

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3857111号
(P3857111)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.	F I	
B29C 47/20 (2006.01)	B29C 47/20	Z
A61M 16/04 (2006.01)	A61M 16/04	A
B29C 49/04 (2006.01)	A61M 16/04	Z
C08J 5/00 (2006.01)	B29C 49/04	
C08K 3/00 (2006.01)	C08J 5/00	CER
請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-363916 (P2001-363916)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成13年11月29日(2001.11.29)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2002-248671 (P2002-248671A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成14年9月3日(2002.9.3)	(74) 代理人	100095832
審査請求日	平成16年2月17日(2004.2.17)		弁理士 細田 芳徳
(31) 優先権主張番号	特願2000-364424 (P2000-364424)	(72) 発明者	大串 眞康
(32) 優先日	平成12年11月30日(2000.11.30)		茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社クラレ内
前置審査		(72) 発明者	福田 始弘
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	善当 利行
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 気管内チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を押出成形してなり、25 における押出方向の貯蔵弾性率(MD)が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8$ dyne/cm²であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)が1.3以下であるチューブからなる気管内チューブであって、その外周面に、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなり、230 におけるメルトテンション(溶融張力)が1g以上である樹脂組成物をブロー成形してなり、25 における貯蔵弾性率が 5.0×10^8 dyne/cm²以下であるカフが設けられてなる、気管内チューブ。

【請求項2】

スチレン系エラストマーが、スチレン系重合体ブロック(A)と水添共役ジエン系重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体である請求項1記載の気管内チューブ。

【請求項3】

水添共役ジエン系重合体ブロック(B)が、水添ポリイソプレنبロック(B1)、水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(B2)および水添ポリブタジエンブロック(B3)からなる群より選ばれた少なくとも1種の重合体ブロックである請求項2記載の気管内チューブ。

【請求項4】

水添ポリイソプレنبロック(B1)が、1,2-結合と3,4-結合の含有量が10

～ 75 モル % であるポリイソブレンからなり、かつポリイソブレンの炭素 - 炭素二重結合の 70 % 以上が水素添加された水添ポリイソブレンブロックである請求項 3 記載の気管内チューブ。

【請求項 5】

水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B2) が、イソブレンとブタジエンとをイソブレン / ブタジエン (重量比) が 5 / 95 ~ 95 / 5 となるように共重合させて得られたイソブレン / ブタジエン共重合体からなり、1, 2 - 結合と 3, 4 - 結合の含有量が 20 ~ 85 モル % であり、かつイソブレン / ブタジエン共重合体の炭素 - 炭素二重結合の 70 % 以上が水素添加された水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロックである請求項 3 記載の気管内チューブ。

10

【請求項 6】

水添ポリブタジエンブロック (B3) が、1, 2 - 結合の含有量が 45 モル % 以上であるポリブタジエンからなり、かつポリブタジエンの炭素 - 炭素二重結合の 70 % 以上が水素添加された水添ポリブタジエンブロックである請求項 3 記載の気管内チューブ。

【請求項 7】

ブロック共重合体におけるスチレン系重合体ブロック (A) の含有量が 10 ~ 40 重量 % である請求項 2 記載の気管内チューブ。

【請求項 8】

チューブを構成している樹脂組成物が、さらに脂肪酸アミド系滑剤および脂肪酸モノグリセリド系滑剤から選ばれた少なくとも 1 種の滑剤を 0.05 ~ 0.5 重量 % 含有したものである請求項 1 ~ 7 いずれか記載の気管内チューブ。

20

【請求項 9】

カフを構成している樹脂組成物が、さらに無機フィラーおよび有機架橋粒子の少なくとも 1 種を 5 ~ 20 重量 % 含有したものである請求項 1 ~ 8 いずれか記載の気管内チューブ。

【請求項 10】

無機フィラーおよび有機架橋粒子の少なくとも 1 種が、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、アクリル架橋ビーズ、ウレタン架橋ビーズおよびスチレン架橋ビーズからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 9 記載の気管内チューブ。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気管内チューブに関する。さらに詳しくは、経口挿入用気管内チューブおよび経鼻挿入用気管内チューブをはじめ、気管切開孔から気管に挿入する気管切開チューブとして好適に使用しうる気管内チューブに関する。

【0002】

本発明の気管内チューブは、軟質塩化ビニル樹脂が用いられておらず、しかも耐キンク性、摺動性および膠着防止性に優れたものである。

【0003】

【従来の技術】

40

気管内チューブは、手術時の麻酔処置の際に用いられる医療用具である。気管内チューブの多くには、適度な柔軟性を付与するとともに、機械的強度、透明性およびコストを考慮して、軟質塩化ビニル樹脂が使用されている。しかしながら、軟質塩化ビニル樹脂は、その焼却時に有害物質であるダイオキシンが発生するおそれがあり、また使用されているジオクチルフタレートなどの可塑剤が環境ホルモンとして指定されることから、医療用具として決して好ましいものではない。

【0004】

軟質塩化ビニル樹脂が用いられていない気管内チューブとして、シリコン樹脂製の気管内チューブがある。しかし、シリコン樹脂は、それ自体が高価であるとともに、製造の際に架橋プロセスを必要とするため、気管内チューブが非常に高価な医療用具となると

50

いう欠点がある。

【 0 0 0 5 】

これらの欠点に鑑みて、医療用具の素材として、スチレン系エラストマーおよびポリプロピレン樹脂からなる樹脂組成物が提案されている（特開平 1 0 - 6 7 8 9 4 号公報）。この樹脂組成物は、柔軟性および透明性に優れ、オートクレーブ滅菌に耐える耐熱性、生体適合性などを有するものである。

