

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013528 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/08 (2006.01) A61M 5/32 (2006.01)
A61M 5/162 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070601
- (22) 国際出願日: 2015年7月17日(17.07.2015)
- (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 2014-151116 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: テルモ株式会社(TERUMO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷田部 輝幸(YATABE, Teruyuki); 〒2590151 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 Kanagawa (JP). 塚本秀樹(TSUKAMOTO, Hideki); 〒1631450 東京都新宿区西新宿三丁目2番2号 テルモ株式会社内 Tokyo (JP). 雲中 恭裕(KUMONAKA, Takahiro); 〒2590151 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 Kanagawa (JP). 大槻真澄(OOTSUKI, Masumi); 〒2590151 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 Kanagawa (JP). 酒井 信幸(SAKAI, Nobuyuki);

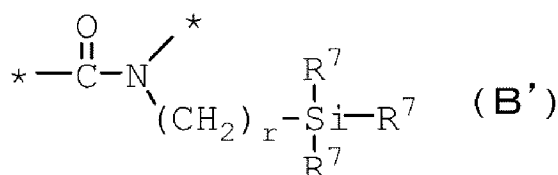
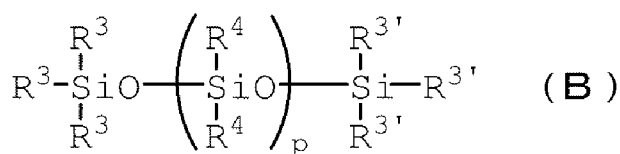
〒1631450 東京都新宿区西新宿三丁目2番2号 テルモ株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COATING AGENT AND NEEDLE HAVING SURFACE TREATED WITH SAID COATING AGENT

(54) 発明の名称: コーティング剤および当該コーティング剤で表面処理してなる針



(57) Abstract: [Problem] The present invention provides: a coating agent having improved durability; and a needle coated with the coating agent. The coating agent according to the present invention comprises (1) 10 to 60% by mass of an amino-group-containing polyorganosiloxane (A) which contains at least one amino group per molecule, (2) 0.1 to 30% by mass of a condensation product (B) of a compound (B-1) represented by general formula (B) with a compound (B-2) having a group represented by general formula (B'), and (3) 10 to 89.9% by mass of a polydiorganosiloxane (C) (wherein the total amount of the amino-group-containing polyorganosiloxane (A), the condensation product (B) and the polydiorganosiloxane (C) is 100% by mass).

(57) 要約: 【課題】本発明は、耐久性が向上したコーティング剤および当該コーティング剤で塗布されてなる針を提供する。本発明のコーティング剤は、(1) 1分子中に少なくとも1個のアミノ基を含有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A) 10~60質量%; (2) 下

記一般式Bで示される化合物(B-1)と、下記一般式B'で示される基を有する化合物(B-2)と、の縮合物(B) 0.1~30質量%; ならびに(3) ポリジオルガノシロキサン(C) 10~89.9質量% (前記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)、縮合物(B) およびポリジオルガノシロキサン(C)の合計量は、100質量%である)を含む。



WO 2016/013528 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

コーティング剤および当該コーティング剤で表面処理してなる針

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング剤および当該コーティング剤で表面処理してなる針に関する。

背景技術

[0002] 注射は、治療のための薬液注入や手術時の麻酔などを目的として、病気を患う患者に使用されている。また、健常人であっても、献血、予防接種など、注射を経験することはしばしばある。しかし、穿刺時の痛みや薬液注入時の違和感などにより、注射は患者や健常人に少なからず苦痛を与えている。このため、痛みを緩和する目的で、注射針の先端部の形状や注射針表面へのコーティング剤など、様々な検討がなされてきた。このうち、注射針表面へのコーティング剤としてはシリコンが主として用いられてきた。このシリコンコーティング剤は、注射針に潤滑性を付与し、穿刺時の摩擦を低減する。そのため、シリコンコーティング剤がコーティングされた注射針は、注射時の痛みを緩和する。例えば、特許文献1では、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン及びポリジオルガノシロキサンを特定の混合比で含むシリコンコーティング剤が報告された。当該コーティング剤がコーティングされた注射針は、優れた刺通特性を示す。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7－178159号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献1に記載のコーティング剤がコーティングされた注射針をもってしても、患者ら被術者に完全に痛みを与えないというわ

けにはいかず、より刺通特性の向上が求められている。

[0005] また、シリコンコーティング剤がコーティングされた針は、複数回の穿刺に使用されることがある。例えば、シリコンコーティング処理された針は、薬瓶の栓に刺通して薬液を吸引した後、患者に注射する場合に使用されることがある。また、シリコンコーティング処理されたビン針は、輸液バッグを交換する際、異なる輸液バッグに刺し換えられる場合がある。このような場合には、コーティング剤が針表面から剥離して、使用中に摩擦（穿刺抵抗）が増大して患者に苦痛を与えるなどという課題があった。このため、耐久性（コーティングの剥離の抑制・防止性）をより向上することもまた求められている。

[0006] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、耐久性が向上したコーティング剤および当該コーティング剤で表面処理（塗布）されてなる針を提供することを目的とする。

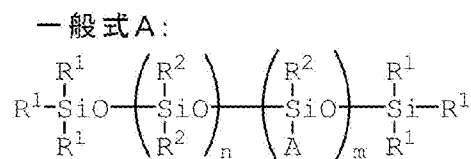
[0007] 本発明の他の目的は、刺通特性が向上したコーティング剤および当該コーティング剤で表面処理（塗布）されてなる針を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン及びポリジオルガノシロキサンに加えて、特定のイソシアヌレート化合物を特定量使用することによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、上記諸目的は、（１）下記一般式 A：

[0010] [化1]



[0011] ただし、R¹は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または—OR⁵基を表わし、この際、R⁵は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数 1～4 の一価の炭化水素基を表わし、

R^2 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

Aは、それぞれ独立して、アミノ基含有基を表わし、

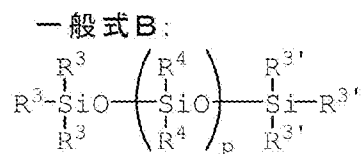
$m : n = 1 : 5 \sim 100$ であり、および

m は、 $1 \sim 100$ の整数である、

で示される、1分子中に少なくとも1個のアミノ基を含有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A) 10～60質量%；

(2) 下記一般式B：

[0012] [化2]



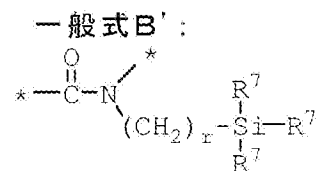
[0013] ただし、 R^3 および $R^{3'}$ は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または水酸基 ($-OH$) を表わし、 R^3 の少なくとも1個および $R^{3'}$ の少なくとも1個は、水酸基 ($-OH$) であり、

R^4 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

p は、 $1 \sim 10000$ の整数である、

で示される化合物 (B-1) と、下記一般式B'：

[0014] [化3]



[0015] ただし、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数1～4の一価の炭化水素基または炭素数1～4のアルコキシ基を表わし、この際、 R^7 の少なくとも1個は、アルコキシ基であり、

