

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 7 月 4 日 (04.07.2013)



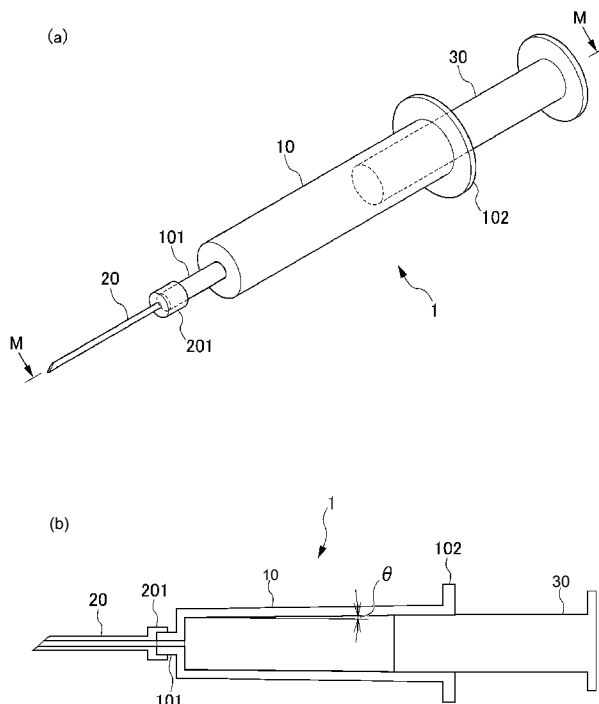
(10) 国際公開番号
WO 2013/099446 A 1

- (51) 国際特許分類 :
A61J 1/05 (2006.01) A61M 5/28 (2006.01)
A61L 31/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/078884
- (22) 国際出願日 : 2012 年 11 月 7 日 (07.11.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2011-284400 2011 年 12 月 26 日 (26.12.2011) JP
- (71) 出願人 : ポリプラスチックス株式会社 (POLY-
PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港
区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 小野寺 章晃 (NODERA, Takateru); 〒
4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプ
ラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人 : 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-
12 サピアタワー Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
ML, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR OUTER TUBE FOR PRE-FILLED SYRINGE

(54) 発明の名称 : プレフィル ドシリンジ用外筒の製造方法



(57) Abstract: Provided is a technology for the production of an outer tube for a pre-filled syringe having high transparency and produced by using a cyclic olefin resin as a raw material therefor. In the method for producing the outer tube for a pre-filled syringe formed by injection molding a cyclic olefin resin composition, the surface roughness of the core of an injection molding mold, for molding the outer tube for the pre-filled syringe, is adjusted to a specific range, and an outer tube for the pre-filled syringe is produced that has a light ray transmittance of at least 70% when light having a wavelength of 450 nm vertically incident to the side wall of the outer tube of the pre-filled syringe has passed through said side wall.

(57) 要約 環状オレフィン樹脂を原料として製造され、高い透明性を有するプレフィル ドシリンジ用外筒を製造する技術を提供する。環状オレフィン樹脂組成物を射出成形してなるプレフィル ドシリンジ用外筒を製造する方法において、プレフィル ドシリンジ用外筒を成形するための、射出成形用金型のコアの表面粗さが特定の範囲に調整し、プレフィル ドシリンジ用外筒の側壁に対して垂直に入射する波長450nmの光が前記側壁を透過したときの光線透過率が70%以上であるプレフィル ドシリンジ用外筒を製造する。

WO 2013/099446 A1

明 細 書

発明の名称 : プレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン樹脂を用いて製造したプレフィル ドシ リンジ用外筒に関する。

背景技術

[0002] 従来一般的なシリンジは、使用時に薬剤を吸い上げる方法で使用されていた。しかしながら、この使用法は操作効率が悪いことや薬剤の充填ミス等のヒューマンエラーが発生しやすい。そこで、最近では、予め所定の薬剤を所定量充填したプレフィル ドシ リンジが好ましく使用されている。

[0003] プレフィル ドシ リンジを構成する材料は、軽量、割れ難い等の取り扱いの容易性等の観点から樹脂であることが好ましい。しかしながら、一般的なシリンジの製造に使用されるポリプロピレンを用いて製造されたプレフィル ドシ リンジは、ポリプロピレンの水蒸気バリア性が低いため、薬剤に含まれる水分が、保管時に揮発する問題が生じる。

[0004] また、使用する樹脂の種類によっては、樹脂の耐薬品性が不十分な結果、プレフィル ドシ リンジの保管中に樹脂に含まれる成分が薬剤中に溶出する等の問題が生じる。また、プレフィル ドシ リンジは薬剤が充填される前に加熱殺菌されるため、耐熱性に優れることも要求される。

