(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3631781号

(P3631781)

(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
A61L 29/00	A61L	29/00	Z
A61L 27/00	A61L	27/00	W
A61L 31/00	A61L	31/00	Z

請求項の数 5　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平6-170529
(22)出願日　平成6年7月22日(1994.7.22)
(65)公開番号　特開平8-33704
(43)公開日　平成8年2月6日(1996.2.6)
審査請求日　平成13年5月21日(2001.5.21)
審判番号　不服2003-14444(P2003-14444/J1)
審判請求日　平成15年7月28日(2003.7.28)

(73)特許権者　000109543
テルモ株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４４番１号
(72)発明者　志村　賢一
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口１５００番地　テルモ株式会社内
(72)発明者　石井　直樹
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口１５００番地　テルモ株式会社内
(72)発明者　大西　誠人
神奈川県足柄上郡中井町井ノ口１５００番地　テルモ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水溶性または水膨潤性重合体を、該重合体と反応する反応性基を有していない医療用具を構成するポリマー基材が膨潤率１～１００％で膨潤する溶媒に溶解して該重合体溶液を作製し、該溶液に該ポリマー基材を浸漬して膨潤させ、さらに該ポリマー基材表面で該重合体を架橋または高分子化させることによって、該ポリマー基材表面と該重合体との間に相互貫入網目構造を生成させたことを特徴とする湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

【請求項２】

該重合体がエポキシ基を有するブロックポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第１項に記載の湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

【請求項３】

該ブロックポリマーが、潤滑性を発現する部位とエポキシ基を有する部位とからなるブロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第２項に記載の湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

【請求項４】

該潤滑性を発現する部位が、アクリルアミドもしくはアクリルアミド誘導体よりなる重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第３項に記載の湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

【請求項５】

該重合体がマクロモノマーであることを特徴とする特許請求の範囲第１項に記載の湿潤時

に表面が潤滑性を有する医療用具。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、医療用具に関する。更に詳しくは、医療用具の材料表面に存在している重合体により、湿潤時に優れた潤滑性を有する医療用具およびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

気管、消化管、尿道、血管、その他の体腔や組織へ挿入されるカテーテル等の医療用具や、これらに挿入されるガイドワイヤー・スタイレット等の医療用具の基材表面は、一般に血栓、組織接着、異物反応などが数多く確認される。したがって組織への損傷を低減し、目的部位へ確実に挿入することが必要となり、さらに組織内での留置の際の粘膜の炎症や損傷を最小限にするために潤滑性を有する表面が必要となってくる。

【０００３】

このため低摩擦材料を基材として用いたり、さらに基材表面に潤滑剤をコーティングしたりしている。例えば、これら医療用具の基材としてフッ素樹脂やポリエチレン樹脂等の低摩擦素材を用いたり、さらにフッ素樹脂、シリコンオイル、オリーブオイル、グリセリン等を表面塗布したりしている。しかしながら、この方法では永続的な潤滑性は期待できず、潤滑性を有する物質の基材表面からの剥離、溶出、脱離等の安全性の面で問題があった。また、基材として低摩擦材料である高密度ポリエチレンを用いたり、オイルを表面塗布する場合などがあるが、充分な潤滑性が得られず、また効果の持続性がなく、オイル等が流失してしまったり、あるいは表面の感触から、製品管理が困難になる懸念があった。

【０００４】

米国特許第４１００３０９号および特開昭５９－１９５８２には、潤滑性を有する物質としてポリビニルピロリドンとポリウレタンとの共重合体を用いる旨が開示されている。この方法においては、潤滑性および持続性の点では満足のいく方法であるが、塗布してある重合体が２種類以上であること、また反応性基としてイソシアネート基の存在を必須としており、イソシアネート基と反応性の低い基材および潤滑性を有する重合体との反応は不可能であり、好ましくない。

【０００５】

特開昭５９－８１３４１号には、医療用具表面に未反応のイソシアネート基を生成させ、これとイソシアネート基と共有結合可能な親水性重合体とを反応させることにより潤滑性を付与する方法が開示されている。この方法により、良好な潤滑性が得られ、その潤滑性はある程度持続することが期待できる。しかし、この方法では、親水性重合体がＮ－ビニル－２－ピロリドン等を主成分とする時は、重合体の強度が充分でないため、繰り返し使用することで、潤滑性の低下という問題がある。また、イソシアネート基などをコーティングしたあとに潤滑性を有する重合体をコーティングする場合には、コーティング工程が複数回以上になることや未反応のイソシアネート基の存在などの懸念があり、あまり好ましいものではない。

