

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5197625号  
(P5197625)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013.2.15)

(51) Int. Cl.

F I

**B 3 2 B 9/00 (2006.01)**

B 3 2 B 9/00 A

**C 2 3 C 16/515 (2006.01)**

C 2 3 C 16/515

**C 2 3 C 16/42 (2006.01)**

C 2 3 C 16/42

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2009-540670 (P2009-540670)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月12日 (2007.12.12)  
 (65) 公表番号 特表2010-512260 (P2010-512260A)  
 (43) 公表日 平成22年4月22日 (2010.4.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/011493  
 (87) 国際公開番号 W02008/071458  
 (87) 国際公開日 平成20年6月19日 (2008.6.19)  
 審査請求日 平成22年8月24日 (2010.8.24)  
 (31) 優先権主張番号 102006058771.5  
 (32) 優先日 平成18年12月12日 (2006.12.12)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504299782  
 ショット アクチエンゲゼルシャフト  
 Schott AG  
 ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10  
 Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany  
 (74) 代理人 100094112  
 弁理士 岡部 譲  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100102808  
 弁理士 高梨 憲通  
 (74) 代理人 100128646  
 弁理士 小林 恒夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製品残留物の排出し易さ (EASE OF DISCHARGE PRODUCT RESIDUE) が改善された容器、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体と、コーティングされた該基体の表面の少なくとも一部を形成する、該基体の上に堆積されるコーティングとを有する複合材であって、該コーティングは、元素 Si、C、O 及び H を含有する化合物を有し、Si、C、O 及び H 以外の他の元素は、10%未満の含量を有し、ここで、該化合物は、組成  $SiO_x C_y H_z$  (式中、x は 1 未満である) を有し、水に対して 100 度以上の接触角を有することを特徴とする、基体と、該基体の上に堆積されるコーティングとを有する複合材。

【請求項 2】

x は 0.6 ~ 0.9 の範囲にあり、y は 1.2 ~ 3.3 の範囲にあることをさらに特徴とする、請求項 1 に記載の複合材。

【請求項 3】

前記コーティングはフッ素を含まないことをさらに特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 4】

前記コーティングは、架橋重合体を含むことをさらに特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 5】

無機層は、前記元素 C、O 及び H を含有する化合物を有し且つ最上層を形成する前記コーティングと、前記基体との間に埋設されることをさらに特徴とする、請求項 1 ~ 4 のい

10

20

ずれか一項に記載の複合材。

【請求項 6】

前記基体は中空体から成り、且つ前記コーティングは該容器の内側に堆積されることをさらに特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 7】

前記コーティングは、 $26 \mu\text{L}$  の体積を有する水滴に対して、 $30$  度未満の流出角又は排水角を有することをさらに特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の複合材を有する、容器又は充填準備済み容器。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の複合材を製造する方法であって、プラズマ支援化学蒸着によってコーティングを前記基体上に堆積させ、堆積のために、ケイ素含有ガス成分、並びにさらなる気体成分として炭素及び酸素を有するプロセスガスを、該基体により少なくとも一部の境界が定められる反応チャンバ内に通し、且つ前記反応チャンバ内のプラズマを電磁エネルギーのパルス放射によって点火し、該プラズマ内における反応生成物の形成をもたらす、この生成物は前記基体上に層として堆積することを特徴とし、 $0.5 \mu\text{s} \sim 100 \mu\text{s}$  のパルス時間を有するパルスプラズマを使用することをさらに特徴とする、複合材を製造する方法。

【請求項 10】

$\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ （式中、 $x$  の比率は 1 未満 である）形態の組成を有し、 $\text{Si}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{C}$  及び  $\text{H}$  以外の他の元素は、 $10\%$  未満の含量を有する、前記層、又は多層コーティングの場合では前記最上層を堆積させる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記最上層の作製に関して、プラズマプロセスを使用し、その質量当たりの平均エネルギー入力  $\epsilon_M$  は、 $10^{-1} \text{ J/kg} \sim 10^9 \text{ J/kg}$  の範囲であり、質量当たりの該平均エネルギー入力  $\epsilon_M$  は、

【数 1】

$$\epsilon_M = \frac{\overline{W}}{\sum_i F_i \cdot \tilde{M}_i},$$

によって定義され、平均出力は、

【数 2】

$$\overline{W} = \frac{\Delta t_{pd}}{\Delta t_{pd} + \Delta t_{pp}} \cdot W_p,$$

であり、

ここで、

【数 3】

$$\overline{W}$$

は、平均マイクロ波出力を表し、 $F_i$  は、成分  $\text{O}_2$ 、前駆体、及び適切であればキャリアガスを有するプロセスガス混合物の成分  $i$  の流量を表し、

10

20

30

40

【数 4】

 $\tilde{M}_i$ 

は、成分  $i$  の分子量を表し、 $\underline{t_{p,d}}$  はパルス時間を表し、 $\underline{t_{p,p}}$  はパルス相を表し、且つ  $W_p$  はパルス出力を表すことをさらに特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記パルスプラズマで、エネルギー入力を伴わない一定のパルス停止時間を連続的に前記パルス間に設け、このパルス停止時間は前記パルス時間よりも長く、 $0.5\text{ ms} \sim 100\text{ ms}$  であり、パルス停止時間とパルス時間との比率は、少なくとも  $5:1$  であることをさらに特徴とする、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 13】

前記層の前記堆積前に、前記基体を、希ガス、不活性ガス、酸素含有ガス、若しくは窒素含有ガスを用いて、又は赤外放射器を用いてコーティングリアクタの外部で、 $60 \sim 200$  の温度に加熱することをさらに特徴とする、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

時間平均したときの前記コーティングの堆積中のプラズマの発光は、時間平均したときの前記加熱プラズマの発光よりも、少なくとも  $10^2$  倍低いことをさらに特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

20

【請求項 15】

プラズマ堆積による前記コーティングを、炭素含有出発化合物及びケイ素含有出発化合物を含有し、以下の成分：ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、TMCTS、TMDSN、TMS の少なくとも 1 つを含有するプロセスガスにより製造し、前記有機ケイ素前駆体の分率は  $95\%$  超であるプロセスガス組成を、前記最上層の前記堆積に使用することをさらに特徴とする、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、包括的に化学蒸着 (CVD) によるコーティングの製造に関し、特に、疎水性層を基体に塗布する方法に関し、且つ当該方法により製造され得る製品に関する。