[0005] このため、プレフィル ドシ リンジの原料として使用可能な樹脂は限られており、使用可能な樹脂としては、例えば、特許文献 1 に記載されるような芳香族ビニル系重合体が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1 : 特開平 11—164887 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、環状オレフィン樹脂は、耐熱性、耐薬品性、水蒸気バリア性等に優れる樹脂として知られている。さらに、環状オレフィン樹脂は透明性にも優れるため、環状オレフィン樹脂を用いてプレフィル ドシ リンジを製造すると、薬剤を視認しやすいという効果も得られる。

[0008] 本発明者らは、樹脂製のプレフィル ドシ リンジの性能を改善する目的で、環状オレフィン樹脂を原料とするプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造を試みたところ、製造されたプレフィル ドシ リンジ用外筒の透明性が良好ではなかった。

[0009] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、環状オレフィン樹脂を原料として製造され、高い透明性を有するプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造する技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[001 0] そこで、本発明者らは、環状オレフィン樹脂を原料として製造され、高い透明性を有するプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造するために鋭意研究を重ねた。その結果、プレフィル ドシ リンジ用外筒を成形するための、射出成形用金型のコア（可動側）の表面粗さが特定の範囲にあれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[001 1] （１） 環状オレフィン樹脂組成物を射出成形してなるプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造する方法であって、射出成形金型を構成するコアの表面粗さ R_z が $50 \mu m$ 以下の射出成形用金型を用い、プレフィル ドシ リンジ用外筒の側壁に対して垂直に入射する波長 $450 nm$ の光が前記側壁を透過したときの光線透過率が 70% 以上であるプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法。

[001 2] （２） 前記表面粗さは $30 \mu m$ 以上である（１）に記載のプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法。

[001 3] （３） 射出成形金型を構成するコアの抜き勾配が実質的に 0 度である（１）又は（２）に記載のプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法。

[0014] (4) 前記コア表面には、Ti、Cr、Zr、C、Al及びNiから選択される少なくとも一種の元素を含む潤滑性硬質皮膜が形成されている (1) から (3) のいずれかに記載のプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法。

[0015] (5) 前記潤滑性硬質皮膜は、ダイヤモンドカーボン (DLC)、CrN、TiN、TiC、TiCN、TiAlN、TiCrN、AlCrN、ZrN、又はNiから選択される少なくとも一種から構成される (4) に記載のプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、環状オレフィン樹脂を原料として用い、高い透明性を有するプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] 図1は、プレフィル ドシ リンジを模式的に示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は(a)のMM断面図である。

[図2] 図2(a)は、実施例で製造したプレフィル ドシ リンジ用外筒の寸法を示す図であり、(b)は金型内のスプルー、ランナー、ゲートの位置を示す図である。

[図3] 光線透過率の測定方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0019] 本発明はプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造する方法である。本発明において製造されるプレフィル ドシ リンジ用外筒の形状は特に限定されない。先ず、本発明のプレフィル ドシ リンジ用外筒が使用される一般的なプレフィル ドシ リンジについて図面を用いて簡単に説明する。

[0020] < プレフィル ドシ リンジ >

図1はプレフィル ドシ リンジを模式的に示す図であり、(a)は斜視図であり、(b)は(a)のMM断面図である。プレフィル ドシ リンジ1は、プレフィル ドシ リンジ用外筒10、プレフィル ドシ リンジ用外筒10の一端と

連結したカニユーレ20、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の他端からプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の内部に進退可能に挿通されたプランジャー30とを備える。

[0021] プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の一端には、カニユーレ20と連結するためのルアー101、他端にはフランジ102が形成されている。また、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の内部の空間は薬剤が収容される薬剤収容空間である。フランジ102側のプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の開口から、プランジャー30が挿通される。また、図1(b)に示すように、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の内壁面の抜き勾配をeとした。

[0022] カニユーレ20は、端部のストッパー201が存在し、このストッパー201が上記ルアー101と嵌合することで、カニユーレ20とプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 とが連結する。

[0023] プランジャー30は、上記の通り、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の端部から薬剤収容空間に進退可能に挿通されている。プレフィル ドシ リンジの保管時においては、プランジャー30の端部は薬剤収容空間内の薬剤と接触した状態にある。

[0024] 続いて、プレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法について簡単に説明する。上記プレフィル ドシ リンジ1内に薬剤が充填された状態で一定期間保管した後、使用時にプランジャー30をプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の内部にさらに押し込むことで、薬剤収容空間の容積が小さくなると同時に、ルアー部101から薬剤が押出され、押出された薬剤はカニユーレ20内を通過して、プレフィル ドシ リンジの外部に出る。

[0025] 上記の通り、プレフィル ドシ リンジ1は、内部に薬剤が収容された状態で一定期間保管される。このため、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 が、水蒸気透過性の低い材料から構成される場合には、薬剤に含まれる水分が外部に出てしまう問題が生じる。

[0026] また、プレフィル ドシ リンジ1の内部に薬剤が収容された状態で長期間保管すると、薬剤とプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 の内壁面とが接触した状