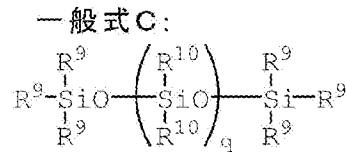
r は、 $1 \sim 6$ の整数であり、

*は、結合位置を表わす、

で示される基を有する化合物 (B-2) と、の縮合物 (B) 0.1～30質量%；ならびに

(3) 下記一般式 C :

[0016] [化4]



[0017] ただし、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、 q は、8～1000の整数である、

で示される、ポリジオルガノシロキサン (C) 10～89.9質量% (前記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A)、縮合物 (B) およびポリジオルガノシロキサン (C) の合計量は、100質量%である)

を含むコーティング剤によって達成できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]加熱により実施例1および比較例1のコーティング剤で表面処理した針の穿刺抵抗を示すグラフである。

[図2] γ 線により実施例1および比較例1のコーティング剤で表面処理した針の穿刺抵抗を示すグラフである。

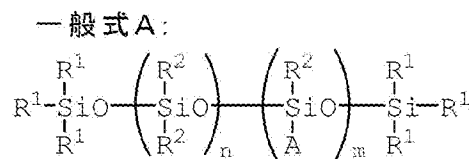
[図3] γ 線により実施例1および比較例1のコーティング剤で表面処理した針の胴部穿刺抵抗を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のコーティング剤は、

(1) 下記一般式 A :

[0020] [化5]



[0021] ただし、 R^1 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または $-\text{OR}^5$ 基を表わし、この際、 R^5 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～4の一価の炭化水素基を表わし、

R^2 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

Aは、それぞれ独立して、アミノ基含有基を表わし、

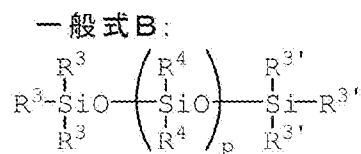
$m : n = 1 : 5 \sim 100$ であり、および

m は、 $1 \sim 100$ の整数である、

で示される、1分子中に少なくとも1個のアミノ基を含有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A) 10～60質量%；

(2) 下記一般式B：

[0022] [化6]



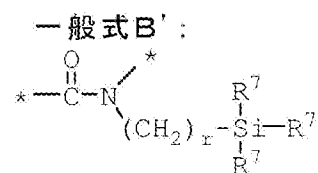
[0023] ただし、 R^3 および $R^{3'}$ は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または水酸基 ($-OH$) を表わし、 R^3 の少なくとも1個および $R^{3'}$ の少なくとも1個は、水酸基 ($-OH$) であり、

R^4 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基であり、

p は、 $1 \sim 10000$ の整数である、

で示される化合物 (B-1) と、下記一般式B'：

[0024] [化7]



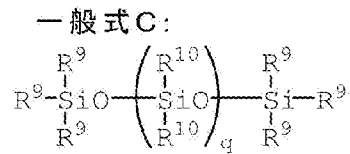
[0025] ただし、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数1～4の一価の炭化水素基または炭素数1～4のアルコキシ基を表わし、この際、 R^7 の少なくとも1個は、アルコキシ基であり、 r は、 $1 \sim 6$ の整数であり、

*は、結合位置を表わす、

で示される基を有する化合物 (B-2) と、の縮合物 (B) 0.1～30質量%；ならびに

(3) 下記一般式C：

[0026] [化8]



[0027] ただし、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、 q は、8～1000の整数である、

で示される、ポリジオルガノシロキサン（C）10～89.9質量%（前記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量は、100質量%である）

を含む。本発明のコーティング剤は基材（例えば、針）表面との密着性に優れるため、コーティングの基材からの剥離を抑制・防止でき、耐久性に優れる。また、本発明のコーティング剤は潤滑性に優れるため、穿刺時の摩擦（穿刺抵抗）を低減して、刺通特性を向上できる。

[0028] なお、本明細書において、一般式Aで示される1分子中に少なくとも1個のアミノ基を含有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）を「アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）」と、一般式Bで示される化合物（B-1）を「化合物（B-1）」と、一般式B'で示される基を有する化合物（B-2）を「化合物（B-2）」と、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合物（B）を「縮合物（B）」または「イソシアヌレート化合物」と、および一般式Cで示されるポリジオルガノシロキサン（C）を「ポリジオルガノシロキサン（C）」と、それぞれ、称する。

[0029] 上記したように、本発明のコーティング剤は、10～60質量%のアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、0.1～30質量%の縮合物（B）および10～89.9質量%のポリジオルガノシロキサン（C）（アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量＝100質量%）を含むことを特徴とする。当該組成により、本発明のコーティング剤は、基材との摩擦を低減でき、刺通特性に優れる。また、本発明のコーティング剤は、基材（例えば、針）表面との

密着性に優れるため、コーティング剤による表面処理物（被膜）の基材からの剥離を抑制・防止でき、耐久性に優れる。上記効果が達成しうる理由は不明であるが、以下のように推測される。なお、本発明は、下記推測によって限定されない。

[0030] すなわち、本発明者らは、上記特許文献 1 に記載のコーティング剤の基材に対する密着性および耐久性のさらなる向上について鋭意検討を行った。その結果、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン同士またはアミノ基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンとが反応（結合）できる架橋点を増やすことが有効であることを知得した。詳細には、上記特許文献 1 に記載のコーティング剤は、末端または構成単位中にアミノ基を有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン、およびポリジオルガノシロキサンを含む。ここで、ポリジオルガノシロキサンは、そのオルガノシロキサン部分により被膜に潤滑性を付与する。また、アミノ基含有ポリオルガノシロキサンは、そのポリオルガノシロキサン部分が潤滑性を付与すると共に、そのアミノ基が基材（例えば、金属基材表面の水酸基）と結合し、被膜を形成する。このため、アミノ基含有ポリオルガノシロキサンは、潤滑性、基材との密着性および被膜形成性に寄与する。しかし、アミノ基含有ポリオルガノシロキサンは基材とは結合性を有するものの、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン同士またはアミノ基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノシロキサンとが反応（結合）できる架橋点が存在しない。架橋点の増加方法について本発明者らが鋭意検討を行った結果、上記コーティング剤を用いて形成された被膜の基材上でのネットワーク形成性をより向上して、基材に対する密着性および耐久性をさらに向上できる手段を見出した。具体的には、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）及びポリジオルガノシロキサン（C）を特定の組成で含ませることによって、コーティング剤の密着性及び耐久性をさらに向上できることが判明した。ここで、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）は上記特許文献 1 の構成単位中にアミノ基を有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサンに、ポリジオルガノシロキサン（C）

