノン基）の濃度（濃度（ｃ’））を測定する。この濃度（ｃ’）および親水性共重合体（２）の組成に基づいて、共重合体濃度を算出する（濃度（ｃ”））。この濃度（ｃ”）を表面潤滑層中の親水性共重合体（２）の量とみなす。別途、同様にして、ヒアルロン酸（塩）に特有の部位（例えば、カルボキシル基またはこの塩）の濃度を測定する（濃度（ｈ））。この濃度（ｈ）を表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）の量とみなす。濃度（ｃ”）を濃度（ｈ）で除した値（濃度（ｃ”）／濃度（ｈ））が、表面潤滑層中のヒアルロン酸（塩）と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）となる。なお、上記測定にて使用される分析装置および測定条件は下記のとおりである。

【０１２５】

分析装置：日本電子株式会社製、ＮＭ０８０００６

測定条件：重水、または重水と低級アルコールの重溶媒の混合液体。

【０１２６】

以下では、本発明に係る表面潤滑層に含まれる親水性共重合体（２）を構成する各重合性単量体について説明する。

【０１２７】

（重合性単量体（Ａ’））

親水性共重合体（２）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位（構成単位（Ａ’））を有する。ここで、親水性共重合体（２）を構成する構成単位（Ａ’）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ａ’）は、１種単独の構成単位（Ａ’）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ａ’）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ａ’）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【０１２８】

重合性単量体（Ａ’）（単量体Ａ’）は、スルホベタイン構造を有する重合性単量体である。単量体Ａ’由来の構成単位に含まれるスルホベタイン構造は、潤滑性付与効果に優れる。ゆえに、単量体Ａ’由来の構成単位を有する親水性共重合体（２）は、潤滑性に優れると考えられる。また、単量体Ａ’の単独重合体はＮａＣｌ水溶液には可溶であるが、水や低級アルコールには溶解しないまたは溶解しにくい。ゆえに、スルホベタイン構造は静電相互作用が強い可能性が示唆される。このため、本発明に係る親水性共重合体を含む表面潤滑層の内部には、強い凝集力が働く。これにより、表面潤滑層は高い強度を有する（耐久性に優れる）と考えられる。なお、上記は推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。

【０１２９】

重合性単量体（Ａ’）の具体的な定義、例示は、上記接着層における（重合性単量体（Ａ））と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１３０】

潤滑性および耐久性（潤滑維持性）のさらなる向上の観点から、単量体Ａ’は、上記式（１）で表される化合物であることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ａ’）は、上記式（１）で表される。

【０１３１】

（重合性単量体（Ｂ’））

親水性共重合体（２）は、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位（構成単位（Ｂ’））を有する。ここで、親水性共重合体（２）を構成する構成単位（Ｂ’）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ｂ’）は、１種単独の構成単位（Ｂ’）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ｂ’）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ｂ’）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【０１３２】

重合性単量体（Ｂ’）（単量体Ｂ’）は、スルホン酸基（－SO_3H）、硫酸基（－OSO_3H）および亜硫酸基（－OSO_2H）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体である。かような基を導入することで、水系溶剤中でアニオン化して、親水性共重合体間で静電反発が生じる。その結果、親水性共重合体間でのスルホベタイン構造同士の静電相互作用および光反応性基同士の疎水性相互作用が低減する。ゆえに、当該共重合体の溶剤溶解性（特に水、低級アルコール、または水と低級アルコールとの混合溶媒への溶解性）が向上する。この向上効果は、単量体Ｃ’の光反応性基がベンゾフェノン基である場合において特に顕著である。ベンゾフェノン基は芳香環を複数有するためπ－π相互作用によって会合しやすく、これによりベンゾフェノン基を含む重合体は凝集して不溶化しやすい。そこで、重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位を導入することで、上記のように静電反発が生じ、ベンゾフェノン基同士の会合が抑制されるため、重合体の溶解性あるいは分散性が飛躍的に向上すると考えられる。なお、上記メカニズムは推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。あるいは、単量体Ｃ’がエステル基を含む場合においても、上記の向上効果は良好に得られる。

【０１３３】

重合性単量体（Ｂ’）の具体的な定義、例示は、上記接着層における（重合性単量体（Ｂ

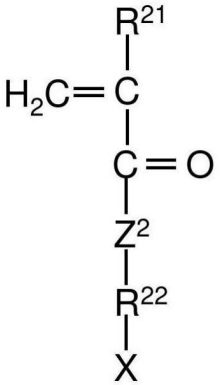
））と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１３４】

中でも、溶剤溶解性のさらなる向上の観点から、重合性単量体（Ｂ’）は、下記式（２）、（３）または（４）で表される化合物であることが好ましく、下記式（２）で表される化合物であることがより好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ｂ’）は、下記式（２）、（３）または（４）で表される。本発明のより好ましい形態では、重合性単量体（Ｂ’）は、下記式（２）で表される。なお、下記式（２）～（４）の定義は、上記（重合性単量体（Ｂ））におけるのと同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１３５】

【化６】



(2)

【０１３６】

上記式（２）中、

R^{21}は、水素原子またはメチル基であり、

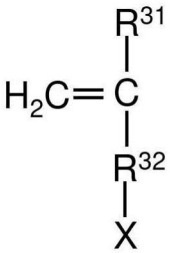
Z^{2}は、酸素原子または－ＮＨ－であり、

R^{22}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、

Ｘは、スルホン酸基（$-SO_3H$）、硫酸基（$-OSO_3H$）および亜硫酸基（$-OSO_2H$）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

【０１３７】

【化７】



(3)

【０１３８】

上記式（３）中、

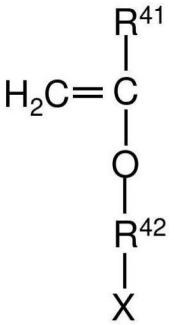
R^{31}は、水素原子またはメチル基であり、

R^{32}は、単結合または炭素数１～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基であり、

Ｘは、スルホン酸基（$-SO_3H$）、硫酸基（$-OSO_3H$）および亜硫酸基（$-OSO_2H$）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である；

【０１３９】

【化８】



(4)

【０１４０】
上記式（４）中、
Ｒ^{41}は、水素原子またはメチル基であり、
Ｒ^{42}は、炭素原子数１～２０の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、
Ｘは、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される基である。

【０１４１】
（重合性単量体（Ｃ’））
親水性共重合体（２）は、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位（構成単位（Ｃ’））を有する。ここで、親水性共重合体（２）を構成する構成単位（Ｃ’）は、１種単独であってもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。すなわち、構成単位（Ｃ’）は、１種単独の構成単位（Ｃ’）のみから構成されても、あるいは２種以上の構成単位（Ｃ’）から構成されてもよい。なお、複数の構成単位（Ｃ’）は、ブロック状に存在しても、ランダム状に存在してもよい。

【０１４２】
重合性単量体（Ｃ’）（単量体Ｃ’）は、光反応性基を有する重合性単量体である。重合体単量体Ｃ’により、当該親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層は、接着層を介して基材層に強固に固定化できる。ゆえに、医療用具は十分な耐久性（潤滑維持性）を発揮することができる。

【０１４３】
重合性単量体（Ｃ’）の具体的な定義、例示は、上記接着層における（重合性単量体（Ｃ））と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１４４】
重合性単量体（Ｃ’）の光反応性基は、接着層と共有結合を形成し、基材層に強固に固定化するとの観点から、接着層中に含まれる親水性共重合体（１）の重合性単量体（Ｃ）の光反応性基と同じであることが好ましい。すなわち、本発明の好ましい形態では、重合性単量体（Ｃ’）は、ベンゾフェノン構造を有する基を有する。