態が長期間続くことになる。したがって、プレフィル ドシ リンジ用外筒 10 を構成する材料の耐薬品性が低い場合には、その材料の分解物等が薬剤中に溶け出る問題が生じる。

[0027] 本発明の製造方法で得られるプレフィル ドシ リンジ用外筒 10 は、後述する環状オレフィン樹脂組成物から構成される。環状オレフィン樹脂組成物には環状オレフィン樹脂の優れた耐薬品性、水蒸気バリア性が表れるため、環状オレフィン樹脂組成物を用いてプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造した場合には、上記のような問題は生じない。

[0028] しかし、環状オレフィン系樹脂組成物を用いてプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造しようとした場合、十分な透明性をプレフィル ドシ リンジ用外筒が有さないという問題が生じる。

[0029] さらに、環状オレフィン樹脂組成物を原料としてプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造すると、環状オレフィン樹脂固有の硬さゆえに、製造時に金型からプレフィル ドシ リンジ用外筒を取り出しにくくなる。製造時に金型からプレフィル ドシ リンジ用外筒を取り出し難い問題は、生産性の低下につながる。

[0030] 本発明では、以下の方法でプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造するため、環状オレフィン樹脂を用いて製造してなるプレフィル ドシ リンジ用外筒の透明性を高めることができる。

[0031] 特に、本発明の好ましい条件で製造すれば、製造時にプレフィル ドシ リンジ用外筒を金型から容易に取り出すことができ、高品質なプレフィル ドシ リンジ用外筒の生産性を高めることができる。

[0032] < プレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法 >

本発明のプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法は、環状オレフィン樹脂組成物を射出成形してなるプレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法である。

[0033] 本発明の製造方法では、射出成形用金型として、コアの表面粗さ R_z が $50 \mu m$ 以下のものを用いる。コアの表面粗さを上記の範囲に調整することで、環状オレフィン樹脂組成物を原料として用いる場合であっても透明性の高

いプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造することができる。

[0034] コアの表面粗さ R_z を上記範囲に調整する方法は特に限定されないが、粒度番手が 2000 番以上 10000 番以下の研磨材を用いて、コアを研磨する方法が挙げられる。ここで、研磨材の粒度番手が大きくなるほど表面粗さ R_z は小さくなり、粒度番手が小さくなるほど表面粗さ R_z は大きくなる。このため、研磨材の粒度番手を適宜調整することで、上記表面粗さ R_z を調整することができる。また、研磨する際の具体的な方法は特に限定されず、例えば、サンドペーパー等の目の粗い研磨体を用いる方法や、液体状の研磨材（コンパウンド）と布又はスポンジ製のパフと呼ばれる研磨体を使用する方法、又はこれらの方法を組み合わせた方法等が挙げられる。

[0035] ただし、粒度番手が大きくなるほど、表面粗さ R_z は小さくなり、製造直後のプレフィル ドシ リンジ用外筒を金型から取り出しにくくなる。例えば、コアの表面粗さ R_z がおよそ $10\ \mu\text{m}$ 以下になるとこの問題が表れ始める。したがって、製造直後のプレフィル ドシ リンジ用外筒の金型からの取り出しやすさも考慮して、コアの表面粗さを調整する必要がある。例えば、コアの表面粗さ R_z が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であれば、プレフィル ドシ リンジ用外筒は透明性に優れ、且つ製造時にプレフィル ドシ リンジ用外筒が金型から取り出しにくい問題も生じない。コアの表面粗さを上記の好ましい範囲に調整するためには、粒度番手が 2000 番以上 8000 番以下の研磨材を用いることが好ましい。特に好ましいコアの表面粗さ R_z は $30\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0036] また、コアに潤滑性硬質皮膜を形成させることでも、プレフィル ドシ リンジ用外筒の透明性を改善することができる。潤滑性硬質皮膜は、Ti、Cr、Zr、C、Al 及び Si から選択される少なくとも一種の元素を含む。本発明においては、潤滑性硬質皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、CrN、TiN、TiC、TiCN、TiAlN、TiCrN、AlCrN、ZrN、又は Ni から選択される少なくとも一種から構成されることが好ましい。

[0037] コアに潤滑性硬質皮膜を形成する方法は特に限定されないが、例えば、堆積法で形成される。堆積法としては、気相法が好適であり、例えば、直流電源、交流電源又は高周波電源等を電源とするプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法等のCVD法、AIP (Arc Ion Plating) 法等のPVD (Physical Vapor Deposition) 法、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等のスパッタ法、及びイオン化蒸着法等が挙げられる。また、Ni等の場合は電解めっき、無電解めっき等の湿式法が挙げられる。これらの潤滑性硬質皮膜は単層でも多層でもよい。