【 0 0 0 6 】

しかし、この樹脂組成物には、気管内チューブとして使用するには改善すべき点が幾つかある。

【 0 0 0 7 】

例えば、メインチューブには、気管内に挿入し、湾曲した際にもチューブが潰れないようにするための耐キンク性、および気管内部に溜まる汚物を除去するためのサクションカテテルをスムーズに挿入することができるようにするために摺動性が要求されている。この樹脂組成物が用いられた気管内チューブにおいては、メインチューブの耐キンク性を高めるために、鋼線を螺旋状にチューブの外周面に巻回することが提案されているが、このチューブの製造工程が複雑であるとともに、得られる気管内チューブが高価となり、さらに廃棄の際には、焼却炉に不燃物である金属が混入するという欠点がある。

【 0 0 0 8 】

また、前記樹脂組成物には、カフをブロー成形によって製造することが困難であり、カフを気管内チューブに配設した際には、カフを均一に膨張させるために必要な膠着防止性などを十分に発現させることができないという欠点がある。

【 0 0 0 9 】

螺旋状の鋼線が巻回されておらず、その材質に塩化ビニル樹脂が使用されていないチューブとして、多層チューブが提案されている（特開平 9 - 7 5 4 4 3 号公報、特開平 1 1 - 1 5 1 2 9 3 号公報）。しかし、この多層チューブは、2 層以上の共押出成形によって製造されるため、その製造工程が複雑であるという欠点がある。

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、耐キンク性、摺動性および膠着防止性に優れた気管内チューブを提供することを課題とする。

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

すなわち、本発明は、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を押出成形してなり、25 における押出方向の貯蔵弾性率（MD）が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、かつ押出方向の貯蔵弾性率（MD）と円周方向の貯蔵弾性率（TD）との比（MD/TD）が 1.3 以下であるチューブからなる気管内チューブであって、その外周面に、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなり、230 におけるメルトテンション（溶融張力）が 1 g 以上である樹脂組成物をブロー成形してなり、25 における貯蔵弾性率が $5.0 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 以下であるカフが設けられてなる、気管内チューブに関する。

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の気管内チューブは、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を押出成形することによって得られたチューブがメインチューブとして用いられたものである。

【 0 0 1 3 】

ポリオレフィン系樹脂としては、オレフィンモノマーから製造される各種ポリオレフィン系樹脂を用いることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高圧法エチレン - オレフィン共重合体などのポリエチレン樹脂、ホモポリプロピレン、エチレンとプロピレンのランダ

10

20

30

40

50

ムコポリマー、エチレンブロックを含むブロックタイプポリプロピレン、プロピレンとエチレンとブテン - 1 とのターポリマー等のポリプロピレン樹脂などが挙げられ、これらのポリオレフィン系樹脂は、それぞれ単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。これらのポリオレフィン系樹脂の中では、特にポリプロピレンが好適である。

【 0 0 1 4 】

ポリオレフィン系樹脂の溶融粘度に関しては、ASTM D - 1 2 3 8 に従って 2 3 0 、荷重 2 1 6 0 g の条件下で測定したときのメルトフローレート (M F R) が 0 . 1 ~ 5 0 0 の範囲内にあることが好ましく、2 ~ 2 0 0 の範囲内にあることがより好ましい。

【 0 0 1 5 】

スチレン系エラストマーは、スチレン系重合体ブロック (A) と水添共役ジエン系重合体ブロック (B) とからなるブロック共重合体であることが好ましい。 10

【 0 0 1 6 】

スチレン系重合体ブロック (A) は、スチレン系単量体からなる。スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどが挙げられ、これらの単量体は、それぞれ単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。これらのスチレン系単量体の中では、スチレンが好ましい。

【 0 0 1 7 】

スチレン系重合体ブロック (A) の数平均分子量は、特に制限されないが、2 , 5 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の範囲内にあることが好ましい。 20

【 0 0 1 8 】

ブロック共重合体におけるスチレン系重合体ブロック (A) の含有量は、ブロック共重合体の機械的強度を向上させる観点から、好ましくは 1 0 重量 % 以上、より好ましくは 1 5 重量 % 以上であり、またポリオレフィン系樹脂と容易に均一に混合することができるようにする観点から、好ましくは 4 0 重量 % 以下、より好ましくは 3 0 重量 % 以下である。したがって、これらの観点から、ブロック共重合体におけるスチレン系重合体ブロック (A) の含有量は、好ましくは 1 0 ~ 4 0 重量 % 、より好ましくは 1 5 ~ 3 0 重量 % である。

【 0 0 1 9 】

水添共役ジエン系重合体ブロック (B) は、水添ポリイソプレンブロック (B 1) 、水添イソプレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) および水添ポリブタジエンブロック (B 3) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の重合体ブロックであることが柔軟性と経済性のバランスとの観点から好ましい。 30

【 0 0 2 0 】

水添ポリイソプレンブロック (B 1) としては、1 , 2 - 結合と 3 , 4 - 結合の含有量 (以下、「ビニル結合含有量」という) が 1 0 ~ 7 5 モル % であるポリイソプレンからなり、かつポリイソプレンの炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加された水添ポリイソプレンブロックが好ましい。