【背景技術】

【0002】

特に、パッケージ技術分野において、また医療パッケージ分野において、バリア層でコーティングされている容器への関心がますます高まっている。これに関連して、酸化ケイ素を含有するガラス様バリア層は幾つもの望ましい特性を有するため、特に注目されている。例えば、それらは、透明で再生利用可能であり且つマイクロ波装置における使用に好適である。この点において、ガラス様バリア層は、今日商業的に種々の高分子基体に塗布されているような薄い金属層よりも優れている。

40

【0003】

特に、例えばバイアル等の医療パッケージ分野では、パッケージングされた物質を可能な限り完全に排出することができる場合にさらに望ましい。これに関して、特に液体医薬品については、容器壁へのパッケージングされた物質の付着が影響を及ぼす。この影響は、パッケージサイズが小さくなるのに比例して高まる。この影響は、とりわけ、投与のばらつきをもたらす可能性があるという理由から既に望ましくない。さらに、高価な医療品の場合には顕著な損失となりうる。

【0004】

従来技術から、これらの問題に対処するために疎水性コーティングが知られている。かかるアプローチは、シリコーン油の塗布又はシリコーン油エマルジョンの焼成 (baking-i

50

n) から成る。かかるコーティングは、例えば特許文献 1 から既知である。しかしながら、この場合、厚い層が要求されるため、シリコン油の浸出のおそれ及びシリコンの汚染粒子の形成が高まるという欠点が存在する。その上、この製造プロセスは大量の不良品に結び付くおそれがある。製造プロセスをモニタリングすることが困難であるため、品質保証に問題がある。

【 0 0 0 5 】

別のアプローチは、例えば特許文献 2 から既知のようなフッ素含有層を有するコーティングから成る。この目的のために、フッ素に加えて、元素 Si、C、O 及び H も含有するコーティングが提供され、フッ素含量及び炭素含量に関して、0.1%未満のフッ素含量では炭素含量は 10%以上であるのに対し、0.1%以上のフッ素含量では炭素含量は 5%以上である。

10

【 0 0 0 6 】

しかしながら、高いケイ素含量は、パッケージングされる材料の性質に応じて不適合であるか又は望ましくないことがある。フッ素の存在についても同じことが言える。また、特許文献 2 から既知の層の接触角はオートクレーブ後に小さくなる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 2,504,482 号明細書

【 特許文献 2 】 独国特許第 199,21,303 号明細書

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明は、非常に疎水性であり且つ温度安定性がさらに改善された低ケイ素コーティングを提供するという課題に基づく。

【 0 0 0 9 】

この課題は、独立請求項の主題によって至極驚くべき且つ単純な様式で既に解決されている。本発明の有益な実施の形態及びさらなる発展形態は従属請求項に示される。

【 0 0 1 0 】

本発明は、基体と最上層とを有する複合材を提供し、当該複合材は、パッケージから残留内容物を空にすることを改善するのに好適であり、層表面によって、コーティングを施されていない基体材料に対する液体又は懸濁液の濡れ挙動又は排水挙動 (draining behavior: 撥水挙動) を変化させることが可能である。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

この目的のために、複合材は、基体と、当該基体の上に堆積され且つコーティングされる基体の表面の少なくとも一部を形成するコーティングとを有する。当該コーティングは、主成分として元素 Si、C、O 及び H を含有する化合物を有し、Si、O、C 及び H 以外のさらなる元素が、10%未満、好ましくは 5%未満の含量を有する。この化合物は、組成  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  (式中、 $x$  は最大 1.2 である) を有する。ここで、単位 % は、モル % と同様に各々の元素の相対比を示し、単位 % で示される元素の相対比は、それらの元素が存在する化合物からは独立した値をとる。

40

【 0 0 1 2 】

とりわけ、特に安定で疎水性の層では、この場合、上記化合物は  $x$  が 1 未満である組成  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  を有することが見出された。 $x$  は、特に 0.6 ~ 0.9 の範囲、好ましくは 0.7 ~ 0.8 の範囲であってもよい。

【 0 0 1 3 】

さらに、特に安定な層に関して、 $y$  が 1.2 ~ 3.3 の範囲、好ましくは 1.5 ~ 2.5 の範囲である組成範囲が特に有益であることが判明した。

【 0 0 1 4 】

50

本発明によれば、このようなコーティングを堆積させるために、複合材を製造する方法が提供され、ここで、プラズマ支援化学蒸着によってコーティングを基体上に堆積させ、堆積のために、ケイ素含有ガス成分、並びにさらなる気体成分として炭素及び酸素を有するプロセスガスを、基体により少なくとも一部の境界が定められる反応チャンバ内に通し、且つ反応チャンバ内のプラズマを電磁エネルギーのパルス放射によって点火し、プラズマ内における反応生成物の形成をもたらす、これが基体上にコーティングとして堆積する。この層、又は多層コーティングの場合では最上層は、 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ （式中、 $x$ の比率が最大1.2である）形態の組成を有し、フッ素及びケイ素以外の他の元素は、10%未満、好ましくは5%未満の含量を有する。

【0015】

10

プラズマ支援化学蒸着は、本発明によるコーティングの製造に対する信頼性が高いことが判明した。しかしながら、他の化学気相堆積法又は物理気相堆積法も層の製造に好適であり、これらの方法が排除されるわけではない。

【0016】

上記の方法を用いて製造することができるような複合材は、特にプラズマ支援化学蒸着によってコーティングを基体上に堆積させ、堆積のために、ケイ素含有ガス成分、並びにさらなる気体成分として炭素及び酸素を有するプロセスガスを、基体により少なくとも一部の境界が定められる反応チャンバ内に通し、且つ反応チャンバ内のプラズマを電磁エネルギーのパルス放射によって点火し、プラズマ内における反応生成物の形成をもたらす、これが基体上に層として堆積し、 $0.1\mu\text{s} \sim 500\mu\text{s}$ 、好ましくは $0.5\mu\text{s} \sim 100\mu\text{s}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{s} \sim 50\mu\text{s}$ のパルス時間を有するパルスプラズマを使用する方法によっても例示され得る。従来方法の典型的なパルス長はミリ秒範囲であるが、対照的に、本発明により使用されるようなパルスは、少なくとも10倍短い。プラズマ内における短い反応時間は、新規な組成を有する層が本発明によって使用される短いパルスを用いて堆積され得ることの推定原因とみなされる。短いパルスは、或る特定の反応生成物の形成、特にプラズマ内における化学平衡の確立を抑制することができる。

