

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-287

(P2008-287A)

(43) 公開日 平成20年1月10日(2008.1.10)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
A61L 29/00 (2006.01)	A 61 L 29/00	S 4 C O 6 6
A61M 5/31 (2006.01)	A 61 M 5/31	4 C O 8 1
A61M 25/01 (2006.01)	A 61 M 25/00 4 5 O Z	4 C 1 6 7
	A 61 L 29/00 Z	
	A 61 L 29/00 E	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-171955 (P2006-171955)	(71) 出願人	000109543 テルモ株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号
(22) 出願日	平成18年6月21日 (2006. 6. 21)	(74) 代理人	100089060 弁理士 向山 正一
		(72) 発明者	石井 慎悟 静岡県富士宮市舞々木町150番地 テルモ株式会社内
		(72) 発明者	大西 誠人 静岡県富士宮市舞々木町150番地 テルモ株式会社内
		F ターム (参考)	4C066 AA09 PP02 4C081 AC08 BB05 CA022 CA272 CF162 DA03 DB07 DC12 DC13 4C167 AA01 BB06 BB70 GG03 GG50 HH30

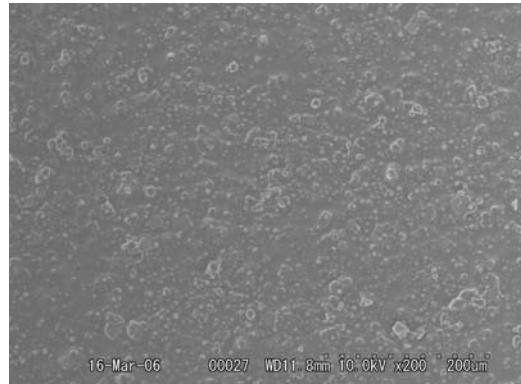
(54) 【発明の名称】医療用具コーティング用摺動性組成物および摺動性被膜保有医療用具

(57) 【要約】

【課題】表面に潤滑剤を付与することなく安定した摺動性を付与することが可能な医療用具コーティング用摺動性組成物および安定した摺動性表面を有する摺動性被膜保有医療用具を提供する。

【解決手段】医療用具コーティング用摺動性組成物は、溶液型シリコーンゴムを主構成成分とし、かつ、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。摺動性被膜保有医療用具1は、医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であり、医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被膜3を備え、摺動性被膜3は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。

【選択図】図8



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

医療用具に摺動性を付与するための医療用具コーティング用摺動性組成物であって、該コーティング用摺動性組成物は、溶液型シリコーンゴムを主構成成分とし、かつ、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有していることを特徴とする医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 2】

前記溶液型シリコーンゴムは、ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーン樹脂であり、前記医療用具コーティング用摺動性組成物中における前記ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーン樹脂の含有量は、10～70重量%である請求項1に記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。 10

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブは、平均直径が800nm未満であり、平均纖維長が、2μm未満であり、かつ、前記コーティング用摺動性組成物に0.01～2重量部含有されている請求項1または2に記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 4】

前記シリコーン樹脂微粒子は、平均粒径0.5～30μmであり、かつ、前記コーティング用摺動性組成物に0.2～50重量%含有されている請求項1ないし3のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 5】

前記コーティング用摺動性組成物は、界面活性剤を含有している請求項1ないし4のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 6】

前記コーティング用摺動性組成物は、非イオン系界面活性剤を含有している請求項1ないし4のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 7】

前記コーティング用摺動性組成物は、ポリオレフィン系樹脂粉末または/およびマイカ粉末を含有している請求項1ないし6のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 8】

前記コーティング用摺動性組成物は、ポリオレフィン系樹脂粉末またはマイカ粉末を0.1～50重量%含有している請求項1ないし7のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。 30

【請求項 9】

前記コーティング用摺動性組成物は、シランカップリング剤を含有している請求項1ないし8のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【請求項 10】

医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被膜を備え、該摺動性被膜は、シリコーンゴムにより構成されるとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有していることを特徴とする摺動性被膜保有医療用具。 40

【請求項 11】

前記シリコーンゴムは、ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーンゴムである請求項10に記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項 12】

前記カーボンナノチューブは、直径が800nm未満であり、平均纖維長が、2μm未満であり、かつ、前記摺動性被膜に0.01～3重量%含有されている請求項10または11に記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項 13】

前記シリコーン樹脂微粒子は、平均粒径1～30μmであり、かつ、前記摺動性被膜に3 50

～60重量%含有されている請求項10ないし12のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項14】

前記摺動性被膜は、ポリオレフィン系樹脂粉末または／およびマイカ粉末を含有している請求項10ないし13のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項15】

前記摺動性被膜は、動摩擦係数が0.15以下である請求項10ないし14のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項16】

前記摺動性被膜は、前記シリコーン樹脂微粒子および／または前記カーボンナノチューブに起因する粗面表面となっている請求項10ないし15のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。 10

【請求項17】

前記医療用部材は、シリンジ用外筒であり、前記医療用具は、シリンジ用ガスケットである請求項10ないし16のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【請求項18】

前記医療用具は、ガイドワイヤまたはカテーテルである請求項10ないし16のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定した摺動性を医療用具に付与可能な医療用具コーティング用摺動性組成物および安定した摺動性を有する摺動性被膜保有医療用具に関する。 20

【背景技術】

【0002】

従来、薬液を予め充填したプレフィルドシリンジのシリンジ用ガスケットにおいては、ガスケットの摺動性を高め、薬液を安定して吐出させるため、ガスケットの外面等摺動部にポリシロキサンなどのシリコーンオイル等を潤滑剤として塗布する必要がある。しかし、薬液によっては、潤滑剤との相互作用によって、プレフィルドシリンジ化が困難なものが存在する。たとえば、注射剤の一つである、グリチルリチン酸モノアンモニウムは、シリコーンオイルと接触することによって、不溶性異物が発生する場合があることが知られている。 30

このように潤滑剤をガスケットの摺動部に塗布して摺動性を高める方法は、使い捨て注射器具等では多用されているが、薬剤を長時間収納するプレフィルドシリンジ等においては、収納された薬剤に対する影響を考慮して潤滑剤を塗布しないものが望まれている。

【0003】

そこで、上記の問題点を解決するものとして、特開2001-104480号公報（特許文献1）、さらに本件出願人は、特開2002-89717号公報（特許文献2）に示すガスケットを提案している。このガスケットは、ガスケット本体の少なくとも外周を、ガスケット本体材料より摩擦係数の低い材料で構成されたフッ素樹脂フィルムで被覆してなるガスケットであって、樹脂フィルムの前記外筒側の面の表面粗さをRa1、樹脂フィルムの前記ガスケット本体側の面の表面粗さをRa2としたとき、1.5Ra1 Ra2の関係を満たすものであり、表面粗さRa1は、0.1～1.5μmであることが好ましいとしている。 40

また、特開2005-168855号公報（特許文献3）が提案されている。特許文献3には、被処理基材の内面及び／又は表面に、（A）カーボンナノチューブを含む高分子材料をコーティング、または（B）カーボンナノチューブを含む高分子材料により形成した薄膜を接着した医療用具が開示されている。

【0004】

【特許文献1】特開2001-104480号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 2】特開 2002 - 89717 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 168855 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 および特許文献 2 のガスケットは、使用条件によっては十分な効果を発揮するものと考えられるが、界面活性を有する成分を含有する注射液等を内容液として収容する場合や、高い圧力を掛けて投与する場合など、ガスケットが厳しい条件に晒される場合であっても、液漏れを防止するというガスケットの基本性能を維持した上で、シリコーンオイル等の潤滑剤を使用することなく、安定して高い摺動性を備えたものが求められている。10

また、安定して高い摺動性を備え、非常に精細かつ安定した吐出性能、例えば、シリンジポンプにて使用されるプレフィルドシリンジ製剤等においては、更に高機能を有するものが求められている。すなわち、目視では確認できないほど極低速条件下（例えば、直径約 24 mm のシリンジにおいて、1 mL / 時間で吐出させた場合の移動速度は約 2 mm / 時間程度である）において薬液を吐出させた場合、脈動と呼ばれる吐出状態が生じる場合があり、薬液の正確な投与が妨げられるおそれがあった。