【 0 0 2 1 】

水添ポリイソプレンブロック (B 1) におけるビニル結合含有量は、得られる気管内チューブの透明性を高める観点から、好ましくは 1 0 モル % 以上、より好ましくは 2 0 モル % 以上であり、また水添ポリイソプレンブロック (B 1) のガラス転移温度 (T g) が高くなり過ぎないようにすることにより、適度な柔軟性を気管内チューブに付与する観点から、好ましくは 7 5 モル % 以下、より好ましくは 6 5 モル % 以下である。これらの観点から、水添ポリイソプレンブロック (B 1) におけるビニル結合含有量は、好ましくは 1 0 ~ 7 5 モル % 、より好ましくは 2 0 ~ 6 5 モル % である。 40

【 0 0 2 2 】

また、ポリイソプレンの炭素 - 炭素二重結合の水素添加率は、ポリオレフィン系樹脂との相溶性を高め、気管内チューブの透明性を高めるために、好ましくは 7 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上である。

【 0 0 2 3 】

水添ポリイソブレンブロック (B 1) の数平均分子量は、特に制限されないが、 1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) は、イソブレンとブタジエンとをイソブレン / ブタジエン (重量比) が 5 / 9 5 ~ 9 5 / 5 となるように共重合させて得られたイソブレン / ブタジエン共重合体からなり、 1 , 2 - 結合と 3 , 4 - 結合の含有量 (ビニル結合含有量) が 2 0 ~ 8 5 モル % であり、かつイソブレン / ブタジエン共重合体の炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加された水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロックが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

イソブレン / ブタジエン (重量比) は、水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) のビニル結合含有量が 7 5 モル % 以上であるときにそのガラス転移温度 (T g) が高くなりすぎないようにし、気管内チューブの柔軟性を高める観点から、好ましくは 9 5 / 5 以下、より好ましくは 8 0 / 2 0 以下であり、また水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) のビニル結合含有量が 3 0 モル % 未満であるときに気管内チューブの透明性が低下しないようにする観点から、好ましくは 5 / 9 5 以上、より好ましくは 2 0 / 8 0 以上である。これらの観点から、イソブレン / ブタジエン共重合体 (重量比) は、好ましくは 5 / 9 5 ~ 9 5 / 5 、より好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 8 0 / 2 0 である。

【 0 0 2 6 】

イソブレン / ブタジエン共重合体の炭素 - 炭素二重結合は、ポリオレフィン系樹脂との相溶性を高め、気管内チューブの透明性を向上させる観点から、 7 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上が水素添加されていることが望ましい。

20

【 0 0 2 7 】

水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロックにおけるビニル結合含有量は、気管内チューブの透明性を高める観点から、好ましくは 2 0 モル % 以上、より好ましくは 4 0 モル % 以上であり、またそのガラス転移温度 (T g) が高くなり過ぎないようにして柔軟性を付与する観点から、好ましくは 8 5 モル % 以下、より好ましくは 7 0 モル % 以下である。これらの観点から、水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロックにおけるビニル結合含有量は、好ましくは 2 0 ~ 8 5 モルパラジウム、より好ましくは 4 0 ~ 7 0 モル % である。

30

【 0 0 2 8 】

水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) におけるイソブレンとブタジエンの重合形態は、特に制限されず、ランダム、ブロック、テーパードなどのいずれの形態であってもよい。

【 0 0 2 9 】

水添イソブレン / ブタジエン共重合体ブロック (B 2) の数平均分子量は、特に制限されないが、 1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

水添ポリブタジエンブロック (B 3) としては、 1 , 2 - 結合の含有量 (ビニル結合含有量) が 4 5 モル % 以上であるポリブタジエンからなり、かつポリブタジエンの炭素 - 炭素二重結合の 7 0 % 以上が水素添加された水添ポリブタジエンブロックが好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

ポリブタジエンにおけるビニル結合含有量は、気管内チューブの透明性を高める観点から、好ましくは 4 5 モル % 以上、より好ましくは 6 0 ~ 8 0 モル % である。

【 0 0 3 2 】

また、ポリブタジエンの炭素 - 炭素二重結合の水素添加率は、ポリオレフィン系樹脂との相溶性を高め、気管内チューブの透明性を高める観点から、好ましくは 7 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上である。

【 0 0 3 3 】

水添ポリブタジエンブロック (B 3) の数平均分子量は、特に制限されないが、 1 0 , 0

50

00 ~ 200, 000の範囲内であることが好ましい。

【0034】

ブロック共重合体における水添共役ジエン系重合体ブロック(B)の含有量は、ブロック共重合体の機械的強度を向上させる観点から、好ましくは90重量%以下、より好ましくは85重量%以下であり、またポリオレフィン系樹脂と容易に均一に混合することができるようにする観点から、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。したがって、これらの観点から、ブロック共重合体における水添共役ジエン系重合体ブロック(B)の含有量は、好ましくは60 ~ 90重量%、より好ましくは70 ~ 85重量%である。

【0035】

10

スチレン系重合体ブロック(A)と水添共役ジエン系重合体ブロック(B)とからなるブロック共重合体において、スチレン系重合体ブロック(A)と水添共役ジエン系重合体ブロック(B)とのブロックの結合様式には特に制限がなく、例えば、線状、分岐状またはこれらの任意の組合せであってもよい。