[0038] 潤滑性硬質皮膜の表面の表面粗さR_zは50 μm以下でなくてもよい。潤滑性硬質皮膜の表面の摩擦係数がコアより小さいため、表面粗さR_zが50 μm以下でなくても、プレフィルドシリンジ用外筒の透明性が高くなる。ただし、潤滑性硬質皮膜を形成する金型表面の表面粗さは、外筒内面の表面粗さを小さくするという理由で50 μm以下である必要がある。

[0039] < 環状オレフィン樹脂組成物 >

プレフィルドシリンジ用外筒の原料となる環状オレフィン樹脂組成物について説明する。環状オレフィン樹脂組成物には環状オレフィン樹脂が含まれる。

[0040] 環状オレフィン樹脂は、環状オレフィン成分を共重合成分として含むものであり、環状オレフィン成分を主鎖に含むポリオレフィン樹脂であれば、特に限定されるものではない。例えば、環状オレフィンの付加重合体又はその水素添加物、環状オレフィンとα-オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物等を挙げることができる。

[0041] また、環状オレフィン樹脂としては、上記重合体に、さらに極性基を有する不飽和化合物をグラフト及び/又は共重合したもの、を含む。

[0042] 極性基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィノ基等をあげることができ、極性基を有する不飽和化合物としては

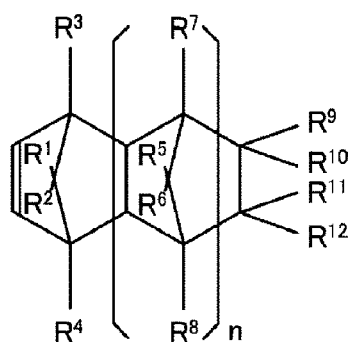
、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1~10)エステル、マレイン酸アルキル(炭素数1~10)エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等を挙げることができ、好ましくは、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィノ基が挙げられる。

[0043] 環状オレフィン樹脂としては、環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物が好ましい。

[0044] また、環状オレフィン成分を共重合成分として含む環状オレフィン系樹脂としては、市販の樹脂を用いることも可能である。市販されている環状オレフィン系樹脂としては、例えば、TOPAS(登録商標)(Topas Advanced Polymers社製)、アペル(登録商標)(三井化学社製)、ゼオネックス(登録商標)(日本ゼオン社製)、ゼオノア(登録商標)(日本ゼオン社製)、アートン(登録商標)(JSR社製)等を挙げることができる。

[0045] 環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体として、特に好ましい例としては、〔1〕炭素数2~20の α -オレフィン成分と、〔2〕下記一般式(I)で示される環状オレフィン成分と、を含む共重合体を挙げることができる。

[化1]



(I)

(式中、R¹~R¹²は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハ

口ゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく

R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成していてもよい。

また、 n は、0又は正の整数を示し、

n が2以上の場合には、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0046] (1) 炭素数2～20の α -オレフィン成分について説明する。炭素数2～20の α -オレフィン、特に限定されるものではない。例えば、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。また、これらの α -オレフィン成分は、1種単独でも2種以上を同時に使用してもよい。これらの中では、エチレンの単独使用が最も好ましい。

[0047] (2) 一般式(1)で示される環状オレフィン成分について説明する。一般式(1)における $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。

[0048] $R^1 \sim R^8$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0049] また、 $R^9 \sim R^{12}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ステアリル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、その他アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一で

あってもよい。

[0050] R^9 と R^{10} 又は R^{11} と R^{12} とが一体化して2価の炭化水素基を形成する場合の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等を挙げることができる。

[0051] R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とが、互いに環を形成する場合には、形成される環は単環でも多環であってもよく、架橋を有する多環であってもよく、二重結合を有する環であってもよく、またこれらの環の組み合わせからなる環であってもよい。また、これらの環はメチル基等の置換基を有していてもよい。

[0052] 一般式 (I) で示される環状オレフィン成分の具体例としては、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。

[0053] これらの環状オレフィン成分は、1種単独でも、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン (慣用名：ノルボルネン) を単独使用することが好ましい。

[0054] (1) 炭素数2～20の α -オレフィン成分と (2) 一般式 (I) で表される環状オレフィン成分との重合方法及び得られた重合体の水素添加方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法に従って行うことができる。ランダム共重合であっても、ブロック共重合であってもよいが、ランダム共重合であることが好ましい。

[0055] また、用いられる重合触媒についても特に限定されるものではなく、チーダラー・ナッタ系、メタセシス系、メタロセン系触媒等の従来周知の触媒を用いて周知の方法により環状オレフィン系樹脂を得ることができる。

[0056] 次いで、その他共重合成分について簡単に説明する。環状オレフィン系樹脂 (A) は、上記の (1) 炭素数2～20の α -オレフィン成分と、 (2) 一般式 (I) で示される環状オレフィン成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。

[0057] 任意に共重合されていてもよい不飽和単量体としては、特に限定されるも

のではないが、例えば、炭素—炭素二重結合を1分子内に2個以上含む炭化水素系単量体等を挙げることができる。炭素—炭素二重結合を1分子内に2個以上含む炭化水素系単量体の具体例としては、特開2007-302722と同様のものを挙げることができる。