【０００６】

また、特公平１－５５０２３号には、医療用具の表面に単量体が２種類以上からなる共重合体を主鎖とする活性水素を有する化合物をポリイソシアネート化合物を介して結合させ、生体適合性を付与する方法が開示されている。しかし、この方法においては、医療用具を構成する基材の表面に、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基の少なくとも１種類以上の存在が不可欠であり、ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィンなどの上記の官能基を有していない医療用具においては処理が不可能であるという欠点がある。

【０００７】

さらに、特公平１－３３１８１号には、医療用具を構成する基材の表面に存在する反応性官能基と無水マレイン酸系高分子とを共有結合させることにより、潤滑性を付与する方法

が開示されている。しかし、この方法においても医療用具を構成する基材の表面に反応性官能基の存在が不可欠であり、反応性官能基を有していない基材には直接導入できないという欠点がある。さらに、反応性官能基を有していない基材を用いる場合には、あらかじめ基材を反応性官能基を有する化合物の溶液で処理することにより、基材の表面に反応性官能基を存在させる方法が上記公報中に記載されているが、該化合物が基材表面に安定に結合しないと潤滑性を発現する重合体も安定に結合できないという問題がある。

【０００８】

さらに、ＷＯ９０／０１３４４には、ポリウレタン表面にコーティング操作により、アルカリ金属アルコラート基、アミノ基、アルカリ金属アミド基、カルボン酸基、スルホン酸基、マグネシウムハライド基およびフッ素ホウ素系錯体基の少なくとも一つを導入し、さらにコーティング操作により、これらの官能基と反応しうる親水性ポリマーを表面に固定化することが開示されているが、コーティング操作が複数であること、さらにオレフィン材料への適用は不可能であり、適用素材としてかなり限定されるものであった。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように医療用具の表面上に潤滑性を付与するためには、疎水性基材の表面に親水性ポリマーを固定化させることが最も好ましいが、親水性ポリマーの耐久性から、効果と安全性を兼ね備えた医療用具は存在していなかった。

【００１０】

したがって、本発明の目的は上記に述べた問題点を解決し、体液や水系溶媒中において永続的な低摩擦性を有し、しかも安全性の高い医療用具を提供することにある。また、医療用具の基材が反応性基を有していないポリオレフィンなどの場合でも、湿潤時に潤滑性を有する重合体を基材表面に簡便にコーティング可能な医療用具の製造方法を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記に記載されている発明により達成される。

（１）水溶性または水膨潤性重合体の架橋物または高分子化物が、医療用具の基材表面で、相互貫入網目構造を形成したことを特徴とする湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

（２）該重合体がエポキシ基を有するブロックポリマーであることを特徴とする（１）に記載の湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

（３）該重合体がマクロモノマーであることを特徴とする（１）に記載の湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具。

（４）水溶性または水膨潤性重合体を医療用具の基材が膨潤する溶媒に溶解して該重合体溶液を作製し、該溶液に医療用具の基材を浸漬して膨潤させ、さらに基材表面で該重合体を架橋または高分子化させたことを特徴とする湿潤時に表面が潤滑性を有する医療用具の製造方法。

【００１２】

本発明においては、医療用具の基材表面が溶媒により膨潤し、水溶性または水膨潤性重合体との間に、相互貫入網目構造を生成することにより、該重合体の基材への固定を強固にするものである。相互貫入網目構造は、基材と該重合体層との界面で形成されていれば良い。界面での結合を強化することにより、耐剥離性に優れた表面潤滑層を形成させることとなる。

【００１３】

本発明において、医療用具を構成する基材は、機械的強度が大きく寸法が著しく変化しなければ、溶媒に対して膨潤すればいかなるものであっても構わないが、好ましくは式（１）の式により算出された膨潤率が、１～１００％、好ましくは５～４０％、より好ましくは１０～３０％の条件で該重合体をコーティングできる基材と溶媒の組み合わせであることが望まれる。

