(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
2022年6月30日(30.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/137987 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C08G 77/58* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *C08G 79/00* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/043515

(22) 国際出願日： 2021年11月29日(29.11.2021)

(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 2020-215765 2020年12月24日(24.12.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中井 義博 (**NAKAI Yoshihiro**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 古川 和史(**FURUKAWA Kazushi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 米倉 潤造, 外 (**YONEKURA Junzo** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地 ＦＦＴＰＭ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

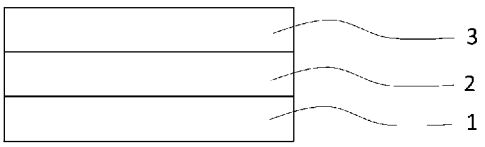
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

(54) **Title:** LAMINATE AND MEDICAL DEVICE

(54) 発明の名称： 積層体及び医療機器



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a laminate which has excellent sterilization durability and is suitable as a constituent member of a medical device; and a medical device including the laminate. The laminate has a substrate, an intermediate layer on the substrate, and a polymer coating layer on the intermediate layer, wherein: the intermediate layer has a porous layer containing a siloxane compound; and the siloxane compound has at least one among a component derived from a compound containing a reactive functional group and a hydrolyzable group, and a component derived from a compound containing a hydrolyzable group having a reactive functional group.

(57) 要約：滅菌耐久性に優れ、医療機器の構成部材として好適な積層体及びこの積層体を備えた医療機器を提供することを課題とする。積層体は、基材と、この基材上の中間層と、この中間層上のポリマー被覆層とを有し、この中間層がシロキサン化合物を含むポーラス層を有し、このシロキサン化合物が、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分及び反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分の少なくとも１種を有する。

WO 2022/137987 A1

明　細　書

発明の名称 ： 積層体及び医療機器

技術分野

[0001]　本発明は積層体及び医療機器に関する。

背景技術

[0002]　シロキサン化合物（ポリシロキサン化合物）は、耐熱性及び柔軟性等に優れ、食品分野及び医療分野等における機能性材料として多用されている。例えば、特許文献１には、特定構造のオルガノポリシロキサン、特定構造の有機ケイ素化合物、特定の屈折率とハンドギャップを有する無機フィラー及びリン酸系触媒を含むシリコーン樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜を支持体上に有する積層体が記載されている。特許文献１記載の技術によれば、上記積層体は紫外線を用いた殺菌処理において、紫外線の反射率が高く殺菌効果を高めることができ、また紫外線に対して高い耐久性を有するとされる。

　また、特許文献２～４には、基材上にシロキサン化合物含有層を有する積層体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１９－１５１７１０号公報

特許文献2：特開２０１０－１４９２９４公報

特許文献3：特開２００３－２９１２５６公報

特許文献4：国際公開第２０１７／１１１１２１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　人体を診察ないし治療するために用いられる医療機器には、高度な清浄性が求められ、使用のたびに洗浄し、薬品を用いて消毒する必要がある。

　特に、血管、気管、消化管、その他の体腔又は組織中に挿入ないし適用される医療機器には、菌の感染を防ぐため、消毒を越える滅菌レベルの高い清

浄性が求められる。このような滅菌処理としては、ＥＯＧ（エチレンオキシドガス）による滅菌処理が広く行われており、また、過酸化水素プラズマ処理の適用も望まれるようになってきている。

[0005] このような滅菌処理に付される医療機器の表面は、単層又は複層構造のポリマー被覆層で構成されるものが多く、このポリマー被覆層はその下の基材上に密着した形でコーティングされている。このような積層体が上記のような滅菌処理に繰り返し付されると、積層体の構成材料が劣化するなどして、積層体を構成するポリマー層間ないしポリマー層と基材との間の密着性が低下する。この密着性の低下は医療機器の性能低下を引き起こす。したがって、医療機器の構成部材には高度な滅菌耐久性が求められる。

[0006] 本発明は、滅菌耐久性に優れ、医療機器の構成部材として好適な積層体及びこの積層体を備えた医療機器を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題に鑑み、積層体におけるポリマー被覆層の形成について検討を重ねた。その結果、基材とポリマー被覆層との間に中間層を設け、この中間層をシロキサン化合物を含むポーラス層（多孔質層）を有する形態とし、さらに、このポーラス層を構成するシロキサン化合物中に、反応性官能基と加水分解性基とをそれぞれ独立して併せ持つ化合物由来の構成成分、又は反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分を組み込むことにより、上記課題を解決できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

[0008] 本発明の上記課題は下記の手段により解決された。

＜１＞

基材と、この基材上の中間層と、この中間層上のポリマー被覆層とを有し、この中間層がシロキサン化合物を含むポーラス層を有し、このシロキサン化合物が、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分及び反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分の少なくとも１種を有する、積層体。

＜２＞

上記ポーラス層の平均孔径が５０ｎｍ～１００μｍである、＜１＞に記載の積層体。

＜３＞

上記ポーラス層の平均孔径が１００ｎｍ～１０μｍである、＜２＞に記載の積層体。

＜４＞

上記反応性官能基が、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、リン原子含有基及びアシル基の少なくとも１種を含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜５＞

上記中間層が上記ポーラス層であり、上記ポーラス層に含まれる上記シロキサン化合物が、アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種と、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種との脱水縮合物であり、上記のシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物が上記反応性官能基を有する、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜６＞

上記ポーラス層に含まれる上記シロキサン化合物が、アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種とシランカップリング剤との脱水縮合物であり、シランカップリング剤が上記反応性官能基を有する、＜５＞に記載の積層体。

＜７＞

上記基材が、鉄、非鉄金属、金属以外の無機材料、及び有機材料の少なくとも１種を含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜８＞

上記非鉄金属が、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、錫、クロム、タングステン、コバルト及びこれらの少なくとも２種の合金の少なくとも１種を含む、＜７＞に記載の積層体。

＜９＞

上記の金属以外の無機材料が、ガラス及びセラミックスの少なくとも１種を含む、＜７＞に記載の積層体。

＜１０＞

上記有機材料が、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも１種を含む、＜７＞に記載の積層体。

＜１１＞

上記中間層が、上記ポーラス層と、上記ポーラス層上のプライマー層とを有する、＜１＞～＜１０＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜１２＞

上記プライマー層が反応性官能基を有する、＜１１＞に記載の積層体。

＜１３＞

上記プライマー層が有する反応性官能基が、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、メルカプト基、酸無水物基、リン原子含有基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基及びアシル基の少なくとも１種を含む、＜１２＞に記載の積層体。

＜１４＞

上記プライマー層が、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含む、＜１１＞～＜１３＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜１５＞

上記プライマー層が、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含む、＜１４＞に記載の積層体。

＜１６＞

上記プライマー層がチタンアルコキシド化合物を含む、＜１５＞に記載の積層体。

＜１７＞

上記チタンアルコキシド化合物が、一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物である、＜１４＞～＜１６＞のいずれか１つに記載の積層体。

一般式（ａ）：　$R^{1a}{}_{m1}-Ti-(OR^{2a})_{4-m1}$

一般式（ｂ）：　$O-[Ti-(OR^{2a})_3]_2$

R^{1a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S1}$を示す。R^{S1}は置換基を示す。

ｍ１は０～３の整数である。

＜１８＞

上記一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物が、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含む、＜１７＞に記載の積層体。

＜１９＞

上記アルミニウムアルコキシド化合物が、下記一般式（ｃ）又は（ｄ）で表される化合物を含む、＜１４＞又は＜１５＞に記載の積層体。

一般式（ｃ）：　$R^{1b}{}_{m2}-Al-(OR^{2b})_{3-m2}$

一般式（ｄ）：　$O-[Al-(OR^{2b})_2]_2$

R^{1b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S2}$を示す。R^{S2}は置換基を示す。

ｍ２は０～２の整数である。

＜２０＞

上記一般式（ｃ）及び（ｄ）において、ＯＲ^{2b}の少なくとも１つがアセトナト構造又はアセタト構造を有する、＜１９＞に記載の積層体。

＜２１＞

上記ジルコニウムアルコキシド化合物が、下記一般式（ｅ）又は（ｆ）で表される化合物である、＜１４＞又は＜１５＞に記載の積層体。

一般式（ｅ）：　$R^{1c}{}_{m3}-Zr-(OR^{2c})_{4-m3}$

一般式（ｆ）：　$O-[Zr-(OR^{2c})_{3}]_{2}$

Ｒ^{1c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

Ｒ^{2c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S3}$を示す。Ｒ^{S3}は置換基を示す。

ｍ３は０～３の整数である。

＜２２＞

上記一般式（ｅ）及び（ｆ）において、ＯＲ^{2c}の少なくとも１つが、アセトナト構造、アセタト構造又はラクタト構造を有する、＜２１＞に記載の積層体。

＜２３＞

上記ポリマー被覆層が、熱可塑性ポリマー及び熱硬化性ポリマーの少なくとも１種を含む、＜１＞～＜２２＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜２４＞

上記ポリマー被覆層が熱可塑性ポリマーを含む、＜１＞～＜２３＞のいずれか１つに記載の積層体。

＜２５＞

＜１＞～＜２４＞のいずれか１つに記載の積層体を構成部材として用いた医療機器。

[0009]　本明細書において、「金属アルコキシド化合物（具体的には、例えば、後

述のアルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物）」とは、金属原子にアルコキシ基が少なくとも１つ結合した構造を有する化合物を意味する。このアルコキシ基は置換基を有していてもよい。この置換基は１価でもよく、２価（例えばアルキリデン基）でもよい。また、１つの金属原子に結合する２つのアルコキシ基が互いに結合して環を形成していてもよい。

本明細書において、特定の符号で示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時若しくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよいことを意味する。また、特に断らない場合であっても、複数の置換基等が隣接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい意味である。

本明細書において置換ないし無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、所望の効果を奏する範囲で、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換ないし無置換を明記していない化合物についても同義である。

本明細書において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

本発明において「反応性官能基」とは、通常よりも広義の意味で用いている。すなわち、他の基との間で反応を生じて共有結合などを形成する基の他、他の基との間で相互作用（イオン的相互作用、水素結合等）を生じる基を含む意味である。なお、本発明において無置換アルコキシ基は反応性官能基を有する構造ではないものとする。

発明の効果

[0010] 本発明の積層体は滅菌耐久性に優れ、医療機器の構成部材として好適である。この積層体を構成部材として用いた本発明の医療機器は、滅菌耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明の積層体の一実施形態を模式化して示す縦断面図である。

[図2]図２は、図１とは別の、本発明の積層体の一実施形態を模式化して示す縦断面図である。

[図3]図３は、図１及び２とは別の、本発明の積層体の一実施形態を模式化して示す縦断面図である。

[図4]図４は、図１～３とは別の、本発明の積層体の一実施形態を模式化して示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] ［積層体］

以下、図１を参照して本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体は、基材と、基材上の中間層と、中間層上のポリマー被覆層とを有し、中間層がポーラス層を有し、このポーラス層は、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分、及び反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分の少なくとも１種を有するシロキサン化合物を含む。図１に示す形態の本発明の積層体は、基材１と、基材１上の上記シロキサン化合物を含むポーラス層２（中間層２）と、中間層２上のポリマー被覆層３とを有する。

以下、「反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分、又は反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分を有するシロキサン化合物を含むポーラス層」を「シロキサン化合物含有ポーラス層」と称することもある。