[0058] 上記のような環状オレフィン樹脂を用いた場合、プレフィル ドシ リンジ用外筒が硬くなる。このため、プレフィル ドシ リンジ用外筒の内壁面の抜き勾配 (図1 (b) 中の θ) が小さい場合であっても、抜き勾配が実質的にゼロでなければ、使用時にプランジャーを押してプレフィル ドシ リンジ用外筒内の薬剤を押出す際の妨げになる。なお、上記内壁面の抜き勾配が0度であることは、射出成形金型を構成するコアの抜き勾配が実質的に0度であることを意味する。

[0059] 樹脂を用いてプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造する場合には、製造直後のプレフィル ドシ リンジ用外筒を金型から取り出しやすくするために、プレフィル ドシ リンジ用外筒の内壁面の抜き勾配が実質的にゼロでないことが好ましい。しかし、上記の本発明で使用する射出成形用金型を用いれば、上記抜き勾配が実質的にゼロの場合であっても、製造直後のプレフィル ドシ リンジ用外筒を金型から取り出しやすくなる。

[0060] ここで、上記抜き勾配が実質的にゼロとは、抜き勾配が0.5度以下である場合を指す。そして、抜き勾配が0.5度以下の場合に上記取り出し困難の問題が生じる。

[0061] なお、環状オレフィン樹脂組成物には、本発明の効果を害さない範囲で、環状オレフィン樹脂以外の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、その他の樹脂、無機充填剤、核剤、顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤等が挙げられる。

[0062] < プレフィル ドシ リンジ用外筒の製造方法 >

本発明のプレフィル ドシ リンジ用外筒は射出成形法で製造される。射出成形の製造条件は特に限定されず、使用する環状オレフィン樹脂組成物に応じて適宜設定する。

[0063] < プレフィル ドシ リンジ用外筒 >

本発明の製造方法で製造されたプレフィル ドシ リンジは、透明性が高い。
具体的には、プレフィル ドシ リンジ用外筒の側壁に対して垂直に入射する波
長 4 5 0 n m の光が側壁を透過したときの光線透過率が 7 0 % 以上である。

[0064] また、プレフィル ドシ リンジ用外筒の表面積が大きくなるほど、製造直後
のプレフィル ドシ リンジ用外筒を金型から取り出しにくくなる。プレフィル
ドシ リンジ用外筒の長さ L は、通常、3 0 m m 以上 1 5 0 m m 以下であり、
プレフィル ドシ リンジ用外筒の内径 R は、通常、2 m m 以上 5 0 m m 以下で
ある。上記のような通常の大きさのプレフィル ドシ リンジ用外筒であれば、
上記の通り、射出成形用金型のコアの凹凸を 3 0 μ m 以上 5 0 μ m 以下に設
定することで、製造直後のプレフィル ドシ リンジ用外筒が金型から抜けにく
くなる問題も生じにくし。

実施例

[0065] 以下に、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこ
れらの実施例によって限定されるものではない。

[0066] [射出成形用金型]

本実施例では、図 1 に示す形状のプレフィル ドシ リンジ用外筒を製造する。
このプレフィル ドシ リンジ用外筒の寸法は、図 2 (a) に示した。また、
図 2 (a) に示す通り、実施例で製造したプレフィル ドシ リンジ用外筒は、
内壁面の抜き勾配が 0 度である。

[0067] 上記プレフィル ドシ リンジ用外筒の形状のキャビティを有する金型は、図
2 (b) に示すような形状のスプルー、ランナー、ゲートを備える。ゲート
の位置 G は図 2 (a) にも示した。また、図 2 (b) に示す通り、スプルー
径、ランナーの長さ、ゲート径はそれぞれ、4 . 0 m m 、2 0 m m 、3 . 0
m m である。そして、図 2 (b) に示すように、スプルーとランナーとの接
続点、ランナーとゲートとの接続点に、3 つのエジェクターピンが設けられ
ている (P I N 1 ~ 3) 。また、P I N 1 で表したエジェクターピンには、
離型抵抗を測定するための圧力センサ (「9 2 2 3 A」、日本キスラー社製

) が接続されている。この圧力センサから得られたデータは工業用チャージアンプ (「5073A」、日本キスラー社製) を用いて変換され、変換されたデータは DATAFLOW Light II (日本キスラー社製) でモニター可能になっている。

[0068] そして、表面が表 1 に示す条件で処理された金型を用意した。表 1 における「粒度番手」はコアの表面を処理するために使用した研磨材の粒度番手を表す。実施例 1～5 はダイヤモンド砥粒を用いて行うエアロラップ処理であり、実施例 6 及び比較例 1 はダイヤモンドペーストを用いて旋盤で行う研磨処理である。また、表 1 における「コーティング」は表面処理されたコア表面に形成される潤滑性硬質皮膜の種類を表す。本実施例においては潤滑性硬質皮膜を Ni は無電解めつき法、CrN と TiN は PVD 法、DLC はイオン化蒸着法という方法で形成した。