は特許文献1のポリジオルガノシロキサンに、それぞれ、対応する。すなわち、本発明は、特許文献1に記載のコーティング剤に縮合物(B)をさらに含ませることに特徴がある。上記縮合物(B)はその構造中にアミド基($-N(R)-C(=O)-$)を有する。このアミド基は、基材表面、特に基材表面の水酸基と相互作用するため、基材との密着性に優れる。また、本発明のコーティング剤では、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)もまたアミノ基を介して基材と結合できる。ゆえに、本発明のコーティング剤を用いて形成される被膜は、特許文献1に記載のコーティング剤を用いた場合に比して、基材との密着性がより高いため、被膜の基材からの剥離をより有効に抑制・防止でき、耐久性を向上できる。加えて、縮合物(B)は、化合物(B-1)中に存在する水酸基(R^3 、 $R^{3'}$)と化合物(B-2)中に存在するアルコキシ基(置換基 R^7)とが縮合したものである。すなわち、化合物(B-2)には化合物(B-1)と縮合する架橋点が一般式B'の基1個あたり最大3個と数多く存在する。このため、縮合物(B)は、化合物(B-2)の架橋点(置換基 R^7 としてのアルコキシ基)を介して多くの化合物(B-1)由来の水酸基が結合しうる。また、縮合物(B)は、化合物(B-2)の架橋点(置換基 R^7 としてのアルコキシ基)を介して別の縮合物(B)の化合物(B-1)由来の水酸基とも縮合することができる。このため、本発明のコーティング剤を用いると、より3次元的に広くかつ強固なネットワークを形成できる。ゆえに、本発明のコーティング剤を用いて形成される被膜は、特許文献1に記載のコーティング剤を用いた場合に比して、被膜形成性に優れる(より強固な膜となる)ため、耐久性を向上できる。このため、本発明のコーティング剤で表面処理された針を用いれば、複数回使用した場合であっても、被膜(コーティング剤)が針表面から剥離することがないまたは少ない。ゆえに、高い潤滑性を維持できるため、使用中の摩擦(穿刺抵抗)、ゆえに患者に与える苦痛を有効に低減できる。さらに、本発明のコーティング剤であれば、被膜が針(基材)表面から剥離することを抑制・防止できる。ゆえに、本発明のコーティング剤で表面処理された針を輸液バッグに刺

しかえても、異物（被膜剥離物）が輸液バックの中に混入することを抑制・防止して、安全性の観点からも好ましい。

[0031] また、本発明のコーティング剤は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）及びポリジオルガノシロキサン（C）のオルガノシロキサン部分により潤滑性を付与するのに加えて、縮合物（B）中のオルガノシロキサン部分も潤滑性を付与できる。ゆえに、本発明のコーティング剤を用いて形成した被膜は潤滑性が向上され、基材との摩擦（穿刺抵抗）が低減できる。このため、本発明のコーティング剤で表面処理された針を用いれば、穿刺が患者に与える苦痛をさらに軽減できる。

[0032] したがって、本発明のコーティング剤は、基材に塗布された際に、耐久性および潤滑性（刺通特性）を向上できる。ゆえに、本発明のコーティング剤は、上記したような特性を強く要求される針、特に注射針に特に好適に使用できる。

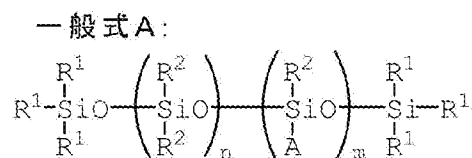
[0033] 以下、本発明の実施の形態を説明する。本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、XおよびYを含み、「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50％の条件で測定する。

[0034] [アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）]

本発明に係るアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）は、下記一般式

A：

[0035] [化9]



[0036] で示される。本発明に係るアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）は、アミノ基（一般式A中の置換基「A」）を介して、基材、特に基材表面に存在する水酸基と相互作用して、基材と結合（密着）できる。また、本発明に係るアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）に存在するオルガノシロキ

サン部分 $(-Si(R^2)_2O-)$ は、潤滑性（刺通容易性）を付与する。なお、式 $-Si(R^2)_2O-$ の構成単位が 2 以上存在する（ n が 2 以上）である場合には、各構成単位は同一であってもまたは異なるものであってもよい。同様に、式 $-Si(R^2)(A)O-$ の構成単位が 2 以上存在する（ m が 2 以上）である場合には、各構成単位は同一であってもまたは異なるものであってもよい。さらに、本発明のコーティング剤は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）を 1 種単独で含んでも、または 2 種以上のアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）を含んでもよい。

[0037] 上記一般式 A において、 R^1 は、一価の炭化水素基または $-OR^5$ 基である。ここで、複数の R^1 は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。一価の炭化水素基は、特に制限されないが、例えば、炭素数 1～24 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 2～24 の直鎖もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 3～9 のシクロアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基などが挙げられる。ここで、炭素数 1～24 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基としては、特に特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、*n*-ヘンエ

イコシル基、*n*-ドコシル基、*n*-トリコシル基、*n*-テトラコシル基などが挙げられる。炭素数2～24の直鎖もしくは分岐状のアルケニル基としては、特に特に制限されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基（アリル基）、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、1-オクテニル基、3-オクテニル基、5-オクテニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基などが挙げられる。炭素数3～9のシクロアルキル基としては、特に特に制限されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。炭素数6～30のアリール基としては、特に特に制限されないが、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ペントレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基などが挙げられる。これらのうち、潤滑性のより向上効果、溶媒との相溶性などの観点から、炭素数1～16の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。なお、上記「相溶性」は、異種分子間での相互溶解性をいい、分子レベルでの混ざりやすさを意味する。また、 R^5 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～4の一価の炭化水素基を表わす。ここで、複数の R^1 が—OR⁵基である場合には、当該複数の—OR⁵基は、同じあってもまたは相互に異なるものであってもよい。ここで、一価の炭化水素基は、特に制限されないが、例えば、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基（メチル基、

エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基)、炭素数2~4の直鎖もしくは分岐状のアルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基(アリル基)、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基)、炭素数3または4のシクロアルキル基(シクロプロピル基、シクロブチル基)でありうる。これらのうち、潤滑性のより向上効果、基材への密着性などの観点から、メチル基、エチル基が好ましい。

[0038] 上記一般式Aにおいて、 R^2 は、一価の炭化水素基を表わす。ここで、複数の R^2 は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。ここで、一価の炭化水素基は、特に制限されないが、上記置換基「 R^1 」と同様の定義である。これらのうち、潤滑性のより向上効果、入手のしやすさなどの観点から、炭素数1~4の直鎖のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0039] 上記一般式Aにおいて、Aは、アミノ基含有基を表わす。ここで、Aが複数存在する(*m*が2以上である)場合には、各Aは、同一であってもまたは異なるものであってもよい。アミノ基含有基は、特に制限されないが、例えば、 β -アミノエチル基、 γ -アミノプロピル基、N-(β -アミノエチル)アミノメチル基、 γ -(N-(β -アミノエチル)アミノ)プロピル基などが挙げられる。これらのうち、潤滑性のより向上効果、基材への密着性などの観点から、 γ -アミノプロピル基、N-(β -アミノエチル)アミノメチル基または γ -(N-(β -アミノエチル)アミノ)プロピル基が好ましく、 γ -(N-(β -アミノエチル)アミノ)プロピル基、 γ -アミノプロピル基がより好ましい。

[0040] また、上記一般式Aにおいて、*m*は、1~100の整数であり、好ましくは3~20の整数である。また、*n*は、*m*と、 $m:n=1:5\sim100$ の関係を満たす整数である。好ましくは、 $m:n=1:10\sim100$ である。上記したような*m*及び*n*であれば、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)中に十分数のアミノ基が存在するため、基材との十分な密着性を達成できる。また、このような*m*及び*n*であれば、アミノ基含有ポリオルガノシロキ