【0036】

ブロック共重合体の分子構造としては、スチレン系重合体ブロック(A)を「A」で表し、水添共役ジエン系重合体ブロック(B)を「B」で表した場合、例えば、 $A-(B-A)_n$ 、 $(A-B)_n$ 〔式中、nは1以上の整数である〕などが挙げられる。また、ブロック共重合体の水添前の分子構造は、ジビニルベンゼン、錫化合物、シラン化合物等をカップリング剤とした星型、例えば、 $(A-B)_m \cdot X$ 〔式中、mは2以上の整数、Xはカップリング剤の残基を表す〕であってもよい。

20

【0037】

ブロック共重合体としては、前記分子構造を有するものを単独で用いてもよく、例えばトリブロック型のものとジブロック型のものの混合物などのように異なる分子構造を有するものを2種以上併用してもよい。

【0038】

ブロック共重合体の数平均分子量は、特に制限されないが、30,000 ~ 300,000の範囲内にあることが好ましい。

【0039】

本発明の気管内チューブは、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られるチューブである。

30

【0040】

このチューブの25における押出方向の貯蔵弾性率(MD)は、 $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8$ dyne/cm²であり、押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)は、1.3以下であるチューブである。

【0041】

貯蔵弾性率は、一般的な動的粘弾性測定装置(例えば、レオスペクトラー(レオロジ社、商品名: DVE-V4 FTレオスペクトラーなど)を用いて測定することができる。

【0042】

チューブの押出方向の貯蔵弾性率(MD)は、メインチューブが柔軟になり過ぎるのを防止し、チューブを気管内に挿入しやすくする観点から、 5.0×10^7 dyne/cm²以上、好ましくは 7.0×10^7 dyne/cm²以上、より好ましくは 8.0×10^7 dyne/cm²以上とされ、またチューブが硬くなりすぎて気管内に損傷が発生するのを防止する観点から、 8.0×10^8 dyne/cm²以下、好ましくは 4.0×10^8 dyne/cm²以下、より好ましくは 2.0×10^8 dyne/cm²以下とされる。これらの観点から、チューブの押出方向の貯蔵弾性率(MD)は、 $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8$ dyne/cm²、好ましくは $7.0 \times 10^7 \sim 4.0 \times 10^8$ dyne/cm²、より好ましくは $8.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^8$ dyne/cm²の範囲内である。

40

【0043】

50

図3は、チューブのキンクに関する説明図である。湾曲させたチューブの長径側6およびチューブの短径側7では、それぞれ引張り応力および圧縮応力が働く。これらの応力は、チューブの断面形状を潰す力に変わり、その断面形状は、円形から楕円形に変形する。図3の太実線に示されるように、チューブの湾曲の曲率を小さくするとチューブ断面を潰す力が大きくなり、最終的にはチューブの内部空間が完全に潰れ、キンクに至る。

【0044】

チューブの長径側6およびチューブの短径側7に働く応力が大きいほど、チューブの押出方向の弾性率〔貯蔵弾性率(MD)〕が高くなる。また、チューブ断面を潰す力に対抗するには、チューブの円周方向の弾性率〔貯蔵弾性率(TD)〕が大きいほど有利である。

【0045】

したがって、理想的には、チューブの押出方向の貯蔵弾性率(MD)よりもチューブの円周方向の貯蔵弾性率(TD)が大きいほどチューブの耐キンク性が向上するものと考えられる。

【0046】

しかしながら、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を押出成形して得られたチューブの場合、押出成形時に発生する分子配向の影響で、押出方向の貯蔵弾性率(MD)が円周方向の貯蔵弾性率(TD)よりも大きくなるのが一般的である。

【0047】

本発明においては、チューブの押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)が1.3以下となるように調整されているので、チューブの耐キンク性に優れるという効果が発現される。押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)は、チューブの耐キンク性を向上させる観点から、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。

【0048】

押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)は、ポリオレフィン系樹脂とスチレン系エラストマーとの比率を調整することによって調節することができる。

【0049】

前述した押出方向の貯蔵弾性率(MD)と円周方向の貯蔵弾性率(TD)との比(MD/TD)をチューブに付与することにより、耐キンク性に優れたチューブを得るためには、ポリオレフィン系樹脂とスチレン系エラストマーとの重量比(ポリオレフィン系樹脂/スチレン系エラストマー)は、20/80~40/60の範囲内とすることが好ましく、25/75~35/65の範囲内とすることがより好ましい。

【0050】

また、チューブを構成する樹脂組成物には、サクシオンカテテルなどを挿入する際の摺動性(操作性)を向上させるために、脂肪酸アミド系滑剤および脂肪酸モノグリセリド系滑剤から選ばれた少なくとも1種の滑剤を含有させることが好ましい。脂肪酸アミド系滑剤および脂肪酸モノグリセリド系滑剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】

脂肪酸アミド系滑剤としては、例えば、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、N-ステアリルラウリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルベヘン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルベヘン酸アミド、N-ラウリルエルカ酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスエルカ酸アミドなどが挙げられる。これらの中では、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミドおよびエチレンビスステアリン酸アミドが好ましく、オレイン酸アミドがより好ましい。

【0052】

10

20

30

40

50

脂肪酸モノグリセリド系滑剤としては、例えば、ラウリン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド、パルミチン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、ベヘン酸モノグリセリドなどが挙げられる。これらの中では、ステアリン酸モノグリセリドが好ましい。

【0053】

該組成物における滑剤の含有量は、サクションカテーテル挿入時の摺動性を向上させる観点から、好ましくは0.05重量%以上であり、滑剤がチューブ内からブリードアウトしてチューブ表面への印刷性に支障を来すのを回避する観点から、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下である。これらの観点から、該組成物における滑剤の含有量は、好ましくは0.05～0.5重量%、より好ましくは0.05～0.2重量%の範囲内である。