[0069] [表面粗さの評価]

コア表面の表面粗さ R_z 、潤滑性硬質皮膜の表面の表面粗さ R_z を、株式会社キーエンス社製の「超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 VK-9500」を用いて、JIS B 0601-1994 に準拠した方法で測定した。測定結果を表 1 に示した。なお、表 1 中の単位は μm である。

[0070] [プレフィル ドシリンジ用外筒の製造]

環状オレフィン樹脂組成物として、ノルボルネンとエチレンとの共重合体 (TOPAS 6013S-04、Topas Advanced Polymers 社製、ガラス転移温度 138°C) を用い、実施例及び比較例のプレフィル ドシリンジ用外筒を製造した。なお、製造条件は、金型温度が 105°C 、シリンダー温度が 280°C である。

[0071] 製造直後のプレフィル ドシリンジ用外筒を金型から取り出す際に、PIN 1 にかかった圧力を上記圧力センサで測定した。測定結果 (実施例 1～6 及び比較例 1 の各測定における最大値) を離型抵抗値とし表 1 に示した。表 1 中の単位は MPa である。

[0072] [透明性の評価]

実施例 1～6、比較例 1 のプレフィル ドシ リンジ用外筒の透明性は、日本分光株式会社製 紫外可視分光光度計「V_570」に 積分球装置「ISN—470 型」をセットした装置を用いて測定した。サンプルはプレフィル ドシ リンジ用外筒が延びる方向にシ リンジを半分に切断し、ここから 2 分割された円筒形状のサンプルを切り出した（ここでは、ルアー部とプレフィル ドシ リンジ用外筒との連結位置から 17.5 mm 付近を切り出した）。切り出したサンプルを図 3 に示すようにサンプル固定ホルダーにセットし、450 nm の光に対する光線透過率を測定した。測定結果を表 1 に示した。表 1 中の単位は % である。

[0073] [表 1]

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
砥粒番手	#1000	#2000					#8000
コーティング	なし	なし	Ni	CrN	TiN	DLC	なし
コア表面粗さ	53.4	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	24.9
皮膜面表面粗さ	-	-	52.9	66.5	55.8	71.9	-
離型抵抗値	1.8	4.6	3.8	2.1	2.2	3.6	13
光線透過率	63.7	75.6	76.4	74.7	76.7	78.3	87.0

[0074] 表 1 に示す通り、射出成形金型を構成するコアの表面粗さ R_z が $50 \mu\text{m}$ 以下の場合には、プレフィル ドシ リンジ用外筒の透明性が高くなる。また、実施例 1～5 と実施例 6 とから、コアの表面粗さが $30 \mu\text{m}$ 以下であり、金型のコアに潤滑性硬質皮膜が形成されていない場合には、離型抵抗値が大きくなることが確認された。また、実施例 1 と実施例 2～5 とから、潤滑性硬質皮膜の形成により離型抵抗値が低くなることが確認されると同時に、実施例 1 は潤滑性硬質皮膜が形成されていないにもかかわらず、透明性に優れ、離型抵抗値も実施例 2～5 よりもやや高い程度であることが確認された。