サン（Ａ）中に十分数のオルガノシロキサン部分が存在するため、コーティング剤は十分な潤滑性を発揮して、基材との摩擦（穿刺抵抗）をより低減できる。nは、上記関係を満たす限り、特に制限されないが、10～800であることが好ましい。

[0041] アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）の分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が5000～50000であることが好ましく、7500～30000であることがより好ましい。本明細書において、重量平均分子量は、ポリスチレンを標準物質として使用してゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）分析による測定結果から検量線法により求めた値を意味する。

[0042] アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）、縮合物（Ｂ）およびポリジオルガノシロキサン（Ｃ）の合計量に対して、10～60質量%の量で含まれる。ここで、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）の含有量が10質量%未満であると、基材との密着性に劣るため、コーティング剤が剥離しやすくなり好ましくない。逆に、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）の含有量が60質量%を超えると、他の必須成分である縮合物（Ｂ）およびポリジオルガノシロキサン（Ｃ）の含有量が少なすぎて、これらの成分による効果が十分発揮できない。アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）、縮合物（Ｂ）およびポリジオルガノシロキサン（Ｃ）の合計量に対して、好ましくは15～55質量%の量で含まれ、より好ましくは20～50質量%の量で含まれる。このような量であれば、基材との密着性及び潤滑性（刺通容易性、刺通抵抗の低減効果）をより有効に向上できる。加えて、コーティング剤の安全性をより向上でき、特に針などの医療用途に使用する場合には好ましい。なお、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）が2種以上の混合物で含まれる場合には、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）の含有量は合計量である。

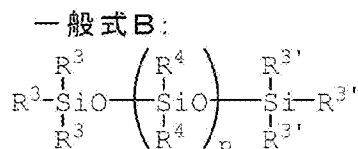
[0043] 本発明に係るアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（Ａ）の製造方法は、特に制限されない。例えば、本発明に係るアミノ基含有ポリオルガノシロキ

サン（A）は、特開平7-178159号公報等の公知の文献に記載の方法と同様にしてあるいは適宜修飾して製造できる。

[0044] [縮合物 (B)]

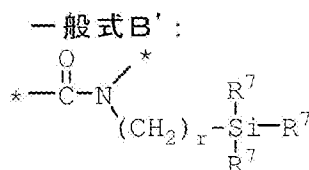
本発明に係る縮合物（B）は、下記一般式B：

[0045] [化10]



[0046] で示される化合物 (B-1) と、下記一般式 B' :

[0047] [化11]

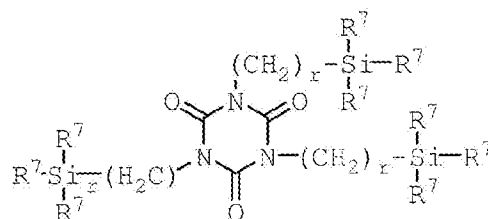


[0048] で示される基を有する化合物（B-2）と、の縮合物である。本発明に係る縮合物（B）は、アミド基（ $-N(R)-C(=O)-$ ）を有する。このアミド基は、基材、特に基材の水酸基と相互作用するため、基材との密着性に優れる。ゆえに、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）に存在するアミノ基と共に、基材との密着を促進する。また、縮合物（B）は、化合物（B-1）中に存在する水酸基（ R^3 、 $R^{3'}$ ）と化合物（B-2）中に存在するアルコキシ基（置換基 R^7 ）とが縮合したものである。すなわち、化合物（B-2）には化合物（B-1）と縮合する架橋点が一般式 B' の基 1 個あたり最大 3 個と数多く存在する。このため、縮合物（B）は、化合物（B-2）の架橋点（置換基 R^7 としてのアルコキシ基）を介して多くの化合物（B-1）由来の水酸基が結合しうる。また、縮合物（B）は、化合物（B-2）の架橋点を介して別の縮合物（B）の化合物（B-1）由来の水酸基とも縮合する。さらに、縮合物（B）は、化合物（B-2）の架橋点（置換基 R^7 としてのアルコキシ基）を介して化合物（A）中の R^1 （特に、 $-OR^5$ 基）とも縮合する。ゆえに、本発明のコーティング剤を用いると、より 3 次元的に広

くかつ強固なネットワークを形成できる。ゆえに、本発明のコーティング剤を用いて形成される被膜は強固であるため、耐久性を向上できる。このため、本発明のコーティング剤で表面処理された針を用いれば、ゴム栓に複数回穿刺した場合であっても、被膜（コーティング剤）が針表面から剥離することがないまたは少ない。ゆえに、本発明のコーティング剤で表面処理された針は、高い潤滑性を維持できるため、使用中の摩擦（穿刺抵抗）が小さく、患者に与える苦痛を有効に低減できる。例えば、本発明のコーティング剤で表面処理された針を輸液バッグに刺しかえても、被膜（コーティング剤）が針表面から剥離して異物（被膜剥離物）が輸液バッグの中に混入することを抑制・防止して、安全性の観点からも好ましい。加えて、上記縮合物（B）はオルガノシロキサン部分（ $-\text{Si}(\text{R}^4)_2\text{O}-$ ）を有するため、潤滑性（刺通容易性）を付与することができる。なお、本発明のコーティング剤は、縮合物（B）を1種単独で含んでも、または2種以上の縮合物（B）を含んでもよい。

[0049] また、上述したように、本発明に係る縮合物（B）は、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合物である。ここで、本発明に係る縮合物（B）の構造（化合物（B-1）と（B-2）との縮合形態）は不明であるが、下記のような混合物の形態であると思われる。すなわち、縮合は、化合物（B-1）に存在する水酸基（ R^3 、 $\text{R}^{3'}$ ）と化合物（B-2）に存在する R^7 （炭化水素基またはアルコキシ基）と反応することによって行われる。このため、例えば、化合物（B-2）が下記構造：

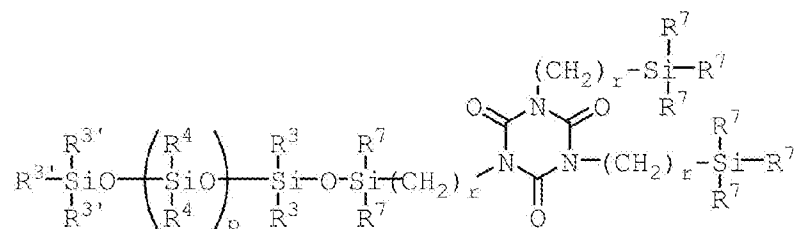
[0050] [化12]



[0051] を有する場合には、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合物（B）は、化合物（B-2）に存在する1個の R^7 と化合物（B-1）に存在する R