[0013] 本発明の積層体は滅菌耐久性に優れる。この理由は定かではないが、ポリマー被覆層３とシロキサン化合物含有ポーラス層２に含まれる上記反応性官能基との相互作用に加え、シロキサン化合物含有ポーラス層２の孔に入り込むアンカー効果などが一因であると推定される。なお、反応性官能基を有する加水分解性基は、シロキサン化合物の合成において加水分解されて化合物

から分離し、ポーラス層中にはそれらのほぼすべてが遊離した状態で含まれているが、このような形態においても、反応性官能基由来の遊離化合物はその極性に基づく相互作用性などを通じて、ポーラス層とこれに隣接する層との間の密着力等に効果的に寄与しているものと考えられる。

[0014] ＜基材＞

本発明の基材は特に制限されず、通常の医療機器の構成部材に用いられるものを広く採用することができる。

具体的には、基材は鉄、非鉄金属、金属以外の無機材料、及び有機材料の少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0015] 上記鉄には、鉄と非鉄金属との合金も含まれるものとする。このような合金として例えばステンレススチールが挙げられる。

[0016] 上記非鉄金属としては例えば、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、錫、クロム、タングステン、コバルト、バナジウム及び金、並びにこれらの少なくとも２種の合金が挙げられ、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、錫、クロム、タングステン及びコバルト、並びにこれらの少なくとも２種の合金が好ましい。

[0017] 上記の金属以外の無機材料としては例えば、ガラス及びガラスセラミックスが挙げられる。

上記ガラスとしては例えば、ナトリウムソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス及び無アルカリガラスが挙げられる。

上記セラミックスとしては例えば、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素及び窒化ケイ素が挙げられる。

[0018] 上記有機材料としては例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。

上記熱可塑性樹脂としては例えば、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケト

ン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂、並びに、熱可塑性ポリノルボルネン等の熱可塑性ポリシクロオレフィンが挙げられる。

上記熱硬化性樹脂としては例えば、熱硬化性ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリスチレン樹脂及びＡＢＳ樹脂（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体樹脂）、アクリロニトリル－スチレン共重合体樹脂等のスチレン樹脂、並びに、熱硬化性ポリノルボルネン等の熱硬化性ポリシクロオレフィンが挙げられる。

[0019] また上記有機材料としては、後述するポリマー被覆層に含まれる熱硬化性ポリマー及び熱可塑性ポリマーを採用することもできる。すなわち、本発明の積層体は基材とポリマー被覆層を同じポリマーで構成することもできる。

[0020] 可撓性及び剛性等の基材の物性は、積層体が適用される医療機器に応じて適宜決定することができる。基材の厚さについても同様である。基材の厚さは例えば、０．１～５０ｍｍとすることができ、０．５～１０ｍｍとしてもよい。

[0021] 基材に含まれる、鉄、非鉄金属、金属以外の無機材料、及び有機材料の少なくとも１種の含有量は特に制限されず、例えば、８０質量％以上とすることができ、９０質量％以上が好ましく、１００質量％であってもよい。

[0022] ＜シロキサン化合物含有ポーラス層＞

本発明の積層体を構成する中間層は、シロキサン化合物含有ポーラス層（多孔質層）を有する。シロキサン化合物含有ポーラス層は、層中に多数の孔（空孔）を有する。孔の形状としては例えば、球状及び楕円体が挙げられる。孔は独立孔であってもよく、独立孔が連なってなる連続孔であってもよい。

[0023] シロキサン化合物含有ポーラス層中の平均孔径は特に制限されず、滅菌耐久性の点から、例えば、５０ｎｍ～１００μｍが好ましく、１００ｎｍ～１

０μｍがより好ましく、５００ｎｍ～５μｍがより好ましく、８００ｎｍ～２．５μｍが更に好ましい。本願明細書において、平均孔径は後記実施例に記載の方法により決定される値である。

[0024] シロキサン化合物含有ポーラス層の空孔率は特に制限されず、例えば、１０～８０％が好ましく、２０～６０％がより好ましく、３０～５０％が更に好ましい。本願明細書において、「空孔率」とは、孔を含むポーラス層全体の体積に占める孔の体積の割合であり、後記実施例に記載の方法により決定される値である。

[0025] シロキサン化合物含有ポーラス層の平均層厚は特に制限されず、例えば、０．０１～１０００μｍが好ましく、０．０５～５００μｍがより好ましく、０．０３～１００μｍがより好ましく、０．１～５０μｍが更に好ましい。本願明細書において、平均層厚は後記実施例に記載の方法により決定される値である。

[0026] シロキサン化合物含有ポーラス層に含まれるシロキサン化合物は、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分、又は反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分を有する。上記反応性官能基は特に制限されず、滅菌耐久性の点から、例えば、ヒドロキシ基以外の反応性官能基を有することが好ましい。上記反応性官能基として、例えば、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基（スルファニル基）、リン原子含有基及びアシル基が挙げられる。滅菌耐久性の点から、上記反応性官能基として、アミノ基、メルカプト基及びリン原子含有基が好ましい。

[0027] リン原子含有基とは、リン原子を少なくとも１つ有する１価の置換基を意味する。リン原子含有基に含まれるリン原子は２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２又は３がさらに好ましい。リン原子含有基の分子量は特に制限されず、例えば、１００～３００である。リン原子含有基は、その構造の一部に置換基を有する形態を含む意味である。

リン原子含有基としては例えば、末端にホスホン酸基を有する１価の置換基が挙げられる。

リン原子含有基の好ましい具体例としては、例えば、後述のＴＩ－２、ＴＩ－３、ＴＩ－４及びＴＩ－５が有する、酸素原子でチタン原子に結合する１価の有機基が挙げられる。

[0028] アシル基とは、「Ｒ－Ｃ（＝Ｏ）－」で表される１価の置換基を意味する。アシル基の分子量は特に制限されず、例えば、４０～３００である。Ｒとしては、例えば、アルキル又はアリール基が挙げられ、アルキル基が好ましい。

アルキル基は直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。このアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０であることも好ましく、１～６であることも好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、シクロペンチル及びヘプタデシルが挙げられる。

アシル基はアシルオキシ基として含まれていることも好ましい。

[0029] シロキサン化合物の全構成成分に占める、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分及び反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分の割合は合計で、例えば、０．１～３０ｍｏｌ％とすることができ、０．５～５ｍｏｌ％が好ましい。

[0030] シロキサン化合物含有ポーラス層に含まれるシロキサン化合物は、シロキサン結合（［－Ｓｉ－Ｏ］の繰り返し構造）を有する化合物である。このシロキサン化合物は、例えば、アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種とシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種とを、加水分解反応の後、重縮合することにより得られるオリゴマー又はポリマーである。これらのシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物は、上記反応性官能基を有している。

[0031] アルコキシシラン化合物（アルキルオキシシラン化合物）は、アルコキシ基を少なくとも１つ有するシラン化合物であり、ヒドロキシ基を有してもよ

い。ヒドロキシシラン化合物はヒドロキシ基を有するシラン化合物であり、アルコキシ基を有しない。

[0032] アルコキシ基中のアルキル基は、直鎖、分岐及び環状のいずれでもよい。このアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１又は２が更に好ましい。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル及びシクロペンチルが挙げられる。

[0033] アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物は、ヒドロキシ基以外の反応性官能基を有しないことが好ましい。

[0034] アルコキシシラン化合物として例えば、テトラアルコキシシラン化合物、トリアルコキシシラン化合物、ジアルコキシシラン化合物を挙げることができる。

上記テトラアルコキシシランは特に制限されず、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられる。

トリアルコキシシラン化合物は特に制限されず、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

ジアルコキシシラン化合物は特に制限されず、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0035] ヒドロキシシラン化合物は特に制限されず、例えば、上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基を加水分解してヒドロキシ基にした化合物が挙げられる。

[0036] シロキサン化合物の重量平均分子量は特に制限されず、例えば、１００～２０００が好ましく、１５０～５００がより好ましい。

[0037] 本願明細書に記載の化合物の重量平均分子量又は数平均分子量は以下のようにして決定される。

重量平均分子量又は数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰ

Ｃ）によってポリスチレン換算の分子量として計測することができる。

具体的には、ＧＰＣ装置ＨＬＣ－８２２０（商品名、東ソー社製）を用い、溶離液としてテトラヒドロフランを用いカラムはＧ３０００ＨＸＬ＋Ｇ２０００ＨＸＬ（いずれも商品名、東ソー社製）を用い、２３℃で流量は１ｍＬ／ｍｉｎで、ＲＩで検出できる。

[0038] 本発明に用いることができるシロキサン化合物として、例えば、後述の実施例で使用した化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0039] 本発明の積層体は、シロキサン化合物含有ポーラス層が基材及びポリマー被覆層の少なくとも一方と反応した形態を包含する意味である。例えば、シロキサン化合物含有ポーラス層は、ポーラス層に含まれる反応性官能基ないしその遊離物が基材の構成金属と反応したり、ポリマー被覆層の表面の基と反応したりして存在し得るものである。また、本発明の積層体がプライマー層を有する場合、ポーラス層に含まれる反応性官能基ないしその遊離物がプライマー層に含まれる化合物等と反応して存在してもよい。

[0040] シロキサン化合物含有ポーラス層中のシロキサン化合物の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上であり、シロキサン化合物含有層はシロキサン化合物からなる層であってもよい。

シロキサン化合物含有層は、本発明の効果を損なわない限り、シロキサン化合物以外の成分を含んでもよく、このような成分として例えば、上記シロキサン化合物の形成に用いられる金属アルコキシド以外の金属アルコキシド、バインダー樹脂、安定剤（界面活性剤及び酸化防止剤）が挙げられる。

[0041] ＜ポリマー被覆層＞

ポリマー被覆層に含まれるポリマーは特に制限されず、例えば、熱可塑性ポリマー及び熱硬化性ポリマーが挙げられ、熱可塑性ポリマーが好ましい。

[0042] 熱可塑性ポリマーとしては例えば、熱可塑性エラストマー及び熱可塑性樹脂が挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては例えば、ポリアミドエラストマー、ポリエ

ステルエラストマー、含フッ素エラストマー、ポリウレタンエラストマー及びポリオレフィンエラストマーが挙げられる。

熱可塑性樹脂としては例えば、上述した「基材」に含まれる熱可塑性樹脂が挙げられる。また、アクリル樹脂及びポリアミド樹脂などを用いることもできる。

[0043] 熱硬化性ポリマーとしては例えば、熱硬化性エラストマー及び熱硬化性樹脂が挙げられる。

熱硬化性エラストマーとしては例えばシリコーンエラストマー、ウレタンエラストマー、ジエン系ゴム、架橋型オレフィンエラストマー及び架橋型含フッ素エラストマーが挙げられる。

熱硬化性樹脂としては例えば、上述した「基材」に含まれる熱硬化性樹脂が挙げられる。また、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂を用いることもできる。

[0044] ポリマー被覆層は、本発明の効果を損なわない範囲内でポリマー以外の成分を含んでもよい。

ポリマー被覆層の厚さは、積層体が適用される医療機器に応じて適宜決定することができ、例えば、０．１～５０ｍｍとすることができ、０．３～１０ｍｍとしてもよい。

[0045] ＜プライマー層＞

本発明の積層体は、滅菌耐久性の点から、中間層が上記シロキサン化合物含有ポーラス層上にプライマー層を有することが好ましい。

[0046] 本発明の積層体において、滅菌耐久性の点から、プライマー層が反応性官能基を有する化合物を含むことが好ましく、反応性官能基がアミノ基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、メルカプト基、酸無水物基、リン原子含有基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基及びアシル基の少なくとも１種を含むことが好ましい。なお、プライマー層においては、反応性官能基がヒドロキシ基である形態も好ましい。