また、特許文献 3 の薄膜では、生体適合性、可撓性、耐キンク性の点においては、ある程度の効果を有するが、摺動性は良好なものではない。

そこで、本発明は、上記問題点を解決するものであり、表面に潤滑剤を付与することなく安定した摺動性を付与することが可能な医療用具コーティング用摺動性組成物および安定した摺動性表面を有する摺動性被膜保有医療用具を提供するものである。20

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するものは、以下のものである。

(1) 医療用具に摺動性を付与するための医療用具コーティング用摺動性組成物であって、該コーティング用摺動性組成物は、溶液型シリコーンゴムを主構成成分とし、かつ、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している医療用具コーティング用摺動性組成物。

(2) 前記溶液型シリコーンゴムは、ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーン樹脂であり、前記医療用具コーティング用摺動性組成物中における前記ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーン樹脂の含有量は、10 ~ 70 重量%である上記(1)に記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。30

(3) 前記カーボンナノチューブは、平均直径が 800 nm 未満であり、平均纖維長が、2 μm 未満であり、かつ、前記コーティング用摺動性組成物に 0.01 ~ 2 重量部含有されている上記(1)または(2)に記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

(4) 前記シリコーン樹脂微粒子は、平均粒径 0.5 ~ 30 μm であり、かつ、前記コーティング用摺動性組成物に 0.2 ~ 50 重量% 含有されている上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

(5) 前記コーティング用摺動性組成物は、界面活性剤を含有している上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。40

(6) 前記コーティング用摺動性組成物は、非イオン系界面活性剤を含有している上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

(7) 前記コーティング用摺動性組成物は、ポリオレフィン系樹脂粉末またはマイカ粉末を含有している上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

(8) 前記コーティング用摺動性組成物は、ポリオレフィン系樹脂粉末またはマイカ粉末を 0.1 ~ 50 重量% 含有している上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

(9) 前記コーティング用摺動性組成物は、シランカップリング剤を含有している上50

記(1)ないし(8)のいずれかに記載の医療用具コーティング用摺動性組成物。

【0007】

また、上記目的を達成するものは、以下のものである。

(10) 医療用部材もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被膜を備え、該摺動性被膜は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している摺動性被膜保有医療用具。

(11) 前記シリコーンゴムは、ポリシロキサンを基本構造に持つシリコーンゴムである上記(10)に記載の摺動性被膜保有医療用具。

(12) 前記カーボンナノチューブは、直径が800nm未満であり、平均纖維長が2μm未満であり、かつ、前記摺動性被膜に0.01~3重量%含有されている上記(10)または(11)に記載の摺動性被膜保有医療用具。

(13) 前記シリコーン樹脂微粒子は、平均粒径1~30μmであり、かつ、前記摺動性被膜に3~60重量%含有されている上記(10)ないし(12)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

(14) 前記摺動性被膜は、ポリオレフィン系樹脂粉末または/およびマイカ粉末を含有している上記(10)ないし(13)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

(15) 前記摺動性被膜は、動摩擦係数が0.15以下である上記(10)ないし(14)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

(16) 前記摺動性被膜は、前記シリコーン樹脂微粒子および/または前記カーボンナノチューブに起因する粗面表面となっている上記(10)ないし(15)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

(17) 前記医療用部材は、シリンジ用外筒であり、前記医療用具は、シリンジ用ガスケットである上記(10)ないし(16)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

(18) 前記医療用具は、ガイドワイヤまたはカテーテルである上記(10)ないし(16)のいずれかに記載の摺動性被膜保有医療用具。

【発明の効果】

【0008】

本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、溶液型シリコーンゴムを主構成成分とし、かつ、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。

このため、医療用具コーティング用摺動性組成物により形成される被膜は、この高い摺動性と高い強度を備え、医療用具に十分な摺動性を付与することができる。

また、本発明の医療用具は、医療用部材もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であって、該医療用具は、前記医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被膜を備え、該摺動性被膜は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。

このため、この医療用具が備える摺動性被膜は、この高い摺動性と高い強度を備え、医療用具は、十分な摺動性を継続的に具備するものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物および摺動性被膜保有医療用具について説明する。

そこで、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物について説明する。

本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、医療用具に摺動性を付与するための医療用具コーティング用摺動性組成物であり、溶液型シリコーンゴムを主構成成分とし、かつ、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。

【0010】

本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物に使用される溶液型シリコーンゴムとしては、液状有機ポリシロキサン化合物が使用される。

10

20

30

40

50

本発明で使用する有機ポリシロキサン化合物は、R₁(R₂)_n-Si-Oで表される有機ケイ素化合物単位の繰り返しを骨格に含む重合体である。R₁及びR₂は、それぞれ、例えば、炭素数1～8の低級アルキル基である。有機ポリシロキサン化合物としては、例えば、ポリアルキルシロキサン(具体的には、ポリジメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン)、ポリアルキル水素シロキサン、これらの重合体の末端あるいは分子鎖中にエポキシ基、水酸基、カルボキシリ基、ビニル基、アミノ基、アルコキシリ基、フッ素基等を導入したものが使用できる。

【0011】

また、有機ポリシロキサン化合物としては、繰り返し構造単位が一種のみからなるホモポリマー型有機ポリシロキサン、二種類以上の組み合わせからなる例えばランダム、プロック、グラフト型重合体の有機ポリシロキサンのいずれであってもよい。10

そして、上記繰り返し単位となる有機ケイ素化合物としては、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、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン；エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン；n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン；n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン；n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン；n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、-グリシドキシプロピルトリt-ブトキシシラン等を挙げることができる。20

【0012】

そして、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、トルエン、キレンなどが用いられる。そして、溶液型シリコーンゴムは、不揮発分の含有量によって相違するが、有機溶媒を含む医療用具コーティング用摺動性組成物中に、5～40重量%含有されることが好ましい。また、有機溶媒を含む医療用具コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物の含有量は、0.5～20重量%であることが好ましい。また、医療用具コーティング用摺動性組成物中の有機ポリシロキサン化合物の含有量は、10～70重量%がより好ましい。30

【0013】

そして、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物には、カーボンナノチューブが含有されている。

カーボンナノチューブは、一般的に、炭素によって作られる六員環ネットワーク(グラフェンシート)により筒状に形成されたものを示している。また、カーボンナノチューブには单層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブがある。

【0014】

本発明では、单層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブのいずれかもしく40

50

20

30

40

50

は両者を用いることができる。本発明で用いるカーボンナノチューブとしては、平均直径が 800 nm 未満、好ましくは、10 ~ 250 nm であり、平均纖維長が、2 μm 未満、好ましくは、0.1 ~ 1 μm の多層カーボンナノチューブである。そして、カーボンナノチューブは、コーティング用摺動性組成物中に、0.01 ~ 2 重量%、好ましくは、0.01 ~ 1 重量% 含有される。また、カーボンナノチューブ含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の 1 / 3000 ~ 1 / 16 であることが好ましく、特に、1 / 1000 ~ 1 / 30 であることが好ましい。

【0015】

そして、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、シリコーン樹脂微粒子を含有している。シリコーン樹脂微粒子の大きさとしては、0.5 ~ 30 μm、好ましくは、1 ~ 10 μm、特に好ましくは、2 ~ 8 μm である。また、シリコーン樹脂微粒子は、溶液型シリコーンゴムの構成成分との接着性を有する。シリコーン樹脂微粒子としては、ジメチルポリシロキサンを主成分としオルガノポリシロキサンと総称されるシリコーンレジンからなる微粒子が好ましく、また、ビニル基、エポキシ基、アミノ基等の官能基を有するものであってもよい。特に、シリコーン樹脂微粒子としては、シロキサン結合が三次元網目状に架橋した構造、即ちポリメチルシルセスキオキサン構造を有するシリコーン樹脂微粒子が特に好ましい。また、シリコーン樹脂微粒子は、一種のみでも、2種以上の併用でもよい。

そして、シリコーン樹脂微粒子は、コーティング用摺動性組成物中に、0.2 ~ 50 重量%、好ましくは、1 ~ 20 重量% 含有される。また、シリコーン樹脂微粒子含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の 1 / 150 ~ 1 / 1 であることが好ましく、特に、1 / 30 ~ 1 / 1.5 であることが好ましい。