【０１４５】
当該親水性共重合体（２）は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の単量体Ａ’、単量体Ｂ’および単量体Ｃ’以外の重合性単量体（以下、「その他の単量体」とも称する）に由来する構成単位を含んでもよい。本発明の親水性共重合体（２）において、その他の単量体に由来する構成単位の含有量は、全単量体由来の構成単位の合計量１００モル％に対して、好ましくは１０モル％未満、より好ましくは５モル％未満、さらにより好ましくは１モル％未満である（下限値：０モル％超）。なお、その他の単量体に由来する構成単位が２種以上の構成単位から構成される場合には、上記その他の単量体に由来する構成単位の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、その他の単量体に由来する構成単位の合計の割合（モル比（モル％））である。好ましくは、本発明の親水性共重合体（２）は、単量体Ａ’、単量体Ｂ’および単量体Ｃ’のみから構成される（その他の単量体の組成＝０モル％）。なお、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合

計仕込み量（モル）に対するその他の単量体の仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。

【０１４６】

当該親水性共重合体（２）の末端は特に制限されず、使用される原料の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。共重合体の構造も特に制限されず、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

【０１４７】

当該親水性共重合体（２）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは数千～数百万であり、より好ましくは１，０００～１，０００，０００であり、特に好ましくは５，０００～５００，０００である。本発明において、「重量平均分子量」は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲル浸透クロマトグラフィー（Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、ＧＰＣ）により測定した値を採用するものとする。

【０１４８】

［親水性共重合体（２）の製造方法］

当該親水性共重合体（２）の製造方法は、特に制限されず、具体的な説明は、上記接着層における［親水性共重合体（１）の製造方法］と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１４９】

［医療用具の製造方法］

本発明に係る医療用具の製造方法は、上記の親水性共重合体（１）を用いて接着層を形成し、上記の親水性共重合体（２）及びヒアルロン酸（塩）を用いて表面潤滑層を形成する以外は特に制限されず、公知の方法を同様にしてあるいは適宜改変して適用できる。例えば、前記親水性共重合体（１）を溶剤に溶解してコート液を調製し、このコート液を医療用具の基材層上にコーティングして接着層を形成した後、前記親水性共重合体（２）及びヒアルロン酸（塩）を溶剤に溶解してコート液を調製し、このコート液を上記の接着層上にコーティングして表面潤滑層を形成する方法が好ましい。すなわち、本発明は、本発明の医療用具の製造方法であって、前記基材層に、前記親水性共重合体（１）を含むコート液（１）を塗布して、接着層を形成し、前記接着層に、前記ヒアルロン酸またはその塩および前記親水性共重合体（２）を含むコート液（２）を塗布して、表面潤滑層を形成する、ことを有する、方法をも提供する。このような方法により、医療用具表面に潤滑性、さらには耐久性（潤滑維持性）を付与することができる。

【０１５０】

（接着層の塗布工程）

上記方法において、親水性共重合体（１）を溶解するのに使用される溶剤としては、作業安全性（毒性の低さ）及び溶解性の観点から、水、低級アルコール、もしくは水および低級アルコールの混合溶媒が好ましい。ここで、低級アルコールとは、炭素原子数１～３の第１級アルコール、すなわち、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノールまたはイソプロパノールを指す。上記低級アルコールは、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。

【０１５１】

また、コート液（１）中の親水性共重合体（１）の濃度は、特に限定されないが、好ましくは０．０１～５０重量％であり、より好ましくは０．０５～４０重量％であり、さらにより好ましくは０．１～３０重量％である。かような範囲であれば、コート液（１）の塗工性が良好であり、得られる接着層は十分な潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を有する。また、１回のコーティングで所望の厚みの均一な接着層を容易に得ることができる。このため、後の活性エネルギー線の照射（接着層の固定化工程）により、親水性共重合体（１）は基材層と強固でかつ均一な化学結合を形成できる。また、生産効率の点で好ましい。なお、親水性共重合体（１）の濃度が０．０１重量％未満の場合、基材層表面に十分な量の親水性共重合体（１）を固定できない場合がある。また、親水性共重合体（１）の濃度が５０重量％を超える場合、コート液（１）の粘度が高くなりすぎて、均一な厚さの

接着層を得られない場合がある。但し、上記範囲を外れても、本発明の作用効果に影響を及ぼさない範囲であれば、十分に利用可能である。

【０１５２】

コート液（１）の塗布量は、特に制限されないが、上記接着層の厚みとなるような量であることが好ましい。

【０１５３】

コート液（１）を塗布する前に、紫外線照射処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理、酸化処理、シランカップリング処理、リン酸カップリング処理等により基材層表面を予め処理してもよい。コート液（１）の溶剤が水のみである場合、疎水性の基材層表面に塗布することは困難であるが、基材層表面をプラズマ処理することで基材層表面が親水化する。これにより、コート液（１）の基材層表面への濡れ性が向上し、均一な接着層を形成することができる。また、金属やフッ素系樹脂等のＣ－Ｈ結合を持たない基材層表面に上記処理を施すことで、親水性共重合体（１）の光反応性基との共有結合の形成が可能となる。

【０１５４】

基材層表面にコート液（１）を塗布する方法としては、特に制限されるものではなく、塗布・印刷法、浸漬法（ディッピング法、ディップコート法）、噴霧法（スプレー法）、スピンコート法、混合溶液含浸スポンジコート法など、従来公知の方法を適用することができる。これらのうち、浸漬法（ディッピング法、ディップコート法）が好ましい。

【０１５５】

（接着層の乾燥工程）

上記のように本発明の親水性共重合体（１）を含むコート液（１）を基材層表面に塗布した後、コート液（１）から基材層を取り出して、被膜を乾燥させることが好ましい。乾燥条件は、被膜から溶媒を除去できれば特に制限されず、ドライヤー等を用いて温風処理を行ってもよいし、自然乾燥させてもよい。また、乾燥時の圧力条件も何ら制限されるものではなく、常圧（大気圧）下で行うことができるほか、加圧下または減圧下で行ってもよい。乾燥手段（装置）としては、例えば、オーブン、減圧乾燥機などを利用することができるが、自然乾燥の場合には、特に乾燥手段（装置）は不要である。

【０１５６】

（接着層の固定化工程）

上記乾燥工程後の被膜に対し、活性エネルギー線を照射する。これにより、被膜中（親水性共重合体（１）の単量体Ｃ）の光反応性基が活性化し、光反応性基と基材層中に含まれるアルキル基（炭化水素基）との間で化学結合が形成される。より具体的に、ベンゾフェノン構造を有する光反応性基と、基材層を構成する樹脂（炭化水素基を有する材料）との組み合わせの場合について説明する。親水性共重合体（１）がベンゾフェノン構造を有する光反応性基を含む場合、紫外線を照射することで光反応性基内に２個のラジカルが生成する。このうち１個のラジカルが樹脂内のアルキル基（炭化水素基）から水素原子を引き抜き、代わりに材料に１個のラジカルが生成する。その後、光反応性基内の残りのラジカルと材料に生成したラジカルとが結合することにより、接着層中の親水性共重合体（１）の光反応性基と基材層内の材料（樹脂）との間で共有結合が形成される。このような化学結合により、親水性共重合体（１）を含む接着層は、基材層に強固に固定化される。ゆえに、当該接着層は、十分な耐久性（潤滑維持性）を発揮することができる。

【０１５７】

活性エネルギー線としては、紫外線（ＵＶ）、電子線、ガンマ線等が挙げられるが、好ましくは紫外線または電子線であり、人体への影響を考慮すると、より好ましくは紫外線である。活性エネルギー線が紫外線である際の、照射波長としては、光反応性基が活性化しうる波長を適宜選択することができる。具体的には、紫外線の波長範囲は、好ましくは２００～４００ｎｍであり、さらに好ましくは２２０～３９０ｎｍである。また、紫外線照射は、１０～１００℃、より好ましくは２０～８０℃の温度条件下で行うことが好ましい。紫外線の照射強度は、特に制限されないが、好ましくは１～５０００ｍＷ／ｃｍ^2、