10

【0054】

本発明においては、気管内チューブの外周面には、カフが配設されていてもよい。

【0055】

カフは、スチレン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物で構成することができる。

【0056】

ポリオレフィン系樹脂としては、オレフィンモノマーから製造される各種ポリオレフィン系樹脂を用いることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高圧法エチレン-オレフィン共重合体などのポリエチレン樹脂、ホモポリプロピレン、エチレンとプロピレンのランダムコポリマー、エチレンブロックを含むブロックタイプポリプロピレン、プロピレンとエチレンとブテン-1とのターポリマー等のポリプロピレン樹脂などが挙げられ、これらのポリオレフィン系樹脂は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのポリオレフィン系樹脂の中では、ブロー成形時のメルトテンションを高めるために、電子線照射などによって架橋構造が導入されたポリオレフィン系樹脂が好ましい。

20

【0057】

スチレン系エラストマーとしては、前述したメインチューブとして使用されるチューブに用いられるスチレン系エラストマーが例示される。かかるスチレン系エラストマーとしては、前記チューブに好適に用いられるブロック共重合体が好ましい。また、メルトテンションを高めるために、電子線照射による架橋方法、過酸化剤などを用いた架橋方法などによって該ブロック共重合体を架橋させたものを用いることもできる。

30

【0058】

カフを構成する樹脂組成物の230におけるメルトテンション（溶融張力）は、ブロー成形時に、パリソンのドロウダウンとブローアップ時のカフ破れが発生するのを回避する観点から、1g以上、好ましくは1.5g以上とされる。樹脂組成物の230におけるメルトテンション（溶融張力）は、後述する方法によって測定される。

【0059】

前記樹脂組成物をブロー成形することによってカフを製造することができる。カフの25における貯蔵弾性率は、高すぎる場合には、カフが硬くなりすぎることによって、通常の気管内で膨張させる圧力（25cmH₂O）において萎んでいたカフが十分に膨張しなくなるので気管内でのシール性が低下するようになる。また、気管内でのシールが充分になるまで膨張させたときには、カフの内圧によって気管内部の毛細血管が圧迫され、組織の壊死を起こしやすくなる。したがって、本発明においては、これらの事項を考慮して、カフの25における貯蔵弾性率は、 5.0×10^8 dyne/cm² 以下とされる。

40

【0060】

なお、貯蔵弾性率は、前記した粘弾性測定装置を用いて測定したときの値である。

【0061】

前記樹脂組成物の230におけるメルトテンション（溶融張力）および成形されたカフの25における貯蔵弾性率は、スチレン系エラストマーとポリオレフィン系樹脂の配合

50

割合を調整することによって調節することができる。

【0062】

前述した樹脂組成物の230におけるメルトテンション（熔融張力）および成形されたカフの25における貯蔵弾性率を満足させるためには、スチレン系エラストマーとポリオレフィン系樹脂との重量比（スチレン系エラストマー／ポリオレフィン系樹脂）は、60/40～80/20の範囲内とすることが好ましく、70/30～80/20の範囲内とすることがより好ましい。

【0063】

なお、カフを構成する樹脂組成物には、カフを膨張させる際の膠着による片膨れを防止するために、無機フィラーおよび有機架橋粒子の少なくとも1種を含有させることが好ましい。

10

【0064】

無機フィラーとしては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、マイカなどが挙げられる。また、有機架橋粒子としては、例えば、アクリル架橋ビーズ、ウレタン架橋ビーズ、スチレン架橋ビーズなどが挙げられる。無機フィラーおよび有機架橋粒子は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0065】

カフを構成する樹脂組成物における無機フィラーおよび有機架橋粒子の少なくとも1種の含有量は、膠着防止効果を十分に発現させるために、好ましくは5重量%以上であり、またカフの表面性を良好にするために、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。これらの観点から、かかる含有量は、好ましくは5～20重量%、より好ましくは5～10重量%の範囲内である。

20

【0066】

なお、前記チューブおよびカフを構成する樹脂組成物には、その性能が損なわれない範囲内で、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤、結晶核剤等の各種添加剤を添加することができる。これらの添加剤の添加量は、その種類などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、樹脂組成物100重量部に対して0.01～5重量部の範囲内であることが好ましい。

【0067】

また、前記樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲内で、鉱物油などの柔軟化剤を添加することもできる。柔軟化剤の添加量は、通常、樹脂組成物100重量部に対して100重量部以下であることが好ましい。

30

【0068】

さらに、前記樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、例えば、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水添スチレン-イソプレンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはこれらのアイオノマー、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などの他のポリマーを配合することができる。

【0069】

本発明の気管内チューブは、例えば、前記樹脂組成物を用いて押出成形によりメインチューブを作製した後、チューブの内径がISO5361/1(Tracheal Tube-Part1:General Requirement)に記載された寸法を満足するように切断し、患者挿入側をベベル角が $38 \pm 10^\circ$ となるように斜めにメインチューブをカットし、熱成形などによりカット面の鈍化处理、チューブ湾曲処理を行うことによって製造することができる。

40

【0070】

また、カフを有する気管内チューブを製造する場合には、メインチューブを押出成形する際に、カフを膨張させるための空気流路であるサブルーメンをメインチューブに付与するのが一般的である。そして、ブロー成形によりカフを俵形状、ラグビーボール形状等の形状に成形し、前記メインチューブの外周面の患者挿入側に近い部分に接着する。