【0016】

さらに、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、界面活性剤を含有することが好ましい。

界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤であることが好ましい。非イオン界面活性剤としては、どのようなものでもよいが、オクチル、ノニル、ドデシルなどのアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、オクチル、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイルなどのアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールのオレイン酸モノエステル、ステアリン酸モノエステル、ステアリン酸ジエステル、ラウリン酸モノエステルなどのポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ラウリル、ステアリル、オレイルなどのアルキル基を有するポリオキシエチレンアルキルアミン類、ソルビタンセスキオレイン酸エステル、ソルビタンセスキイソステアリン酸エステル、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタンジステアリン酸エステル、ソルビタントリステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステル、ソルビタントリオレイン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミチン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル、ヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールエーテル類、ラウリン酸ジエタノールアミドなどの脂肪酸ジエタノールアミド類、蔗糖脂肪酸エステル類、ラウリン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライドなどの脂肪酸モノグリセライド類、ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミドなどのポリオキシエチレン脂肪酸アミド類、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などが使用できる。

10

20

30

40

50

【0017】

そして、界面活性剤は、コーティング用摺動性組成物中に、0.05～5重量%、好ましくは、0.5～3重量%含有される。また、界面活性剤含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の1/600～1/6であることが好ましく、特に、1/60～1/10であることが好ましい。

さらに、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、密着向上剤を含有することが好ましい。密着向上剤としては、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、アクリル(メタクリル)官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、アミノ(イミノ)官能性シランカップリング剤などが使用できる。

10

【0018】

アクリル(メタクリル)官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

エポキシ官能性シランカップリング剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

20

【0019】

アミノ(イミノ)官能性シランカップリング剤の具体例としては、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{H}_5)_3$ 等のアミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシラン、前記アミノ基および(または)イミノ基含有アルコキシシランと、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ のようなメタクリロオキシシラン化合物との反応生成物などが挙げられる。

30

コーティング用摺動性組成物におけるシランカップリング剤の含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の1/100～1/5であることが好ましく、特に、3/100～1/10であることが好ましい。

【0020】

さらに、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、ポリオレフィン系樹脂粉末を含有していることが好ましい。

オレフィン系樹脂微粒子としては、ポリエチレン微粒子、ポリプロピレン微粒子などが使用できる。また、微粒子としては、上記の合成樹脂微粒子のうち1種のみを用いてもよく、さらに、材料の異なる微粒子を混合して用いてもよい。

40

そして、オレフィン系樹脂微粒子の大きさとしては、0.5～10μm、好ましくは、2～8μmが好ましい。

そして、オレフィン系樹脂微粒子は、コーティング用摺動性組成物中に、0.1～50重量%、好ましくは、1～20重量%含有される。また、オレフィン系樹脂微粒子含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の1/150～1/1であることが好ましく、特に、1/30～1/1.5であることが好ましい。

【0021】

さらに、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、マイカ粉末を含有している

50

ことが好ましい。

マイカ粉末としては、天然マイカ粉末、合成マイカ粉末のいずれでもよい。合成マイカ粉末には、非膨潤系マイカ（例えば、フッ素金雲母、カリウム四ケイ素雲母）と、膨潤系マイカ（例えば、ナトリウム四ケイ素雲母、ナトリウムヘクトライト）があり、どちらでもよいが、非膨潤系マイカが好ましい。

そして、マイカ粉末の大きさとしては、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ が好ましい。

そして、マイカ粉末は、コーティング用摺動性組成物中に、 $0.1 \sim 50$ 重量%、好ましくは、 $1 \sim 15$ 重量%含有される。また、マイカ粉末含有量は、コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴムの不揮発分である有機ポリシロキサン化合物含有量の $1/300 \sim 1/1.5$ であることが好ましく、特に、 $1/30 \sim 1/2$ であることが好ましい。
10

【0022】

さらに、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、架橋反応によって縮合型シリコーンゴムを得るための触媒を含有していてもよい。なお、この触媒のみ、使用時に添加するものとしてもよい。触媒としては、例えば、チタン、錫、亜鉛、コバルト、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属の有機カルボン酸塩またはエステルなどが使用される。具体的には、ジアルキルスズ化合物、ジプロポキシチタニウムビスマスアセチルアセトナート、ラウリル酸ジブチルスズ、ナフテン酸コバルトなど、あるいは塩化白金酸などが使用される。
20

【0023】

次に、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、例えば、以下のようにして調整される。

最初に、溶媒（例えば、有機溶媒）に、界面活性剤を添加した、界面活性剤添加溶媒を作成する。そして、界面活性剤添加溶媒に、カーボンナノチューブを添加し攪拌し、カーボンナノチューブが良好に分散された液状物を調整する。そして、カーボンナノチューブ分散液状物に、溶液型シリコーンゴムを添加し、医療用具コーティング用摺動性組成物を調整する。よって、この医療用具コーティング用摺動性組成物は、界面活性剤によりカーボンナノチューブが分散状態となっている界面活性剤添加溶媒に、溶液型シリコーンゴムが分散もしくは溶解した状態となっているものである。
30

そして、必要により、密着向上剤を添加し攪拌する。また、さらに、触媒を添加し攪拌する。

【0024】

なお、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物は、二液型のものとしてもよい。この場合、有機溶媒に、界面活性剤、カーボンナノチューブ、溶液型シリコーンゴムおよび必要により密着向上剤が添加されたものが主剤となり、触媒が使用時に添加される助剤となる。また、有機溶媒に、界面活性剤、カーボンナノチューブ、溶液型シリコーンゴムが添加されたものを主剤とし、密着向上剤および触媒を使用時に添加される助剤としてもよい。

溶媒、界面活性剤、カーボンナノチューブ、溶液型シリコーンゴム、密着向上剤、触媒としては、上述した通りであり、それらの添加量も上述した通りである。
40

そして、本発明の医療用具コーティング用摺動性組成物により形成される摺動性被膜は、JIS K 7125法によって測定された動摩擦係数が、 0.15 以下であることが好ましく、特に、 0.13 以下であることが好ましい。

【0025】

次に、本発明の摺動性被膜保有医療用具について説明する。

本発明の摺動性被膜保有医療用具1は、医療用部材内面もしくは体腔内面に接触して移動する医療用具であり、医療用部材もしくは体腔と接触する部分に設けられた摺動性被膜3を備え、摺動性被膜3は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。
50

そして、摺動性被膜3は、粗面表面となっている。この粗面表面は、シリコーン樹脂微粒子により形成されている。そして、摺動性被膜3は、カーボンナノチューブにより補強されているものと考える。また、粗面表面の一部は、カーボンナノチューブにより形成されているものと考える。

【0026】

本発明の摺動性被膜保有医療用具をシリンジ用ガスケットおよびシリンジに応用した実施例を用いて説明する。

図1は、本発明の医療用具をシリンジ用ガスケットに応用した実施例の正面図、図2は、図1に示すシリンジ用ガスケットの断面図、図3は、図1に示すシリンジ用ガスケットの平面図、図4は、図1に示すシリンジ用ガスケットの底面図である。

10

【0027】

この実施例の摺動性被膜保有医療用具は、シリンジ用ガスケット1であり、医療用部材であるシリンジ用外筒11の内部に液密かつ摺動可能に収納されるものである。また、ガスケット1は、外筒11と接触する部分に設けられた摺動性被膜3を備えている。摺動性被膜は、シリコーン樹脂微粒子に起因する粗面表面となっている。このガスケット1は、コア部2と、少なくともコア部2の外面であって外筒内面と接触する部分に設けられた摺動性被膜3とを備えている。なお、コア部2の外面全体に摺動性被膜3を設けてよい。

また、この実施例の医療用具10は、シリンジ10であり、第1の医療用部材であるシリンジ用ガスケット1と、ガスケット1を内部に液密に摺動可能に収納する第2の医療用部材であるシリンジ用外筒11とを備え、ガスケット1の外筒11と接触する部分に設けられた摺動性被膜3を備える。摺動性被膜3をガスケット1に設ける場合には、ガスケット1の少なくともコア部2の外面であって外筒11の内面と接触する部分に摺動性被膜3を設ける。なお、ガスケット1のコア部2の外面全体に摺動性被膜3を設けてよい。また、摺動性被膜を外筒11の内面に設ける場合には、ガスケット1の摺動領域となる部分の内面に設けるものとなる。