より好ましくは１０～１０００mW／ｃｍ^2、さらに好ましくは５０～５００mW／ｃｍ^{2}である。また、紫外線の積算光量（表面潤滑層を塗布する前の接着層への紫外線の積算光量）は、特に制限されないが、好ましくは１００～１００，０００mＪ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは５００～５０，０００mＪ／ｃｍ^{2}である。紫外線を照射する装置としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ等を例示することができる。なお、活性エネルギー線の照射方法は、特に制限されず、一方向から行っても、多方向から行っても、照射源を回転しながら行っても、または被照射物（基材層上に接着層の被膜が形成されたもの）を回転しながら行ってもよい。

【０１５８】

上記の活性エネルギー線照射を行った後、溶剤（例えば、コート液（１）調製に用いる溶剤）で被膜を洗浄し、未反応の親水性共重合体（１）を除去してもよい。

【０１５９】

基材層への被膜（接着層）の固定化は、ＦＴ－ＩＲ、ＸＰＳ、ＴＯＦ－ＳＩＭＳ等の公知の分析手段を用いて確認することができる。例えば、活性エネルギー線の照射前後でＦＴ－ＩＲ測定を行い、活性エネルギー線照射によって形成される結合のピークと不変である結合のピークとの比を比較することにより、確認することができる。

【０１６０】

上記方法により、本発明に係る医療用具は、前記親水性共重合体（１）を含む接着層が基材層の表面に形成される。

【０１６１】

（表面潤滑層の塗布工程）

ここでは、前記親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）を溶剤に溶解してコート液（２）を調製し、このコート液（２）を上記にて形成された接着層上に塗布する。上記方法において、親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）を溶解するのに使用される溶剤としては、作業安全性（毒性の低さ）および溶解性の観点から、水、低級アルコール、または水および低級アルコールの混合溶媒が好ましい。ここで低級アルコールとは、炭素原子数１～３の第１級アルコール、すなわち、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノールまたはイソプロパノールを指す。上記低級アルコールは、単独で用いてもよいし２種以上併用してもよい。ここで、親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）は、一緒に溶剤に添加されても、順次（親水性共重合体（２）後ヒアルロン酸（塩）またはヒアルロン酸（塩）後親水性共重合体（２））同じ溶剤に添加されても、または親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）を別の溶剤に溶解した後、混合しても、いずれでもよい。なお、親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）を別の溶剤にする場合の溶剤は、同じであってもまたは異なるものであってもよいが、操作の簡便さなどを考慮して、同じであることが好ましい。

【０１６２】

コート液（２）中の親水性共重合体（２）の濃度は、特に限定されないが、好ましくは０．０５重量％を超え５重量％未満であり、より好ましくは０．１～４．５重量％であり、さらにより好ましくは０．１～３．５重量％であり、さらに好ましくは０．２～３．５重量％であり、特に好ましくは０．５～１．０重量％である。かような範囲であれば、コート液（２）の塗工性が良好であり、後の活性エネルギー線の照射（表面潤滑層の固定化工程）により接着層（親水性共重合体（１））やヒアルロン酸（塩）と強固でかつ均一な化学結合を形成できる（ゆえに表面潤滑層は潤滑性および耐久性（潤滑維持性）に優れる）。また、生産効率の点で好ましい。また、コート液（２）中のヒアルロン酸（塩）の濃度は、特に限定されないが、好ましくは０．００１重量％を超え１重量％未満であり、より好ましくは０．００５～０．７重量％であり、さらにより好ましくは０．０１～０．５重量％である。かような範囲であれば、コート液（２）の塗工性が良好であり、得られる表面潤滑層は十分な保水作用を発揮できる（ゆえに表面潤滑層は高負荷条件下であっても、優れた潤滑性を発揮できる）。ここで、コート液（２）中の親水性共重合体（２）およびヒアルロン酸（塩）との混合比は、特に制限されないが、上記表面潤滑層の項にて記載

したのと同様の混合比であることが好ましい。

【０１６３】

コート液（２）の塗布量は、特に制限されないが、上記表面潤滑層の厚みとなるような量であることが好ましい。

【０１６４】

接着層表面にコート液（２）を塗布する方法としては、特に制限されるものではなく、塗布・印刷法、浸漬法（ディッピング法、ディップコート法）、噴霧法（スプレー法）、スピンコート法、混合溶液含浸スポンジコート法など、従来公知の方法を適用することができる。これらのうち、浸漬法（ディッピング法、ディップコート法）が好ましい。

【０１６５】

（表面潤滑層の乾燥工程）

上記のように、コート液（２）中に、予め接着層が形成された基材層を浸漬した後、コート液（２）から基材層を取り出して、被膜を乾燥させることが好ましい。乾燥条件は、被膜から溶媒を除去できれば特に制限されず、ドライヤー等を用いて温風処理を行ってもよいし、自然乾燥させてもよい。また、乾燥時の圧力条件も何ら制限されるものではなく、常圧（大気圧）下で行うことができるほか、加圧下または減圧下で行ってもよい。乾燥手段（装置）としては、例えば、オーブン、減圧乾燥機などを利用することができるが、自然乾燥の場合には、特に乾燥手段（装置）は不要である。

【０１６６】

（表面潤滑層の固定化工程）

上記乾燥工程後の被膜に対し、活性エネルギー線を照射する。これにより、接着層中の親水性共重合体（１）（単量体Ｃ）の光反応性基および表面潤滑層中の親水性共重合体（２）（単量体Ｃ’）の光反応性基が活性化し、親水性共重合体（１）の光反応性基、親水性共重合体（２）の光反応性基およびヒアルロン酸（塩）の間で化学結合が形成される。一例として、接着層中の親水性共重合体（１）のベンゾフェノン構造を有する光反応性基と、表面潤滑層中の親水性共重合体（２）のベンゾフェノン構造を有する光反応性基およびヒアルロン酸（塩）との組み合わせの場合について説明する。親水性共重合体（１）、（２）がベンゾフェノン構造を有する光反応性基を含む場合、紫外線を照射することで、各親水性共重合体の光反応性基内に２個のラジカルが生成する。このうち１個のラジカルがヒアルロン酸（塩）内のアルキル基（炭化水素基）から水素原子を引き抜き、代わりにヒアルロン酸（塩）に１個のラジカルが生成する。その後、光反応性基内の残りのラジカルとヒアルロン酸（塩）に生成したラジカルとが結合することにより、接着層中の親水性共重合体（１）の光反応性基と表面潤滑層内のヒアルロン酸（塩）との間で、または表面潤滑層内の親水性共重合体（２）の光反応性基とヒアルロン酸（塩）との間で、共有結合が形成される。このようなヒアルロン酸（塩）と接着層または表面潤滑層内の親水性共重合体との化学結合により、表面潤滑層は接着層に強固に固定化されると同時に、ヒアルロン酸（塩）は表面潤滑層中に強固に固定化される。加えて、紫外線照射により生成した親水性共重合体（１）の２個のラジカルのうち１個のラジカルが親水性共重合体（２）内のアルキル基（炭化水素基）から水素原子を引き抜き、代わりに親水性共重合体（２）に１個のラジカルが生成する。その後、親水性共重合体（１）の光反応性基内の残りのラジカルと親水性共重合体（２）に生成したラジカルとが結合することにより、接着層中の親水性共重合体（１）の光反応性基と表面潤滑層内の親水性共重合体（２）との間で共有結合が形成される。同様にして、紫外線照射により生成した親水性共重合体（２）の２個のラジカルのうち１個のラジカルが親水性共重合体（１）内のアルキル基（炭化水素基）から水素原子を引き抜き、代わりに親水性共重合体（１）に１個のラジカルが生成する。その後、親水性共重合体（２）の光反応性基内の残りのラジカルと親水性共重合体（１）に生成したラジカルとが結合することにより、接着層中の親水性共重合体（１）の光反応性基と表面潤滑層内の親水性共重合体（２）との間で共有結合が形成される。このような接着層中の親水性共重合体（１）と表面潤滑層中の親水性共重合体（２）との化学結合によっても、表面潤滑層は接着層に強固に固定化される。ゆえに、当該表面潤滑層は、ヒアルロン