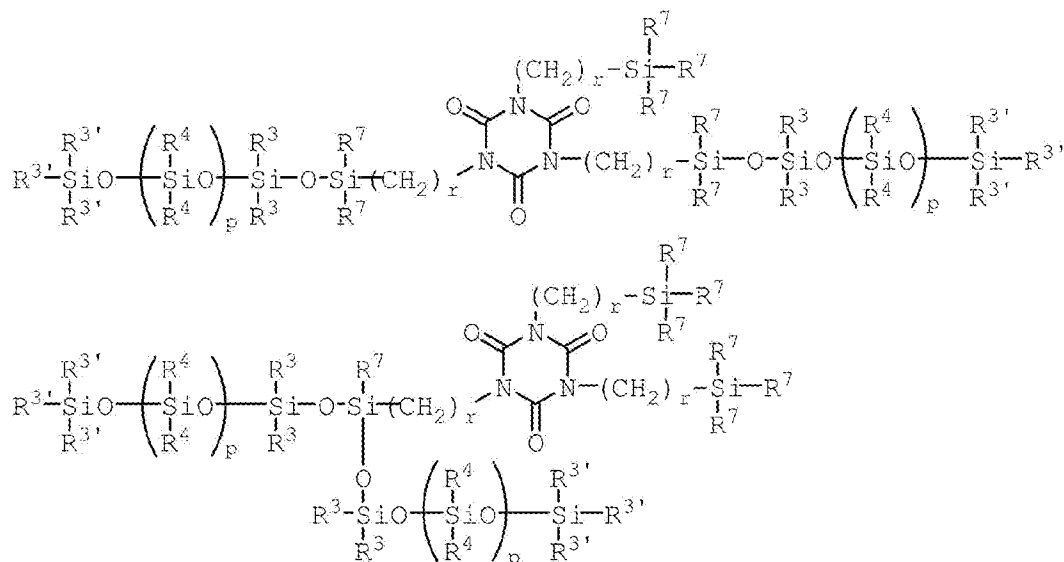
³およびR^{3'}の一方の水酸基とが反応することにより得られる下記構造：

[0052] [化13]



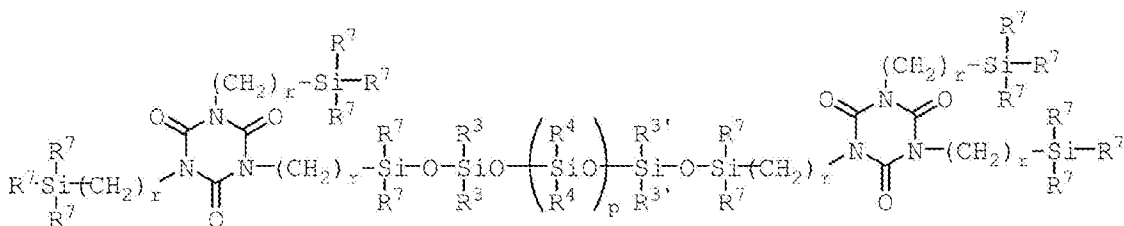
[0053] 化合物（Ｂ－２）に存在する複数の R^7 と化合物（Ｂ－１）に存在する R^3 および $R^{3'}$ の一方の水酸基とが反応することにより得られる下記構造（下記構造は、化合物（Ｂ－２）に存在する２個の R^7 と化合物（Ｂ－１）に存在する水酸基とが反応した例であるが、下記は単なる例示であり、複数の場合には同様の形態が適用できる）：

[0054] [化14]



[0055] 化合物（B-2）に存在する1個のR⁷と化合物（B-1）の両端に存在する水酸基とが反応することにより得られる下記構造：

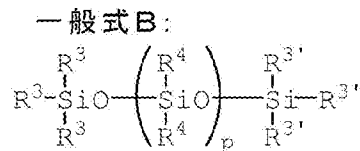
[0056] [化15]



[0057] および上記縮合が複数生じた化合物、ならびに上記のいずれか2以上の組み合わせを包含する。また、化合物(B-1)は、加水分解によって相互に反応して3次元的にネットワークを形成する。ゆえに、本発明に係る縮合物(B)が存在することによって、強固な被膜を形成することができ、耐久性を有意に向上できる。

[0058] 化合物(B-1)は、下記一般式B:

[0059] [化16]



[0060] で示される。なお、式: $-\text{Si}(\text{R}^4)_2\text{O}-$ の構成単位が2以上存在する(pが2以上)である場合には、各構成単位は同一であってもまたは異なるものであってもよい。また、化合物(B)は、1種単独の化合物(B-1)を用いて製造されて、または2種以上の化合物(B-1)を用いて製造されてもよい。

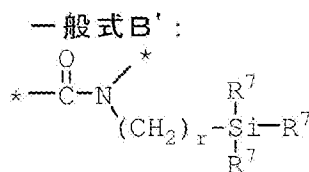
[0061] 上記一般式Bにおいて、 R^3 および $\text{R}^{3'}$ は、一価の炭化水素基または水酸基($-\text{OH}$)を表わす。ここで、 R^3 および $\text{R}^{3'}$ は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。ただし、 R^3 の少なくとも1個および $\text{R}^{3'}$ の少なくとも1個は、水酸基($-\text{OH}$)であり、 R^3 の少なくとも1個および $\text{R}^{3'}$ の少なくとも1個が水酸基であることが好ましく、 R^3 の1または2個および/または $\text{R}^{3'}$ の1または2個が水酸基であることがより好ましく、 R^3 および $\text{R}^{3'}$ が1個ずつ水酸基であることが特に好ましい。 R^3 および $\text{R}^{3'}$ としての一価の炭化水素基は、上記一般的Aにおける定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。これらのうち、潤滑性、耐久性のより向上効果、溶媒への相溶性などの観点から、炭素数1~16の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数1~4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がさらにより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0062] 上記一般式Bにおいて、 R^4 は、一価の炭化水素基を表わす。ここで、1つの構成単位の中に存在する各 R^4 は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。また、構成単位が複数存在する（ n が2以上である）場合には、各構成単位は同一であってもまたは異なるものであってもよい。 R^4 としての一価の炭化水素基は、上記一般的Aにおける定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。潤滑性、耐久性のより向上効果、溶媒への相溶性などの観点から、炭素数1～16の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がさらにより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0063] また、pは、1～10000の整数であり、好ましくは2000～5000の整数である。上記したような範囲であれば、化合物(B-1)、ゆえに縮合物(B)は、十分量のオルガノシロキサン部分を有するため、十分な潤滑性を発揮して、基材との摩擦(穿刺抵抗)をより低減できる。化合物(B-1)の分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が10,000～1,500,000であることが好ましく、50,000～1,000,000であることがより好ましい。

[0064] 化合物 (B-2) は、下記一般式 B' :

[0065] [化17]



[0066] で示される基を有する。なお、化合物（Ｂ）は、１種単独の化合物（Ｂ－２）を用いて製造されて、または２種以上の化合物（Ｂ－２）を用いて製造されてもよい。

[0067] また、上記一般式 B' において、R⁷は、炭素数 1～4 の一価の炭化水素基または炭素数 1～4 のアルコキシ基を表わす。ここで、R⁷は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。ただし、R⁷の少なくとも 1 個は、アル

コキシ基であり、 R^7 の2または3個がアルコキシ基であることがより好ましく、 R^7 3個すべてがアルコキシ基であることが特に好ましい。なお、化合物Bが複数の上記一般式B'の化合物(B-2)から構成される場合には、各化合物(B-2)は同一であってもあるいは異なるものであってもよいが、同一であることが好ましい。炭素数1~4の一価の炭化水素基は、特に制限されないが、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基がある。また、炭素数1~4のアルコキシ基は、特に制限されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などがある。化合物(B-1)との縮合容易性などの観点から、炭素数1~4のアルコキシ基、が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。また、 r は、1~6の整数である。化合物(B-1)との縮合容易性、密着性、耐久性のより向上効果などの観点から、 r は、2~4の整数であることが好ましい。