20

【0028】

そこで、本発明の医療用具の実施例であるガスケットおよびシリンジについて説明する。

シリンジ用ガスケット1のコア部2は、図1、図2、図5に示すように、ほぼ同一外径に延びる本体部5と、本体部5の先端側に設けられ先端側に向かってテーパー状に縮径するテーパー部6と、本体部5の基端から先端側に向かって内部に設けられたプランジャー取付部4と、本体部5の先端部側面に設けられた先端側環状リブ7aと、本体部5の後端部側面に設けられた後端側環状リブ7bを備えている。

30

【0029】

プランジャー取付部4は、図2、図4に示すように、本体部5の内部において基端から先端部付近まで延びる略円柱状の凹部となっており、凹部側面には、プランジャーの先端部に形成された螺合部と螺合可能な螺合部8が設けられている。凹部の先端面は、ほぼ平坦に形成されている。なお、プランジャー取付部は、螺合部に限定されず、プランジャーの先端部と係合する係合部であってもよい。

環状リブ7a、7bは、シリンジ用外筒11内径より若干大きく作製されているため、外筒11内で圧縮変形するものとなっている。また、実施例において、環状リブは、2つ設かれているが、3つ以上設けられていてもよい。

40

【0030】

コア部2の構成材料としては、弹性材料であることが好ましい。弹性材料としては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ニトリル・ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、シリコーンゴム等の各種ゴム材料（特に、加硫処理したもの）や、スチレン系エラストマー、水添スチレン系エラストマー、及びこれらスチレン系エラストマーにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、-オレフィン共重合体等のポリオレフィンや、流動パラフィン、プロセスオイル等のオイルやタルク、キャスト、マイカなどの粉体無機物を混合したものが挙げられる。さらに、ポリ塩化ビニル系エラスト

50

マー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーや、それら混合物等が構成材料として使用できる。構成材料としては、特に、弹性特性、耐蒸気圧滅菌性などの観点からジエン系ゴム、スチレン系エラストマーが好ましい。

【0031】

摺動性被膜3は、少なくとも環状リブ部分に設けられていればよい。具体的には、摺動性被膜3は、先端側環状リブ7aと基端側環状リブ7b部分に設けられていればよい。

摺動性被膜3の厚さは、1~20μm、特に、3~10μmであることが好ましい。1μm以上であれば、十分な摺動性能を発揮し、10μm以下であれば、ガスケットの弾性に影響を与えることがなく、微粒子に起因する粗面表面を確実に発現できる。
10

摺動性被膜3は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。また、摺動性被膜3は、表現を変えれば、シリコーンゴムにより形成された被膜と、被膜に保持されたカーボンナノチューブおよびシリコーン樹脂微粒子により構成されている。摺動性被膜の表面部分である被膜が柔軟性を有するとともに、含有するシリコーン樹脂微粒子が形成する粗面表面により高い摺動性を備え、さらに、含有するカーボンナノチューブが、被膜に摺動時抵抗に対向する強度を付与している。この摺動性被膜は、上述した医療用具コーティング用摺動性組成物を塗布し硬化させることにより形成することができる。

【0032】

そして、形成される摺動性被膜は、JIS K 7125法によって測定された動摩擦係数が、0.15以下であることが好ましく、特に、0.13以下であることが好ましい。
20

摺動性被膜3の主構成材料であるシリコーンゴムとしては、溶液型シリコーンゴム硬化物であることが好ましい。溶液型シリコーンゴムとしては、液状有機ポリシロキサン化合物が使用される。よって、シリコーンゴムとしては、液状有機ポリシロキサン化合物硬化物が好ましい。有機ポリシロキサン化合物としては、上述したものが好適に使用できる。液状有機ポリシロキサン化合物硬化物は、具体的には、有機ポリシロキサン化合物架橋物である。シリコーンゴムとしては、ヤング率が3000MPa以下であるものが好ましく、特に、1000MPa以下であることが好ましい。

【0033】

そして、摺動性被膜3は、シリコーンゴム被膜により保持された多数のシリコーン樹脂微粒子を含有している。そして、摺動性被膜3は、含有する微粒子に起因する粗面表面となっている。このような粗面表面となっていることにより、摺動性被膜3は、より安定した摺動性を付与する。
30

粗面表面の程度、言い換えれば、表面粗度(Ra、測定方法JIS B 0601:1994)としては、1.7~4.5μmであることが好ましく、特に、2.0~3.0μmが好ましい。特許文献2(特開2002-89717号公報)の表面粗さRa1は、0.1~1.5μmに比べて、十分に粗面度が高いものといえる。シリコーン樹脂微粒子としては、上述した通りである。また、シリコーン樹脂微粒子の大きさとしては、0.5~10μm、好ましくは、2~8μmが好ましい。また、摺動性被膜3の平均膜厚(微粒子を含む平均膜厚)に対する微粒子の平均粒径は、0.2~1.5倍であることが好ましく、さらに、好ましくは、0.3~1.2倍であり、特に好ましくは、0.4~1.0倍である。1.5倍以下であれば、粗面に起因する気密性の低下がなく、0.2倍以上であれば、十分な粗面化を発現可能である。また、シリコーン樹脂微粒子は、シリコーンゴム被膜との接着性を備えている。シリコーン樹脂微粒子の含有量は、摺動性被膜重量(摺動性被膜固化後重量)の3~60重量%程度、容積比では、2~60%であることが好ましい。シリコーン樹脂微粒子としては、上述したものが使用される。
40

【0034】

以上のような摺動性被膜3を有することにより、本発明のガスケット1は、摺動面に潤滑剤を付与することなく安定した摺動性を有するとともに、薬剤収納空間内の密封性を維持することができる。また、摺動性被膜3は、微粒子を含有することにより、図8に示す
50

ような粗面化した表面となっている。

【0035】

また、摺動性被膜3は、シリコーンゴム被膜により保持された多数のカーボンナノチューブを含有している。カーボンナノチューブとしては、上述したものが使用される。カーボンナノチューブ含有量は、摺動性被膜重量（摺動性被膜固化後重量）の0.01～3%程度、容積比では、0.004～5%であることが好ましい。

そして、摺動性被膜3は、ポリオレフィン系樹脂粉末を含有していることが好ましい。オレフィン系樹脂微粒子としては、上述したものが使用される。ポリオレフィン系樹脂粉末含有量は、摺動性被膜重量（摺動性被膜固化後重量）の3～60%程度、容積比では、4～65%であることが好ましい。

【0036】

さらに、摺動性被膜3は、マイカ粉末を含有していることが好ましい。マイカ粉末としては、上述したものが使用される。マイカ粉末含有量は、摺動性被膜重量（摺動性被膜固化後重量）の1～40重量%程度、容積比では、0.4～15%であることが好ましい。

さらに、摺動性被膜3は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、上述したものが使用される。界面活性剤の添加量は、摺動性被膜重量（摺動性被膜固化後重量）の0.05～5%程度であることが好ましい。

さらに、摺動性被膜3は、密着向上剤を含有してもよい。密着向上剤としては、上述したものが使用される。密着向上剤含有量は、摺動性被膜重量（摺動性被膜固化後重量）の10～50%程度であることが好ましい。

さらに、摺動性被膜3は、架橋反応によって縮合型シリコーンゴムを得るための触媒を含有していてもよい。触媒としては、上述したものが使用される。

【0037】

次に、摺動性被膜3の形成方法について説明する。

上述した医療用具コーティング用摺動性組成物を準備する。

そして、摺動性被膜は、医療用具コーティング用摺動性組成物を清浄なガスケット表面に対して塗布させた後、硬化させることで得られる。このとき、ガスケット表面に塗布させる方法としては、浸漬法、噴霧法等、従来公知の方法で行うことができる。特に、被覆対象物を回転（具体的には、100～600rpm）させた状態にて、被覆溶液を噴霧塗布（スプレー塗布）することが好ましい。さらに、噴霧塗布を行う場合には、ガスケットの被覆対象部位を50～100程度に加熱処理した後に行うことが好ましい。このようにすることにより、被覆対象表面に対して速やかに定着するため取扱が容易である。

【0038】

また、硬化方法としては、常温放置でもよいが、加熱硬化が好ましい。熱硬化させる方法としては、ガスケット基材を変質、あるいは変形させない方法であれば特に限定されるものではないが、熱風乾燥、赤外線を使用した乾燥炉、あるいは減圧乾燥機を用いる方法など従来公知の方法で行うことができる。なお、被覆用液がシランカップリング剤を含有するものであれば、効果が短時間にて行われる。このような該被膜層を形成するに当たっては、混合液の濃度、あるいは浸漬手法、噴霧手法を適当に制御することにより形成される。