酸（塩）による保水効果を効果的に発揮でき、優れた潤滑性を発揮できる。また、上記ヒアルロン酸（塩）による保水効果を長期間維持でき、優れた耐久性（潤滑維持性）を発揮することもできる。

【０１６７】

活性エネルギー線としては、紫外線（ＵＶ）、電子線、ガンマ線等が挙げられるが、好ましくは紫外線または電子線であり、人体への影響を考慮すると、より好ましくは紫外線である。活性エネルギー線が紫外線である際の、照射波長としては、光反応性基が活性化しうる波長を適宜選択することができる。具体的には、紫外線の波長範囲は、好ましくは２００～４００ｎｍであり、さらに好ましくは２２０～３９０ｎｍである。また、紫外線照射は、１０～１００℃、より好ましくは２０～８０℃の温度条件下で行うことが好ましい。紫外線の照射強度は、特に制限されないが、好ましくは１～５０００ｍＷ／ｃｍ^2、より好ましくは１０～１０００ｍＷ／ｃｍ^2、さらに好ましくは５０～５００ｍＷ／ｃｍ^{2}である。また、紫外線の積算光量（表面潤滑層への紫外線の積算光量）は、特に制限されないが、好ましくは１００～１００，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは５００～５０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。紫外線を照射する装置としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ等を例示することができる。なお、活性エネルギー線の照射方法は、特に制限されず、一方向から行っても、多方向から行っても、照射源を回転しながら行っても、または被照射物（基材層上に接着層の被膜が形成されたもの）を回転しながら行ってもよい。

【０１６８】

上記の活性エネルギー線照射を行った後、溶剤（例えば、コート液（２）調製に用いる溶剤）で被膜を洗浄し、未反応の親水性共重合体（２）を除去してもよい。

【０１６９】

接着層への被膜（表面潤滑層）の固定化は、ＦＴ－ＩＲ、ＸＰＳ、ＴＯＦ－ＳＩＭＳ等の公知の分析手段を用いて確認することができる。例えば、活性エネルギー線の照射前後でＦＴ－ＩＲ測定を行い、活性エネルギー線照射によって形成される結合のピークと不変である結合のピークとの比を比較することにより、確認することができる。

【０１７０】

上記方法により、本発明に係る医療用具は、前記親水性共重合体（２）及びヒアルロン酸（塩）を含む表面潤滑層が接着層の表面に形成される。

【０１７１】

＜第二の態様＞

本発明の第二の態様は、基材層と、前記基材層の少なくとも一部に形成され、スルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（１）を含む接着層と、前記接着層の少なくとも一部に形成され、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子からなる群より選択される少なくとも一種、ならびにスルホベタイン構造を有する重合性単量体（Ａ’）由来の構成単位と、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、硫酸基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）および亜硫酸基（－ＯＳＯ$_2$Ｈ）ならびにこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する重合性単量体（Ｂ’）由来の構成単位と、光反応性基を有する重合性単量体（Ｃ’）由来の構成単位とを含む、親水性共重合体（２）を含む表面潤滑層と、を有する医療用具に関する。

【０１７２】

［基材層（基材）］

本態様で用いられる基材層は、上記＜第一の態様＞における［基材層（基材）］と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１７３】

［接着層（親水性共重合体（１））］

本態様で用いられる接着層は、上記＜第一の態様＞における［接着層（親水性共重合体（１））］と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【０１７４】

［表面潤滑層］

本態様で用いられる表面潤滑層は、保水材がヒアルロン酸（塩）ではなく、高分子電解質および／または多糖および／または非イオン性高分子（高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種）である点が主相違点である。このため、以下では、上記＜第一の態様＞における［表面潤滑層］と異なる事項のみを説明する。このため、下記に記載されていない事項は、上記＜第一の態様＞における［表面潤滑層］と同様であると解される。

【０１７５】

（高分子電解質）

高分子電解質は、特に制限されない。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニル硫酸、ビニルホスホン酸、ビニルリン酸、ビニルボロン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、リン酸メタクリルオキシエチル、メタクリルオキシエチル硫酸、スチレンスルホン酸、メタクリルオキシエチルスルホン酸及び２－アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）、２－メチル－２－プロペン酸エチル－２－リン酸エステル（ＨＥＭＡホスフェート）、メタクリロイルオキシＰＰＧ－７ホスフェート、β－カルボキシエチルアクリレート、３－アクリルアミド－３－メチルブタン酸、ＡＭＢＡポリアクリル酸などの陰イオン性もしくは陰イオン化可能なエチレン性不飽和モノマーもしくはその塩の重合体系物質、カルボキシベタイン（メタ）アクリレート、カルボキシベタイン（メタ）アクリルアミド、スルホベタイン（メタ）アクリレート、スルホベタイン（メタ）アクリルアミド、ホスホベタインメタクリレート（ＭＰＣ）等の両性エチレン性不飽和モノマーの重合体系物質が挙げられる。また、高分子電解質は、ポリペプチドでもよい。具体的には、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸もしくはその塩が挙げられる。ここで、塩の形態は、特に制限されないが、例えば、上記モノマーのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）がある。上記高分子電解質は、単独で使用されても、または２種以上を組み合わせて使用されてよい。また、上記高分子電解質は、上記不飽和モノマー由来の構成単位を、高分子電解質を構成する全構成単位の合計量１００モル％に対して、５０モル％を超える割合（上限：１００モル％）で含む。なお、高分子電解質が２種以上の不飽和モノマー由来の構成単位から構成される場合には、上記構成単位の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、不飽和モノマー由来の構成単位の合計の割合（モル比（モル％））である。また、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対する不飽和モノマーの仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。これらのうち、アクリル酸、スチレンスルホン酸、およびこれらの塩（特にアルカリ金属塩）からなる群より選択される少なくとも一種の（共）重合体が好ましい。なお、高分子電解質が親水性共重合体（２）に該当する場合には、当該高分子電解質は親水性共重合体（２）に分類するものとする。

【０１７６】

高分子電解質の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～４，０００，０００、より好ましくは１０，０００～３，５００，０００、特に好ましくは５０，０００～３，０００，０００、最も好ましくは８０，０００～２，５００，０００である。このような重量平均分子量であれば、高分子電解質はより高い保水効果（保水力）を発揮できる（ゆえに、潤滑性、さらには耐久性（潤滑維持性）をより向上できる）。

【０１７７】

高分子電解質は、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。

【０１７８】

（多糖）

多糖は、特に制限されない。具体的には、アルギン酸、ペクチン、カラギーナン、キサンタン、コンドロイチン硫酸、アラビアガム、グアガム、カラヤガム、トラガカントガム

、アラビノキシラン、ヘパラン硫酸、デンプン、ガム、セルロース誘導体、カルボキシメチルデンプン、リン酸デンプン、ヒドロキシプロピルデンプンリン酸、硫酸デンプン、デンプン－２－ヒドロキシプロピルクエン酸、カルボキシメチルグアー、カルボキシメチルヒドロキシプロピルグアー、その他の陰イオン性ガラクトマンナン誘導体、カルボキシメチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース、及びカルボキシエチルセルロース、デキストラン、硫酸デキストラン及びデキストリンが挙げられる。なお、これらの多糖は塩の形でも良い。ここで、塩の形態は、特に制限されないが、例えば、上記多糖のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）がある。上記多糖は、単独で使用されても、または２種以上を組み合わせて使用されてよい。これらのうち、コンドロイチン硫酸、カルボキシメチルセルロースおよびこれらの塩（特にアルカリ金属塩）が好ましく、コンドロイチン硫酸、カルボキシメチルセルロースがより好ましい。なお、多糖が親水性共重合体（２）に該当する場合には、当該多糖は親水性共重合体（２）に分類するものとする。