[0047] 本発明において、滅菌耐久性の点から、プライマー層が、アミノ基、（メ

タ）アクリロイル基、エポキシ基、メルカプト基、酸無水物基、リン原子含有基、カルボキシ基、スルホニル基及びアシル基の少なくとも１種とヒドロキシ基とを含むことが好ましく、プライマー層が、アミノ基、リン原子含有基、カルボキシ基、スルホニル基及びアシル基の少なくとも１種とヒドロキシ基とを含むことがより好ましく、プライマー層が、アミノ基、リン原子含有基及びカルボキシ基の少なくとも１種とヒドロキシ基とを含むことが更に好ましい。

[0048] 本発明において、滅菌耐久性の点から、プライマー層は、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましく、チタンアルコキシド化合物を含むことが更に好ましい。

[0049]（シランカップリング剤）

本発明に用いられるシランカップリング剤としては、医療機器の構成部材のプライマー層として適用可能な通常のシランカップリング剤を広く採用することができる。

シランカップリング剤はシロキサン結合を有しないことが好ましく、また、メチル、エチル、メトキシ及びエトキシ以外の基（例えば、アミノ基、ビニル基、プロピル基、酸無水物基、エポキシ基、メルカプト基）を有することが好ましい。

[0050]（チタンアルコキシド化合物）

本発明に用いられるチタンアルコキシド化合物（好ましくはチタンカップリング剤）としては、医療機器の構成部材のプライマー層として適用可能な通常のチタンアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0051] チタンアルコキシド化合物は、下記一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、下記一般式（ａ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましい。上記チタンアルコキシ

ド化合物中の下記一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、６０質量％以上にすることができ、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上が更に好ましく、１００質量％であってもよい。

[0052] 一般式（ａ）：　$R^{1a}{}_{m1}-Ti-(OR^{2a})_{4-m1}$

一般式（ｂ）：　$O-[Ti-(OR^{2a})_3]_2$

[0053] R^{1a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基として、例えば、後記一般式（ｃ）のR^{1b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基を採用することができる。

[0054] R^{2a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S1}$を示す。R^{S1}は置換基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基及びホスホネート基として、例えば、後記一般式（ｃ）のR^{2b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基を採用することができる。また、R^{S1}として採り得る置換基として、例えば、上記一般式（ｃ）のR^{S2}として採り得る置換基を採用することができる。

[0055] ｍ１は０～３の整数である。

[0056] 上記の一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物は、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含むことが好ましい。一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物がＮを有する場合、このＮをアミノ基として有することが好ましい。

一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物がＰを有する場合、このＰをホスフェート基（リン酸基）又はホスホネート基（ホスホン酸基）として有す

ることが好ましい。

一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物がＳを有する場合、このＳをスルホニル基（－ＳＯ$_2$－）として有することが好ましい。

また、上記の一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物は、Ｒ^{2a}としてアシル基を有すること、すなわち、ＯＲ^{2a}として後述のアセタト構造を有することも好ましい。

[0057] 以下、本発明に用いられるチタンアルコキシド化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスファイト）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルスルフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソブチルトリメチルチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ジイソプロピルビス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、ジオクチルビス（ジトリデシルホスフェート）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラステアリルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジ－トリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジ－トリデシル）ホスファイトチタネート、ブチルチタネートダイマー、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、チタンオクチレングリコレート

、チタニウムジ－２－エチルヘキソキシビス（２－エチル－３－ヒドロキシヘキソキシド）

[0058]（アルミニウムアルコキシド化合物）

本発明に用いられるアルミニウムアルコキシド化合物（好ましくはアルミニウムカップリング剤）としては、医療機器の構成部材のプライマー層として適用可能な通常のアルミニウムアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0059] アルミニウムアルコキシド化合物は、下記一般式（ｃ）又は（ｄ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、下記一般式（ｃ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましい。上記アルミニウムアルコキシド化合物中の下記一般式（ｃ）又は（ｄ）で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、６０質量％以上にすることができ、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上が更に好ましく、１００質量％であってもよい。

[0060] 一般式（ｃ）： $R^{1b}{}_{m2}-Al-(OR^{2b})_{3-m2}$

一般式（ｄ）： $O-[Al-(OR^{2b})_{2}]_{2}$

[0061] R^{1b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{1b}として採り得るアルキル基は、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基並びにアラルキル基を含む。このアルキル基の炭素数は１～２０が好ましく、１～１５がより好ましく、１～１０がさらに好ましく、１～８が特に好ましいが、アラルキル基の場合は７～３０が好ましい。このアルキル基の好ましい具体例として、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ｓｅｃ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、トリデシル、オクタデシル、ベンジル、及びフェネチルが挙げられる。

R^{1b}として採り得るアルキル基はオキシラン環を有していることも好ましい。R^{1b}として採り得るエポキシシクロアルキルアルキル基におけるシクロ

アルキル基（オキシラン環が縮合した構造のシクロアルキル基）の環員数は４～８が好ましく、５又は６がより好ましく、６であること（すなわちエポキシシクロヘキシル基であること）がさらに好ましい。

また、R^{1b}として採り得るアルキル基はアミノ基、イソシアナト基、メルカプト基、エチレン性不飽和基、及び酸無水物基から選ばれる基を有することも好ましい。

[0062] R^{1b}として採り得るシクロアルキル基は、炭素数が３～２０が好ましく、３～１５がより好ましく、３～１０がさらに好ましく、３～８が特に好ましい。このシクロアルキル基の好ましい具体例としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルが挙げられる。

[0063] R^{1b}として採り得るアシル基は、炭素数が２～４０が好ましく、２～３０がより好ましく、２～２０がさらに好ましく、２～１８が特に好ましい。

[0064] R^{1b}として採り得るアリール基は、炭素数が６～２０が好ましく、６～１５がより好ましく、６～１２がさらに好ましく、６～１０が特に好ましい。このアリール基の好ましい具体例としては、例えば、フェニル及びナフチルが挙げられ、フェニルがさらに好ましい。

[0065] R^{1b}として採り得る不飽和脂肪族基は、炭素－炭素不飽和結合の数が１～５であることが好ましく、１～３がより好ましく、１又は２がさらに好ましく、１であることが特に好ましい。不飽和脂肪族基はヘテロ原子を含んでもよく、炭化水素基であることも好ましい。不飽和脂肪族基が炭化水素基の場合、炭素数は２～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、２～１０がさらに好ましく、２～８がさらに好ましく、２～５であることも好ましい。不飽和脂肪族基はより好ましくはアルケニル基又はアルキニル基である。

[0066] R^{1b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、アルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

一般式（ｃ）の化合物がR^{1b}を２つ以上有する場合、２つのR^{1b}は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0067] R^{2b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル

基、アリール基、ホスホネート基（ホスホン酸基）、又は－ＳＯ$_2$Ｒ^{S2}を示す。Ｒ^{S2}は置換基を示す。

Ｒ^{2b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、及びアリール基は、それぞれ、Ｒ^{1b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、及びアリール基と同義であり、各基の好ましい形態も同じである。また、Ｒ^{2b}として採り得るアルキル基は、置換基としてアミノ基を有することも好ましい。

[0068] Ｒ^{2b}として採り得るアルケニル基は、直鎖アルケニル基及び分岐アルケニル基を含む。このアルケニル基の炭素数は好ましくは２～１８であり、より好ましくは２～７であり、さらに好ましくは２～５である。このアルケニル基の好ましい具体例として、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル及びヘキセニルが挙げられる。このアルケニル基は置換アルケニル基が好ましい。

[0069] Ｒ^{2b}として採り得るホスホネート基は、－Ｐ（＝Ｏ）（－ＯＲ^{P1}）ＯＲ^{P2}で表される基である。Ｒ^{P1}及びＲ^{P2}は水素原子又は置換基を示し、この置換基はアルキル基、又はホスホネート基が好ましい。Ｒ^{P1}及びＲ^{P2}として採り得るアルキル基は上述したＲ^{1b}として採り得るアルキル基と同義であり、アルキル基の好ましい形態も同じである。Ｒ^{P1}及びＲ^{P2}として採り得るホスホネート基は、Ｒ^{2b}として採り得るホスホネート基と同義であり、好ましい形態も同じである。Ｒ^{P1}又はＲ^{P2}がホスホネート基の場合、このホスホネート基を構成するＲ^{P1}及びＲ^{P2}はアルキル基が好ましい。

Ｒ^{2b}として採り得るホスホネート基は、Ｒ^{P1}及びＲ^{P2}がともにアルキル基であるか、又は、Ｒ^{P1}が水素原子で、Ｒ^{P2}がホスホネート基であることが好ましい。

なお、ホスホネート基はホスファイト基（亜リン酸基）と互変異性であるため、本発明においてホスホネート基は、ホスファイト基を含む意味である。

[0070] Ｒ^{2b}として採り得る－ＳＯ$_2$Ｒ^{S2}において、置換基Ｒ^{S2}としてはアルキル

基又はアリール基が好ましい。R^{S2}として採り得るアルキル基及びアリール基の好ましい形態として、それぞれ、上述したR^{1b}として採り得るアルキル基及びアリール基の好ましい形態を挙げることができる。なかでもR^{S2}はアルキル基を置換基として有するフェニルが好ましい。このアルキル基の好ましい形態は、上述したR^{1b}として採り得るアルキル基の好ましい形態と同じである。

[0071] 一般式（ｃ）で表される化合物がR^{2b}を２つ以上有する場合、２つのR^{2b}は互いに連結して環を形成していてもよい。一般式（ｄ）で表される化合物中、２つのR^{2b}は互いに連結して環を形成していてもよい。

[0072] ｍ２は０～２の整数である。

[0073] 上記の一般式（ｃ）及び（ｄ）において、OR^{2b}の少なくとも１つがアセトナト構造を有することが好ましい。このアセトナト構造は、アセトン又はアセトンが置換基を有した構造の化合物から水素イオンが１つ除かれてＡｌに配位している構造を意味する。このＡｌに配位する配位原子は通常は酸素原子である。このアセトナト構造は、アセチルアセトン構造（「CH_3－Ｃ（＝Ｏ）－CH_2－Ｃ（＝Ｏ）－CH_3」）を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれて、酸素原子を配位原子としてＡｌに配位している構造（すなわちアセチルアセトナト構造）が好ましい。上記の「アセチルアセトン構造を基本構造とする」とは、上記アセチルアセトン構造の他、上記アセチルアセトン構造の水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。OR^{2b}がアセトナト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物ＡＬ－１及びＡＬ－２が挙げられる。

上記の一般式（ｃ）及び（ｄ）において、OR^{2b}の少なくとも１つがアセタト構造を有することが好ましい。本発明において、アセタト構造は、酢酸若しくは酢酸エステル又はこれらが置換基（酢酸のメチル基が置換基としてアルキル基を有する形態を含む）を有した構造の化合物から水素イオンが１つ除かれてＡｌに配位している構造を意味する。このＡｌに配位する配位原子は通常は酸素原子である。このアセタト構造は、アルキルアセトアセター