【００１４】
【数１】

$$膨潤率（\%）= \frac{\Delta W／溶媒の密度}{Wo／基材の密度} \times 100 \qquad （1）$$

【００１５】
また膨潤率の測定方法は以下の方法で測定する。
（１）医療用具を構成する基材を１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートに切断し（この時の重量をＷｏとする）、溶媒２５ｍｌに浸漬させる。
（２）浸漬後、即座に表面に存在する溶媒を拭き取り、重量変化（ΔＷ）を算出する。
浸漬時間に関しては、基材の寸法が著しく変化せず、要求されている物性が保持される範囲内であれば、いかなる時間でも構わないが、操作性の観点から１秒～１０分、好ましくは１０秒～５分、より好ましくは３０秒～３分であることが望まれる。
【００１６】
さらに、具体的な素材としては、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステルあるいはこれらのブロックまたはグラフト共重合体やアロイ化成型物や多層化成形物であり、アルカリ金属アルコラート基、アミノ基、アルカリ金属アミド基、カルボン酸基、スルホン酸基、マグネシウムハライド基およびフッ素ホウ素系錯体基を含有する必要はなく、使用する溶媒に膨潤すれば良い。
【００１７】
一方、本発明において湿潤時に潤滑性を有する水溶性または水膨潤性重合体は、要求される機械的強度や潤滑性の機能により異なるが、加熱処理や触媒を添加することにより架橋するエポキシ基を有するブロックポリマーや高分子化するマクロモノマーが好適に使用される。また、患者の体温（３０～４０℃）において吸水し、潤滑性を発現する重合体であり、架橋または不溶化した際に吸水率が１００％以下のものである。
【００１８】
さらにブロックポリマーにおいては、潤滑性を発現する部位とエポキシ基を有する部位とからなるブロック共重合体であることが望ましい。潤滑性を発現する部位は、体液や水系溶媒中において潤滑性を発現すればいかなるものであっても良いが、合成の容易性や操作性などを考慮すると、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体よりなる重合体、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、糖、リン脂質を側鎖に有する単量体を構成成分とする重合体あるいは無水マレイン酸系重合体などが挙げられる。無水マレイン酸系重合体としては、水溶解性に限定されず、無水マレイン酸系高分子を主成分としていれば不溶化されたものであっても、湿潤時に潤滑性を発現するものであれば良い。さらに、基材を膨潤させる溶媒に、重合体を溶解させてコーティングすることを考慮すると、有機溶媒にも可溶な重合体、すなわち両親媒性重合体が好ましい。
【００１９】
一方マクロモノマーにおいては、枝の部分が潤滑性を発現する部位で、幹の部分が加熱処理により架橋または高分子化するドメインを有する部位であることが望ましい。具体的には、グリシジルメタアクリレートとジメチルアクリルアミドとのマクロモノマー、グリシジルメタアクリレートと無水マレイン酸・ヒドロキシエチルメタアクリレート共重合体とのマクロモノマー、グリシジルメタアクリレートと無水マレイン酸・アクリルアミド共重合体とのマクロモノマー等が例示される。
【００２０】
さらに本発明による医療用具とは、体液や血液などと接触して用いる器具のことであり、体液や生理食塩水などの水系液体中において表面が潤滑性を有し、操作性の向上や組織粘