20

【0017】

特許文献1から既知のように、シリコン油を疎水性コーティングとして塗布する場合、一般的に、より流動性が高く、基体にしっかり結合しない膜が得られる。本発明によれば、これに反して、気相堆積によってコーティングとして凝縮体、特に固体凝縮体が得られる。このコーティングは概して、コーティングが基体にも結合するか又は少なくとも基体にもしっかりと付着する固体層又は重合体である。また、特に層成分に架橋を達成することが可能である。プラズマによる堆積の場合、本明細書では層をプラズマ高分子とみなしてもよい。

30

【0018】

プラズマ誘起気相堆積によって従来とは異なる組成を有する上記コーティングを堆積させることを可能にするために、特に、プラズマが好適であり、ここで、好適に選択されるプロセスパラメータを用いることで、このプラズマが安定して点火するための最小エネルギー密度がプラズマ内で保証される。このプラズマはさらに、特に、プラズマの周囲領域に導入される感光性検出器を用いて非常に弱い発光により検出可能である。このため、最上層の作製に関して、質量当たりの平均エネルギー入力 $M$ が、 $10^{-1}\text{J/kg} \sim 10^9\text{J/kg}$ の範囲、好ましくは $10^2\text{J/kg} \sim 5 \times 10^6\text{J/kg}$ の範囲であるプラズマプロセスが有益であることが判明した。この質量当たりの平均エネルギー入力 $M$ は、

40

【0019】

【数 1】

$$\epsilon_M = \frac{\overline{W}}{\sum_i F_i \cdot \tilde{M}_i}$$

によって定義され、平均出力は、

【数 2】

10

$$\overline{W} = \frac{\Delta t_{pd}}{\Delta t_{pd} + \Delta t_{pp}} \cdot W_p$$

である。

【0020】

ここで、

【数 3】

20

$$\overline{W}$$

は、平均マイクロ波出力を表し、 $F_i$  は、成分  $O_2$ 、前駆体、及び適切であればキャリアガスを有するプロセスガス混合物の成分  $i$  の流量を表し、

【数 4】

$$\tilde{M}_i$$

は、成分  $i$  の分子量を表し、 $t_{pd}$  はパルス時間を表し、 $t_{pp}$  はパルス停止時間を表し、且つ  $W_p$  はパルス出力を表す。これらのプロセスパラメータ、及びケイ素含有ガス成分、並びに / 又はさらなる気体成分として炭素及び / 若しくは酸素も含有することを必ずしも必要としない好適に選択されるプロセスガスを使用することにより、従来とは異なる組成を有する他のコーティングを堆積させることも可能になると考えられる。パルスプラズマにおいて、エネルギー入力を伴わないパルス停止時間を好ましくは絶えずパルス間に設ける。このパルス停止時間はパルス時間よりも長く、好ましくは  $0.1 \text{ ms} \sim 200 \text{ ms}$ 、特に好ましくは  $0.5 \text{ ms} \sim 100 \text{ ms}$ 、最も特に好ましくは  $1 \text{ ms} \sim 50 \text{ ms}$  である。一定長さのパルス停止時間が特に好ましい。このように、一定の低い時間平均出力によって堆積を起こすことが可能である。この目的のためには、パルス停止時間の長さが厳密に同じである必要はない。むしろ、パルス停止時間の或る種のばらつきが起こり得る。このため、パルス停止時間を例えば 2 倍に変えてもよい。本発明のさらなる発展形態では、より低い時間平均出力密度を達成し、且つプラズマの点火をさらに保証するために、パルス停止時間とパルス時間との比率は、少なくとも  $5:1$ 、好ましくは少なくとも  $10:1$  である。

30

40

【0021】

プラズマの出力密度が極めて低ければ、別の従来の前駆体ガスを有するプロセスガスから、従来とは異なる組成を有する層の堆積を達成することが可能である。したがって、 $x$  が  $0.0 \sim 1.2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.0 \sim 6.0$  の範囲であり、且つ  $z$  が  $0.0 \sim 6.0$  の範囲である  $SiO_x C_y H_z$  コーティングを堆積することができる。特に、フッ素を含まないにもかかわらず、高い疎水度を有し、その上例えばオートクレーブ等の作用に安定なコーティングを作製することも可能である。

50

## 【 0 0 2 2 】

フッ素を含まないコーティングは、いかなる有意なフッ素分率をも有しないコーティングを意味するものと理解される。しかしながら明らかに、例えばプロセスガス中の混入物のために、極少量のフッ素が依然としてコーティング中に含まれる可能性があることは排除できない。

## 【 0 0 2 3 】

堆積のための低い出力密度を低めにおさえつつ、プロセスガス中におけるプラズマの良好な点火挙動を達成するには、電磁放射の極めて短いパルス、好ましくはマイクロ波パルスを使用することが有益である。このため、本発明のさらなる発展形態では、 $0.1 \mu s \sim 500 \mu s$ 、好ましくは $0.5 \mu s \sim 100 \mu s$ 、特に好ましくは $1 \mu s \sim 50 \mu s$ の範囲のパルス時間を有するパルスプラズマを使用することが提供される。

10

## 【 0 0 2 4 】

コーティングのバリア効果を改善するために、本発明の有益なさらなる発展形態によれば、元素C、O及びHを含有し且つ最上層を形成する化合物からなるコーティングと、基体との間に無機層を埋設することが可能である。この無機層も、好ましくはプラズマ支援気相堆積によって堆積される。好ましくは、この層は $SiO_{1.0 \sim 2.8}C_{0.0 \sim 0.5}$ 形態の組成を有する。

## 【 0 0 2 5 】

表層中の酸素に対する高いケイ素分率も、特にプロセスガス中のケイ素前駆体の高い分率を用いることによって達成することができる。有機ケイ素前駆体を使用する場合、プロセスガス混合物中のその体積分率は、この場合、10%超、好ましくは50%超、特に好ましくは95%超となるように調節される。