符号の説明

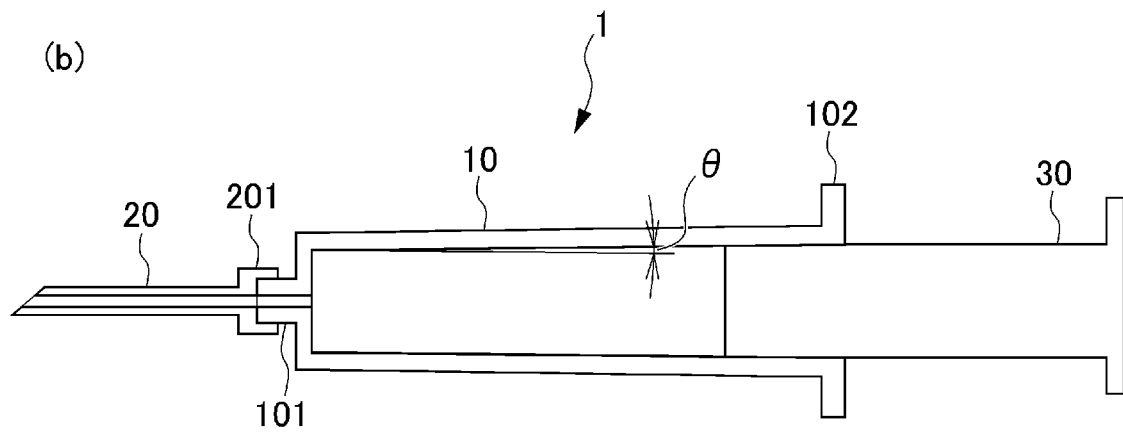
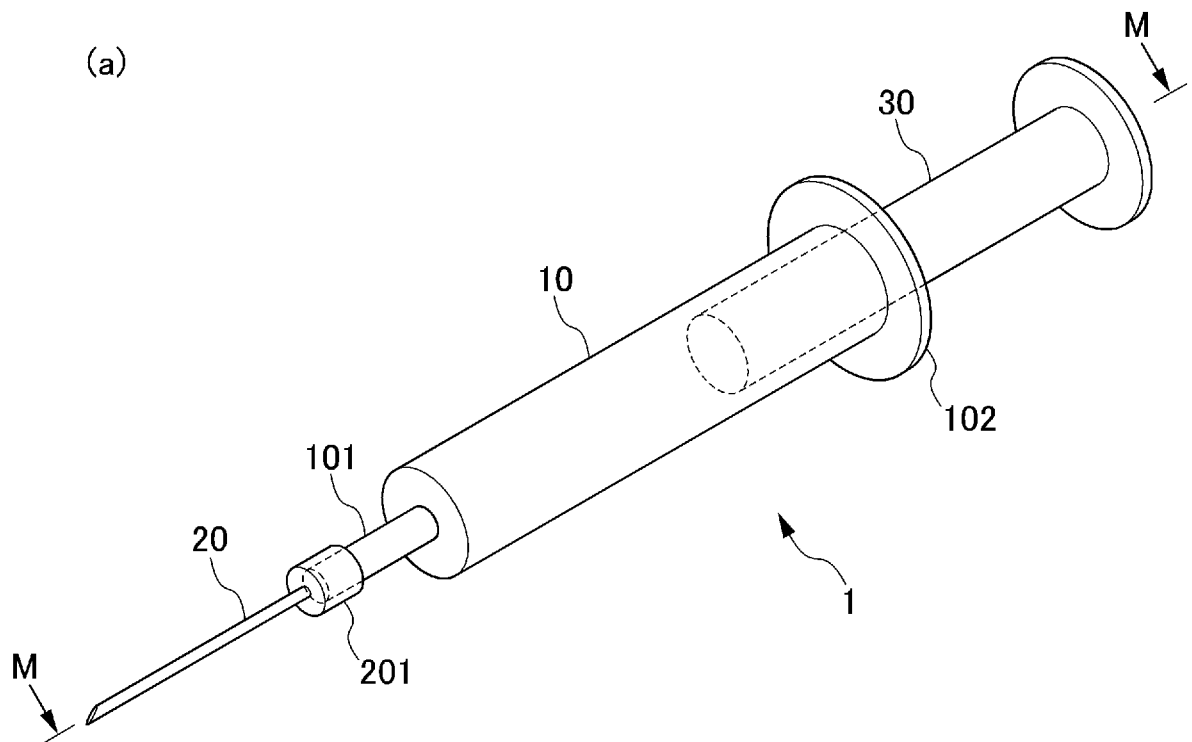
[0075] 1 プレフィル ドシ リンジ
 10 プレフィル ドシ リンジ用外筒
 101 ルアー
 102 フランジ

20	カニユーレ
201	ストッパー
30	プランジャー

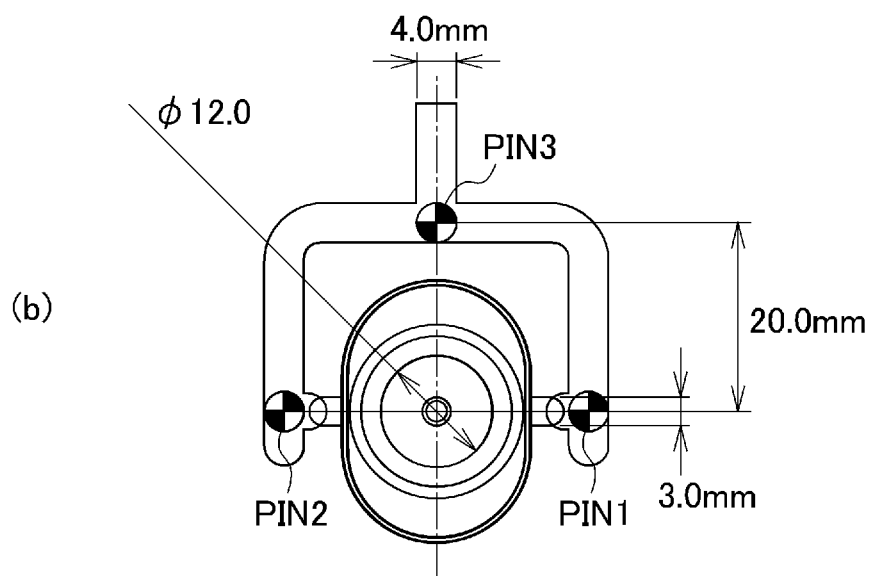
請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィン樹脂組成物を射出成形してなるプレフィルドシリンジ用外筒を製造する方法であって、
- 射出成形金型を構成するコアの表面粗さ R_z が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の射出成形用金型を用い、
- プレフィルドシリンジ用外筒の側壁に対して垂直に入射する波長 450 nm の光が前記側壁を透過したときの光線透過率が 70% 以上であるプレフィルドシリンジ用外筒の製造方法。
- [請求項2] 前記表面粗さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項1に記載のプレフィルドシリンジ用外筒の製造方法。
- [請求項3] 射出成形金型を構成するコアの抜き勾配が実質的に 0 度である請求項1又は2に記載のプレフィルドシリンジ用外筒の製造方法。
- [請求項4] 前記コア表面には、 Ti 、 Cr 、 Zr 、 C 、 Al 及び Ni から選択される少なくとも一種の元素を含む潤滑性硬質皮膜が形成されている請求項1から3のいずれかに記載のプレフィルドシリンジ用外筒の製造方法。
- [請求項5] 前記潤滑性硬質皮膜は、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、 CrN 、 TiN 、 TiC 、 TiCN 、 TiAlN 、 TiCrN 、 AlCrN 、 ZrN 、又は Ni から選択される少なくとも一種から構成される請求項4に記載のプレフィルドシリンジ用外筒の製造方法。