ト構造（「$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-O-R_{alk}$」（$R_{alk}$はアルキル基（好ましくは炭素数１～２０のアルキル基であり、炭素数１～１０のアルキル基であってもよく、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基であってもよい。）を示す。））を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれて、酸素原子を配位原子としてＡＩに配位している構造（すなわちアルキルアセトアセタト構造）が好ましい。上記の「アルキルアセトアセタート構造を基本構造とする」とは、上記アルキルアセトアセタート構造の他、上記アルキルアセトアセタート構造の水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。OR^{2b}がアセタト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物ＡＬ－２、ＡＬ－３、及びＡＬ－４が挙げられる。

[0074] 上記R^{1b}又はR^{2b}として採り得る各基は、対カチオンを有するアニオン性基（塩型の置換基）を置換基として有していてもよい。アニオン性基とは、アニオンを形成し得る基を意味する。上記対カチオンを有するアニオン性基としては、例えば、アンモニウムイオンを対カチオンとするカルボン酸イオンの基が挙げられる。この場合、上記対カチオンは、上記の一般式（ｃ）又は（ｄ）で表される化合物中において、化合物全体の電荷が０となるように存在していればよい。このことは、前述の一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物及び後述の一般式（ｅ）又は（ｆ）で表される化合物についても同様である。

[0075] 以下、本発明に用いられるアルミニウムアルコキシド化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

アルミニウムトリエチレート、アルミニウムトリイソプロピレート、アルミニウムトリｓｅｃ－ブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、ジイソプロポキシアルミニウム－９－オクタデセニルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ア

ルミニウムトリスアセチルアセトネート、モノｓｅｃ－ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムイソプロピレート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジイソプロピレート

[0076]（ジルコニウムアルコキシド化合物）

本発明に用いられるジルコニウムアルコキシド化合物（好ましくはジルコニウムカップリング剤）としては、医療機器の構成部材のプライマー層として適用可能な通常のジルコニウムアルコキシド化合物を広く採用することができる。

[0077] ジルコニウムアルコキシド化合物は、下記一般式（ｅ）又は（ｆ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことが好ましく、下記一般式（ｅ）で表される化合物の少なくとも１種を含むことがより好ましい。上記ジルコニウムアルコキシド化合物中の下記一般式（ｅ）又は（ｆ）で表される化合物の合計含有量の割合は特に制限されず、例えば、６０質量％以上にすることができ、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上が更に好ましく、１００質量％であってもよい。

[0078] 一般式（ｅ）： $R^{1c}{}_{m3}-Zr-(OR^{2c})_{4-m3}$

一般式（ｆ）： $O-[Zr-(OR^{2c})_3]_2$

[0079] R^{1c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基として、例えば、上記一般式（ｃ）のR^{1b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基及び不飽和脂肪族基を採用することができる。

[0080] R^{2c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S3}$を示す。R^{S3}は置換基を示す。

アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基及びホスホネート基として、例えば、上記一般式（ｃ）のＲ^{2b}として採り得るアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基を採用することができる。また、Ｒ^{S2}として採り得る置換基として、例えば、上記一般式（ｃ）のＲ^{S2}として採り得る置換基を採用することができる。

[0081] ｍ３は０～３の整数である。

[0082] 上記の一般式（ｅ）及び（ｆ）において、ＯＲ^{2c}の少なくとも１つがアセトナト構造を有することが好ましい。このアセトナト構造は、一般式（ｃ）で説明したアセトナト構造と同義である。ＯＲ^{2c}がアセトナト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物ＺＲ－１及びＺＲ－３が挙げられる。

また、上記の一般式（ｅ）において、ＯＲ^{2c}の少なくとも１つがアセタト構造を有することが好ましい。このアセタト構造は、一般式（ｃ）で説明したアセタト構造と同義である。ＯＲ^{2c}がアセタト構造を有する形態として、例えば、後述するＺＲ－４が挙げられる。

また、上記の一般式（ｅ）及び（ｆ）において、ＯＲ^{2c}の少なくとも１つがラクタト構造を有することが好ましい。このラクタト構造は、乳酸イオン（ラクタート）を基本構造とし、そこから水素イオンが１つ除かれてＺｒに配位している構造を意味する。上記の「乳酸イオンを基本構造とする」とは、上記乳酸イオンの他、上記乳酸イオンの水素原子が置換基で置換された構造を含む意味である。このＺｒに配位する配位原子は通常は酸素原子である。ＯＲ^{2c}がラクタト構造を有する形態として、例えば、後述する化合物ＺＲ－２が挙げられる。

[0083] 以下、本発明に用いられるジルコニウムアルコキシド化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

テトラプロポキシジルコニウム（別名　ジルコニウムテトラｎ－プロポキシド）、テトラブトキシジルコニウム（別名　ジルコニウムテトラｎ－ブトキシド）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブト

キシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート（別名　ステアリン酸ジルコニウムトリｎ－ブトキシド）、ステアリン酸ジルコニウム、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩、ジルコニウムモノアセチルアセトネート

[0084] 本発明に用いられるシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の分子量は特に制限されず、例えば、１００～２０００が好ましく、２００～５００がより好ましい。

なお、ポリマーのシランカップリング剤を用いることもできる。

[0085] プライマー層中の、反応性官能基を有する化合物、好ましくは、シランカップリング剤及び金属アルコキシド化合物の含有量は特に制限されず、合計で９０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましく、９７質量％以上がさらに好ましく、９９質量％以上が特に好ましく、１００質量％とすることができる。

プライマー層中に含有される、シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びチタンアルコキシド化合物は、それぞれ、１種でも２種以上であってもよい。

プライマー層は、シランカップリング剤及び金属アルコキシド化合物の他に、本発明の効果を損なわない範囲内で、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、安定剤及び消泡剤等の添加剤を含有していてもよい。

なお、プライマー層は単層でも複層であってもよく、単層であることが好ましい。

[0086] 本発明において「プライマー層がシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含む」とは、シランカップリング剤、チタンア

ルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種がシロキサン化合物含有ポーラス層又は基材と反応した状態で含まれている形態、及び、シシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種がポリマー被覆層と反応した状態で含まれている形態を包含する意味である。例えば、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物は少なくとも一部が加水分解してヒドロキシ基が露出した状態となり、これがシロキサン化合物含有ポーラス層又は基材の構成金属と反応したり、ポリマー被覆層の表面の基と反応したりして存在し得るものである。

[0087] 上記プライマー層の層厚は通常の接着剤層よりも格段に薄く、限定的ではないが、１ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましい。すなわち、プライマー層は、基材とポリマー被覆層との接着のために一定の層厚と柔らかさを必要とする接着剤層とは異なる。

図２では説明の便宜上、プライマー層を厚みのある層として示している。

[0088] 本発明の積層体を適用できる医療機器、すなわち、本発明の医療機器としては、例えば、カテーテル、アプリケータ、Ｘ線撮影装置、電気手術器、処置用能動器具、超音波診断装置及び内視鏡が挙げられる。

[0089] ［積層体の製造方法］

＜シロキサン化合物含有ポーラス層の形成＞

シロキサン化合物含有ポーラス層の形成方法の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0090] シロキサン化合物含有ポーラス層は、下記（ｉ）及び（ｉｉ）の工程を経て基材の少なくとも一方の面に形成することができる。

（ｉ）孔形成剤の存在下でアルコキシシラン化合物と、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種とを脱水縮合反応してなるシ

リカ組成物を調製する。

（ｉｉ）基材上にシリカ組成物を塗布した後、シリカ組成物を乾燥（若しくは加熱）して塗膜を形成し、更に高温で加熱して孔形成剤を分解除去して塗膜に孔を形成する。

[0091] 上記工程（ｉ）では、上述したアルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種と、上述したシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種と孔形成剤と溶媒とを含有する混合液中でアルコキシシラン化合物と、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を脱水縮合反応させてシリカ組成物を得る。

例えば、アルコキシシラン化合物と、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種と孔形成剤と水を含む溶媒とを混合し、必要により後述の触媒を配合して、これを混合しながら、孔形成剤の存在下でアルコキシシラン化合物を脱水縮合反応し、必要により濃縮したり、溶媒で希釈したりしてシリカ組成物を得る。脱水縮合反応の反応条件（反応温度、反応時間）は、常法に従えばよい。

[0092] シリカ組成物中のシリカ含有量（上記の脱水縮合反応物、すなわちシロキサン化合物の含有量）は、合計で、０．０５質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上が更に好ましく、１質量％以上が更に好ましい。一方、上記シリカ含有量は合計で、７０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましく、４０質量％以下が更に好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。

[0093] 孔形成剤としては、シリカに内包され、加熱により分解除去できるものを用いることができる。孔形成剤として、例えば界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができ、ノニオン系界面活性剤が

好ましく、ポリマー構造のノニオン系界面活性剤がより好ましい。界面活性剤がポリマーの場合、その数平均分子量は例えば、３００～５０００である。

[0094] シリカ組成物中の界面活性剤の含有量は０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、１．２質量％以上が更に好ましく、１．４質量％以上が更に好ましい。一方、上記含有量は５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が特に好ましい。

[0095] 溶媒としては、水、又は水と水溶性有機溶媒の組み合わせが好ましい。水溶性有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、２－メチル－１－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノール、１－ペンタノール等の炭素数１～４の１価アルコール、炭素数１～４の２価アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールなどのアルコール化合物；酢酸メチル、エチルアセテート、イソブチルアセテート、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、２－エトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の、上記アルコール化合物のエーテルまたはエステル化物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－エチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－エチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－ホルミルモルホリン、Ｎ－アセチルモルホリン、Ｎ－ホルミルピペリジン、Ｎ－アセチルピペリジン、Ｎ－ホルミルピロリジン、Ｎ－アセチルピロリジン、Ｎ，Ｎ’－ジホルミルピペラジン、Ｎ，Ｎ’－ジホルミルピペラジン、Ｎ，Ｎ’－ジアセチルピペラジン等のアミド化合物；γ－ブチロラクトン等のラクトン化合物；テトラメチルウレア、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジン等のウレア類；ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらの中でも、含有するアルコキ

シシラン化合物に対してより安定な条件下で加水分解を行なうためには、アルコール類が好ましく、１価アルコールがより好ましい。

[0096] シリカ組成物は通常は触媒を含有する。触媒は、アルコキシシシラン化合物の加水分解及び脱水縮合反応を促進させる物質を任意に用いることができる。

その例を挙げると、フッ酸、燐酸、ホウ酸、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、ステアリン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、クエン酸、コハク酸などの酸；アンモニア、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物；ピリジンなどの塩基；アルミニウムのアセチルアセトン錯体などのルイス酸；などが挙げられる。

また、触媒の例としては、金属キレート化合物も挙げられる。この金属キレート化合物の金属種としては、例えば、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ、アンチモン等が挙げられる。

[0097] シリカ組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述したアルコキシシシラン化合物、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種、有機溶媒、界面活性剤、水、触媒以外の成分を含有していても良い。

[0098] 上記工程（ｉｉ）では、上記工程（ｉ）で得られるシリカ組成物中に、基材を浸漬させ、次いで基材を取り出して乾燥して塗膜を形成する。続いて、高温（例えば２５０℃以上）で界面活性剤を分解除去して、シロキサン化合物含有ポーラス層を有する基材を得ることができる。