【０１７９】

多糖の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～７，０００，０００、より好ましくは１０，０００～５，０００，０００、特に好ましくは５０，０００～３，０００，０００、最も好ましくは８０，０００～３，０００，０００である。このような重量平均分子量であれば、多糖はより高い保水効果（保水力）を発揮できる（ゆえに、潤滑性、さらには耐久性（潤滑維持性）をより向上できる）。

【０１８０】

多糖は、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。

【０１８１】

（非イオン性高分子）

非イオン性高分子は、特に制限されない。具体的には、ビニルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド等の非イオン性モノマー由来の構成単位を含む単独または共重合体が挙げられる。上記非イオン性高分子は、単独で使用されても、または２種以上を組み合わせて使用されてよい。また、上記非イオン性高分子は、上記非イオン性モノマー由来の構成単位を、非イオン性高分子を構成する全構成単位の合計量１００モル％に対して、５０モル％を超える割合（上限：１００モル％）で含む。なお、非イオン性高分子が２種以上の非イオン性モノマー由来の構成単位から構成される場合には、上記構成単位の組成は、全単量体由来の構成単位の合計（１００モル％）に対する、非イオン性モノマー由来の構成単位の合計の割合（モル比（モル％））である。また、当該モル％は、重合体を製造する際の全単量体の合計仕込み量（モル）に対する非イオン性モノマーの仕込み量（モル）の割合と実質的に同等である。なお、非イオン性高分子が親水性共重合体（２）に該当する場合には、当該非イオン性高分子は親水性共重合体（２）に分類するものとする。

【０１８２】

非イオン性高分子の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～３，０００，０００、より好ましくは１０，０００～２，５００，０００、特に好ましくは５０，０００～２，０００，０００、最も好ましくは８０，０００～２，０００，０００である。このような重量平均分子量であれば、非イオン性高分子はより高い保水効果（保水力）を発揮できる（ゆえに、潤滑性、さらには耐久性（潤滑維持性）をより向上できる）。

【０１８３】

非イオン性高分子は、合成品または市販品のいずれを用いてもよい。

【０１８４】

上記保水材（ヒアルロン酸（塩）、高分子電解質、多糖、非イオン性高分子）のうち、保水効果（保水力）の観点から、イオン性であるヒアルロン酸（塩）、高分子電解質、多糖が好ましく、ヒドロキシル基を主骨格に有するヒアルロン酸（塩）、多糖がより好ましい。

【０１８５】

表面潤滑層は、親水性共重合体（２）に加えて、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種を含む。すなわち、第二の態様に係る本発明は、表面潤滑層が、親水性共重合体（２）及び高分子電解質を含む；親水性共重合体（２）及び多糖を含む；親水性共重合体（２）及び非イオン性高分子を含む；親水性共重合体（２）、高分子電解質及び多糖を含む；親水性共重合体（２）、高分子電解質及び非イオン性高分子を含む；親水性共重合体（２）、多糖及び非イオン性高分子を含む；親水性共重合体（２）、高分子電解質、多糖及び非イオン性高分子を含む形態を包含する。

【０１８６】

表面潤滑層において、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、特に制限されない。高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、表面潤滑層において、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種１重量部に対して、好ましくは０．１重量部を超え、より好ましくは０．２重量部以上、さらにより好ましくは０．５重量部以上、さらに好ましくは１重量部以上、さらに好ましくは５重量部以上、さらに好ましくは５重量部を超え、さらに好ましくは１０重量部以上、特に好ましくは５０重量部以上である。また、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）は、表面潤滑層において、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種　１重量部に対して、好ましくは１０００重量部未満、より好ましくは７５０重量部以下、さらにより好ましくは５００重量部以下、さらに好ましくは５００重量部未満、さらに好ましくは４５０重量部以下、さらに好ましくは３５０重量部以下、さらに好ましくは２５０重量部以下、さらに好ましくは２００重量部以下、特に好ましくは１００重量部以下である。すなわち、本発明の好ましい形態では、親水性共重合体（２）は、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種　１重量部に対して、５重量部を超えて５００重量部未満（より好ましくは５重量部を超えて４５０重量部、さらに好ましくは５重量部を超えて３５０重量部、さらにより好ましくは１０～２５０重量部、特に好ましくは１０～２００重量部、最も好ましくは５０～１００重量部）の割合で表面潤滑層中に含まれる。このような存在比（混合比）であれば、高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種による保水効果および親水性共重合体（２）による潤滑性がより良好なバランスで発揮できる。なお、表面潤滑層が２種以上の高分子電解質を含む場合には、上記「１重量部」は、これらの高分子電解質の合計量が１重量部であることを意味する。同様にして、表面潤滑層が２種以上の多糖を含む場合には、上記「１重量部」は、これらの多糖の合計量が１重量部であることを意味する。同様にして、表面潤滑層が２種以上の非イオン性高分子を含む場合には、上記「１重量部」は、これらの非イオン性高分子の合計量が１重量部であることを意味する。同様にして、表面潤滑層が高分子電解質、多糖及び非イオン性高分子のいずれか２種以上を含む場合には、上記「１重量部」は、含まれる高分子電解質と多糖と非イオン性高分子との合計量が１重量部であることを意味する。同様にして、表面潤滑層が２種以上の親水性共重合体（２）を含む場合には、上記親水性共重合体（２）の量は、これらの親水性共重合体（２）の合計量（重量部）を意味する。

【０１８７】

ここで、表面潤滑層中の親水性共重合体（２）における各重合性単量体由来の構成単位の存在およびその割合ならびに高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の存在は、上記＜第一の態様＞に記載されるのと同様の方法によって確認することができる。例えば、ポリアクリル酸ナトリウムである場合にはカルボン酸ナトリウムの基（－ＣＯＯＮａ）に；ポリスチレンスルホン酸の場合にはスルホン酸基に；またはコンドロイチン硫酸の場合には硫酸基に；またはＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドの重合体の場合にはアミド基に隣接するメチル基のプロトン（水素原子）（^{1}Ｈ－ＮＭＲによる場合）、またはアミド基に隣接した炭素原子（^{13}Ｃ－ＮＭＲによる場合）に；またはビニルピロリドンの重合体の場合には窒素原子に隣接する炭素原子（^{13}Ｃ－ＮＭＲによる場合）又はその炭素原子に結合したプロトン（水素原子）（^{1}Ｈ－ＮＭＲによる場合）、もしくはカルボニル基に隣

接する炭素原子（^{13}Ｃ－ＮＭＲによる場合）又はその炭素原子に結合したプロトン（水素原子）（^{1}Ｈ－ＮＭＲによる場合）に；またはＮ－イソプロピルアクリルアミドの重合体の場合にはアミド基に隣接する炭素原子（^{13}Ｃ－ＮＭＲによる場合）又はその炭素に結合したプロトン水素原子）（^{1}Ｈ－ＮＭＲによる場合）に、それぞれ、特有のピークを確認する以外は、上記＜第一の態様＞に記載されるのと同様の方法が適用できる。

【０１８８】

また、表面潤滑層中の高分子電解質、多糖および非イオン性高分子の少なくとも一種と親水性共重合体（２）との存在比（混合比）もまた、上記＜第一の態様＞に記載されるのと同様の方法によって測定される。

【０１８９】

［医療用具の用途］

本発明に係る医療用具は、体液や血液などと接触して用いられ、体液や生理食塩水などの水系液体中において表面が潤滑性を有し、操作性の向上や組織粘膜の損傷の低減をなしうる。具体的には、血管内で使用されるカテーテル、ステント、ガイドワイヤ等が挙げられる。すなわち、本発明の一実施形態に係る医療用具は、カテーテル、ステントまたはガイドワイヤである。その他にも以下の医療用具が示される。

【０１９０】

（ａ）胃管カテーテル、栄養カテーテル、経管栄養用チューブなどの経口もしくは経鼻的に消化器官内に挿入ないし留置されるカテーテル類。

【０１９１】

（ｂ）酸素カテーテル、酸素カヌラ、気管内チューブのチューブやカフ、気管切開チューブのチューブやカフ、気管内吸引カテーテルなどの経口または経鼻的に気道ないし気管内に挿入ないし留置されるカテーテル類。