20

## 【 0 0 2 6 】

特に、疎水性コーティングを中空体の内側に塗布して、例えば、残留内容物を空にすることを改善する、中空体の内部コーティングのために、本発明は提供される。しかしながら、本発明は、他の用途にも使用することができる。例えば概して、コーティングを有する容易に洗浄可能な表面を提供することが可能である。

## 【 0 0 2 7 】

ガラス又は高分子、特にプラスチックが、中空体用材料の検討対象となる。好ましくは、本発明は、例えばバイアル、シリンジ若しくはカープル等の医薬品パッケージ、又は例えば針若しくはストッパー等の医薬品パッケージ用部材のコーティングのために使用される。とりわけ好適なプラスチックは、層の良好な付着が達成されるCOC（シクロオレフィンコポリマー）及びCOP（シクロオレフィンポリマー）である。とりわけホウケイ酸ガラスがガラスとして十分に好適である。

30

## 【 0 0 2 8 】

本発明を用いて、コーティングを施されていない中空体と比べて、基体である中空体の残留内容物を空にすることを明らかに改善することが可能である。これは、コーティングを施されていない中空体と比べて、コーティングされた中空体の排水挙動にも反映されている。これにより、液体で半分まで充填されている閉じた中空体が、当該液体の振とう後、及び5秒の排気時間直後に、コーティングを施されていない中空体よりも、内面領域に付着する液体の有する表面積率が、50%未満、好ましくは20%未満の低さとなるような改善が為され得る。したがって本発明の別の態様によれば、概して、コーティングを施されていない中空体と比較して、残留内容物を空にすることが明らかに改善され、且つ/又はコーティングされた中空体の排水挙動が、コーティングを施されていない中空体と比べて、液体で半分まで充填された閉じた中空体が、当該液体の振とう後、及び5秒の排気時間直後に、コーティングを施されていない中空体よりも内面領域に付着する液体の有する表面積率が、50%未満、好ましくは20%未満の低さとなるように改善される内部コーティングされた中空体形態の複合材が提供される。

40

## 【 0 0 2 9 】

本発明の別の態様によれば、基体と、当該基体の上に堆積されるコーティングとを有す

50

る複合材が得られるように、本発明によるコーティングは疎水性で作製することができ、このコーティングは、

- a) 水に対して、90度以上、好ましくは100度以上の接触角を有するか、又は
- b) 26  $\mu$ Lの体積を有する水滴に対して、90度未満、好ましくは50度未満、特に好ましくは30度未満の流出角又は排水角(drainage angle: 撥水角)を有する。

【0030】

コーティングは特に有益に、医薬品パッケージのパッケージング中に起こり得るもののような種々の作用に対する耐性を改善することもさらに特徴とする。それゆえ、本発明によるコーティングについて、以下の滅菌試験

- i) 121 で30分間のオートクレーブ試験、
- ii) 300 で20分間の発熱物質除去(depyrogenation)、
- iii) 25 kGyによる線滅菌処理、
- iv) 25 kGyによる電子線滅菌処理、又は
- v) 酸化エチレン滅菌処理(ETO滅菌処理)、

の1つを実行した際に、

水に対するコーティングの接触角が、4度未満、好ましくは3度未満、特に好ましくは1度未満で変化し、且つ/又は

26  $\mu$ Lの体積を有する水滴に対する流出角又は排水角が、30度未満、好ましくは20度未満、特に好ましくは10度未満で変化することを見出すことができた。したがって本発明の別の態様によれば、概して、基体と、当該基体の上に堆積されるコーティングとを備える好ましくは容器の形態の複合材が提供され、このコーティングは、上記特徴i) ~ v)の少なくとも1つ及び好ましくは全てを有する。

【0031】

かかるコーティングはまた高い貯蔵安定性を示す。それゆえ、層表面と接触する水性液体を伴う複合材の貯蔵試験後、コーティングの上記特徴が、60 における2週間の貯蔵時間後に依然として満たされていることを示すことができた。したがって、かかる層は、貯蔵試験後に以下の特徴を有する：

貯蔵試験前の接触角と比べて、水に対する層の接触角が、4度未満、好ましくは3度未満、特に好ましくは1度未満で変化し、

貯蔵試験前の流出角又は排水角と比べて、26  $\mu$ Lの体積を有する水滴に対する流出角又は排水角が、30度未満、好ましくは20度未満、特に好ましくは10度未満で変化し、

コーティングが依然として、26  $\mu$ Lの体積を有する水滴に対して、90度未満、好ましくは50度未満、特に好ましくは30度未満の流出角を示し、

水に対する接触角が依然として90度以上、好ましくは100度以上である。よって、本発明のさらに別の態様によれば、基体と、当該基体の上に堆積されるコーティングとを有する好ましくは内部コーティングされた容器の形態の複合材が提供され、このコーティングは、貯蔵試験後に上記の特徴を有する。

【0032】

本発明によるコーティングの良好な付着を達成するために、層の堆積前に、基体を加熱し、好ましくは40 ~ 300 の温度、特に好ましくは60 ~ 200 の温度に加熱する場合に、特に有益であることが判明した。加熱は、特にプラズマを用いて行うことができる。このように、付加的な加熱装置なしで済ませることが可能である一方、他方では、プラズマ処理により、同時に表面を活性化させることができ、これにより層の付着がさらに高められる。それゆえ、本発明のさらなる発展形態では、アルゴン等の希ガス、又は窒素等の不活性ガス、又は酸素等の酸素含有ガス、又はアンモニア等の窒素含有ガスをを用いたプラズマプロセスによって基体を加熱することが提供される。