[0099] シロキサン化合物含有ポーラス層の平均孔径及び空孔率は、原料の種類、原料の配合比率及び反応条件（例えば、乾燥若しくは加熱温度及び加熱時間）などにより制御することができる。

[0100] 本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、基材（基材の、シロキサン化合物含有ポーラス層が形成された側の面の一部）の一部に、シロ

キサン化合物含有ポーラス層で覆われていない部分があってもよい（すなわち、ポーラス層の一部に空隙を有していてもよい。）。

[0101] ＜プライマー層の形成＞

本発明の積層体の製造において、シロキサン化合物含有ポーラス層形成後、このシロキサン化合物含有ポーラス層上にプライマー層が形成されることが好ましい。プライマー層は、上述したシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を溶媒に溶解して塗布液を調製し、この塗布液をシロキサン化合物含有ポーラス層に塗ったり、スプレーしたり、あるいはこの塗布液中に基材を浸漬したりするなどして基材の少なくとも一方の面に塗布膜を形成した後、塗布膜を常法により乾燥（例えば１００℃程度の高温乾燥等）することによって形成することができる。

塗布液に用いる溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、トルエンなどの炭化水素系溶媒又はこれらの混合液を用いることができ、さらにこれらの溶剤に対してシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の加水分解を促進させるために水や酢酸等の酸触媒を混合することが好ましい。また、塗布液は酸性（例えば２５℃におけるｐＨ１～４）又はアルカリ性（例えば２５℃におけるｐＨ９～１１）に調製してもよい。

塗布液中のシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の含有量は特に制限されず、例えば、合計で、０．０１～２質量％とすることができ、０．０５質量％以上１．５質量％未満が好ましく、０．１質量％以上１．０質量％未満とすることがより好ましい。

塗布液中には、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なく

とも１種、溶媒、ｐＨ調整剤の他にも、界面活性剤、触媒等を含んでもよい。塗布液はより好ましくは、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種と溶媒とにより構成される。

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、シロキサン化合物含有層の一部に、プライマー層で覆われていない部分があってもよい（すなわち、プライマー層の一部に欠陥が生じていてもよい。）。

[0102] ＜ポリマー被覆層の形成＞

ポリマー被覆層は、例えば、シロキサン化合物含有ポーラス層又はプライマー層上に、加熱しながら圧着することにより形成することができる。例えば、ポリマーの融点＋５～３０℃、１～１００ＭＰａの条件でポリマー被覆層を形成することができる。

また用いる熱可塑性ポリマーを用いてポリマー被覆層を形成する場合には、押出被覆によって基材上にポリマー被覆層を形成することもできる。

実施例

[0103] 以下に、本発明について実施例を通じてさらに詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定して解釈されるものではない。

［積層体の作製］

図３又は４に示す構造の積層体を作製した。

[0104] ＜基材＞

（ステンレススチール（ＳＵＳ３０４）基材）

長さ８０ｍｍ×幅２０ｍｍ×厚さ２ｍｍのステンレススチール（ＳＵＳ３０４）製金属板であり、アニール処理（加熱処理）により、表面に不動態層が形成されている。これを、アセトンで脱脂した後に５０℃の１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液中に３分間浸漬し洗浄した。次いで蒸留水で３回すすいだ後、１００℃に加熱したオーブンで１０分間乾燥し、基材を準備した。

[0105] （ステンレススチール基材以外の基材）

表３に記載のステンレススチール基材以外の基材のサイズは、長さ８０ｍ

ｍ×幅２０ｍｍ×厚さ２ｍｍである。

ガラス基材は、スタンダードテストピース社製ＪＩＳ　Ｒ３５０３（商品名）石英ガラスを用い、上記ステンレススチール基材と同様に前処理した。

セラミック基材は、アズワン社製安定化ジルコニア「ＰＳＺ２００」（商品名）を用いた。

ＡＢＳ樹脂基材は、テクノＵＭＧ社製「１３０」（商品名）を射出成形したシートを用い、エタノールで表面を清掃した。

エポキシ樹脂基材は、スタンダードテストピース社製エポキシ樹脂シートを用い、エタノールで表面を清掃した。

[0106] ＜反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製＞

テトラエトキシシラン４０ｇ（１９０ミリモル）、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト４４」（商品名）、後記表３のＴＩ－１）１．０ｇ（２．８ミリモル）、エタノール９ｇ、水１４ｇ、及び、０．３質量％の塩酸水溶液３３ｇを混合し、６３℃のウォーターバス中で３０分間攪拌した後、更に室温で３０分間攪拌して混合物（Ａ）を調製した。

この混合物（Ａ）に、ノニオン系界面活性剤（ポリエチレンオキシド－ポリプロピレンオキシド－ポリエチレンオキシドトリブロックポリマー、ＢＡＳＦ社製「ＰＬＵＲＯＮＩＣ（登録商標）　Ｌ－３１」（商品名）、数平均分子量（Ｍｎ）１，１００）１５ｇ、エタノール１２ｇを混合し、室温下で６０分攪拌し混合物（Ｂ）を調製した。

この混合物（Ｂ）を１－ブタノールで２５倍に希釈し、目開き０．４５μｍのフィルターでろ過してシリカ組成物（Ｃ）を得た（固形分１．０％）。

上記洗浄後のステンレススチール製基材を、シリカ組成物（Ｃ）に５分間浸漬した後に引上げ４０℃で３０分間風乾した。この基材を、オーブンにより３００℃で５時間加熱することで、ノニオン系界面活性剤を熱分解して除去し、反応性官能基（アミノ基）を有するシロキサン化合物含有ポーラス層

（Ｌ－１）を有する基材を作製した。なお、このポーラス層における反応性官能基は、シロキサン化合物の合成に用いた原料に由来するものであり、加水分解により遊離した状態で存在するものを含む意味である。

[0107] ＜反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－２）～（Ｌ－５）を有する基材の作製＞

上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製において、ノニオン系界面活性剤（ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｌ－３１）に代えて後記表１記載のノニオン系界面活性剤を用いたこと以外は、上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材と同様にして、反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－２）～（Ｌ－５）を有する基材を作製した。

[0108] ＜反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－６）～（Ｌ－１２）を有する基材の作製＞

上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製において、テトラエトキシシランと後記表３の「アルコキシド」の行に記載の化合物を用いたこと以外は、上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材と同様にして、反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－６）～（Ｌ－１２）を有する基材を作製した。

なお、テトラエトキシシランと後記表３の「アルコキシド」の行に記載の化合物は、上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製と同じモル用いた。

[0109] ＜反応性官能基を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－１）を有する基材の作製＞

上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製において、ＴＩ－１を使用しないこと以外は上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材と同様にして、原料化合物に反応性官能基を有しないシロキサン化合物含有層（

Ｒ－１）を有する基材を作製した。

原料化合物に反応性官能基を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－１）の平均孔径は１．１μｍ、空孔率は１５％、平均層厚は２８０ｎｍであった。

[0110] ＜空孔を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－２）を有する基材の作製＞

上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材の作製において、ノニオン系界面活性剤を使用しないこと以外は上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－１）を有する基材と同様にして、空孔を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－２）を有する基材を作製した。空孔を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－２）には空孔は観察されなかった。

空孔を有しないシロキサン化合物含有層（Ｒ－２）の平均層厚は２４０ｎｍであった。

[0111] シロキサン化合物含有ポーラス層の平均孔径、空孔率及び平均層厚は以下のようにして測定し算出した。測定結果を後記表１に示す。

＜平均孔径、空孔率＞

１５０℃に設定したオーブンに４時間入れた後、デシケータで室温になるまで静置した、シロキサン化合物含有ポーラス層を有する基材を測定に用いた。

ポロシメータ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ社製「ポアサイザ９３２０」（商品目））を用いた水銀圧入法によって測定した。測定においては、初期圧２０ｋＰａ、測定細孔径３ｎｍ～４００μｍ、測定モード昇圧（圧入）過程、測定セル容積約６ｃｍ^3、水銀接触角１３０°、水銀表面張力４８４ｄｙｎ／ｃｍとした。

[0112] ＜平均層厚＞

シロキサン化合物含有ポーラス層の平均層厚は以下のようにして算出した。

上記作製した積層体を無作為に５か所で切断し、各シロキサン化合物含有

ポーラス層断面を走査型電子顕微鏡（Ｓ－５５００（商品名）、日立ハイテクノロジーズ社製）にて５００００倍で観察して、基材の片側に形成されたシロキサン化合物含有ポーラス層（２層形成されたシロキサン化合物含有ポーラス層のうちの１層）の各断面について１点ずつ、厚さを得た。得られた５つの厚さの値からの平均値を平均層厚とした。

[0113] [表1]

	シロキサン化合物含有ポーラス層				
	(L-1)	(L-2)	(L-3)	(L-4)	(L-5)
ノニオン系界面活性剤	L-31	L-64	L-121	P-123	F-108
数平均分子量 Mn	1,100	2,900	4,400	5,800	14,600
平均孔径	80nm	200nm	1.2μm	5.3μm	18μm
空孔率(%)	14	23	33	42	47
平均層厚(μm)	0.26	0.57	3.3	16	62

[0114] ＜表１の注＞

シロキサン化合物含有ポーラス層：反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層、

Ｌ－３１：ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｌ－３１（商品名、ＢＡＳＦ社製）

Ｌ－６４：ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｌ－６４（商品名、ＢＡＳＦ社製）

Ｌ－１２１：ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｌ－１２１（商品名、ＢＡＳＦ社製）

Ｌ－１２３：ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｌ－１２３（商品名、ＢＡＳＦ社製）

Ｆ－１０８：ＰＬＵＲＯＮＩＣ　Ｆ－１０８（商品名、ＢＡＳＦ社製）

数平均分子量Ｍｎ：ノニオン系界面活性剤の数平均分子量

[0115] [表2]

	シロキサン化合物含有ポーラス層						
	(L-6)	(L-7)	(L-8)	(L-9)	(L-10)	(L-11)	(L-12)
平均孔径	1.4μm	1.5μm	1.3μm	1.6μm	1.3μm	2.3μm	2.1μm
空孔率(%)	34	35	32	37	31	39	37
平均層厚(μm)	3.5	3.7	3.3	3.5	3.3	4.6	4.1

[0116] ＜プライマー層の形成（実施例１３）＞

エタノール１５０ｇ、水３５０ｇ、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト４４」（商品名）、後記表３のＴＩ－１）１．０ｇを常温で混合し、プライマ

一層形成用塗布液とした。

上記反応性官能基を有するシロキサン化合物含有ポーラス層（Ｌ－３）を、プライマー層形成用塗布液中に１分間浸漬し、大気中に引き上げて１０分間風乾した後、１５０℃のオーブンに入れ１０分間加熱乾燥した。このようにしてシロキサン化合物含有ポーラス層及びプライマー層をこの順に有する基材を作製した。

同様にして、表２に記載の、シロキサン化合物含有ポーラス層及びプライマー層をこの順に有する基材を作製した。

[0117] ＜ポリマー被覆層の形成（実施例１～４０及び４２～６０）＞

シロキサン化合物含有ポーラス層又はプライマー層に、予め長さ６０ｍｍ×幅１０ｍｍ×厚み０．４ｍｍに切断しておいた下記表３（表３－１～３－４）に記載される通りのポリマーシートを熱プレスで圧着し（成形温度：ポリマーの融点＋１０℃、１０ＭＰａを２０秒加圧）、ポリマー被覆層を有する積層体を作製した。