【０１９２】

（ｃ）尿道カテーテル、導尿カテーテル、尿道バルーンカテーテルのカテーテルやバルーンなどの尿道ないし尿管内に挿入ないし留置されるカテーテル類。

【０１９３】

（ｄ）吸引カテーテル、排液カテーテル、直腸カテーテルなどの各種体腔、臓器、組織内に挿入ないし留置されるカテーテル類。

【０１９４】

（ｅ）留置針、ＩＶＨカテーテル、サーモダイリューションカテーテル、血管造影用カテーテル、血管拡張用カテーテルおよびダイレーターあるいはイントロデューサーなどの血管内に挿入ないし留置されるカテーテル類、あるいは、これらのカテーテル用のガイドワイヤ、スタイレットなど。

【０１９５】

（ｆ）人工気管、人工気管支など。

【０１９６】

（ｇ）体外循環治療用の医療用具（人工肺、人工心臓、人工腎臓など）やその回路類。

【実施例】

【０１９７】

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部および％はいずれも重量基準である。以下の例では、特に規定のない室温放置条件は全て、２３℃／５５％ＲＨである。

【０１９８】

製造例１：親水性共重合体（Ａ）の製造

シグマアルドリッチ社製［２－（メタクリロイルオキシ）エチル］ジメチル－（３－スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド（ＭＳＰＢ）１．８２ｇ（６．５ｍｍｏｌ）、シグマアルドリッチ社製２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸ナトリウム塩（ＡＭＰＳ（Ｎａ））５０重量％水溶液１．４６ｇ（３．２ｍｍｏｌ）およびＭＣＣユニテック株式会社製４－メタクリロイルオキシベンゾフェノン（ＭＢＰ）０．０８

０ｇ（０．３ｍｍｏｌ）を２，２，２－トリフルオロエタノール／水（９／１　ｖ／ｖ）混合溶媒１０ｍＬに溶解させて、反応液を調製した。次に、この反応液を３０ｍＬのナス型フラスコに入れ、十分な窒素バブリングによって酸素を除き、重合開始剤４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）２．８ｍｇ（０．０１０ｍｍｏｌ）を添加した後、素早く密閉し、７５℃の水浴で３時間重合を行った。次に、アセトン中で再沈殿し、デカンテーションで上澄みを除去することで、共重合体（Ａ）を得た。

【０１９９】

得られた共重合体（Ａ）の組成は、モル％でＭＳＰＢ：ＡＭＰＳ（Ｎａ）：ＭＢＰ＝６５：３２：３であった。ここで、得られた共重合体（Ａ）は、本発明に係る接着層に含まれる親水性共重合体（１）および本発明に係る表面潤滑層に含まれる親水性共重合体（２）に相当する。また、得られた共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）をＧＰＣにて測定したところ、ポリエチレングリコール換算で、１８０，０００であった。

【０２００】

製造例２：親水性共重合体（Ｂ）の製造

富士フイルム和光純薬株式会社製［３－（メタクリロイルアミノ）プロピル］ジメチル（３－スルホプチル）アンモニウムヒドロキシド　ｉｎｎｅｒ　ｓａｌｔ（ＭＳＢＢ）１．９９ｇ（６．５ｍｍｏｌ）、シグマアルドリッチ社製２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸ナトリウム塩（ＡＭＰＳ（Ｎａ））５０重量％水溶液１．４６ｇ（３．２ｍｍｏｌ）およびＭＣＣユニテック株式会社製４－メタクリロイルオキシベンゾフェノン（ＭＢＰ）０．０８０ｇ（０．３ｍｍｏｌ）を２，２，２－トリフルオロエタノール／水（９／１　ｖ／ｖ）混合溶媒１０ｍＬに溶解させて、反応液を調製した。次に、この反応液を３０ｍＬのナス型フラスコに入れ、十分な窒素バブリングによって酸素を除き、重合開始剤４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）２．８ｍｇ（０．０１０ｍｍｏｌ）を添加した後、素早く密閉し、７５℃の水浴で３時間重合を行った。次に、アセトン中で再沈殿し、デカンテーションで上澄みを除去することで、共重合体（Ｂ）を得た。

【０２０１】

得られた共重合体（Ｂ）の組成は、モル％でＭＳＢＢ：ＡＭＰＳ（Ｎａ）：ＭＢＰ＝６５：３２：３であった。ここで、得られた共重合体（Ｂ）は、本発明に係る接着層に含まれる親水性共重合体（１）および本発明に係る表面潤滑層に含まれる親水性共重合体（２）に相当する。また、得られた共重合体（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）をＧＰＣにて測定したところ、ポリエチレングリコール換算で、１９０，０００であった。

【０２０２】

［実施例１］

製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（１）に相当）を１０重量％になるように、エタノール／水（３／７　ｗ／ｗ）に溶解し、コート液（１－Ａ）を調製した。次にポリアミドチューブ（外径２．４ｍｍ×長さ７０ｍｍ）を上記コート液（１－Ａ）にディップし、１ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブを室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブに、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、接着層をポリアミドチューブ上に形成した（ポリアミドチューブ（１－Ａ））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。

【０２０３】

次に、シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１’）を調製した。コート液（１’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。次に、上記にて作製したポリアミドチューブ（１－Ａ）を、上記コート液（１’）にディップし、５ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブ（１－Ａ

）を室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブ（１－Ａ）に、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、ポリアミドチューブ（１－Ａ）の接着層上に表面潤滑層を形成した（ポリアミドチューブ（１’））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。ポリアミドチューブ（１’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２０４】

次に、得られたポリアミドチューブ（１’）について、下記方法にしたがって、図３に示される摩擦測定機（トリニティーラボ社製、ハンディートライボマスターＴＬ２０１）２０を用いて、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を評価した。結果を図４に示す。

【０２０５】

すなわち、上記サンプル（ポリアミドチューブ（１’））に芯材１８を挿入し、サンプル１６を用意した。このサンプル１６を、長さ方向に横たわらせてシャーレ１２中に固定し、サンプル１６全体が浸る高さの生理食塩水１７中に浸漬した。このシャーレ１２を、図３に示される摩擦測定機２０の移動テーブル１５に載置した。シリコン端子（φ１０ｍｍ）１３をサンプルに接触させ、端子上に４５０ｇの荷重１４をかけた。摺動距離２５ｍｍ、摺動速度１６．７ｍｍ／ｓｅｃの設定で、移動テーブル１５を水平に１０回往復移動させた際の摺動抵抗値（ｇｆ）を測定した。１往復目から１０往復目までの往路時における摺動抵抗値を往復回数毎に平均し、試験力としてグラフにプロットすることにより、１０回の繰り返し摺動に対する摺動抵抗値の変化を評価した。

【０２０６】

［比較例１］

製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（１）に相当）を１０重量％になるように、エタノール／水（３／７　ｗ／ｗ）に溶解し、コート液（１－Ａ）を調製した。次にポリアミドチューブ（外径２．４ｍｍ×長さ７０ｍｍ）を上記コート液（１－Ａ）にディップし、１ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブを室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブに、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}のＵＶを照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、共重合体層をポリアミドチューブ上に形成した（比較ポリアミドチューブ（１））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。比較ポリアミドチューブ（１）は、実施例１のポリアミドチューブ（１’）において表面潤滑層が存在しない以外は同じ構造である。

【０２０７】

次に、得られた比較ポリアミドチューブ（１）について、実施例１と同様にして、潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を評価した。結果を図４に示す。