[0068] 化合物(B-2)は、上記一般式B'で示される基を有するものであれば他の基(構成部位)を有してもよいが、上記一般式B'で示される基から構成されることが好ましい。ここで、化合物(B-2)を構成する上記一般式B'で示される基の数は特に制限されないが、密着性、耐久性のより向上効果などの観点から、2以上であることが好ましい。すなわち、化合物(B-2)は、上記一般式B'で示される基を少なくとも2個有することが好ましい。このように化合物(B-2)が上記一般式B'で示される基(シラン)を2個以上有すると、ネットワーク(編み目構造)を形成しやすいため、得られる被膜はより強固になり、耐久性をより向上できる。密着性、耐久性のさらなる向上効果などを考慮すると、化合物(B-2)を構成する上記一般式B'で示される基の数は、より好ましくは2~5個であり、特に好ましくは3個である。すなわち、化合物(B-2)は、下記式：

[0069]

ル) イソシアヌレート、トリス (3- (ジメトキシイソプロポキシシリル) エチル) イソシアヌレート、トリス (3- (メトキシジイソプロポキシシリル) エチル) イソシアヌレート、トリス (3- (ジメトキシエトキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (メトキシジエトキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (ジメトキシプロポキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (メトキシジプロポキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (ジメトキシイソプロポキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (メトキシジイソプロポキシシリル) プロピル) イソシアヌレートなどが挙げられる。これらのうち、トリス (3- (トリメトキシシリル) プロピル) イソシアヌレート、トリス (3- (トリエトキシシリル) プロピル) イソシアヌレートが好ましく、トリス (3- (トリメトキシシリル) プロピル) イソシアヌレートがより好ましい。このような化合物 (B-2) を用いて得られる縮合物 (B) は、基材と強固に相互作用し (密着性に優れ)、また、架橋点を多数有するため、強固な膜を形成することができる。このため、上記縮合物 (B) を含むコーティング剤を用いて形成された被膜はより優れた刺通特性 (潤滑性) 及び耐久性を付与できる。

[0072] 上述したように、縮合物 (B) は化合物 (B-1) と化合物 (B-2) との縮合によって得られる。ここで、化合物 (B-1) と化合物 (B-2) との縮合方法は特に制限されず、公知の縮合方法を同様にまたは適宜修飾して適用できる。具体的には、化合物 (B-1) 及び化合物 (B-2) を適当な溶媒中で必要であれば触媒の存在下で反応する方法が好ましい。ここで、適当な溶媒は、特に制限されないが、上記化合物 (B-1) 及び (B-2) を溶解でき、化合物 (B-1) 及び (B-2) との反応性が低いことが好ましい。具体的には、活性プロトンを持たない有機溶剤の使用が好ましく、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタンなどをより好ましく使用できる。上記溶媒は、単独で使用されてもまたは2種以上の混合液の形態で使用されてもよい。な

お、上記溶媒は、予め脱水処理されることが好ましい。ここで、溶媒の使用量は特に制限されないが、化合物（B-1）及び（B-2）の合計濃度が5～30質量％程度の量であることが好ましい。

[0073] また、上記方法において、化合物（B-1）及び（B-2）の混合比は、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合が進行できる割合であれば特に制限されない。具体的には、化合物（B-2）が、化合物（B-1）100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。このような量であれば、化合物（B-1）と化合物（B-2）とは効率よく縮合できる。化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合条件もまた、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合が進行できる割合であれば特に制限されない。具体的には、縮合温度は、好ましくは50～100℃であり、より好ましくは70～90℃である。また、縮合時間は、好ましくは7～20時間であり、より好ましくは8～12時間である。このような条件であれば、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合が効率よく進行して、所望の縮合物（B）を高収率で製造できる。なお、上記化合物（B-1）が2種以上の混合物である場合には、上記化合物（B-1）の量は合計量であると解する。同様にして、上記化合物（B-2）が2種以上の混合物である場合には、上記化合物（B-2）の量は合計量であると解する。

[0074] なお、上述したように、化合物（B-1）と化合物（B-2）との縮合を適当な触媒の存在下で行ってもよい。この際使用できる触媒は、特に制限されず、公知の触媒を使用できる。具体的には、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体や白金-ビニルシロキサン錯体等の白金錯体、白金黒や白金を担体に担持させてなる白金触媒、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム触媒、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル等のニッケル触媒、ジコバルトオクタカルボニル等のコバルト触媒などが挙げられる。

[0075] また、上記縮合反応によって得られた反応物は、必要であればさらにシリ

カゲルカラムクロマトグラフィーなどの公知の手段によって精製されてもよい。なお、上記縮合物（B）は、予め製造された後にアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）やポリジオルガノシロキサン（C）と混合されても、あるいは縮合反応を行いながらアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）やポリジオルガノシロキサン（C）と混合されてもよい。後者の場合には、正確な組成を達成する観点から、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）は上記縮合反応後に添加することが好ましい。これは、ポリジオルガノシロキサン（C）は上記縮合反応に参加しないので、縮合反応中に同時に存在させてもよいが、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）は上記縮合反応に寄与する可能性があるためである。

[0076] 縮合物（B）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量に対して、0.1～30質量%の量で含まれる。ここで、縮合物（B）の含有量が0.1質量%未満であると、形成される被膜の強度を十分達成できず、耐久性に劣る。逆に、縮合物（B）の含有量が30質量%を超えると、他の必須成分であるアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）およびポリジオルガノシロキサン（C）の含有量が少なすぎて、これらの成分による効果が十分発揮できない。縮合物（B）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量に対して、好ましくは1～20質量%の量で含まれ、より好ましくは5～15質量%の量で含まれる。このような量であれば、耐久性をより向上できる。また、基材との密着性及び潤滑性（刺通容易性、刺通抵抗の低減効果）をより有効に向上できる。加えて、コーティング剤の安全性をより向上でき、特に針などの医療用途に使用する場合には好ましい。なお、縮合物（B）が2種以上の混合物で含まれる場合には、上記縮合物（B）の含有量は合計量である。

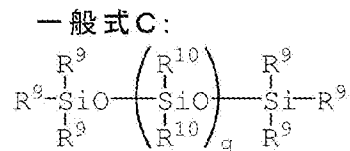
[0077] また、縮合物（B）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と適当な割合で混合されることが好ましいことが判明した。すなわち、縮合物（B）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）100質量部に対して

、1質量部を超えて50質量部以下の割合で含まれることが好ましく、10～30質量部であることがより好ましい。このようなアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と縮合物（B）との混合比であると、縮合物（B）及びアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）による効果がより顕著に発揮され、より強固な被膜を形成できる共に、潤滑性（刺通容易性、刺通抵抗の低減効果）をより向上できる。なお、縮合物（B）が2種以上の混合物である場合には、上記縮合物（B）の量は合計量であると解する。同様にして、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）が2種以上の混合物である場合には、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）の量は合計量であると解する。

[0078] [ポリジオルガノシロキサン（C）]

本発明に係るポリジオルガノシロキサン（C）は、下記一般式C：

[0079] [化19]