50

【 0 0 7 1 】

通常、メインチューブのカフの接着部には、予め、カフが膨張しうるようにするために、サブルーメンと通じる切り欠きを入れておくことが好ましい。I S O 5 3 6 1 / 1 に記載された寸法範囲でテイルチューブをサブルーメンに接着し、テイルチューブの他端にはパイロットバルーン、逆流防止弁等を配備することにより、カフを有する気管内チューブが得られる。

【 0 0 7 2 】

前記方法によって製造される気管内チューブの実施態様を図 1 および図 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

図 1 は、カフが配設されていないメインチューブ 1 の一端にコネクター 2 が取付けられた気管内チューブの一実施態様を示す概略説明図である。

10

【 0 0 7 4 】

また、図 2 は、カフ 5 が配設されたメインチューブ 1 の一端にコネクター 2 が取付けられた気管内チューブの一実施態様を示す概略説明図である。図 2 において、テイルチューブ 3 がメインチューブ 1 のサブルーメン（図示せず）と接着されており、テイルチューブ 3 の他端にはパイロットバルーン 4 が設けられている。

【 0 0 7 5 】

【 実施例 】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

20

【 0 0 7 6 】

実施例および比較例で用いられた樹脂、成形機、物性の測定方法などは以下のとおりである。

【 0 0 7 7 】

〔 樹脂 〕

樹脂 1：ポリプロピレン樹脂（ランダムタイプ、グラントポリマー社製、F 3 2 7）

樹脂 2：ポリプロピレン樹脂（ホモタイプ、モンテル社製、S D 6 1 3）

樹脂 3：ポリエチレン樹脂（低密度ポリエチレン、日本ポリケム（株）製、H E 3 0）

樹脂 4：スチレン系エラストマー〔水添 S I S（水添スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体）、（株）クラレ製、商品名：ハイブラー H V S 7 1 2 5、数平均分子量 1 0 万、スチレン含量 2 0 重量％、水添率 9 0 ％、ビニル結合含有量 5 5 モル％〕

30

【 0 0 7 8 】

〔 押出機 〕

4 0 mm 単軸押出機〔大阪精機（株）製〕

【 0 0 7 9 】

〔 成形機 〕

押出ブロー成形機：図 4 に示されるような 2 2 単軸押出機（プラエンジ社製）を用いた。図 4 は、押出ブロー成形機の概略説明図である。2 2 単軸押出機 8 には、ダイス 1 2 が配設されており、ダイス 1 2 から加熱溶融された樹脂組成物のパリソン 9 を押し出す。次に、得られたパリソン 9 は、所望の内部形状を有する割型 1 0 に挟まれ、割型 1 0 の型締めを行った後、ダイス 1 2 のエアーマンドル（図示せず）からエアを吹き込むことにより、所定形状を有するブロー成形品を得ることができる。なお、図 4 において、1 1 は割型 1 0 の下部に設けられたエアブローである。

40

【 0 0 8 0 】

〔 物性の測定方法 〕

1．貯蔵弾性率

引張り型動的粘弾性測定装置（レオロジ社製、商品名：D V E - V 4 F T レオスペクトラー）を用いて貯蔵弾性率を測定（測定温度：2 5、サンプル断面形状：厚さ 1 mm × 幅 5 mm、チャック間距離：1 0 mm、歪み率、0 . 0 3 ％、周波数：1 H z / 正弦波、静荷重：自動静荷重制御）

50

【0081】

2. 耐キンク性

チューブを湾曲させ、キンクが発生しない最小半径をRゲージで測定。

【0082】

3. メルトテンション

キャピログラフ（（株）島津製作所製）のメルトテンション測定装置を用いて以下の方法により測定。

樹脂組成物をシリンダー内において230 で4分間予熱した後、ピストンによって20 mm/minの速度でキャピラリー（1 mm、 $L/D = 10$ ）より吐出し、ストランドを10 mm/minの一定速度で引き取り、途中で滑車を介してストレスゲージにて荷重を読み取り記録し、測定開始後、荷重曲線が安定してから20秒間の荷重の読みの平均値をメルトテンションとした。

10

【0083】

実施例1～3

ポリプロピレン樹脂（樹脂1）とスチレン系エラストマー（樹脂4）を表1に示した割合で配合した樹脂組成物を、押出機（40 mm）にて樹脂温度200 の条件で成形し、内径 7 mm、外径 11 mmの気管内チューブを得た。

【0084】

得られたチューブの押出方向の貯蔵弾性率MD、円周方向の貯蔵弾性率TD、 MD/TD および耐キンク性を表1に示す。

20

【0085】

比較例1～4

ポリプロピレン樹脂（樹脂1）とスチレン系エラストマー（樹脂4）を表1に示した割合で配合した樹脂組成物を、押出機（40 mm）にて樹脂温度200 の条件で成形し、内径 7 mm、外径 11 mmの気管内チューブを得た。

【0086】

得られたチューブの押出方向の貯蔵弾性率MD、円周方向の貯蔵弾性率TD、 MD/TD および耐キンク性を表1に示す。

【0087】

【表1】

30

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂 1 (重量%)	4 0	3 0	2 0	5 0	6 0	7 0	1 0
樹脂 4 (重量%)	6 0	7 0	8 0	5 0	4 0	3 0	9 0
MD (dyne/cm ²)	5.15×10^8	1.80×10^8	9.71×10^7	8.89×10^8	1.42×10^9	2.28×10^9	5.87×10^7
TD (dyne/cm ²)	4.41×10^8	1.63×10^8	7.93×10^7	6.06×10^8	9.23×10^8	8.84×10^8	4.41×10^7
MD / TD	1.17	1.10	1.22	1.47	1.54	2.58	1.33
耐キック性 (曲率半径(mm))	32	30	35	50	53	62	45