【0039】

また、本発明の医療用具の実施例であるシリジ10は、図5に示すように、先端部に注射針取付部15が設けられ後端部にフランジ16が対向して設けられたシリジ用外筒11と、シリジ用外筒11の内面12を液密かつ気密に摺動可能なシリジ用ガスケット1と、シリジ用ガスケット1に取り付けられもしくは取り付け可能なプランジャー17と、シリジ用外筒11の注射針取付部15を封止する封止部材18と、封止部材18と外筒内面12（および摺動性被膜13内面）とシリジ用ガスケット1との間に形成された薬剤26を収納する薬剤収納部19からなる。なお、注射針取付部15には、封止部材18ではなく、注射針が取り付けられていてよい。また、封止部材としては、図5に示すように、両頭針を直接挿通可能なタイプが好ましい。

10

20

30

40

50

【0040】

特に、この医療用具は、プレフィルドシリンジ25であり、図5に示すように、シリンジ10と薬剤26からなる。

シリンジ用外筒11は、先端部に注射針取付部15が設けられ、後端部にフランジ部16が設けられた円筒状部材である。シリンジ用外筒11は、透明もしくは半透明材料により形成されている。好ましくは、酸素透過性、水蒸気透過性の少ない材料により形成されている。また、形成材料としては、110以上ガラス転移点、または融点を有する材料であることが好ましい。

【0041】

外筒11の形成材料としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、非晶性ポリアレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、非晶性ポリエーテルイミドなどが好ましく、特に、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、環状ポリオレフィン、ポリエチレンナフタレート、及び非晶性ポリエーテルイミドが透明性、耐高压蒸気殺菌性の点で好ましい。これらの樹脂は外筒に限らず、薬剤を収納可能な容器に共通して使用可能なものである。

【0042】

また、本発明の実施例のシリンジでは、上述した摺動性被膜3を備えるシリンジ用ガスケット1が用いられている。摺動性被膜3を備えるシリンジ用ガスケット1は、上述した通りである。

プランジャー17は、図5に示すように、断面十字状の軸方向に延びる本体部20と、プランジャー取付部4と螺合するプランジャー17の先端部に設けられたプランジャー側螺合部21と、本体部20の後端に設けられた押圧用の円盤部22と、本体部20の途中に設けられたリブを備えている。

【0043】

そして、この実施例のシリンジ10の内部には、薬剤26が収納されている。薬剤26としては、難水溶性、吸着性の高い薬液、界面活性剤を含む低粘稠、かつ浸透力の高い薬液、電解質系薬液、ビタミン剤、ミネラル類、抗生物質などの薬液、さらには、タンパク製剤等の粉末状もしくは凍結乾燥薬剤あるいは液剤が使用される。

そして、プランジャー17および封止部材18の構成材料としては、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の硬質もしくは半硬質樹脂を用いることが好ましい。

【0044】

そして、上述したシリンジは、医療用部材内面に接触して移動する医療用具の一例である。このようなタイプの医療用具は、医療用部材内を摺動可能に接触するものであれば、シリンジに限らずいかなる医療用具であってもよい。例えば、ゴム栓付きバイアル瓶、輸液バッグ、採血管、減圧採血管等であってもよい。また、本発明の医療用具は、医療用部材に摺動可能に接触するものであれば、シリンジ用ガスケットに限らずOリング等、栓体、蓋体等、いかなる医療用具であってもよい。例えば、バイアル瓶のゴム栓、輸液バッグの蓋材等であってもよい。

また、本発明の医療用具は、体腔内面に接触して移動する医療用具であってもよい。このような体腔内面に接触して移動する医療用具としては、カテーテル、ガイドワイヤー、血管拡張用器具などがある。また、本発明の医療用具は、医療用部材内面および体腔内面に接触して移動する医療用具であってもよい。このような体腔内面に接触して移動する医療用具としては、医療用部材であるカテーテル(例えば、ガイディングカテーテル)内に挿入されるとともに、先端部が体腔の目的部位に誘導されるカテーテル、ガイドワイヤー、血管拡張用器具などがある。

【0045】

次に、本発明の医療用具をガイドワイヤーに応用した実施例を図面を参照して説明する

10

20

30

40

50

。

図6は、本発明のガイドワイヤーの一実施例の断面図である。

この実施例のガイドワイヤー50は、内芯52と、内芯52を被包する摺動性被膜53を備えている。そして、摺動性被膜53は、シリコーンゴムにより構成されているとともに、カーボンナノチュープおよびシリコーン樹脂微粒子を含有している。

特に、図6に示す実施例のガイドワイヤーは、剛性の高い本体部52aと、本体部52aより細径であり剛性の低い先端部52bとが一体に形成された内芯52と、内芯52の先端に設けられた高X線造影部54と、高X線造影部54を設けた内芯52の全体を被包する摺動性被膜53を備えている。また、摺動性被膜53は、微粒子を含有することにより、図9に示すような粗面化した表面となっている。

10

【0046】

ガイドワイヤ50の内芯52は、本体部52aと先端部52bとを有しており、弾性金属により一体に形成されている。そして、先端部52bは、本体部52aの先端より細径となるように形成されている。このように細径に形成されることにより、本体より剛性が低いものとされている。また、先端部52bは、本体部52aの先端より先端に向かって徐々に細径となるように形成されていてもよい。内芯の先端部を徐々に細径とすることにより、先端に力がかかると先端部が徐々に曲がるので、操作性が向上する。

内芯52としては、超弾性金属、ステンレス鋼などが好ましい。超弾性金属としては、49～58原子%NiのTiNi合金、38.5～41.5重量%ZnのCu-Zn合金、1～10重量%XのCu-Zn-X合金(X=Be, Si, Sn, Al, Ga)、36～38原子%AlのNi-Al合金等の超弾性金属体が好適に使用される。特に好ましくは、上記のTiNi合金である。

20

【0047】

そして、内芯52の本体部52aの外径は、0.10～1.00mm、より好ましくは0.15～0.40mmであり、長さは、1000～4000mm、より好ましくは1500～3000mm、座屈強度(負荷時の降伏応力)は、30～100Kg/mm²(22)、より好ましくは40～55Kg/mm²、復元応力(除荷時の降伏応力)は、20～80Kg/mm²(22)、より好ましくは30～35Kg/mm²である。

また、内芯52の先端部52bの外径は、0.03～0.15mm、より好ましくは、0.05～0.10mmであり、長さは10～300mm、好ましくは50～150mmであり、曲げ負荷は、0.1～10g、好ましくは0.3～6.0g、復元負荷は、0.1～10g、好ましくは0.3～6.0gである。

30

【0048】

また、内芯の先端部の外径はすべて上述寸法である必要はなく一部分であってもよい。さらに、本体部および先端部の復元応力は同一値を有する必要はなくむしろ熱処理条件によりそれを変化させ適度な線径において適当な物性を得るよう工夫することも好ましい。すなわち、本体部の復元応力は大きく、また先端部は柔軟になるよう本体部と先端部の熱処理を分離することが好ましい。さらに、内芯52は単一線によって構成されるものに限らず、並行もしくは縫りによる複数の線で、上述機能すなわち物性の段階的もしくは連続的な変化を發揮するものとしてもよい。

40

【0049】

そして、高X線造影部54は、図6に示す実施例では、内芯52の先端に固定された高X線造影性を有する金属の環状部材であり、具体的には、パイプ状部材により形成されている。高X線造影性を有する金属としては、金、白金、鉛、銀、ビスマス、タンゲステンなどが好ましく、特に好ましくは、金である。

この高X線造影部54は、内芯52の先端に機械的な圧着、または、内芯52の先端にメッキあるいは蒸着された金属とハンダ付されることにより固定されている。

そして、高X線造影部54は、外径が0.20～0.90mm、好ましくは0.25～0.40mm、内径が0.04～0.16mm、好ましくは0.06～0.11mm、長さが1.00～10.00mm、好ましくは1.5～4.0mmである。