膜の損傷の低減が可能なものである。具体的には、血管内で使用されるガイドワイヤーやカテーテル等が挙げられるが、その他にも以下の医療器が示される。
（１）胃管カテーテル、栄養カテーテル、経管栄養用チューブなどの経口もしくは経鼻的に消化器官内に挿入ないし留置されるカテーテル類。
（２）酸素カテーテル、酸素カヌラ、気管内チューブのチューブやカフ、気管切開チューブのチューブやカフ、気管内吸引カテーテルなどの経口または経鼻的に気道ないし気管内に挿入ないし留置されるカテーテル類。
（３）尿道カテーテル、導尿カテーテル、バルーンカテーテルのカテーテルやバルーンなどの尿道ないし尿管内に挿入ないし留置されるカテーテル類。
（４）吸引カテーテル、排液カテーテル、直腸カテーテルなどの各種体腔、臓器、組織内に挿入ないし留置されるカテーテル類。
（５）留置針、ＩＶＨカテーテル、サーモダイリューションカテーテル、血管造影用カテーテル、血管拡張用カテーテルおよびダイレーターあるいはイントロデューサーなどの血管内に挿入ないし留置されるカテーテル類。あるいは、これらのカテーテル用のガイドワーヤー、スタイレットなど。
（６）各種器官層入用の検査器具や治療器具、コンタクトレンズなど。
（７）ステント類や人工血管、人工気管、人工気管支など。
（８）体外循環治療用の医療器（人工肺、人工心臓、人工腎臓など）やその回路類。
【００２１】
【実施例】
以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。
（実施例１）アジピン酸２塩化物７２．３ｇに５０℃でトリエチレングリコール２９．７ｇを滴下した後、５０℃で３時間塩酸を減圧除去して得られたオリゴエステル２２．５ｇにメチルエチルケトン４．５ｇを加え水酸化ナトリウム５ｇ、３１％過酸化水素６．９３ｇ、界面活性剤ジオクチルフォスフェート０．４４ｇ、水１２０ｇよりなる溶液に滴下し、－５℃で２０分間反応させた。反応生成物を水洗、メタノール洗浄を繰り返した後、乾燥させて分子内に複数のパーオキサイド基を有するポリ過酸化物を得た。このポリ過酸化物を開始剤として０．５ｇ、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）９．５ｇを、ベンゼン３０ｇを溶媒として、８０℃、２時間減圧下で撹拌しながら重合体した。反応生成物は貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、分子内に複数のパーオキサイド基を有するポリグリシジルメタアクリレート（ＰＰＯ－ＧＭＡ）を得た。続いてＰＰＯ－ＧＭＡ１．０ｇをジメチルアクリルアミド９．０ｇ、溶媒としてジメチルスルフォキシド９０ｇを仕込み、減圧で密閉にした後、８０℃に加熱して１８時間重合反応を行なった。反応後、貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、分子内にエポキシ基材を有する湿潤時に潤滑性を発現するブロックポリマーを得た。本ポリマーはＮＭＲおよびＩＲ測定により、分子内にエポキシ基の存在が確認できた。
【００２２】
上記ブロックポリマー２重量部と触媒としてピリジン１重量部を１，４－ジオキサンに溶解した。本溶液にポリウレタン（ダウケミカル社製：ペレセン７５Ｄ）の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は、２５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められずエーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。
【００２３】
得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。また、１時間の煮沸においても煮沸前の潤滑性を有しており、耐久性においても優れていることが確認できた。
【００２４】
（比較例１）

密閉可能な反応容器に、グリシジルメタアクリレート１０ｇを溶媒であるジメチルスルホキシド９０ｇに溶解し、これに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０５ｇを加え減圧下で８０℃、１８時間反応を行なった。反応後、貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製しＮＭＲ、ＩＲによりポリグリシジルアクリレートのホモポリマーであることを確認した。また、ジメチルアクリルアミド１０ｇをジメチルスルホキシド９０ｇに加え同様な方法にて重合し、ＮＭＲ、ＩＲによりポリジメチルアクリルアミドのホモポリマーであることを確認した。

【００２５】

上記ポリマー２種の２重量部を１，４－ジオキサンに溶解し、本溶液にポリウレタン（ダウケミカル社製：ペレセン７５Ｄ　）のシート１ｃｍ×３ｃｍ×０．３　ｍｍ３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は２５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。

【００２６】

得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。しかし、１時間の煮沸後においては、ほとんど潤滑性を有しておらず、耐久性が低いことが確認された。

【００２７】

（実施例２）

実施例１と同様なブロックポリマー２重量部と触媒としてピリジン１重量部をテトラヒドロフランにに溶解しエチレン－酢酸ビニル共重合体（住友化学工業株式会社製：エバテート）の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを１分浸漬させた。そのときの膨潤率は１５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。

【００２８】

得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。また、１時間の煮沸においても煮沸前の潤滑性を有しており、耐久性においても優れていることが確認できた。

【００２９】

（比較例２）

比較例１と同様な２種のポリマー溶液にエバテートの１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを１分浸漬させた。そのときの膨潤率は１５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。

【００３０】

得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。しかし、１時間の煮沸後においては、ほとんど潤滑性を有しておらず、耐久性が低いことが確認された。

【００３１】

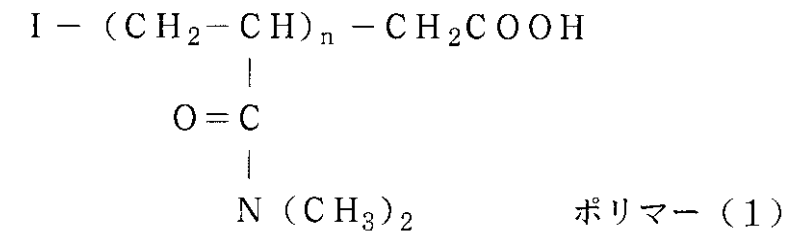
（実施例３）

密閉可能な反応容器に、ジメチルアクリルアミド１０ｇと連鎖移動剤としてヨード酢酸１ｇさらに開始剤としてｔ－ブチルパーオクトエイト０．０５ｇを入れ、減圧下で８０℃、８時間反応させ、ポリマー（１）を得た。このポリマー（１）の５ｇとグリシジルメタアクリレート１ｇとをベンゼン９０ｇに溶解し少量のハイドロキノンの存在下で、窒素雰囲