【 0 0 8 8 】

表 1 に示された結果から、実施例 1 ~ 3 で得られた気管内チューブは、チューブの押出方向の貯蔵弾性率 (MD) が $5.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^8$ dyne/cm² の範囲内に

10

20

30

40

50

あり、MD / TD の値が 1 . 3 以下であることから、曲率半径が小さく、耐キンク性に優れていることがわかる。

【 0 0 8 9 】

実施例 4 ~ 7

ポリプロピレン樹脂（樹脂 1）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 3 0 / 7 0 の割合で配合した樹脂組成物にステアリン酸モノグリセリドまたはオレイン酸アミドを表 2 に示した割合で添加し、押出機（ 4 0 mm）にて樹脂温度 2 0 0 の条件で成形し、内径 7 mm、外径 1 1 mm の気管内チューブを得た。得られたチューブの内部にサクシジョンカテーテル（軟質塩化ビニル樹脂製）を挿入した時の操作性およびチューブ外面への印刷性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
樹脂組成物 (重量%)	99.95	99.5	99.95	99.5
ステアリン 酸モノグリセリド (重量%)	0.05	0.5		
オレイン酸アミド (重量%)			0.05	0.5
操作性	良好	良好	良好	良好
印刷性	○	○	○	○

・樹脂組成物：樹脂 1 / 樹脂 4 = 3 0 / 7 0 (重量比)
 ・操作性：サクシジョンカテーテルをチューブに挿入し、抵抗感を評価した。剥離試験。
 ・印刷性：ポリプロピレン用インクをチューブ表面に塗り、乾燥後、セロテープ剥離試験。
 ○：剥離なし、×：剥離あり

【 0 0 9 1 】

表 2 に示された結果から、ステアリン酸モノグリセリドまたはオレイン酸アミド 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量% が添加されたチューブは、サクシジョンカテーテルの操作性、チューブ表

10

20

30

40

50

面への印刷性も良好であることがわかる。

【0092】

実施例 8

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 25 / 75 の割合で配合した樹脂組成物を、図 4 に示す押出ブロー成形機を用いて図 5 に示される形状を有する俵形状カフ 13 を成形した。得られた俵形状カフ 13 のカフ径 14 は約 30 mm であり、肉厚は 30 ~ 100 μ m であった。

【0093】

得られた俵形状カフ 13 について、樹脂組成物のメルトテンション、成形時のブロー成形性および貯蔵弾性率を表 3 に示す。

10

【0094】

次に、このカフと実施例 4 で得られたチューブを用いて気管内チューブを作製した。得られた気管内チューブをブタの気管に挿入し、カフを 25 cmH₂O の圧力で膨張させた際の気管シール性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【0095】

実施例 9

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）、ポリエチレン樹脂（樹脂 3）およびスチレン系エラストマー（樹脂 4）を 12.5 / 12.5 / 75 の重量比で配合した樹脂組成物を用いて実施例 8 と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製し、評価した。その結果を表 3 に示す。

20

【0096】

比較例 5

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 50 / 50 の割合で配合した樹脂組成物を用いて実施例 8 と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製し評価した。その結果を表 3 に示す。

【0097】

比較例 6

ポリプロピレン樹脂（樹脂 1）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 25 / 75 の割合で配合した樹脂組成物を用いて実施例 8 と同様にしてカフを作製しようとしたが、ブロー成形時にカフが破れ、良好なカフが得られなかった。その結果を表 3 に示す。

30

【0098】

【表 3】

	実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6
樹脂 1 (重量%)				2 5
樹脂 2 (重量%)	2 5	1 2 . 5	5 0	
樹脂 3 (重量%)		1 2 . 5		
樹脂 4 (重量%)	7 5	7 5	5 0	7 5
メルトテンション(g)	1 . 8 6	2 . 4 3	2 . 2 1	0 . 8
ブロー成形性	○良好	○良好	○良好	×カフ破れ
貯蔵弾性率 (dyne/cm ²)	3.28×10^8	2.11×10^8	9.50×10^8	1.20×10^8
気管内シール性	○	○	×	—

10

気管内シール性：各カフを配備した気管内チューブをブタ気管に挿入し、
2 5 c m H₂ O の圧力で膨らませた際のシール性
(○：良好 ×：シール漏れあり)

【 0 0 9 9 】

20

表 3 に示された結果から、実施例 8 ～ 9 で得られたカフは、貯蔵弾性率が $5 . 0 \times 10^8$ dyne / cm² 以下であり、また樹脂組成物のメルトテンションが 1 g 以上であることから、ブロー成形性が良好であり、また柔軟であるため、気管内において 2 5 c m H₂ O の圧力で膨張させた際のシール性が良好であることがわかる。

【 0 1 0 0 】

これに対して、比較例 5 では、貯蔵弾性率が $5 . 0 \times 10^8$ dyne / cm² よりも大きい樹脂組成物が用いられているので、ブロー成形性が良好であるが、得られたカフは硬い触感を有し、気管内で膨張させた際の気管シール性が不十分であることがわかる。