[0118] ＜ポリマー被覆層の形成（実施例４１）＞

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱化学製「ｊＥＲ８２８」（商品名）、エポキシ当量１８４～１９４ｇ／ｅｑ．）６．０ｇ、ポリアミドアミン（エボニック社製「ＳＵＮＭＩＤＥ３０５」）４．０ｇを加え良く混合し、エポキシ樹脂混合物を得た。

プライマー層上に、このエポキシ樹脂混合物を厚み０．４ｍｍになる様に塗布し、室温で１時間、８０℃で２時間硬化させ、エポキシ樹脂（Ｍ－１）をポリマー被覆層とする積層体を作製した。

[0119] 作製した積層体に対して下記試験を行った。結果を纏めて後記表２に示す。

[0120] ［試験例１］ エチレンオキシドガス（ＥＯＧ）滅菌耐久性の評価上記で作製した積層体を、ＥＯＧ滅菌装置（三浦工業社製「ＥＱ－１５０型」（商品名））を用いて下記条件の滅菌処理に繰り返し付した。

＜滅菌条件＞

酸化エチレンガス：二酸化炭素＝２０：８０

５５℃

５０％ＲＨ（相対湿度）

減圧７１ｋＰａ

加圧６９ｋＰａ

ガス濃度４５０ｍｇ／Ｌ

前処理１時間

滅菌処理５時間

滅菌後の換気（５５℃）を１２時間

[0121] 基材からのシロキサン化合物含有ポーラス層の剥れ若しくは浮き、又は、シロキサン化合物含有ポーラス層からのポリマー被覆層の剥れ若しくは浮きが発生した際の滅菌処理の回数を下記評価基準にあてはめ評価した。「Ｃ」以上が本試験の合格である。

＜ＥＯＧ滅菌耐性評価基準＞

ＡＡ：２００回以上

Ａ：１００回以上２００回未満

Ｂ：５０回以上１００回未満

Ｃ：２０回以上５０回未満

Ｄ：２０回未満

[0122] ［試験例２］ 過酸化水素ガス滅菌耐久性の評価

上記で作製した積層体を、過酸化水素ガス滅菌機（ＡＳＰ社製「ステラッド（登録商標）ＮＸ」）のアドバンスコースにて、低温プラズマ滅菌処理に繰り返し付した。基材からのシロキサン化合物含有ポーラス層の剥れ若しくは浮き、又は、シロキサン化合物含有ポーラス層からのポリマー被覆層の剥れ若しくは浮きが発生した際の処理回数を下記評価基準にあてはめ評価した。「Ｃ」以上が本試験の合格である。

＜評価基準＞

ＡＡ：２００回以上

A：１００回以上２００回未満

B：５０回以上１００回未満

C：２０回以上５０回未満

D：２０回未満

[0123] [表3-1]

基材		実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9	実10
	種類	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	ｱﾙｺｷｼﾄﾞ	(L-1)	(L-2)	(L-3)	(L-4)	(L-5)	(L-6)	(L-7)	(L-8)	(L-9)	(L-10)
		(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-2)	(TI-3)	(AL-1)	(ZR-1)	(SI-1)
	反応性官能基	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ﾎｽﾌｪｰﾄ	ﾋﾟﾛﾎｽﾌｪｰﾄ	ｱｼﾙ	ｱｼﾙ	ｱﾐﾉ
	平均孔径	80nm	200nm	1.2μm	5.3μm	18μm	1.4μm	1.5μm	1.3μm	1.6μm	1.3μm
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	反応性官能基										
ﾎﾟﾘﾏｰ被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		B	A	A	B	C	A	A	B	B	A
H_2O_2ｶﾞｽ滅菌耐久性		C	B	A	A	B	A	A	C	C	A

基材		実11	実12	実13	実14	実15	実16	実17	実18	実19	実20
	種類	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	ｱﾙｺｷｼﾄﾞ	(L-11)	(L-12)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)
		(SI-4)	(SI-6)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	ﾒﾀｸﾘﾙ	ﾒﾙｶﾌﾟﾄ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ
	平均孔径	2.3μm	2.1μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層	種類	-	-	(TI-1)	(TI-2)	(TI-3)	(TI-4)	(TI-5)	(TI-6)	(TI-7)	(TI-8)
	反応性官能基			ｱﾐﾉ ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ﾎｽﾌｪｰﾄ ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ﾋﾟﾛﾎｽﾌｪｰﾄ ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ﾋﾟﾛﾎｽﾌｪｰﾄ ﾋﾄﾞﾛｷｼ ｶﾙﾎﾞｷｼ	ﾋﾟﾛﾎｽﾌｪｰﾄ ﾋﾄﾞﾛｷｼ ｶﾙﾎﾞｷｼ	ｽﾙﾎﾆﾙ ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱｼﾙ ﾋﾄﾞﾛｷｼ
ﾎﾟﾘﾏｰ被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		A	B	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A
H_2O_2ｶﾞｽ滅菌耐久性		B	A	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A

[0124] [表3-2]

		実 21	実 22	実 23	実 24	実 25	実 26	実 27	実 28	実 29	実 30
基材		SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	種類	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)
	アルコキシド	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ
	平均孔径	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm
プライマー層	種類	(TI-9)	(TI-10)	(AL-1)	(AL-2)	(AL-3)	(AL-4)	(AL-5)	(ZR-1)	(ZR-2)	(ZR-3)
	反応性官能基	ヒドロキシ	ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	カルボキシ ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ
ポリマー被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		A	A	A	A	B	B	B	A	A	A
H_2O_2ガス滅菌耐久性		A	A	B	B	A	A	B	B	B	B

		実 31	実 32	実 33	実 34	実 35	実 36	実 37	実 38	実 39	実 40
基材		SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	種類	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)
	アルコキシド	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ	アミノ
	平均孔径	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm
プライマー層	種類	(ZR-4)	(ZR-5)	(SI-1)	(SI-2)	(SI-3)	(SI-4)	(SI-5)	(SI-6)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	アシル ヒドロキシ	ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ	酸無水物 ヒドロキシ	メタクリル ヒドロキシ	エポキシ ヒドロキシ	メルカプト ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ
ポリマー被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(E-1)	(F-1)
EOG 滅菌耐久性		A	B	B	B	B	B	B	A	AA	AA
H_2O_2ガス滅菌耐久性		B	B	A	A	C	B	C	B	AA	AA

[0125]

[表3-3]

基材		実41	実42	実43	実44	実45	実46	実47	実48	実49	実50
		SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	Al	Ti	Mg	Ni
ｼﾛｷｻﾝ化合物含有ﾎﾟｰﾗｽ層	種類	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)
	ｱﾙｺｷｼﾄﾞ	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ
	平均孔径	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層	種類	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ
ﾎﾟﾘﾏｰ被覆層		(M-1)	(P-1)	(P-2)	(P-3)	(P-4)	(U-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		B	AA	AA	AA	AA	A	AA	AA	A	AA
H_2O_2ｶﾞｽ滅菌耐久性		A	AA	A	A	A	AA	A	AA	A	AA

基材		実51	実52	実53	実54	実55	実56	実57	実58	実59	実60
		Cu	Zn	Sn	Cr	W	Co	ｶﾞﾗｽ	ｾﾗﾐｯｸ	ABS 樹脂	ｴﾎﾟｷｼ樹脂
ｼﾛｷｻﾝ化合物含有ﾎﾟｰﾗｽ層	種類	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)	(L-3)
	ｱﾙｺｷｼﾄﾞ	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ
	平均孔径	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm	1.2μm
ﾌﾟﾗｲﾏｰ層	種類	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ	ｱﾐﾉ/ﾋﾄﾞﾛｷｼ
ﾎﾟﾘﾏｰ被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A
H_2O_2ｶﾞｽ滅菌耐久性		A	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A

[0126]

[表3-4]

		比 1	比 2	比 3	比 4	比 5	比 6	比 7	比 8	比 9	比 10
基材		SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304	SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	種類	－	－	(R-1)	(R-1)	(R-2)	(R-1)	(R-1)	(R-1)	(R-2)	(R-2)
	アルコキシド			TES	TES	(TI-1)	TES	TES	TES	(TI-1)	(TI-1)
	反応性官能基			－	－	アミノ	－	－	－	アミノ	アミノ
	平均孔径			1.1μm	1.1μm	*1	1.1μm	1.1μm	1.1μm	*1	*1
プライマー層	種類		(TI-1)	－	(TI-1)	(TI-1)	(AL-1)	(ZR-1)	(SI-1)	(AL-1)	(ZR-1)
	反応性官能基		アミノ ヒドロキシ		アミノ ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アミノ ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ	アシル ヒドロキシ
ポリマー被覆層		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
EOG 滅菌耐久性		D	D	D	C	D	D	D	D	D	D
H_2O_2ガス滅菌耐久性		D	C	D	D	D	D	D	D	D	D

*1 細孔が観察されない

		比 11
基材		SUS304
シロキサン化合物含有ポーラス層	種類	(R-2)
	アルコキシド	(TI-1)
	反応性官能基	アミノ
	平均孔径	*1
プライマー層	種類	(SI-1)
	反応性官能基	アミノ ヒドロキシ
ポリマー被覆層		(A-1)
EOG 滅菌耐久性		D
H_2O_2ガス滅菌耐久性		D

[0127] ＜表３の注＞

実：実施例比：比較例

「シロキサン化合物含有ポーラス層」の「反応性官能基」には、原料化合物が有する反応性官能基を記載している。一方、「プライマー層」の「反応

性官能基」には、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物が有する反応性官能基、及び加水分解性基が一部加水分解してできたヒドロキシ基等を記載している。

[0128] 上記表に記載した略称は次の通りである。

[0129] （Ａ－１）：

ポリアミドエラストマー（商品名：ペバックス　４５３３、アルケマ社製）

（Ｅ－１）：

ポリエステルエラストマー（商品名：ペルプレン　Ｐ－４０Ｂ、東洋紡社製）

（Ｆ－１）：

含フッ素エラストマー（商品名：ダイエル　Ｔ－５３０、ダイキン工業社製）

（Ｐ－１）：

ポリオレフィンエラストマー（商品名：ゼラス　ＭＣ７０７、三菱化学社製）

（Ｐ－２）：

ポリプロピレン樹脂（商品名：ノバテックＰＰ　ＭＡ３、日本ポリエチレン社製）

（Ｐ－３）：

ポリメチルペンテン樹脂（商品名：ＴＰＸ　ＤＸ２３１、三井化学社製）

（Ｐ－４）：

アクリロニトリル－スチレン共重合体樹脂（共重合比は質量比でアクリロニトリル：スチレン＝３０：７０、商品名：スタイラックＡＳ７６７、旭化成ケミカルズ社製）

（Ｕ－１）：

ポリウレタンエラストマー（商品名：パンデックスＴ－８１８５、ＤＩＣ

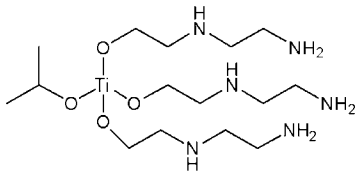
社製）

[0130] （チタンアルコキシド化合物）

（ＴＩ－１）：

イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト４４」）

[化1]