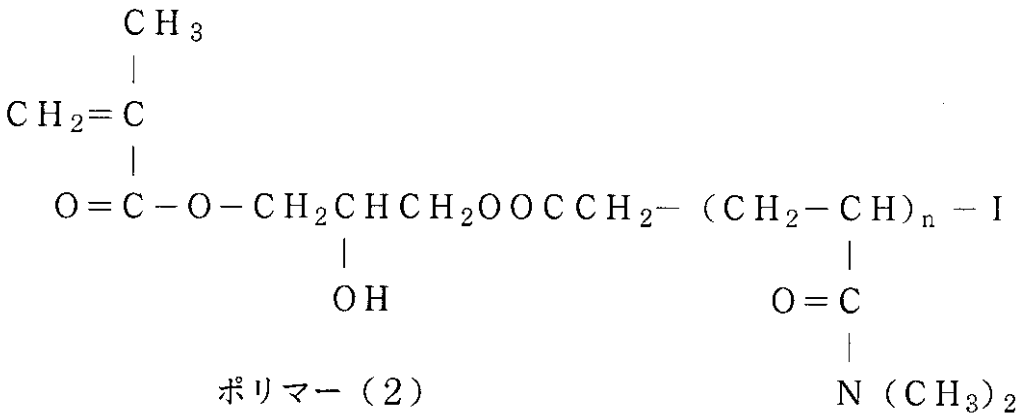
気中６０℃、８時間反応させた。反応生成物は貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、ポリマー（２）を得た。得られた生成物はＮＭＲの測定によりポリマー（２）のようなマクロモノマー構造であることが確認された。

【００３２】

【化１】



ポリマー（１）



ポリマー（２）

【００３３】

上記ポリマー（２）の２重合部と開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０１重量部をクロロホルムに溶解し、エチレン－塩ビ共重合体（東ソー株式会社：リューロンＥ）の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は１９％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していた炭素－炭素の二重結合が認められず、高分子化されていることが確認された。

【００３４】

得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。また、１時間の煮沸においても煮沸前の優れた潤滑性を有しており、耐久性においても優れていることが確認できた。

【００３５】

（比較例３）

比較例１と同様なポリマー２種をクロロホルムに溶解した。本溶液に上記エチレン－塩ビ共重合体の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は１９％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させ、水洗して湿潤時に潤滑性を有する表面を得た。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。

【００３６】

得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。しかし、１時間の煮沸後においては、ほとんど潤滑性を有しておらず、耐久性が低いことが確認された。

【００３７】

（実施例４）
密閉可能な反応容器に、グリシジルメタアクリレート９．８ｇ、無水マレイン酸１４．２ｇ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０５ｇを溶媒であるジメチルスルホキシド９０ｇに溶解し、減圧下で８０℃、１８時間反応を行なった。反応後、貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、ポリマーを得た。本ポリマーはＮＭＲおよびＩＲ測定により、分子内にエポキシ基の存在が確認できた。
【００３８】
上記ポリマーの２重量部と触媒としてピリジン１重量部をテトラヒドロフランに溶解し、エチレン－メチルメタアクリレート共重合体（住友化学株式会社製：アクリフト） のシート１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ ｍｍを３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は、２５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間応させた。反応後、エタノール中で硫酸を触媒として無水マレイン酸を開環させ、炭酸水素ナトリウムの生理食塩水溶液を用いてアルカリ洗浄を行ない試料とした。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行なったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。
【００３９】
得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。また、１時間の煮沸においても煮沸前の優れた潤滑性を有しており、耐久性においても優れていることが確認できた。
【００４０】
（比較例４）
密閉可能な反応容器に、グリシジルメタアクリレート１０ｇ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０２ｇを溶媒であるジメチルスルホキシド９０ｇに溶解し、減圧下で８０℃、１８時間反応を行なった。反応後、貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、湿潤時に潤滑性を発現するポリマーを得た。本ポリマーはＮＭＲおよびＩＲ測定により、分子内にエポキシ基を有するポリグリシジルメタアクリレートのホモポリマーであることを確認した。
【００４１】
また、密閉可能な反応容器に無水マレイン酸モノマー５ｇと光増感剤としてカンファーキノン０．１ｇを溶媒であるベンゼン５０ｇに入れ、ＵＶ照射後、減圧下で８０℃、１８時間反応を行なった。反応後、貧溶媒をジエチルエーテル、良溶媒をテトラヒドロフランとして精製し、湿潤時に潤滑性を発現するポリマーを得た。本ポリマーはＮＭＲおよびＩＲ測定により、無水マレイン酸のホモポリマーであることを確認した。
【００４２】
上記ポリマー２種の２重量部をテトラヒドロフランに溶解し、エチレン－メチルメタクリレート共重合体（住友化学株式会社製：アクリフト）のシート１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍを３０秒間浸漬させた。そのときの膨潤率は２５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させた。反応後、エタノール中で硫酸を触媒として無水マレイン酸を開環させ、炭酸水素ナトリウムの生理食塩水溶液を用いてアルカリ洗浄を行ない試料とした。この試料をＡＴＲ－ＩＲにより表面分析を行ったところ、コーティング前に存在していたエポキシ基のピークが認められず、エーテル結合のピークが確認され、エポキシ基の架橋が確認された。
【００４３】
得られたシートは生理食塩水または水に浸漬させると、優れた潤滑性を示した。しかし、１時間煮沸後においては、ほとんど潤滑性を有しておらず、耐久性が低いことが確認された。
【００４４】
（比較例５）
実施例３と同様なマクロモノマー２重量部と、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０１重量部をメタノールに溶解し、エチレン－塩ビ共重合体（東ソー株式会社：リュ