【 0 1 0 1 】

また、比較例 6 では、メルトテンションが 1 g よりも低い樹脂組成物が用いられているので、ブロー成形時にカフが破れ、良好なカフが成形できないことがわかる。

30

【 0 1 0 2 】

実施例 1 0 ～ 1 1

ポリプロピレン樹脂（樹脂 2）とスチレン系エラストマー（樹脂 4）を重量比 2 5 / 7 5 の割合で配合した樹脂組成物にタルク（日本薬局方）を表 4 に示した割合で添加し、実施例 8 と同様にしてカフおよび気管内チューブを作製した。

【 0 1 0 3 】

得られた気管内チューブのカフとメンチューブの膠着性とカフの表面性（外観）を評価した結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 4 】

40

【 表 4 】

	実施例 1 0	実施例 1 1
樹脂組成物 (重量%)	9 5	8 0
タルク (重量%)	5	2 0
膠着性	○	○
表面性	○	○

10

樹脂組成物：樹脂 2 / 樹脂 4 = 2 5 / 7 5 (重量比)

膠着性：カフとメインチューブ間の膠着性を評価

○：膠着なし、×：膠着有り

表面性：カフ表面性を目視評価

○：表面性良好、×：表面性悪い

【 0 1 0 5 】

表 4 に示された結果から、実施例 1 0 ~ 1 1 で得られた気管内チューブのカフは、樹脂組成物にタルクが 5 ~ 2 0 重量 % 含有されているので、膠着防止性および表面性が良好であることがわかる。

20

【 0 1 0 6 】

【 発明の効果 】

本発明の気管内チューブは、耐キンク性、摺動性および膠着防止性に優れるという効果が奏される。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明のカフが配設されていない気管内チューブの一実施態様を示す概略説明図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明のカフが配設された気管内チューブの一実施態様を示す概略説明図である。

30

【 図 3 】 図 3 は、チューブのキンクに関する説明図である。

【 図 4 】 図 4 は、各実施例および各比較例で用いられた押出ブロー成形機の概略説明図である。

【 図 5 】 図 5 は、実施例 8 ~ 1 1 および比較例 5 ~ 6 で得られたカフの概略説明図である。

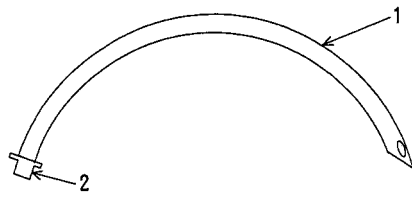
【 符号の説明 】

- 1 メインチューブ
- 2 コネクター
- 3 テイルチューブ
- 4 パイロットバルーン
- 5 カフ
- 6 チューブの長径側
- 7 チューブの短径側
- 8 2 2 単軸押出機
- 9 バリソン
- 1 0 割型
- 1 1 エアブロー
- 1 2 ダイス
- 1 3 俵形状カフ
- 1 4 カフ径

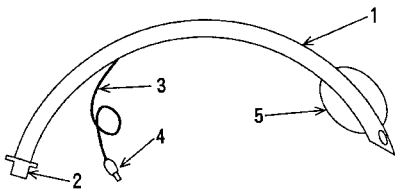
40

50

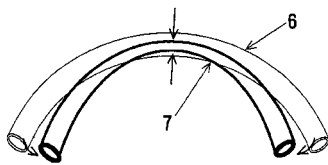
【図 1】



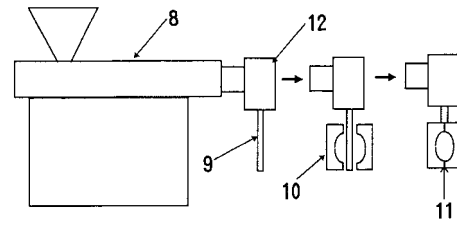
【図 2】



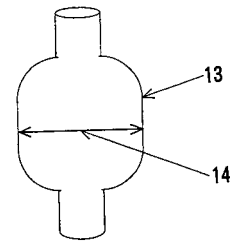
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

C 0 8 K	5/103	(2006.01)	C 0 8 K	3/00
C 0 8 K	5/20	(2006.01)	C 0 8 K	5/103
C 0 8 L	23/00	(2006.01)	C 0 8 K	5/20
C 0 8 L	53/02	(2006.01)	C 0 8 L	23/00
B 2 9 K	9/06	(2006.01)	C 0 8 L	53/02
B 2 9 K	23/00	(2006.01)	B 2 9 K	9:06
B 2 9 K	25/00	(2006.01)	B 2 9 K	23:00
B 2 9 K	55/02	(2006.01)	B 2 9 K	25:00
B 2 9 K	105/16	(2006.01)	B 2 9 K	55:02
B 2 9 L	23/00	(2006.01)	B 2 9 K	105:16
B 2 9 L	23/24	(2006.01)	B 2 9 L	23:00
			B 2 9 L	23:24

(72)発明者 桐田 泰三

大阪府大阪市北区梅田 1 - 1 2 - 3 9 株式会社クラレ内

(72)発明者 中島 俊秀

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 藤枝 幸弘

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 5 9 4 5 5 (J P , A)

特開昭 6 0 - 0 7 1 6 5 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 6 0 8 3 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 7 9 3 4 4 (J P , A)

特開平 0 6 - 3 1 3 0 8 2 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 3 4 8 8 4 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 9 2 2 0 9 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 5 1 3 4 5 (J P , A)

国際公開第 9 9 / 0 4 5 9 8 0 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 2 2 6 6 6 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B29C 47/00 ~ 47/96

A61M 16/00 ~ 16/22

B29C 49/00 ~ 49/80

C08J 5/00 ~ 5/24