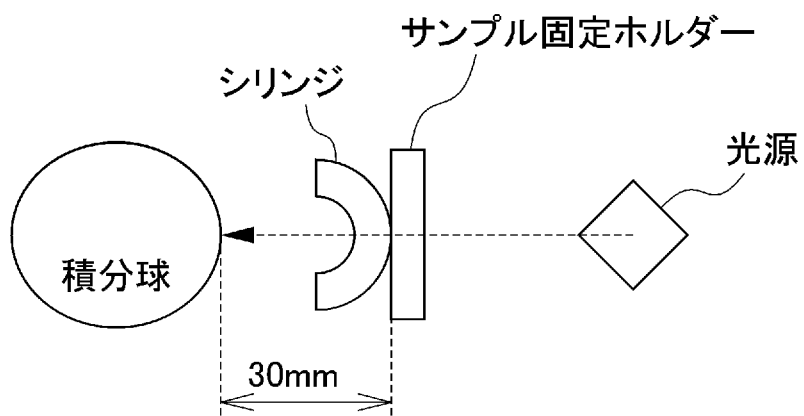
[図1]



(a)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 078884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A 61 J 1 / 05 (2006.01) i , A 61 L 31 / 00 (2006.01) i , A 61 M 5 / 28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A 61 J 1 / 05 , A 61 L 31 / 00 , A 61 M 5 / 28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J P 2005 - 137771 A (Dai kyo Se i k o , Ltd .) , 02 June 2005 (02.06.2005) , paragraph s [0009] , [0011] , [0021] (F a m i l y : none)	1-5
Y	J P 2006 - 077274 A (Sanyo Spe c i a l Steel Co . , Ltd .) , 23 March 2006 (23.03.2006) , paragraph [0002] (F a m i l y : none)	1-5
Y	J P 2001 - 287227 A (Po lypl ast i c s Co . , Ltd .) , 16 Octobe r 2001 (16.10.2001) , paragraph s [0008] , [0009] ; fig . 3 (F a m i l y : none)	2-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January , 2013 (25.01.13)

Date of mailing of the international search report

05 February , 2013 (05.02.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japan e Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 078884

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-084773 A (Tai sei Kako Co., Ltd.), 02 April 1996 (02.04.1996), claim 9 (Family : none)	3-5
Y	WO 2008/149707 A1 (Ito Optical Industrial Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraph [0005] (Family : none)	4-5

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61J1/05 (2006. 01) i, A61L31/00 (2006. 01) i, A61M5/28 (2006. 01) i

B . 一 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61J1/05, A61L31/00, A61M5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
8 年

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-137771 A (株式会社大協精エ) 2005. 06. 02, 【0 0 0 9】, 【0 0 1 1】, 【0 0 2 1】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2006-077274 A (山陽特殊製鋼株式会社) 2006. 03. 23, 【0 0 0 2】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2001-287227 A (ポリプラスチックス株式会社) 2001. 10. 16, 【0 0 0 8】, 【0 0 0 9】, 図 3 (ファミリーなし)	2 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
 IE 「国際出願 日前の出願または特許であるが、国際出願 日以後に公表されたもの」
 I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「国際出願 日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「」国際出願 日又は優先 日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」

I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 5 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 高弘

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 4 4

3 E

3 5 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 08-084773 A (大成化工株式会社) 1996. 04. 02, 請求項 9 (ファ ミリーなし)	3 - 5
Y	Wo 2008/149707 A1 (伊藤光学工業株式会社) 2008. 12. 11, [0005] (フ アミリーなし)	4 - 5