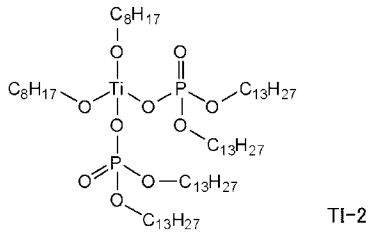


TI-1

[0131] （ＴＩ－２）：

ジオクチルビス（ジトリデシル）ホスフェートチタネート（商品名：プレンアクト４６Ｂ、味の素ファインテクノ社製）

[化2]

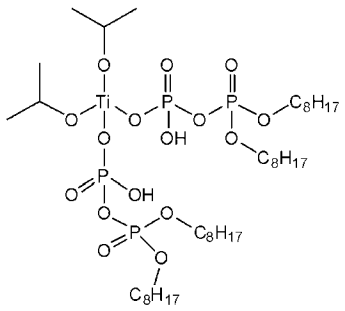


TI-2

[0132] （ＴＩ－３）：

ジイソプロピルビス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート（商品名：プレンアクト３８Ｓ、味の素ファインテクノ社製）

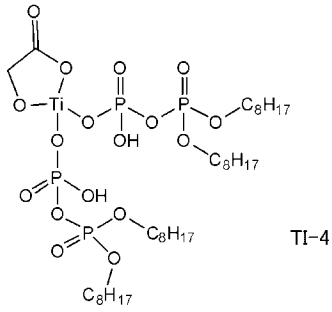
[化3]



[0133] （ＴＩ－４）：

ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト１３８Ｓ」）

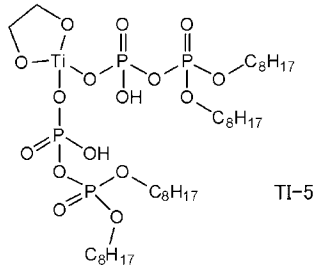
[化4]



[0134] （ＴＩ－５）：

ビス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト２３８Ｓ」）

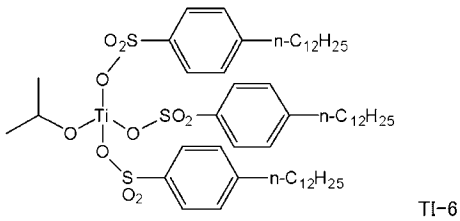
[化5]



[0135] （ＴＩ－６）：

イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート（味の素ファインテクノ社製「プレンアクト９ＳＡ」）

[化6]

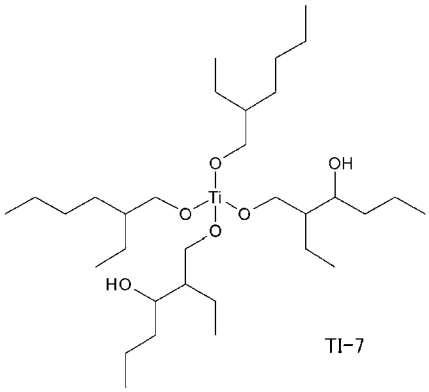


TI-6

[0136] （ＴＩ－７）：

チタニウムジ－２－エチルヘキソキシビス（２－エチル－３－ヒドロキシヘキソキシド）（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＴＣ－２０１」）

[化7]

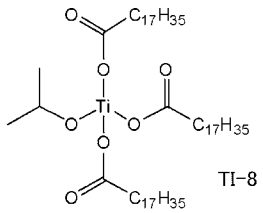


TI-7

[0137] （ＴＩ－８）：

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート（商品名：プレンアクトＴＴＳ、味の素ファインテクノ社製）

[化8]

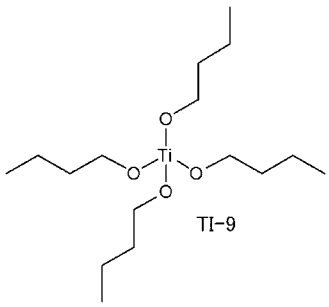


TI-8

[0138] （ＴＩ－９）：

テトラｎ－ブチルチタネート（商品名：オルガチックスＴＡ－２１、マツモトファインケミカル社製）

[化9]

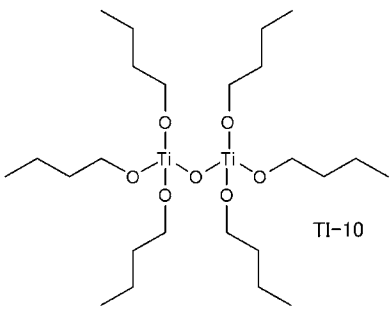


TI-9

[0139] （ＴＩ－１０）：

ｎ－ブチルチタネートダイマー（商品名：オルガチックスＴＡ－２３、マツモトファインケミカル社製）

[化10]



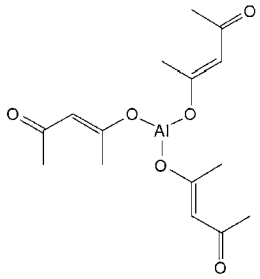
TI-10

[0140] （アルミニウムアルコキシド化合物）

（ＡＬ－１）：

アルミニウムトリスアセチルアセトネート（商品名：オルガチックスＡＬ－３１００、マツモトファインケミカル社製）

[化11]

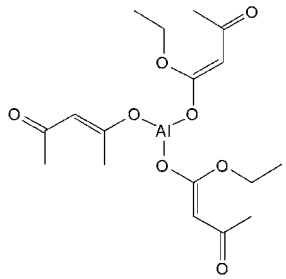


AL-1

[0141] （ＡＬ－２）：

アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート（商品名：オルガチックスＡＬ－３２００、マツモトファインケミカル社製）

[化12]

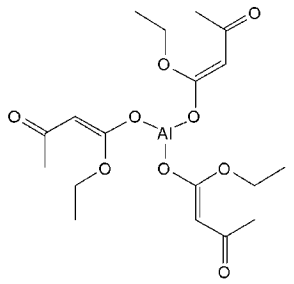


AL-2

[0142] （ＡＬ－３）：

アルミニウムトリスエチルアセトアセテート（商品名：オルガチックスＡＬ－３２１５、マツモトファインケミカル社製）

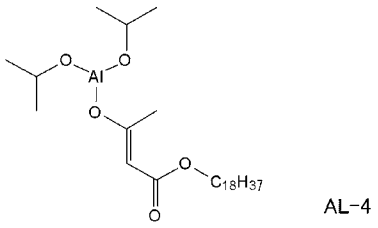
[化13]



[0143] （ＡＬ－４）：

アルミニウムオクタデシルアセトアセテートジイソプロピレート（商品名：プレンアクトＡＬ－Ｍ、味の素ファインテクノ社製）

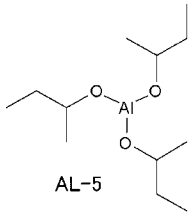
[化14]



[0144] （ＡＬ－５）：

アルミニウムｓｅｃ－ブトキシド（商品名：ＡＳＢＤ、川研ファインケミカル社製）

[化15]

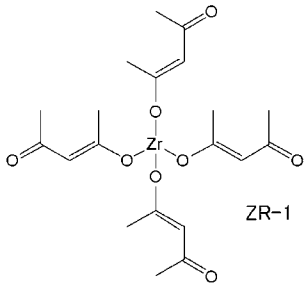


[0145] （ジルコニウムアルコキシド化合物）

（ＺＲ－１）：

ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（商品名：オルガチックスＺＣ－１５０、マツモトファインケミカル社製）

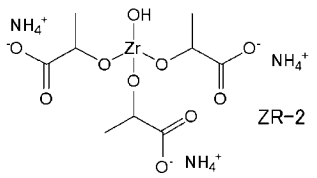
[化16]



[0146]（ＺＲ－２）：

ジルコニウムラクテートアンモニウム塩（商品名：オルガチックスＺＣ－３００、マツモトファインケミカル社製）

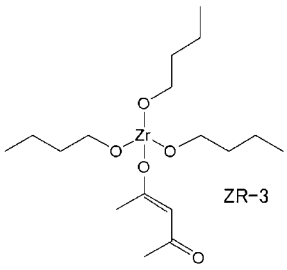
[化17]



[0147]（ＺＲ－３）：

ジルコニウムトリｎ－ブトキシモノアセチルアセトネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－５４０」）

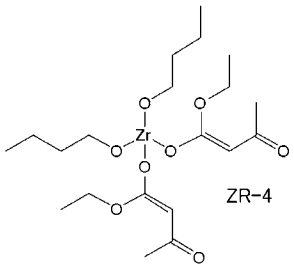
[化18]



[0148] （ＺＲ－４）：

ジルコニウムジｎ－ブトキシビス（エチルアセトアセテート）（マツモトファインケミカル社製「オルガチックスＺＣ－５８０」）

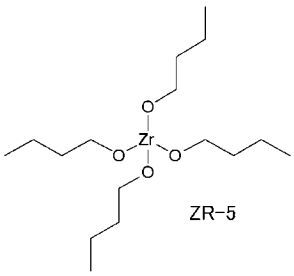
[化19]



[0149] （ＺＲ－５）：

ジルコニウムテトラｎ－ブトキシド（商品名：オルガチックスＺＡ－６５、マツモトファインケミカル社製）

[化20]



[0150] （シランカップリング剤）

（ＳＩ－１）：

Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－６０３、信越化学工業社製）

（ＳＩ－２）：

３－アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－９０３、信越化学工業社製）

（ＳＩ－３）：

３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物（商品名：Ｘ－１２－９６７Ｃ、信越化学工業社製）

（ＳＩ－４）：

（３－メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－５０３、信越化学工業社製）

（ＳＩ－５）：

３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－４０３、信越化学工業社製）

（ＳＩ－６）：

３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－８０３、信越化学工業社製）

[0151] ＴＥＳ：テトラエトキシシラン

[0152] 表３から以下のことが分かる。

比較例１の積層体は、本発明で規定するシロキサン化合物含有ポーラス層及びプライマー層を有していない。比較例１の積層体はエチレンオキシドガス滅菌耐久性及び過酸化水素ガス滅菌耐久性が劣っている。

比較例２の積層体は、本発明で規定するシロキサン化合物含有ポーラス層を有していない。比較例２の積層体はエチレンオキシドガス滅菌耐久性が劣っている。

比較例３の積層体は、基材上にシロキサン化合物含有層を有するが、この層に含まれるシロキサン化合物は反応性官能基を有していない。また、比較例３の積層体は本発明で規定するプライマー層を有していない。比較例３の積層体はエチレンオキシドガス滅菌耐久性及び過酸化水素ガス滅菌耐久性が劣っている。

比較例４の積層体は、基材上にシロキサン化合物含有層を有するが、この層に含まれるシロキサン化合物は反応性官能基を有しない。比較例４の積層体は本発明で規定するプライマー層を有するが、過酸化水素ガス滅菌耐久性が劣っている。

比較例６～８の積層体は、基材上にシロキサン化合物含有層を有するが、この層に含まれるシロキサン化合物は反応性官能基を有しない。比較例６～８の積層体は本発明で規定するプライマー層を有するが、エチレンオキシドガス滅菌耐久性及び過酸化水素ガス滅菌耐久性が劣っている。

比較例５、９及び１０の積層体は、基材上にシロキサン化合物含有層を有するが、この層は多孔質ではない。比較例５、９及び１０の積層体は本発明で規定するプライマー層を有するが、エチレンオキシドガス滅菌耐久性及び過酸化水素ガス滅菌耐久性が劣っている。