50

また、高X線造影部54としては、例えば、上述のような高X線造影性を有する金属により形成された細線がコイル状に巻かれたものであってもよい。この細線としては、線径が0.02~0.10mmのものが好適に使用される。また、巻き着けられる長さは、内芯の先端より1.0~10.0mm、好ましくは1.5~4.0mmである。

【0050】

内芯52の全体を被覆する摺動性被膜53は、図6に示すように、先端部を含めてほぼ均一の外径を有していることが好ましい。特に、この摺動性被膜53は、内芯52の先端に設けられた高X線造影部による段差等がガイドワイヤー50の外面形状に影響しないように、ほぼ均一の外径となっている。

摺動性被膜53としては、上述した実施例のガスケットにおいて説明した摺動性被膜3と同じものが好適に使用できる。10

摺動性被膜の外径は、0.25~1.04mm、好ましくは0.30~0.64mm、内芯52の本体部52a上での肉厚は、0.25~1.04mm、好ましくは0.30~0.64mmである。

【0051】

そして、ガイドワイヤー50の先端（摺動性被膜53の先端）は、血管壁の損傷の防止、さらに、ガイドワイヤー50の操作性向上のために、図6に示すように半球状等の曲面となっていることが好ましい。

なお、この実施例のガイドワイヤー50では、内芯52の全体が摺動性被膜53により被覆されているが、このようなものに限定されるものではない。摺動性被膜53は、内芯52の一部のみを被覆するもの、例えば、内芯52の先端部のみを被覆するもの、内芯52の本体部のみを被覆するものであってもよい。20

【実施例】

【0052】

以下、本発明の具体的に実施例について説明する。

(実施例1~16, 比較例1~13)

溶媒（トルエン）に、界面活性剤（非イオン系界面活性剤、商品名レオドールAO-15V、花王株式会社製）を添加した、界面活性剤添加溶媒を作成し、この界面活性剤添加溶媒に、カーボンナノチューブを添加し攪拌し、カーボンナノチューブが良好に分散された液状物を調整した。そして、カーボンナノチューブ分散液状物に、溶液型シリコーンゴム（商品名YSR3022、GE東芝シリコーン株式会社製、ポリアルキルシロキサン等のシリコーンゴム成分を30重量%含有）を添加し、続いて、フィラー（シリコーン樹脂微粒子、マイカ粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末）、密着向上剤（商品名XC9603、GE東芝シリコーン株式会社製、シランカップリング剤を含有）、触媒（商品名YC6831、GE東芝シリコーン株式会社製、ジアルキルスズ化合物含有）を添加し、本発明の実施例の医療用具コーティング用摺動性組成物および比較例のコーティング用組成物を調整した。30

【0053】

なお、シリコーン樹脂微粒子としては、商品名トスパール145、GE東芝シリコーン株式会社製、ポリメチルシリセスキオキサン、平均粒径4.5μm、真比重（25）1.32を用いた。マイカ粉末としては、非膨潤系合成マイカ（フッ素金雲母、平均粒径6μm、商品名PDM-5B、トピー工業株式会社製）を用いた。ポリオレフィン系樹脂粉末としては、ポリエチレン粉末（球形、平均粒径5μm）を用いた。40

なお、すべての実施例および比較例において、医療用具コーティング用摺動性組成物中の溶液型シリコーンゴム含有量が、10重量%となるように、トルエン量を調整した。また、医療用具コーティング用摺動性組成物の配合内容は、図7の表1に示す通りである。

【0054】

また、カーボンナノチューブは、平均直径約70nm（約20~120nm）かつ平均長約0.1mmのもの（タイプA、実施例15のみ使用）、平均直径約350nm（約200~500nm）かつ平均長約0.1mmのもの（タイプB、実施例16のみに使

50

用) 平均直径約 150 nm (約 100 ~ 200 nm) かつ平均長約 0.1 mm のもの (タイプ C 、実施例 15 および実施例 16 以外のすべての実施例および比較例に使用) の 3 種類を用いた。

【 0055 】

(実験 1)

動摩擦係数を J I S K 7125 法に従い、トライボギア (H E I D O N 製、トライボギア T Y P E - 14 D R) を用いて測定した。

具体的には、ブチルゴム基板 (硬度 : A 70 、 Ra 0.4 μm) 上へ表 1 に示す配合の実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 13 の医療用具コーティング用摺動性組成物をスプレー塗布し、ステンレス製の摩擦係数測定端子 (10 mm 、 Ra 0.4 μm) と作製サンプルを接触させ、端子側に 200 g の垂直荷重をかけて 100 mm / min. の速度で 10 mm スライドさせた時の動摩擦係数を計測した。また、端子をスライドさせた後に、目視によりコーティング剤の剥離状態を確認した。コーティング剤をコーティングしていないブチルゴム基板の動摩擦係数は 1.42 であった。

【 0056 】

また、ブチルゴム基板上に形成された実施例 1 の医療用具コーティング用摺動性組成物による被膜の電子顕微鏡画像は、図 8 に示すとおりであった。

実施例 1 及び 7 ~ 14 と比較例 7 、実施例 2 と比較例 8 、実施例 3 と比較例 9 、実施例 4 と比較例 10 、実施例 5 と比較例 12 、実施例 6 と比較例 13 の両者それぞれの比較により、カーボンナノチューブを添加する事による動摩擦係数の低下が確認できた。また、カーボンナノチューブ添加による摺動性向上効果は、溶液型シリコーンゴム 100 重量部に対して 0.01 ~ 2 重量部の範囲が好ましいことが確認できた。実施例 1 ~ 6 より、シリコーン樹脂粉末、ポリエチレン粉末、マイカ粉末の組成がある程度変化しても、カーボンナノチューブの添加により低い動摩擦係数を示す事が確認できた。

比較例 8 と実施例 2 の比較においては、カーボンナノチューブ添加による PTFE 添加効果以上の動摩擦係数低下が確認できた。

比較例 11 より、溶液型シリコーンゴム 100 重量部に対して同量以上フィラーを添加すると、コーティング膜の剥離 (耐磨耗性の低下) が見られた。実施例 1 及び 15 ~ 16 と比較例 7 の比較により、カーボンナノチューブの直径が変化しても、カーボンナノチューブの添加による摺動性の向上が確認できた。

【 0057 】

(実施例 17)

ブチルゴムを用いて、図 1 および図 2 に示す形状のシリンジ用ガスケットのコア部を作製した。コア部の形成は、ブチルゴムに添加剤を配合した加硫性ゴム組成物をプレス成形することにより行った。得られたコア部の形状は、長さ 20 mm 、先端側及び後端側環状リブ部分での外径 23.7 mm 、先端側環状リブ中央と後端側環状リブ中央間の長さ 10 mm 、先端側環状リブと後端側環状リブ間の同一外径部分での外径 21.5 mm 、内側に雌ねじ部を有するプランジャー取付用凹部の長さ (深さ) 8 mm 、プランジャー取付用凹部の先端側での内径 14.5 mm 、及び後端側での内径 15 mm であった。

そして、室温、常圧環境下において、上述のように作製したガスケットコア部材に実施例 1 の医療用具コーティング用摺動性組成物をスプレー塗布した後、 110 、 10 分間乾燥させることによって、本発明のシリンジ用ガスケットを作製した。

なお、コア部材の表面に形成された摺動性被膜の平均厚さは、約 7 μm であり、摺動性被膜の平均膜厚に対する微粒子の粒径は、約 0.7 倍であった。

【 0058 】

(比較例 14)

医療用具コーティング用摺動性組成物として、比較例 7 のものを用いた以外は、実施例 17 と同様にして、比較例のシリンジ用ガスケットを作製した。なお、コア部材の表面に形成された摺動性被膜の平均厚さは、約 7 μm であった。

【 0059 】

10

20

30

40

50

(比較例 15)

S E B S 系熱可塑性エラストマー製のガスケットを使用する市販のシリンジ(テルモ株式会社製、30ml、シリコーンオイル塗布)を比較例15として用いた。

【0060】

(比較例 16)

医療用具コーティング用摺動性組成物を塗布しない以外、実施例17と同様に作製したブチルゴムガスケットを比較例16とした。

【0061】

(実験1)

シリンジ用外筒の形成材料として、ポリプロピレン[日本ポリケム株式会社製]を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。シリンジ用外筒の円筒部分の内径は、23.5mm、長さは、95mmであった。また、プランジャーの形成材料として、ポリプロピレン(日本ポリケム株式会社製)を用いて、射出成形により、図5に示す形状のプランジャーを作製した。