【０２０８】

図４から、本発明のポリアミドチューブ（１’）は、初期（１往復目）の摺動抵抗値が低く（潤滑性に優れる）、１０往復目までその摺動抵抗値はほとんど変化しなかった（耐久性（潤滑維持性）に優れる）。これに対して、比較ポリアミドチューブ（１）は、耐久性（潤滑維持性）には優れるものの、初期の摺動抵抗値が本発明のポリアミドチューブ（１’）に比して高い。本評価方法は、カテーテルと生体管腔内面との間のクリアランスが小さい高負荷条件を想定した方法である。すなわち、チューブをサンプルとして摺動抵抗値を測定している。チューブ形状のサンプルは、シート形状のサンプルに比して、端子との接触面積が小さい。このため、チューブ形状のサンプルの方が、シート形状のサンプルに比して、端子からかかる単位面積あたりの力が大きくなる（負荷が大きい）。ゆえに、本発明の医療用具は、カテーテルと生体管腔内面との間のクリアランスが小さい高負荷条件下であっても、優れた潤滑性および耐久性（潤滑維持性）を発揮できることが考察される。なお、比較例１の比較ポリアミドチューブ（１）も、本発明のポリアミドチューブ（１’）と比べると、初期（１往復目）および１０往復目までの摺動抵抗値が高いものの、通常の

条件下では、十分な潤滑性と耐久性（潤滑維持性）を発揮すると考察される。

【０２０９】

［実施例２～６］

シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を５重量％（コート液（２’））、２．５重量％（コート液（３’））、０．５重量％（コート液（４’））、０．１重量％（コート液（５’））、および０．０５重量％（コート液（６’））になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（２’）～（６’）を調製した。コート液（２’）～（６’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、それぞれ、１：５００、１：２５０、１：５０、１：１０および１：５である。

【０２１０】

実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（２’）～（６’）をそれぞれ使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（２’）～（６’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（２’）～（６’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、それぞれ、１：５００、１：２５０、１：５０、１：１０および１：５である。

【０２１１】

次に、得られたポリアミドチューブ（２’）～（６’）および実施例１と同様にして作製したポリアミドチューブ（１’）について、実施例１と同様にして、潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した。結果を下記表１に示す。なお、下記表１において、比較例１の結果をあわせて示す。また、下記表１における各評価基準は下記のとおりである。表１中の潤滑性（１回目の摺動抵抗値）はサンプル数が２（ｎ＝２）の結果を示しており、双方のサンプルが◎であった場合には潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を「◎」と、一方のサンプルが◎で他方のサンプルが〇であった場合には潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を「〇～◎」と、それぞれ、示している。

【０２１２】

（評価基準）

◎：１回目の摺動抵抗値が、比較例１に対して４０％未満

〇：１回目の摺動抵抗値が、比較例１に対して４０％以上６０％未満

△：１回目の摺動抵抗値が、比較例１に対して６０％以上９０％未満

×：１回目の摺動抵抗値が、比較例１に対して９０％以上

【０２１３】

【表１】

表１（ヒアルロン酸 Na 濃度：０．０１重量％）

親水性共重合体(2)の濃度（重量％）	表面潤滑層中のヒアルロン酸 Na:親水性共重合体(2)の混合比（重量比）	潤滑性（１回目の摺動抵抗値）
５	１:５００	△
２．５	１:２５０	○
１	１:１００	◎
０．５	１:５０	◎
０．１	１:１０	○～◎
０．０５	１:５	△
－	比較例１	×

【０２１４】

［実施例７～９］

製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％、およびシグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％（コート液（７’））、０．００５重量％（コート液（８’））および０．００１重量％（コート液（９’））になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（７’）～（９’）を調製した。コート液（７’）～（９’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、それぞれ、１：１００、１：２００および１：１０００である。

【０２１５】
　実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（７’）～（９’）をそれぞれ使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（７’）～（９’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（７’）～（９’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、それぞれ、１：１００、１：２００および１：１０００である。
【０２１６】
　次に、得られたポリアミドチューブ（７’）～（９’）および実施例１と同様にして作製したポリアミドチューブ（１’）について、実施例１と同様にして、潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した。結果を下記表２に示す。なお、下記表２において、比較例１の結果をあわせて示す。また、下記表２における各評価基準は上記表１と同様である。
【０２１７】

【表２】

表２（親水性共重合体（２）濃度：１重量％）

ヒアルロン酸 Na の濃度（重量％）	表面潤滑層中のヒアルロン酸 Na：親水性共重合体(2)の混合比（重量比）	潤滑性（１回目の摺動抵抗値）
０．００１	１：１０００	△
０．００５	１：２００	◎
０．０１	１：１００	◎
－	比較例１	×

【０２１８】

［実施例１０］

シグマアルドリッチ社のポリスチレンスルホン酸ナトリウム（重量平均分子量＝約１，０００，０００）を０．０２重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１０’）を調製した。コート液（１０’）におけるポリスチレンスルホン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：５０である。

【０２１９】

実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（１０’）を

使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（１０’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（１０’）の表面潤滑層中のポリスチレンスルホン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：５０である。

【０２２０】

次に、得られたポリアミドチューブ（１０’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２２１】

［実施例１１］

ポリビニルピロリドン（富士フイルム和光純薬株式会社製のポリビニルピロリドンＫ９０）を０．０４重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１１’）を調製した。コート液（１１’）におけるポリビニルピロリドンと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：２５である。

【０２２２】

実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（１１’）を使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（１１’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（１１’）の表面潤滑層中のポリビニルピロリドンと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：２５である。

【０２２３】

次に、得られたポリアミドチューブ（１１’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「〇」であった。

【０２２４】

［実施例１２］

シグマアルドリッチ社のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（製品名：Carboxy methylcellulose sodium salt Medium viscosity）を０．０１重量％、および製造例１で得られた共重合体（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１２’）を調製した。コート液（１２’）におけるカルボキシメチルセルロースナトリウム塩と親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２２５】

実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（１２’）を使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（１２’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（１２’）の表面潤滑層中のカルボキシメチルセルロース　ナトリウム塩と親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２２６】

次に、得られたポリアミドチューブ（１２’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２２７】

［実施例１３］

製造例２で得られた共重合体（Ｂ）（本発明に係る親水性共重合体（１）に相当）を１０重量％になるように、エタノール／水（３／７　ｗ／ｗ）に溶解し、コート液（１－Ｂ）を調製した。次にポリアミドチューブ（外径２．４mm×長さ７０mm）を上記コート液（１－Ｂ）にディップし、１mm／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブを室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブに、波長３６５ｎm、照射出力１０５mW／ｃm^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０mm、サンプル回転速度３mm／ｓｅｃの条件で３分間照射して、接着層をポリアミドチューブ上に形成した（ポリアミドチューブ（１－Ｂ））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。

【０２２８】

次に、シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子

量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例２で得られた共重合体（Ｂ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１３’）を調製した。コート液（１３’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。次に、上記にて作製したポリアミドチューブ（１－Ｂ）を、上記コート液（１３’）にディップし、５ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブ（１－Ｂ）を室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブ（１－Ｂ）に、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、ポリアミドチューブ（１－Ｂ）の接着層上に表面潤滑層を形成した（ポリアミドチューブ（１３’））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。ポリアミドチューブ（１３’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２２９】

次に、得られたポリアミドチューブ（１３’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２３０】

［実施例１４］

シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例２で得られた共重合体（Ｂ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１４’）を調製した。コート液（１４’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２３１】

実施例１において、コート液（１’）の代わりに、上記で調製したコート液（１４’）を使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリアミドチューブ（１４’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（１４’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２３２】

次に、得られたポリアミドチューブ（１４’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２３３】

［実施例１５］

シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１５’）を調製した。コート液（１５’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２３４】

実施例１３において、コート液（１３’）の代わりに、上記で調製したコート液（１５’）を使用する以外は、実施例１３と同様にして、ポリアミドチューブ（１５’）を作製した。ここで、ポリアミドチューブ（１５’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２３５】