【0033】

代替的に又は付加的に、加熱は、好ましくは赤外放射器を用いてコーティングリアクタの外部で行うことができる。本発明のかかるさらなる発展形態はとりわけ、高スループッ

10

20

30

40

50



トを有するコーティング設備に有益である。このため、外部加熱を用いることによって真空プロセスのプロセス時間を短縮することが有益に可能である。

【0034】

プラズマ堆積に使用される平均出力は、本発明によれば極めて低い。このため、本発明は、加熱プロセスに使用される平均出力がコーティングプロセスに使用される平均出力よりも高い場合に概して有益である。これは、時間平均したときのコーティングの堆積中のプラズマの発光が、時間平均したときの加熱プラズマの発光よりも小さいことにも反映される。したがって、本発明は、別の態様として、堆積前に、アルゴン等の希ガス、又は窒素等の不活性ガス、又は酸素等の酸素含有ガス、又はアンモニア等の窒素含有ガスを用いたプラズマプロセスによって基体を加熱し、続いて、パルスプラズマによるプラズマプロセスにおいてコーティングを同様に堆積させる複合材の製造方法を提供し、この場合、コーティングの堆積中のプラズマの発光は、この場合、少なくとも10倍、好ましくは少なくとも $10^2$ 倍、特に好ましくはさらに少なくとも $10^3$ 倍小さい。コーティングの堆積中のプラズマの良好な点火に関して、さらに、本発明は、加熱プロセスとコーティングプロセスとの間のガス交換時間が可能な限り短い場合に特に有益である。特に、ガス交換時間は、60秒未満、好ましくは30秒未満、特に好ましくは15秒未満である。このようにして、基体表面の加熱は同程度に維持される。

10

【0035】

上記組成を有するコーティングを得るには、一案として、炭素含有出発化合物及びケイ素含有出発化合物を含有し、好ましくは有機ケイ素出発化合物を含有するプロセスガスによるプラズマ堆積によってコーティングを実行することがさらに特に好ましい。この目的のために、以下の成分：ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、TMCTS、TMDSN、TMSの少なくとも1つを含有するプロセスガスが好適である。

20

【0036】

本発明によるコーティングが表面の少なくとも一部となり、永久的な親水性をもたらすことから、表面の一部として、又は最上層としてコーティングを有する最終製品を提供することがさらに特に好ましい。複合材がコーティングされた中空体である場合、充填された容器及び充填準備済み（ready-to-fill）容器が両方とも含まれ得る。医薬品パッケージの場合には、さらに他の処理工程が充填前に行うことができる。例えば、凍結乾燥を行ってもよい。必要に応じて、容器をさらに滅菌処理してもよい。最後に、空であるか又は充填されている作製された複合材はまた、使用状況に応じて、必要であれば滅菌パッケージすることができる。

30

【0037】

例示的な実施形態に基づき且つ添付の図面を参照して以下で詳細に本発明を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】マイクロ波強度 $I$ が時間 $t$ に対してプロットされている、層堆積に用いられるマイクロ波パルスのパルス図である。パルスのパルス時間 $t_1$ は、 $0.5\mu s$ ～最大 $100\mu s$ の範囲のパルス時間を有して非常に短い。対照的に、個々のパルス間のパルス停止時間 $t_2$ は適度に長くなるように選択され、好ましくは、パルス停止時間は $0.5$ ミリ秒～ $100$ ミリ秒の長さを有して調節される。いずれの場合も、時間 $t_2/t_1$ の比率は少なくとも5:1、好ましくは少なくとも10:1とする。

40

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下に、本発明による堆積プロセスの特に有益な変形形態を簡単に説明する。

【0040】

第1のプロセス変形形態：

基体（単数又は複数）を、好ましくはプラズマ（ $O_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、希ガス）を用いて、特に好ましくはアルゴンプラズマを用いて事前加熱する。 $400 \sim 3000$ 、好まし

50

くは60 ~ 200 の範囲の表面温度にまで事前加熱を行う。

【0041】

疎水性コーティングの堆積のために、プロセスガス中で高濃度の有機ケイ素前駆体を使用する。この場合、特に、プロセスガス中で、10%超、好ましくは50%超、特に好ましくはさらに95%超の有機ケイ素前駆体を使用する。この場合、加熱段階に続く30秒以内、好ましくは15秒以内のガス交換時間後に、即ち、可能な限り加熱後直ちに、堆積を行う。加熱プロセスによるプロセスガスの残留ガス分率により、コーティングプロセスのためのプラズマの点火が促進される。

【0042】

層の堆積は二段階で行われる。初めに、極めて薄い層をより高い出力で堆積させると、この第1の層がない場合よりも次の層のためのプラズマ点火がより良好となる。次に、第2の層をこれに応じてより低い出力で堆積させる。0.1  $\mu$ s ~ 500  $\mu$ s、好ましくは0.5  $\mu$ s ~ 100  $\mu$ s、特に好ましくは1  $\mu$ s ~ 50  $\mu$ sの範囲のパルス時間を有する非常に短いパルスを堆積に用いる。

10

【0043】

第2のプロセス変形形態：

バリア層、特にアルカリ漏出に対するバリアと、その上に塗布される本発明による疎水性表面のコーティングとの組み合わせ層を作製する。この組み合わせ層は、基体からの物質の漏出の低減（例えば、ガラスからのイオン漏出）、並びにまた残留内容物を空にする良好な挙動及び良好な排水挙動を共にもたらす。この組み合わせ層の堆積は連続プロセスにおいて実行される。

20

【0044】

初めに、反応チャンバを排気させる。次に、好ましくは酸素プラズマ又はアルゴンプラズマを用いて、 $T > 150$ 、好ましくは $> 200$ の温度への基体の加熱を行う。続いて、有機ケイ素前駆体と酸素との混合物を用いてバリア層を堆積させる。プロセスガス混合物中のこの前駆体の濃度は、20%未満、好ましくは10%未満である。この後、冷却段階を行い、この間に温度は、少なくとも20、好ましくは少なくとも50下がる。冷却段階後、プロセスガス、好ましくはアルゴンを入れて、プラズマを点火する。この新たな短い加熱段階において、基体を目標温度にする。次に、有機ケイ素前駆体を含有するプロセスガス混合物によるガス交換を行う。新たにプラズマを点火して、本発明による疎水性コーティングを堆積させる。続いて、反応チャンバを大気圧にする。