そして、上記のシリンジ用外筒に、実施例17および比較例14~16のシリンジ用ガスケット、上記のプランジャーを組み立て、いくつかのシリンジを作製した。なお、比較例15のみ、予め外筒内面にシリコーンオイルが塗布されている。そして、上記各シリンジは比較例5を除いて、オートクレーブ滅菌処理を行った後、以下の評価を行った。

各シリンジの摺動抵抗値を、オートグラフ(A G - I S、島津製作所株式会社製)により測定した。具体的には、シリンジの先端およびプランジャーの後端をオートグラフの測定対象物固定部に固定し、プランジャーを50mm/minの速度で30mm降下させたときの最大摺動抵抗値(0~30mm区間内で必要とした最大応力[N])、平均摺動抵抗値(25~50mm区間の平均摺動抵抗値[N])を計測したところ、下記の表2に示す結果となった。

【0062】

[表2]

	実施例17	比較例14	比較例15	比較例16
最大摺動値[N]	5.8	11.5	2.0	93.7
平均摺動値[N]	4.9	10.2	0.7	90.5

[表2]

	実施例17	比較例14	比較例15	比較例16	
最大摺動値[N]	5.8	11.5	2.0	93.7	30
平均摺動値[N]	4.9	10.2	0.7	90.5	

【0063】

表2に示すように、実施例17のガスケットを用いたシリンジは、比較例のガスケットを用いたシリンジと比較して初期摺動抵抗値および平均摺動抵抗値ともに小さいものであった。また、初期摺動抵抗値と平均摺動抵抗値との差が少ないため、プランジャーを押し始めた際に薬液が飛び出すおそれがほとんどなく、薬液の吐出を安全かつ簡便に行うことができる。

【0064】

(実験2)

シリンジ用外筒の形成材料として、環状ポリプロピレン[日本ゼオン株式会社製、ZEONE X:登録商標]を用いて、射出成形により、図5に示す形状のシリンジ用外筒を作製した。このシリンジ用外筒を用いた以外は、実験1と同様にして、実施例17および比較例14~16のシリンジ用ガスケットの摺動抵抗値を測定したところ、下記表3に示す結果となつた。

【0065】

[表3]

	実施例17	比較例14	比較例15	比較例16
--	-------	-------	-------	-------

10

20

50

40

最大摺動値 [N]	3.6	4.8	2.1	23.1
-------------	-----	-----	-----	------

平均摺動値 [N]	2.0	3.6	0.6	17.0
-------------	-----	-----	-----	------

【 0 0 6 6 】

(実施例 1 8)

外径 0 . 0 3 5 インチ、長さ 4 5 0 m m 、 Ni - Ti 金属製の内芯の表面にポリウレタン被膜を有するガイドワイヤ基材を準備した。そして、ガイドワイヤ基材の外面全体に、室温、常圧環境下において、実施例 1 の医療用具コーティング用摺動性組成物を浸漬塗布した後、1 1 0 、 1 0 分間乾燥させることによって、本発明のガイドワイヤを作製した。

なお、内芯の表面に形成された摺動性被膜の平均厚さは、約 5 μ m であり、摺動性被膜の平均膜厚に対する微粒子の粒径は、1 倍であった。また、この実施例のガイドワイヤの電子顕微鏡画像は、図 9 に示すものであった。

【 0 0 6 7 】

(比較例 1 7)

医療用具コーティング用摺動性組成物として、比較例 7 のものを用いた以外は、実施例 1 8 と同様にして、比較例のガイドワイヤを作製した。なお、コア部材の表面に形成された摺動性被膜の平均厚さは、約 7 μ m であった。

【 0 0 6 8 】

(比較例 1 8)

医療用具コーティング用摺動性組成物の被覆のかわりに反応性シリコーンオイルを塗布した塗布以外、実施例 1 8 と同様に作製したガイドワイヤを比較例 1 8 とした。

【 0 0 6 9 】

(比較例 1 9)

医療用具コーティング用摺動性組成物を塗布しない以外、実施例 1 8 と同様に作製したガイドワイヤ（内芯のみ）を比較例 1 9 とした。

【 0 0 7 0 】

(実験 3)

実施例 1 8 および比較例 1 7 ~ 1 9 のガイドワイヤについて、ガイドワイヤの生体内挿入時に使用されるダイレーター（ポリプロピレン製）内面との摺動抵抗値を、オートグラフ（島津製作所株式会社製、オートグラフ AG-IS ）により測定した。

具体的には、ダイレーターを治具（胴部中央を半径 2 5 m m に湾曲させる為の治具）に固定し、そのダイレーター内部にガイドワイヤーを挿入の後、ガイドワイヤーの先端をオートグラフの測定対象物固定部に固定し、ガイドワイヤーを 1 0 0 m m / m i n . の速度で 1 0 0 m m 引き上げた時の最大摺動抵抗値（ 0 ~ 1 0 0 m m 区間内で必要とした最大応力 [g f] ）、平均摺動抵抗値（ 5 ~ 1 0 0 m m 区間の平均摺動抵抗値 [g f] ）を計測したところ、下記表 4 に示す結果となった。

【 0 0 7 1 】

[表 4]

	実施例 1 8	比較例 1 7	比較例 1 8	比較例 1 9
--	---------	---------	---------	---------

最大摺動値 [g f]	5.8	10.2	19.9	50.9
---------------	-----	------	------	------

平均摺動値 [g f]	5.0	9.0	17.3	39.4
---------------	-----	-----	------	------

【 0 0 7 2 】

実施例 1 8 （実施例 1 の組成物をコーティングしたガイドワイヤ）は、比較例 1 7 （

50

比較例 7 の組成物をコーティングしたガイドワイヤー) 及び比較例 18 (反応性シリコンオイル塗布ガイドワイヤー)、比較例 19 (未コーティングガイドワイヤー) と比較して、摺動性の向上が確認できた。特に、実施例 18 と比較例 17 の比較においては、カーボンナノチューブの添加による摺動性の向上が確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】図 1 は、本発明の医療用具の実施例であるシリンジ用ガスケットの正面図である。