これに対して実施例１～６０の本発明の積層体は、エチレンオキシドガス滅菌耐久性及び過酸化水素ガス滅菌耐久性に優れていることが分かる。

符号の説明

[0153] １　基材

２　シロキサン化合物含有ポーラス層（中間層）

３　ポリマー被覆層

４　プライマー層（中間層）

請求の範囲

[請求項1] 基材と、前記基材上の中間層と、前記中間層上のポリマー被覆層とを有し、前記中間層がシロキサン化合物を含むポーラス層を有し、前記シロキサン化合物が、反応性官能基と加水分解性基とを持つ化合物由来の構成成分及び反応性官能基を有する加水分解性基を持つ化合物由来の構成成分の少なくとも１種を有する、積層体。

[請求項2] 前記ポーラス層の平均孔径が５０ｎｍ～１００μｍである、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記ポーラス層の平均孔径が１００ｎｍ～１０μｍである、請求項２に記載の積層体。

[請求項4] 前記反応性官能基が、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、リン原子含有基及びアシル基の少なくとも１種を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項5] 前記中間層が前記ポーラス層であり、前記ポーラス層に含まれる前記シロキサン化合物が、アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種と、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種との脱水縮合物であり、前記のシランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物及びアルミニウムアルコキシド化合物が前記反応性官能基を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項6] 前記ポーラス層に含まれる前記シロキサン化合物が、アルコキシシラン化合物及びヒドロキシシラン化合物の少なくとも１種とシランカップリング剤との脱水縮合物であり、前記シランカップリング剤が前記反応性官能基を有する、請求項５に記載の積層体。

[請求項7] 前記基材が、鉄、非鉄金属、金属以外の無機材料、及び有機材料の少なくとも１種を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項8] 前記非鉄金属が、アルミニウム、チタン、マグネシウム、ニッケル、銅、鉛、亜鉛、錫、クロム、タングステン、コバルト及びこれらの少なくとも２種の合金の少なくとも１種を含む、請求項７に記載の積層体。

[請求項9] 前記金属以外の無機材料が、ガラス及びセラミックスの少なくとも１種を含む、請求項７に記載の積層体。

[請求項10] 前記有機材料が、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも１種を含む、請求項７に記載の積層体。

[請求項11] 前記中間層が、前記ポーラス層と、前記ポーラス層上のプライマー層とを有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項12] 前記プライマー層が反応性官能基を有する、請求項１１に記載の積層体。

[請求項13] 前記プライマー層が有する反応性官能基が、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、メルカプト基、酸無水物基、リン原子含有基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基及びアシル基の少なくとも１種を含む、請求項１２に記載の積層体。

[請求項14] 前記プライマー層が、シランカップリング剤、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含む、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項15] 前記プライマー層が、チタンアルコキシド化合物、アルミニウムアルコキシド化合物及びジルコニウムアルコキシド化合物の少なくとも１種を含む、請求項１４に記載の積層体。

[請求項16] 前記プライマー層がチタンアルコキシド化合物を含む、請求項１５に記載の積層体。

[請求項17] 前記チタンアルコキシド化合物が、一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物を含む、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の積層体。

一般式（ａ）：　$R^{1a}{}_{m1}-Ti-(OR^{2a})_{4-m1}$

一般式（ｂ）：　$O-[Ti-(OR^{2a})_3]_2$

R^{1a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2a}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S1}$を示す。R^{S1}は置換基を示す。

ｍ１は０～３の整数である。

[請求項18] 前記一般式（ａ）又は（ｂ）で表される化合物が、Ｎ、Ｐ及びＳの少なくとも１種の原子を含む、請求項１７に記載の積層体。

[請求項19] 前記アルミニウムアルコキシド化合物が、下記一般式（ｃ）又は（ｄ）で表される化合物を含む、請求項１４又は１５に記載の積層体。

一般式（ｃ）：　$R^{1b}{}_{m2}-Al-(OR^{2b})_{3-m2}$

一般式（ｄ）：　$O-[Al-(OR^{2b})_2]_2$

R^{1b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2b}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S2}$を示す。R^{S2}は置換基を示す。

ｍ２は０～２の整数である。

[請求項20] 前記一般式（ｃ）及び（ｄ）において、OR^{2b}の少なくとも１つがアセトナト構造又はアセタト構造を有する、請求項１９に記載の積層体。

[請求項21] 前記ジルコニウムアルコキシド化合物が、下記一般式（ｅ）又は（

ｆ）で表される化合物を含む、請求項１４又は１５に記載の積層体。

一般式（ｅ）：　$R^{1c}{}_{m3}-Zr-(OR^{2c})_{4-m3}$

一般式（ｆ）：　$O-[Zr-(OR^{2c})_{3}]_{2}$

R^{1c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アリール基、又は不飽和脂肪族基を示す。

R^{2c}は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アリール基、ホスホネート基、又は$-SO_2R^{S3}$を示す。R^{S3}は置換基を示す。

ｍ３は０～３の整数である。

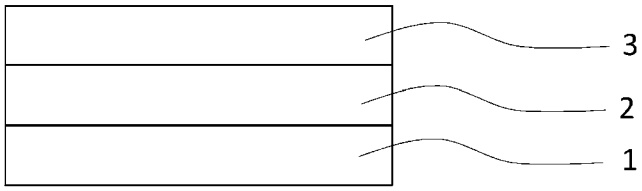
[請求項22] 前記一般式（ｅ）及び（ｆ）において、OR^{2c}の少なくとも１つが、アセトナト構造、アセタト構造又はラクタト構造を有する、請求項２１に記載の積層体。

[請求項23] 前記ポリマー被覆層が、熱可塑性ポリマー及び熱硬化性ポリマーの少なくとも１種を含む、請求項１～２２のいずれか１項に記載の積層体。

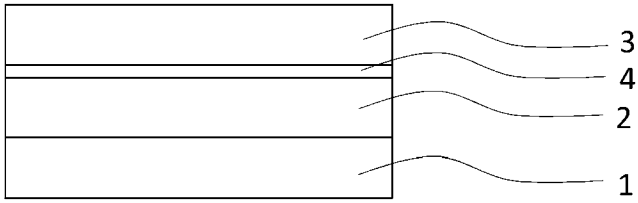
[請求項24] 前記ポリマー被覆層が熱可塑性ポリマーを含む、請求項１～２３のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項25] 請求項１～２４のいずれか１項に記載の積層体を構成部材として用いた医療機器。

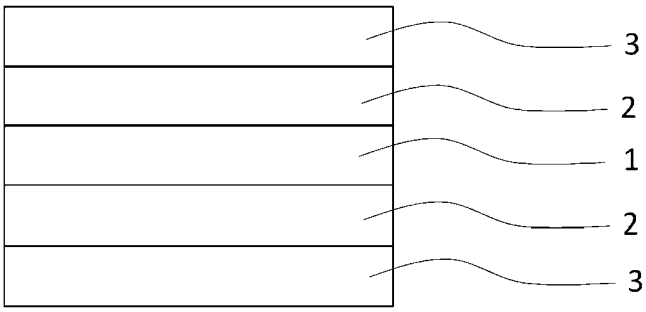
[図1]



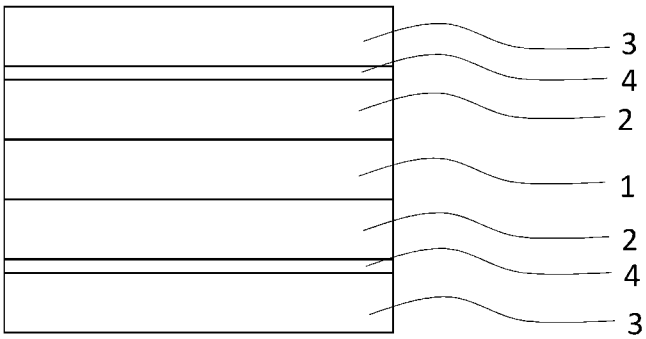
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/043515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/00(2006.01)i; ***B32B 5/18***(2006.01)i; ***B32B 9/00***(2006.01)i; ***C08G 77/58***(2006.01)i; ***C08G 79/00***(2006.01)i; ***C08L 83/04***(2006.01)i
FI: B32B27/00 101; B32B9/00 A; B32B5/18; C08G77/58; C08G79/00; C08L83/04

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)

B32B1/00-43/00; C08G77/00-77/62; 79/00-79/14; C08L1/00-101/14; C08J9/00-9/42

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	WO 2017/038779 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 09 March 2017 (2017-03-09) claims 1-5, 8-10, paragraphs [0021], [0022], [0025], [0026], [0030]-[0066], [0098]-[0102], [0159], [0162], fig. 1	1-11, 23-25
Y		12-22
Y	JP 2018-130853 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23) claims 1, 3-4, paragraphs [0022], [0058]-[0070]	12-22
A		1-11, 23-25
Y	JP 2015-096326 A (SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) 21 May 2015 (2015-05-21) claims 1-3, paragraphs [0044]-[0047], [0073], [0077]-[0086], [0090], [0091], fig. 6	12-22
A		1-11, 23-25

☐ 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
27 January 2022	**08 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/043515

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017/038779 A1	09 March 2017	US 2018/0250913 A1 claims 1-5, 8-10, paragraphs [0026]-[0028], [0031]-[0033], [0037]-[0039], [0040]-[0073], [0109]-[0111], [0176], [0177], [0181], fig. 1 CN 107921731 A	
JP 2018-130853 A	23 August 2018	(Family: none)	
JP 2015-096326 A	21 May 2015	US 2016/0250830 A1 claims 1, 7, paragraphs [0049]-[0053], [0082], [0083], [0087]-[0096],[0100], [0101], fig. 6 EP 3056343 A1 CN 105612055 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/043515

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/00(2006.01)i; B32B 5/18(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; C08G 77/58(2006.01)i; C08G 79/00(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i
FI: B32B27/00 101; B32B9/00 A; B32B5/18; C08G77/58; C08G79/00; C08L83/04

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））

B32B1/00-43/00; C08G77/00-77/62; 79/00-79/14; C08L1/00-101/14; C08J9/00-9/42

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	WO 2017/038779 A1（日立化成株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 請求項1-5,8-10，段落0021-0022,0025-0026,0030-0066,0098-0102,0159,0162，図1	1-11,23-25
Y		12-22
Y	JP 2018-130853 A（凸版印刷株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 請求項1,3-4，段落0022,0058-0070	12-22
A		1-11,23-25
Y	JP 2015-096326 A（住友電工プリントサーキット株式会社）21.05.2015（2015-05-21） 請求項1-3，段落0044-0047,0073,0077-0086,0090-0091，図6	12-22
A		1-11,23-25

☐ 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抵触するものではなく、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
27.01.2022	08.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
河内　浩志 4S 1779
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/043515

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/038779 A1	09.03.2017	US 2018/0250913 A1 請求項1-5,8-10, 段落0026-0028,0031-0033,0037-0039,0040-0073,0109-0111,0176-0177,0181, 図1 CN 107921731 A	
JP 2018-130853 A	23.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2015-096326 A	21.05.2015	US 2016/0250830 A1 請求項1,7, 段落0049-0053,0082-0083,0087-0096,0100-0101, 図6 EP 3056343 A1 CN 105612055 A	