次に、得られたポリアミドチューブ（１５’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２３６】

［実施例１６］

製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（１）に相当）を７重量％になるように、エタノール／水（３／７　ｗ／ｗ）に溶解し、コート液（１－Ｃ）を調製した。次にポリアミドチューブ（外径２．４ｍｍ×長さ７０ｍｍ）を上記コート液（１－Ｃ）にディップし、１ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブを室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブに、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、接着層をポリアミドチューブ上に形成した（ポリアミドチューブ（１－Ｃ））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。

【０２３７】

次に、シグマアルドリッチ社のヒアルロン酸ナトリウム（腺疫菌由来）（重量平均分子量＝１５，０００，０００～１８，０００，０００）を０．０１重量％、および製造例１で得られた共重合体（Ａ）（本発明に係る親水性共重合体（２）に相当）を１重量％になるように、それぞれ、水に溶解し、コート液（１６’）を調製した。コート液（１６’）におけるヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。次に、上記にて作製したポリアミドチューブ（１－Ｃ）を、上記コート液（１６’）にディップし、５ｍｍ／ｓｅｃの速度で引き上げた。次に、ポリアミドチューブ（１－Ｃ）を室温で６０秒間乾燥させ、溶媒を除去した。次に、ポリアミドチューブ（１－Ｃ）に、波長３６５ｎｍ、照射出力１０５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（ＵＶ）を照射距離２５０ｍｍ、サンプル回転速度３ｍｍ／ｓｅｃの条件で３分間照射して、ポリアミドチューブ（１－Ｃ）の接着層上に表面潤滑層を形成した（ポリアミドチューブ（１６’））。なお、ＵＶ照射装置はＤｙｍａｘ社のＥＣＥ２０００（高圧水銀ランプ）を使用した。ポリアミドチューブ（１６’）の表面潤滑層中のヒアルロン酸ナトリウムと親水性共重合体（２）との混合比（重量比）は、１：１００である。

【０２３８】

次に、得られたポリアミドチューブ（１６’）について、実施例１と同様にしてかつ同様の評価基準で潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を評価した結果、「◎」であった。

【０２３９】

上記実施例及び比較例の結果を下記表３に要約する。なお、下記表３において、混合比は、表面潤滑層における親水性共重合体：保水材の重量比を表す。このため、例えば、実施例１では、混合比は「親水性共重合体（Ａ）：ヒアルロン酸ナトリウムの混合重量比」を示し、実施例１０では、混合比は「親水性共重合体（Ａ）：ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合重量比」を示す。また、各親水性共重合体よび各保水材の欄には、コート液中の各親水性共重合体よび各保水材の濃度を示し、潤滑性は潤滑性（１回目の摺動抵抗値）を意味する。

【０２４０】

【表３】

表３

	接着層	表面潤滑層			潤滑性
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（A）	ヒアルロン酸 Na	混合重量比	
実施例１	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
実施例２	10wt%	5wt%	0.01wt%	５００：１	△
実施例３	10wt%	2.5wt%	0.01wt%	２５０：１	○
実施例４	10wt%	0.5wt%	0.01wt%	５０：１	◎
実施例５	10wt%	0.1wt%	0.01wt%	１０：１	○～◎
実施例６	10wt%	0.05wt%	0.01wt%	５：１	△
実施例７	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
実施例８	10wt%	1wt%	0.005wt%	２００：１	◎
実施例９	10wt%	1wt%	0.001wt%	１０００：１	△
比較例１	10wt%	－	－	－	×
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（A）	ﾎﾟﾘｽﾁﾚﾝｽﾙﾎﾝ酸 Na	混合重量比	潤滑性
実施例１０	10wt%	1wt%	0.02wt%	５０：１	◎
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（A）	ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙﾋﾟﾛﾘﾄﾞﾝ	混合重量比	潤滑性
実施例１１	10wt%	1wt%	0.04wt%	２５：１	○
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（A）	ｶﾙﾎﾞｷｼﾒﾁﾙｾﾙﾛｰｽ Na	混合重量比	潤滑性
実施例１２	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
	親水性共重合体（B）	親水性共重合体（B）	ヒアルロン酸 Na	混合重量比	潤滑性
実施例１３	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（B）	ヒアルロン酸 Na	混合重量比	潤滑性
実施例１４	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
	親水性共重合体（B）	親水性共重合体（A）	ヒアルロン酸 Na	混合重量比	潤滑性
実施例１５	10wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎
	親水性共重合体（A）	親水性共重合体（A）	ヒアルロン酸 Na	混合重量比	潤滑性
実施例１６	7wt%	1wt%	0.01wt%	１００：１	◎

【０２４１】

本出願は、２０１９年８月２１日に出願された日本特許出願番号２０１９－１５１５８１号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

【符号の説明】

【０２４２】

１　基材層、

１ａ　基材層コア部、

１ｂ　基材表面層、

２　　接着層、

３　　表面潤滑層、

１０　医療用具、

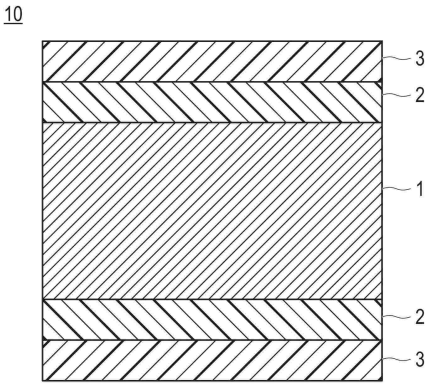
１２　シャーレ、

１３　シリコン端子、

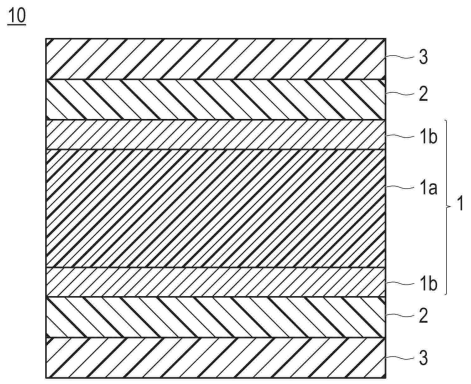
１４　荷重、
１５　移動テーブル、
１６　サンプル、
１７　生理食塩水、
１８　芯材、
２０　摩擦測定機。

【図面】

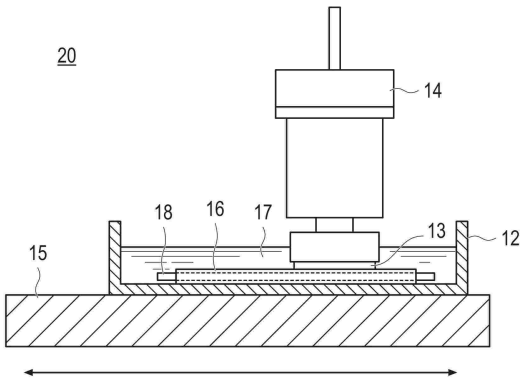
【図１】



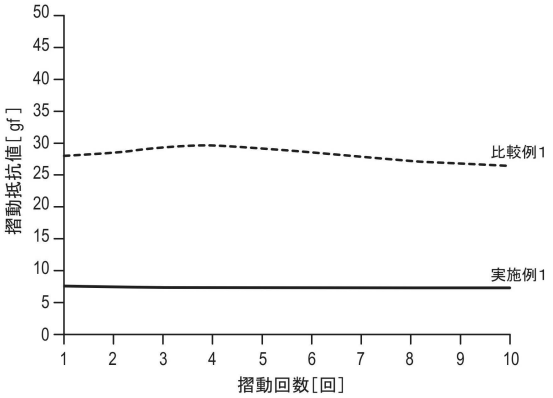
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第２０１８／０３８０６３（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１９／００９２９６１（US，Ａ１）
国際公開第２０２１／０３３７６５（WO，Ａ１）
国際公開第２０２１／０３３７６９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ａ６１Ｌ　１５／００－３３／１８
Ｃ０８Ｆ　２２０／３８
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ／ＭＥＤＬＩＮＥ／ＥＭＢＡＳＥ／ＢＩＯＳＩＳ（ＳＴＮ）