【図 2】図 2 は、図 1 に示すシリンジ用ガスケットの断面図である。

10

【図 3】図 3 は、図 1 に示すシリンジ用ガスケットの平面図である。

【図 4】図 4 は、図 1 に示すシリンジ用ガスケットの底面図である。

【図 5】図 5 は、本発明の実施例であるプレフィルドシリンジの断面図である。

【図 6】図 6 は、本発明の医療用具の実施例であるガイドワイヤの断面図である。

【図 7】図 7 は、本発明の実施例の医療用具コーティング用摺動性組成物の配合内容および比較例のコーティング用組成物の配合内容を示す表 1 である。

【図 8】図 8 は、実施例 1 の医療用具コーティング用摺動性組成物により基板上に形成された摺動性被膜の電子顕微鏡撮影による表面状態図である。

【図 9】図 9 は、電子顕微鏡撮影による実施例 18 のガイドワイヤの表面状態図である。

【符号の説明】

【0074】

20

1 シリンジ用ガスケット

2 コア部

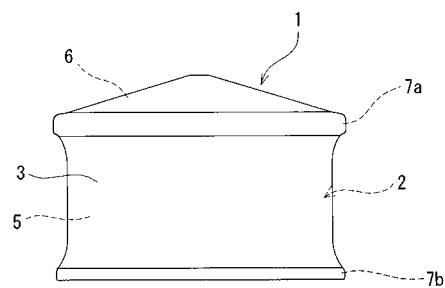
3 摺動性被膜

10 医療用具

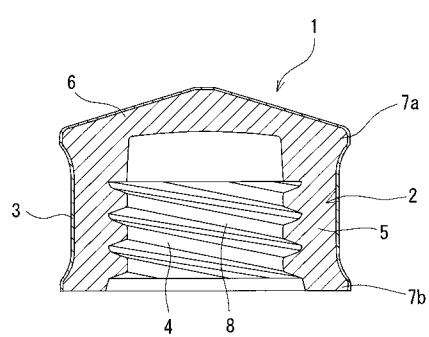
50 ガイドワイヤ

53 摺動性被膜

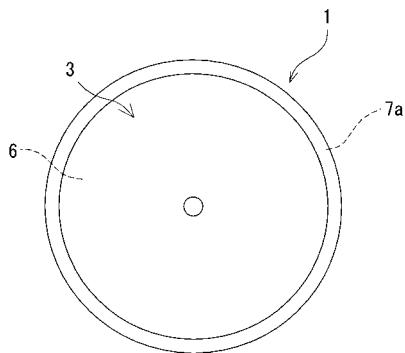
【図 1】



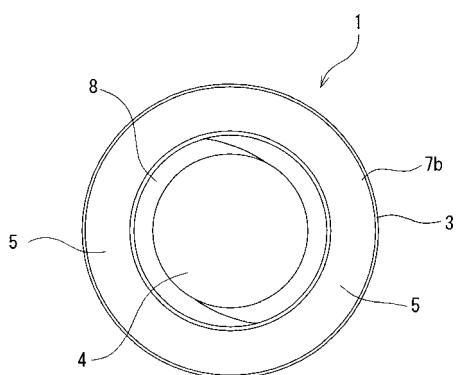
【図 2】



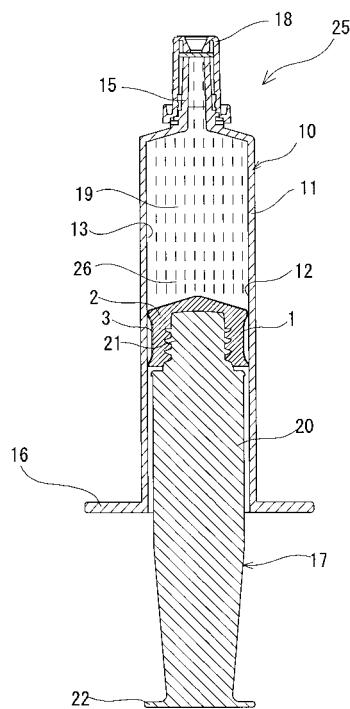
【図 3】



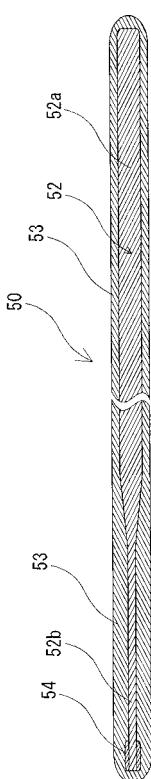
【図 4】



【図 5】



【図 6】



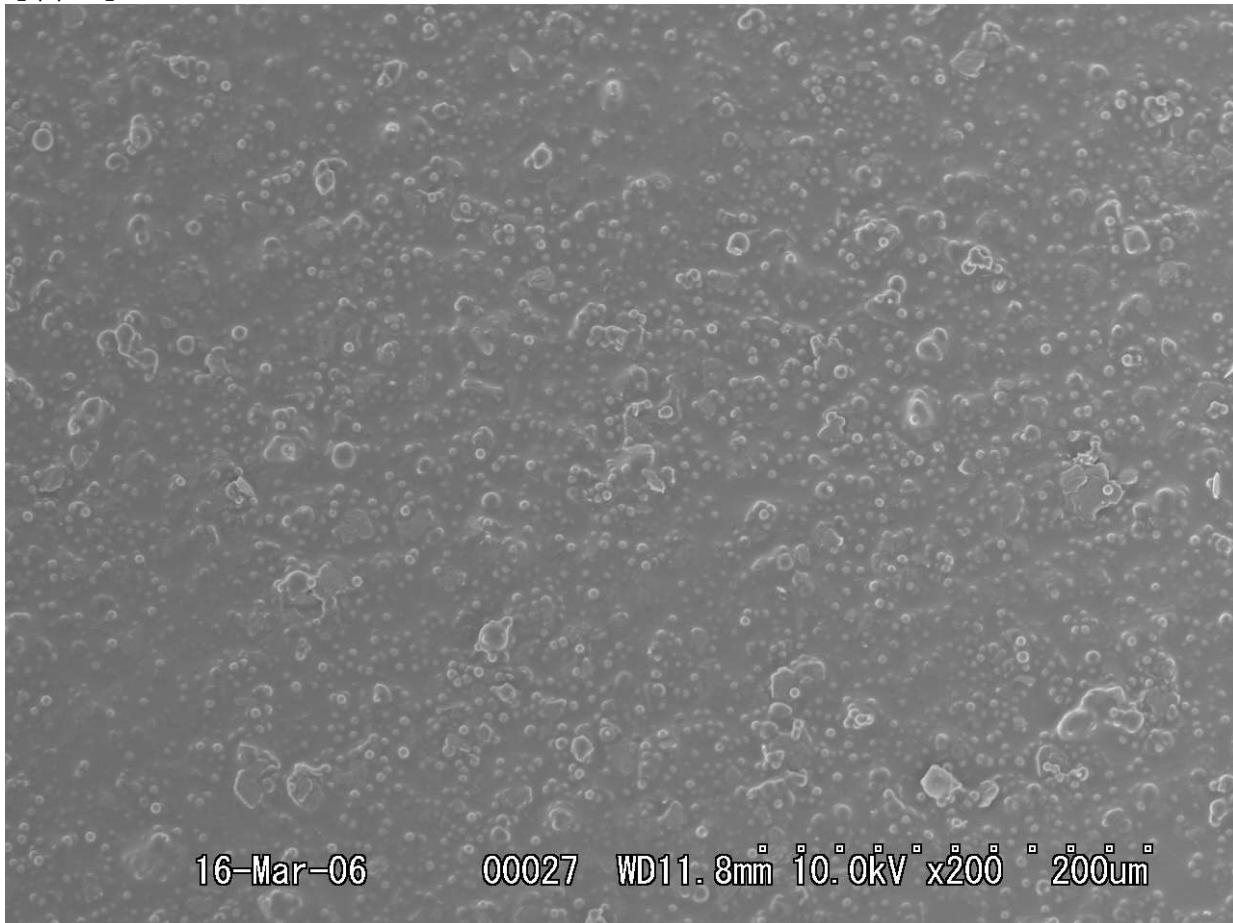
【図7】

表1

[重量部]

	溶液型シリコーンゴム	密着向上剤	触媒	界面活性剤	カーボンナノチューブ	シリコン樹脂粉末	ボリゴルシング粉末	マイカ粉末	トルエン	動摩擦係数
実施例1	100	30	4	2	0.1	15	10	5	834	0.09
実施例2	100	30	4	2	0.1	10	10	10	834	0.1
実施例3	100	30	4	2	0.1	10	10	5	839	0.09
実施例4	100	30	4	2	0.1	15	5	15	829	0.11
実施例5	100	30	4	2	0.1	20	-	-	844	0.13
実施例6	100	30	4	2	0.1	20	-	10	834	0.12
実施例7	100	30	4	2	0.01	15	10	5	834	0.12
実施例8	100	30	4	2	0.05	15	10	5	834	0.11
実施例9	100	30	4	2	0.2	15	10	5	834	0.11
実施例10	100	30	4	2	0.5	15	10	5	834	0.11
実施例11	100	30	4	2	0.7	15	10	5	833	0.12
実施例12	100	30	4	2	1	15	10	5	833	0.12
実施例13	100	30	4	2	1.5	15	10	5	833	0.13
実施例14	100	30	4	2	2	15	10	5	832	0.13
実施例15	100	30	4	2	0.1	15	10	5	834	0.09
実施例16	100	30	4	2	0.1	15	10	5	834	0.1
比較例1	100	30	4	2	-	-	-	-	864	0.76
比較例2	100	30	4	2	0.5	-	-	-	864	0.18
比較例3	100	30	4	2	1.5	-	-	-	863	0.3
比較例4	100	30	4	2	-	10	-	-	854	0.19
比較例5	100	30	4	2	-	-	10	-	854	0.19
比較例6	100	30	4	2	-	-	-	10	854	0.19
比較例7	100	30	4	2	-	15	10	5	834	0.15
比較例8	100	30	4	2	-	10	10	10	834	0.15
比較例9	100	30	4	2	-	10	10	5	839	0.16
比較例10	100	30	4	2	-	15	5	15	829	0.14
比較例11	100	30	4	2	-	40	40	40	744	剥離
比較例12	100	30	4	2	-	20	-	-	844	0.17
比較例13	100	30	4	2	-	20	-	10	834	0.15

【図8】



【図9】