30

【0045】

第3のプロセス変形形態：

この変形形態は、上記の第2のプロセス変形形態に類似しているが、コーティングプロセスが不連続的に行われる。バリア層を示す第1の層の堆積では、反応チャンバを排気させ、基体をプラズマ、好ましくは酸素プラズマ又はアルゴンプラズマ内で、 $T > 150$ 、好ましくは $> 200$ の温度にまで加熱した後、有機ケイ素前駆体と酸素とから構成される混合物を用いてバリア層を堆積させる。この前駆体の濃度は、20%未満、好ましくは10%未満である。堆積後、反応チャンバを大気圧にする。

40

【0046】

反応チャンバをもう一度排気させた後、プラズマ内の短い加熱プロセスにおいて、好ましくはプロセスガスとしてアルゴンを用いて基体を目標温度にする。その後、有機ケイ素前駆体を含有する混合ガスによるガス交換が続き、本発明による疎水性コーティングを堆積させ且つプラズマを点火する。層を堆積させた後、反応チャンバを大気圧にする。

【0047】

幾つかの詳細で例示的な実施形態を以下に説明する。

【実施例】

【0048】

例示的な実施形態1、バイアルの疎水性内部コーティング

a) 縁まで充填すると14 mLの容積を有する、ホウケイ酸ガラスから成るバイアル (

50

SCHOTT Fiolax)をリアクタに入れる。この場合、バイアルは初め、封止面をリアクタの底部側にして置かれる。続いて、リアクタの上部側を所定の位置に下げ、0.05 mbar未満の基底圧に達するまでバイアルの内部を排気させる。外部空間は、全ての処理作業の間大気圧のままである。底部側では、真空との関係が維持される一方、ガス吸気バルブを開けて、第1のプロセスガスとして酸素を、ガス導管を介して入れる。続いて、マイクロ波電源を用いて、2.45 GHzの周波数を有するパルスマイクロ波エネルギーを印加して、プラズマを点火する。プラズマを用いて基体を250の温度に加熱する。その後、ガス交換の時間中に、ヘキサメチルジシロキサンと酸素とから成る混合物を通し、100 nmの厚みを有するガラス様SiO<sub>x</sub>層を堆積させる。続いて、設備を大気圧にし、バイアルを室温にまで冷却する。

10

#### 【0049】

その後、バイアル内部を再度0.05 mbar未満の基底圧力にまで排気させ、第3のプロセスガスとして、アルゴンガスを86.5 sccmの流量により0.5 mbarの圧力で通す。これにより、2.45 GHzの周波数及び900 Wの平均マイクロ波出力を有するマイクロ波電源からのパルスマイクロ波エネルギーを、導波管を介してリアクタチャンバ内に入力すると直ちに、バイアル内部でプラズマが点火する。それに対し、外部では、大気圧であるためプラズマは点火しない。バイアルを作業中に61秒の第1の処理時間の間150の温度に加熱する。第1のプラズマ処理の終わり頃に、マイクロ波エネルギーを停止する。その後、ガス交換時間が続き、その間、ヘキサメチルジシロキサンから成る第4の混合ガスを、0.2 mbarの圧力における15 sccmのHMDSO流量によりバイアル内部に通過させる。2.45 GHzの周波数及び2.4 Wの平均マイクロ波出力及び12 µsのパルス時間、並びに10 msのパルス停止時間及び2000 Wのパルス出力を有するマイクロ波電源から導波管を介してリアクタチャンバに、パルスマイクロ波エネルギーを送ると、プラズマがバイアル内で点火し、90.2秒のコーティング時間の間、40 nmの平均層厚を有する有機ケイ素疎水性層が塗布される。コーティング作業の終わり頃に、マイクロ波エネルギーを停止する。プロセスガスの供給を中断し、バイアル内部を大気圧に上げる。

20

#### 【0050】

i) 負荷試験を行うことなく、このようにコーティングされたバイアルは、以下の特性を示す：

30

#### 【0051】

##### a) 接触角：

水に対する接触角の測定値は、コーティングされたバイアルでは110度±2度の値を示す。従って、層は強い疎水性である。

#### 【0052】

##### b) 残留内容物を確実に(High)空にすること：

コーティングされたバイアルは、コーティングを施されていないFiolaxバイアルに比べて残留内容物を空にすることを明確に改善する：

コーティングを施されていないバイアル及びコーティングされたバイアルを秤量し、続いて10 mLの水で充填する。容器壁に付着する残留量のみが依然として容器内に残る状態になるまで、バイアルの底面に位置するニードルカニューレを用いてこれらのバイアルを排水する。液体を取り出した後、バイアルを再度秤量する。バイアル内に残っている残留量の重量を、排水後のバイアルの重量と、充填する前のバイアルの重量との差から求める。

40

#### 【0053】

コーティングを施されていないバイアルでは、15.3 mgの重量を有する残留量が得られ、疎水性コーティングされたバイアルでは、対照的に、10.4 mgの、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量がもたらされる。

#### 【0054】

##### c) 短時間での良好な排水挙動

50

コーティングされたバイアルは、水に対して短時間での良好な排水挙動を有する：それらのバイアルを、より良好な視覚化のために白色染料で染色した 10 mL の水で充填し、振とうする。振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない（10 %未満の表面積率）に対し、コーティングを施されていない F i o l a x バイアルでは、水膜又は液滴が依然として表面に付着し、表面積率が 50 % を超える。

【 0 0 5 5 】

d ) 流出角又は排水角

26  $\mu$  L の体積を有する流出角又は排水角は 20 度である。

【 0 0 5 6 】

10

i i ) オートクレーブ試験後の特性：

121 で 30 分間、蒸留水で熱蒸気滅菌（オートクレーブ試験）した後、以下の特性が得られる；

【 0 0 5 7 】

a ) 接触角

オートクレーブ試験後でも、接触角は 110 度  $\pm$  2 度で変わらないままである。結果として、接触角の変化が検出されないため、層はオートクレーブに対して非常に安定している。

【 0 0 5 8 】

b ) 残留内容物を確実に空にすること

20

残留内容物を空にすることを確認する際に、10 . 4 mg の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量が、オートクレーブ試験後に疎水性コーティングされたバイアルに対して得られる。結果として、残留内容物を確実に空にするという製品特性はオートクレーブ試験後に示される。

【 0 0 5 9 】

c ) 短時間での良好な排水挙動：

コーティングされたバイアルはまた、水に対してオートクレーブ試験後に短時間での良好な排水挙動を有する：振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない（10 %未満の表面積率）。