ーロンＥ）の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを３０秒間浸漬させた。その時の膨潤率は０．５％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させた。

【００４５】

反応後、水洗直後は潤滑性を発現したが、水洗中に潤滑性が低下し、耐久性が低いことが確認された。

【００４６】

（比較例６）

実施例４と同様な重合体２重量部と触媒としてピリジン１重量部をメタノールに溶解し、エチレン－メチルメタアクリレート（住友化学株式会社：アクリフト）の１ｃｍ×３ｃｍ×０．３ｍｍのシートを３０秒浸漬させた。その時の膨潤率は０．８％であった。さらに、コーティングしたシートを６０℃、１８時間反応させた。

【００４７】

反応後、エタノール中で硫酸を触媒として無水マレイン酸を開環させ、炭酸水素ナトリウムの生理食塩水溶液を用いてアルカリ洗浄を行い試料とした。アルカリ洗浄直後は潤滑性を発現したが、洗浄中に潤滑性が低下し、耐久性が低いことが確認された。

【００４８】

【発明の効果】

以上述べたように本発明は、加熱処理により架橋または高分子化する水溶性または水膨潤性重合体を医療用具の基材を膨潤させる溶媒に溶解し該重合体溶液を作成し、該重合体溶液に医療用具の基材を浸漬し膨潤させながら、基材表面に該重合体をコーティングし、加熱処理等により基材と該重合体間に相互貫入網目構造を生成させ該重合体を基材表面に固定化したものであるため、従来のシリコンオイルやグリセリンなどを使用するものとは異なり、剥離や溶出がなく、耐久性や安全性の高い医療用具が可能となる。また、該重合体が湿潤時に潤滑性を発現するため、体内への挿入時における抵抗は少なくなり、操作性の向上、組織粘膜の損傷低減、患者の苦痛低減等の効果がある。さらに、従来のような複数回のコーティング等を必要としないため、製造工程の簡略化や工程管理が容易となる。

フロントページの続き

合議体
審判長　森田　ひとみ
審判官　弘實　謙二
審判官　横尾　俊一

(56)参考文献　特開昭６０－２５９２６９（ＪＰ，Ａ）
特開平６－４１３１０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－８７９６８（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３０９１３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１０９５７５（ＪＰ，Ａ）
特開平２－８５２１６（ＪＰ，Ａ）
特公昭５２－４９９（ＪＰ，Ｂ２）
特表昭６１－５０３００８（ＪＰ，Ａ）
特表平６－５０６０１９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第４５８９８７３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４６１０６９０（ＵＳ，Ａ）
米国特許第５１３７６３３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４５５７７２４（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４５２７２９３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４８７２８６７（ＵＳ，Ａ）
国際公開第９０／０１３４４（WO，Ａ１）
ポリマーアロイ－基礎と応用－1981年4月1日，第１版第１刷発行，社団法人日本高分子学会編，株式会社東系化学同人，P.338～341
新版高分子辞典，高分子学会，高分子辞典編集委員会編，1988年11月25日，初版第１刷，株式会社朝倉書店発行，第１頁
Polymer News,17(3),p.70-74,1992

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
A61L 29/00,27/00,31/00