【 0 0 6 0 】

30

i i i ) 発熱物質除去後の特性：

疎水性コーティングされたバイアルの発熱物質除去後に、乾燥空气中 300 で 30 分間のオープン貯蔵によって試験を行い、以下の結果が得られる：

【 0 0 6 1 】

a ) 残留内容物を確実に空にすること：

残留内容物を空にすることを確認する際に、発熱物質除去後の疎水性コーティングされたバイアルに対して、10 . 4 mg の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量がもたらされる。結果として、残留内容物を確実に空にするという製品特性は発熱物質除去後も変わらない。

【 0 0 6 2 】

40

b ) 短時間での良好な排水挙動：

コーティングされたバイアルはまた、水に対して発熱物質除去後に良好な排水挙動を有する：振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない（10 %未満の表面積率）。

【 0 0 6 3 】

i v ) コーティングの耐摩耗性：

疎水性コーティングされたバイアルを水で充填し、装置内で 1 分間 200 ストロークで振とうする。

【 0 0 6 4 】

a ) 残留内容物を確実に空にすること：

50

残留内容物を空にすることを確認する際に、振とう試験後に、 $10.4\text{ mg}$ の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量が得られる。

【0065】

b) 短時間での良好な排水挙動：

バイアルは依然として、振とう試験後に良好な排水挙動を有する。結果として、層は極めて耐磨耗性である。

【0066】

例示的な実施形態2

層の組成分析

縁まで充填すると $14\text{ mL}$ の容積を有する、ホウケイ酸ガラスから成るバイアル (SCHOTT Fiola x) を、例示的な実施形態1と同じ方法及び同じプロセスパラメータを用いてコーティングする。しかしながら、 $100\text{ nm}$ の層厚を有するより厚い疎水性層が塗布される。

【0067】

疎水性層の組成を、XPS分析によって求める。以下の組成が求められる： $\text{Si}$ 、 $26.4\%$ ； $\text{O}$ 、 $19.8\%$ ； $\text{C}$ 、 $53.7\%$ 。したがって、 $\text{O}/\text{Si}$ 比は、非常に低く、驚くべきことに1よりも低い。この場合の炭素含量は $50\%$ と非常に高い。

【0068】

これに応じて、層は組成 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ を有し、 $y$ は $1.2\sim 3$ の範囲であり、特に $1.5\sim 2.5$ の範囲であり、 $x$ は $0.6\sim 0.9$ の範囲であり、特に $0.7\sim 0.8$ の範囲である。

【0069】

例示的な実施形態3

バイアルの疎水性内部コーティング

a) 縁まで充填すると $4\text{ mL}$ の容積を有する、タイプ2Rのホウケイ酸ガラスから成るバイアル (SCHOTT Fiola x) をリアクタに入れる。この場合、バイアルは初め、封止面をリアクタの底部側にして位置する。続いて、リアクタの上部側を所定の位置に下げ、 $0.05\text{ mbar}$ 未満の基底圧に達するまでバイアルの内部を排気させる。外部空間は、全ての処理作業の間大気圧のままである。底部側では、真空との関係が維持される一方、ガス吸気バルブを開けて、第1のプロセスガスとして酸素を、ガス導管を介して入れる。続いて、マイクロ波電源を用いて、 $2.45\text{ GHz}$ の周波数を有するパルスマイクロ波エネルギーを印加して、プラズマを点火する。プラズマを用いて基体を $250$ の温度に加熱する。その後、ガス交換の時間中に、ヘキサメチルジシロキサンと酸素とから成る混合物を通し、 $100\text{ nm}$ の厚みを有するガラス様 $\text{SiO}_x$ 層を堆積させる。続いて、設備を大気圧にし、バイアルを室温にまで冷却する。

【0070】

その後、バイアル内部を再度 $0.05\text{ mbar}$ 未満の基底圧力にまで排気させる、第3のプロセスガスとして、アルゴンガスを $86.5\text{ sccm}$ の流量により $0.5\text{ mbar}$ の圧力で通す。これにより、導波管を介してマイクロ波電源からの、 $2.45\text{ GHz}$ の周波数及び $500\text{ W}$ の平均マイクロ波出力を有するパルスマイクロ波エネルギーをリアクタチャンバ内に入力すると直ちに、バイアル内部でプラズマが点火する。それに対し、外部では、大気圧であるためプラズマは点火しない。バイアルを作業中に30秒の第1の処理時間の間 $80$ の温度に加熱する。第1のプラズマ処理の終わり頃に、マイクロ波エネルギーを停止する。その後、ガス交換時間が続き、その間、ヘキサメチルジシロキサンから成る第2の混合ガスを、 $0.1\text{ mbar}$ の圧力における $15\text{ sccm}$ のHMDSO流量によりバイアル内部に通過させる。 $2.45\text{ GHz}$ の周波数及び $100\text{ }\mu\text{s}$ のパルス時間、並びに $60\text{ ms}$ のパルス停止時間及び $900\text{ W}$ のパルス出力を有するマイクロ波電源から導波管を介してリアクタチャンバにパルスマイクロ波エネルギーを送ると直ちに、プラズマがバイアル内で点火し、95秒のコーティング時間の間、有機ケイ素疎水性層を誘導する。コーティング作業の終わり頃に、マイクロ波エネルギーを停止する。プロセスガスの供給を中断

10

20

30

40

50

し、バイアル内部を大気圧に上げる。

【 0 0 7 1 】

i ) 負荷試験を行う前に示した特性 :

a ) 残留内容物を確実に空にすること :

疎水性コーティングされたバイアルは、コーティングを施されていない F i o l a x バイアルと比べて残留内容物を空にすることをさらに明確に改善する : コーティングを施されていないバイアル及びコーティングされたバイアルを秤量し、続いて 4 m L の水で充填する。容器壁に付着する残留量のみが依然として容器内に残る状態になるまで、バイアルの底面に位置するニードルカニューレを用いてこれらのバイアルを排水する。液体を取り出した後、バイアルを再度秤量する。バイアル内に残っている残留量の重量を、排水後のバイアルの重量と、充填する前のバイアルの重量との差から求める。

10

【 0 0 7 2 】

コーティングを施されていないバイアルでは、1 8 . 0 m g の重量を有する残留量が得られ、疎水性コーティングされたバイアルでは、対照的に、1 0 . 4 m g の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量がもたらされる。

【 0 0 7 3 】

b ) 短時間での良好な排水挙動

コーティングされたバイアルは、水に対して短時間での良好な排水挙動を有する : それらのバイアルを、より良好な視覚化のためにこれを白色染料で染色した 1 0 m L の水で充填し、振とうする。振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない ( 1 0 % 未満の表面積率 ) のに対し、コーティングを施されていない F i o l a x バイアルでは、水膜又は液滴が依然として表面に付着し、表面積率が 5 0 % を超える。

20

【 0 0 7 4 】

d ) 流出角又は排水角

2 6  $\mu$  L の体積を有する液滴に対する流出角又は排水角は 2 0 度である。

【 0 0 7 5 】

i i ) オートクレーブ試験後の特性 :

1 2 1 で 3 0 分間、蒸留水で熱蒸気滅菌 ( オートクレーブ試験 ) した後、以下の特性が得られる ;

30

【 0 0 7 6 】

a ) 接触角 :

オートクレーブ試験後でも、接触角は 1 1 0 度  $\pm$  2 度で変わらないままである。結果として、接触角に変化が検出されないため、層はオートクレーブに対して非常に安定している。

【 0 0 7 7 】

b ) 残留内容物を確実に空にすること

残留内容物を空にすることを確認する際に、1 0 . 4 m g の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量が、オートクレーブ試験後に疎水性コーティングされたバイアルに対して得られる。結果として、残留内容物を確実に空にするという製品特性はオートクレーブ試験後も変わらない。

40

【 0 0 7 8 】

c ) 短時間での良好な排水挙動 :

コーティングされたバイアルは、水に対してオートクレーブ試験後に短時間での良好な排水挙動を有する : 振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない ( 1 0 % 未満の表面積率 ) 。

【 0 0 7 9 】

i i i ) 発熱物質除去後の特性 :

疎水性コーティングされたバイアルの発熱物質除去後に、乾燥空气中 3 0 0 で 3 0 分間のオープン貯蔵によって試験を行い、以下の結果が得られる :

50

## 【 0 0 8 0 】

a) 残留内容物を確実に空にすること：

残留内容物を空にすることを確認する際に、発熱物質除去後の疎水性コーティングされたバイアルに対して、10.4 mg の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量がもたらされる。結果として、残留内容物を確実に空にするという製品特性は発熱物質除去後も変わらない。

## 【 0 0 8 1 】

b) 短時間での良好な排水挙動：

コーティングされたバイアルは、水に対して発熱物質除去後であっても良好な排水挙動を有する：振とうした後、2 秒の排水時間後の液滴は容器壁に全く付着していないか又はわずかに付着しているに過ぎない（10 % 未満の表面積率）。

10

## 【 0 0 8 2 】

i v) コーティングの耐摩耗性：

疎水性コーティングされたバイアルを水で充填し、装置内で1 分間 200 ストロークで振とうする。

## 【 0 0 8 3 】

a) 残留内容物を確実に空にすること：

残留内容物を空にすることを確認する際に、振とう試験後に、10.4 mg の、測定誤差よりも小さい重量を有する残留量が得られる。

## 【 0 0 8 4 】

20

b) 短時間での良好な排水挙動：

バイアルは依然として、振とう試験後に良好な排水挙動を有する。結果として、層は極めて耐摩耗性である。

## 【 0 0 8 5 】

例示的な実施形態 4

疎水性単層：

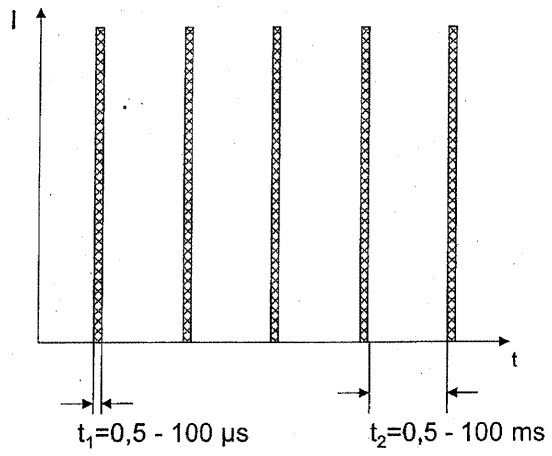
前述した例示的な実施形態と同様に疎水性単層を作製するが、バリア層の先の堆積を省く。例示的な実施形態 2 の試験に対応する試験から、コーティングされたバイアルも例示的な実施形態 2 で言及される特性を有することが明らかである。

## 【 0 0 8 6 】

30

本発明が上記の例示的な実施形態に限定されることなく、むしろ多種多様に変形可能であり、また個々の例示的な実施形態の特徴を互いに組み合わせることもできることは、当業者にとって明らかである。

【図 1】





## フロントページの続き

- (74)代理人 100134393  
弁理士 木村 克彦
- (72)発明者 ビケル, マティアス  
ドイツ, 5 5 1 2 6 マインツ, ウルメンシュトラッセ 1 8
- (72)発明者 バウフ, ハルトムート  
ドイツ, 6 1 2 7 6 ヴァイルロート, ウンタードルフシュトラッセ 1 8
- (72)発明者 ハーン, アンドレアス  
ドイツ, 5 5 6 0 6 ホッホステッテン - ダウン, ザンクト ヨハニスベルグ 2 エー
- (72)発明者 バウエル, ステファン  
ドイツ, 5 5 2 3 2 アルゼイ, ゲオルグ - エルゼル - シュトラッセ 1 3
- (72)発明者 ローメイエル, マンフレート  
ドイツ, 5 5 2 9 9 ナッケンハイム, アン デア レーンスヴァイデ 4 9
- (72)発明者 ホルメス, ロベルト  
スイス, C H - 9 1 1 6 ヴォルフエルスヴィル, ボールヴェッグ 1 2

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 3 1 9 3 8 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 2 7 8 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 9 0 5 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 8 9 8 5 9 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 6 0 6 6 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- B32B 1/00-43/00  
C03C15/00-23/00  
C08J 7/04- 7/06  
C23C14/00-16/56