[0080] で示される。ポリジオルガノシロキサン（C）は、上記構造から示されるように、分子鎖末端にトリオルガノシリル基を有し、分子中にアミノ基を含有しない、ポリジオルガノシロキサンであり、実質的に分子中に水酸基及び加水分解性基を含有しない。

[0081] ポリジオルガノシロキサン（C）は、そのオルガノシロキサン部分により被膜に潤滑性を付与する。このため、ポリジオルガノシロキサン（C）の存在により、形成される被膜は、高い潤滑性（刺通容易性、刺通抵抗の低減効果）を発揮できる。式： $-\text{Si}(\text{R}^{10})_2\text{O}-$ の構成単位が2以上存在する（ q が2以上）である場合には、各構成単位は同一であってもまたは異なるものであってもよい。さらに、本発明のコーティング剤は、ポリジオルガノシロキサン（C）を1種単独で含んでも、または2種以上のポリジオルガノシロキサン（C）を含んでもよい。

- [0082] 上記一般式Cにおいて、 R^9 および R^{10} は、一価の炭化水素基を表わす。ここで、複数の R^9 は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。同様に、複数の R^{10} は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。 R^9 および R^{10} としての一価の炭化水素基は、上記一般式Aにおける定義と同様であるため、ここでは説明を省略する。これらのうち、潤滑性のより向上効果などの観点から、炭素数1～16の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐状のアルキル基がさらにより好ましく、メチル基が特に好ましい。
- [0083] 上記一般式Cにおいて、 q は、8～1000の整数であり、好ましくは10～200の整数である。上記したような q であれば、ポリジオルガノシロキサン(C)は十分な潤滑性を発揮して、基材との摩擦(穿刺抵抗)をより低減できる。このため、ポリジオルガノシロキサン(C)の分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が500～7000であることが好ましく、1500～5000であることがより好ましい。
- [0084] 具体的には、ポリジオルガノシロキサン(C)の好ましい例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジプロピルシロキサン、ポリジイソプロピルシロキサン、ポリメチルエチルシロキサン、ポリメチルプロピルシロキサン、ポリメチルイソプロピルシロキサン、ポリエチルプロピルシロキサン、ポリエチルイソプロピルシロキサンなどがある。これらのうち、潤滑性(刺通特性)などを考慮すると、ポリジメチルシロキサンが好ましい。
- [0085] ポリジオルガノシロキサン(C)は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)、縮合物(B)およびポリジオルガノシロキサン(C)の合計量に対して、10～89.9質量%の量で含まれる。ここで、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)の含有量が10質量%未満であると、潤滑性(刺通容易性、刺通抵抗の低減効果)に劣り、好ましくない。逆に、ポリジオルガノシロキサン(C)の含有量が90質量%を超えると、他の必須成分であ

るアミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）および縮合物（B）の含有量が少なすぎて、これらの成分による効果が十分発揮できない。ポリジオルガノシロキサン（C）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量に対して、好ましくは20～70質量%の量で含まれ、より好ましくは30～60質量%の量で含まれる。このような量であれば、潤滑性（刺通容易性、刺通抵抗の低減効果）をより有効に向上できる。なお、ポリジオルガノシロキサン（C）が2種以上の混合物で含まれる場合には、上記ポリジオルガノシロキサン（C）の含有量は合計量である。

[0086] 本発明のコーティング剤は、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）を必須に含む。ここで、本発明のコーティング剤は、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）のみから構成されても、または上記に加えて他の成分をさらに含んでもよい。後者の場合、使用できる他の成分としては、特に制限されず、公知のコーティング剤、特に針被覆用のコーティング剤に通常添加される成分が挙げられる。より具体的には、有機溶媒、縮合反応触媒、抗酸化剤、色素、界面活性剤、スリップ剤、下塗り剤などが挙げられる。また、他の成分の含有量は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）による効果を阻害しない限り特に制限されないが、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計量に対して、0.1～5質量%程度である。なお、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）またはポリジオルガノシロキサン（C）がそれぞれ2種以上の混合物で含まれる場合には、これらの含有量はそれぞれ合計量であると解する。

[0087] 上記のうち、特に有機溶媒が好ましく使用される。ここで、有機溶媒としては、特に制限されず、公知のコーティング剤に使用されるのと同様の溶媒が使用できる。具体的には、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフ

ルオロエタンなどのフロン系溶剤、塩化メチレン（ジクロロメタン）、クロロホルムなどの塩素含有炭化水素、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン等の非水溶性ケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、ブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの脂肪族アルコール類、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの揮発性シロキサン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、二硫化炭素等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよいし、これらの溶媒を2種以上組み合わせた混合溶媒として使用してもよい。有機溶媒の使用量は、特に制限されないが、コーティングの容易性を考慮すると、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計濃度が、5～80質量%、好ましくは、10～60質量%程度であることが好ましい。なお、本発明のコーティング剤を針にコーティングする場合には、上記コーティング剤を、さらに上記有機溶媒で希釈してもよい。この場合には、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）の合計濃度が1～10質量%、より好ましくは3～7質量%となるように、有機溶媒で希釈することが好ましい。

[0088] 本発明のコーティング剤の製造方法は、特に制限されず、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）、ならびに必要であれば上記他の成分を、上記した組成で混合して、攪拌・混合する方法が使用できる。上記方法において、有機溶媒を添加することが好ましい。これにより、実際に針などに容易にコーティングすることが可能になる。ここで、有機溶媒としては特に制限されず、上記他の成分として記載した有機溶媒が好ましく使用される。ここで、攪拌・混合条件は、特に制限されない。具体的には、攪拌・混合温度は、好ましくは10～40℃であり、より好ましくは20～30℃である。また、攪拌・混合時

間は、好ましくは1～5時間であり、より好ましくは1～3時間である。このような条件であれば、上記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B）およびポリジオルガノシロキサン（C）、ならびに必要であれば上記他の成分は、望ましくない反応を起こすことなくかつ均一に混合できる。

[0089] 上記本発明のコーティング剤は、対象物の潤滑性及び耐久性を向上させることができる。このため、本発明のコーティング剤は、上記特性の要求が高い針の分野で特に好適に使用できる。したがって、本発明は、本発明のコーティング剤の硬化処理により針を表面処理してなる針をも提供する。

[0090] 針は、いずれの材料で形成されてもよく、金属材料や高分子材料等の、針、特に医療用針（例えば、注射針）に通常使用されるのと同様の材料が使用できる。上記金属材料としては、以下に制限されないが、SUS304、SUS316L、SUS420J2、SUS630などの各種ステンレス鋼（SUS）、金、白金、銀、銅、ニッケル、コバルト、チタン、鉄、アルミニウム、スズあるいはニッケル－チタン（Ni－Ti）合金、ニッケル－コバルト（Ni－Co）合金、コバルト－クロム（Co－Cr）合金、亜鉛－タングステン（Zn－W）合金等の各種合金、更には金属－セラミックス複合体などが挙げられる。上記金属材料は、単独で使用されてもまたは2種以上を併用してもよい。上記金属材料は、表面上の水酸基とコーティング剤の構成する縮合物（B）のアミド基（ $-N(R)-C(=O)-$ ）の窒素原子と結合する。このため、上記材料で形成される針は、本発明のコーティング剤による被膜との密着性に優れる。上記高分子材料としては、以下に制限されないが、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66（いずれも登録商標）などのポリアミド樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）などのポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂、変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂（アリル樹脂）、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂（

ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂)、ポリエステル樹脂、スチロール樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂(ケイ素樹脂)、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。上記高分子材料は、単独で使用されてもまたは2種以上を併用してもよい。

[0091] また、本発明のコーティング剤で表面処理される基材は、本発明のコーティング剤が有するアミノ基やアミド基等の官能基と相互作用しやすいという観点から、水酸基、カルボキシル基等の官能基を有する基材が好ましい。特に、基材が金属材料の場合、金属材料は、その表面が酸化被膜に覆われて水酸基等を有するため、本発明のコーティング剤との密着性が高く好ましい。また、本発明のコーティング剤が有するアミノ基やアミド基等の官能基と相互作用が少ない基材の場合、プラズマ処理等で基材に水酸基等の官能基を付与することにより、本発明のコーティング剤と基材との密着性を高めることができる。

[0092] 本発明のコーティング剤による表面処理方法は、特に制限されないが、コーティング剤を含む塗膜を加熱するまたは放射線照射することによって硬化処理が行われることが好ましい。

[0093] コーティング剤を含む塗膜の形成方法は、制限されず、公知の塗布方法が適用できる。具体的には、コーティング(被覆)する手法としては、浸漬法(ディッピング法)、塗布・印刷法、噴霧法(スプレー法)、はけ塗り、スピンコート法、コーティング剤含浸スポンジコート法などを適用することができる。なお、コーティング剤を針表面にコーティングする場合、針の内部に空気等の気体を送りこむことにより、針内部へのコーティング剤の侵入を防止してもよい。これにより、コーティング剤による針詰まりを防止することができる。また、基材にコーティングしたコーティング剤は、必要により、風乾、加熱などにより溶剤を揮散させ、場合によっては同時にコーティング剤をプレキュアしてもよい。

[0094] また、針表面の一部にのみ塗膜を形成させる場合には、針表面の一部のみ

をコーティング剤中に浸漬して、該コーティング剤（コーティング溶液）を針表の一部にコーティングした後、加熱や放射線照射等により反応させることで、針表面の所望の表面部位に塗膜を形成してもよい。針表面の一部のみをコーティング剤中に浸漬するのが困難な場合には、予め塗膜を形成する必要のない針表面部分を着脱（装脱着）可能な適当な部材や材料で保護（被覆等）した上で、針をコーティング剤中に浸漬して、該コーティング剤を針表面にコーティングした後、塗膜を形成する必要のない針表面部分の保護部材（材料）を取り外し、その後、加熱や放射線照射等により反応させることで、針表面の所望の表面部位に塗膜を形成することができる。但し、本発明では、これらの形成法に何ら制限されるものではなく、従来公知の方法を適宜利用して、塗膜を形成することができる。例えば、針表面の一部のみをコーティング剤中に浸漬するのが困難な場合には、浸漬法に代えて、他のコーティング手法（例えば、塗布法や噴霧法など）を適用してもよい。なお、針表面の外表面と内表面の双方が潤滑性や耐久性を有する必要がある場合には、一度に外表面と内表面の双方をコーティングすることができる点で、浸漬法（ディッピング法）が好ましく使用される。

- [0095] 上記表面処理（硬化処理）のうち、加熱処理による場合の、加熱処理条件（反応条件）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と縮合物（B）、または縮合物（B）同士が反応して強固な膜を形成できる条件であれば、特に制限されるものではない。加熱温度は、好ましくは50～150℃、より好ましくは60～130℃である。また、加熱時間は、好ましくは2～48時間、より好ましくは15～30時間である。このような反応条件であれば、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と縮合物（B）が基材表面と反応して強固な膜を形成できる。また、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）（アミノ基）及び縮合物（B）（アミド基）が基材と強固に結合できる。加熱処理時の圧力条件も何ら制限されるものではなく、常圧（大気圧）下で行うことができるほか、加圧ないし減圧下で行ってもよい。また、加熱手段（装置）としては、例えば、オーブン、ドライヤー、マイクロ波

加熱装置などを利用することができる。

- [0096] また、上記表面処理（硬化処理）を放射線照射による場合の、放射線は、特に制限されず、ガンマ線（ γ 線）、電子線、中性子線またはX線でありうる。これらのうち、ガンマ線または電子線が好ましい。放射線照射を行うことによって、コーティング剤の硬化処理を促進させるだけでなく、針の滅菌も行うことができる。放射線照射条件（反応条件）は、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と縮合物（B）、または縮合物（B）同士が反応して強固な膜を形成できる条件であれば、特に制限されるものではない。例えば、ガンマ線照射の場合では、線量、照射時間などの条件は特に制限されないが、通常は、 γ 線量は、10～50 kGyであり、好ましくは15～25 kGyである。このような照射条件であれば、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）と縮合物（B）、または縮合物（B）同士が反応して強固な膜を形成できる。また、アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）（アミノ基）及び縮合物（B）（アミド基）が基材と強固に結合できる。

実施例

- [0097] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）で行われた。また、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。

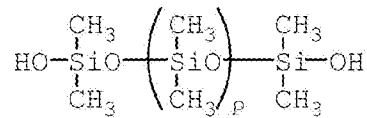
- [0098] 合成例1：縮合物（B1）の合成

以下のようにして、縮合物（B1）を合成した。すなわち、下記構造の両末端シラノール基含有ポリジメチルシロキサン（重量平均分子量＝約884,000） 10質量部および下記構造のトリス（3-（トリメトキシシリル）プロピル）イソシアヌレート 2質量部および脱水トルエン 109質量部を加えて85℃で8時間攪拌した。所定時間反応後、反応液をゲルろ過カラムによって精製して、縮合物（B1）を合成した。

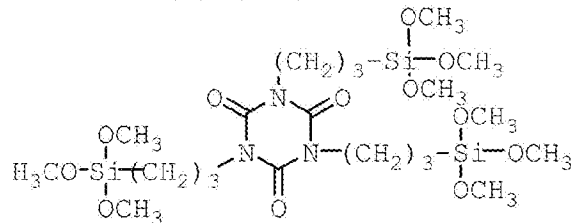
- [0099]

[化20]

両末端シラノール基含有ポリジメチルシロキサン



トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)イソシアヌレート

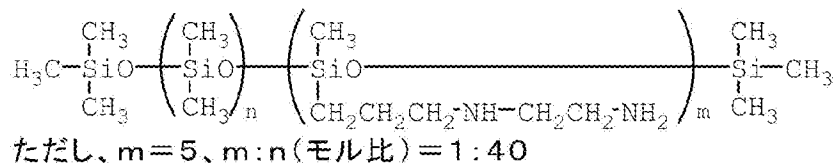


[0100] 実施例 1

アミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A) (重量平均分子量=約 15000) 66 質量部、上記合成例 1 で合成した縮合物 (B1) 10 質量部、ポリジメチルシロキサン (重量平均分子量=約 3000、一般式 C 中の $q=38$) 73 質量部、およびエタノール 20 質量部を加えて 85℃ で 2 時間攪拌して、コーティング剤 1 を得た。なお、本実施例では、下記構造を有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A) を使用した。

[0101] [化21]

アミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A)



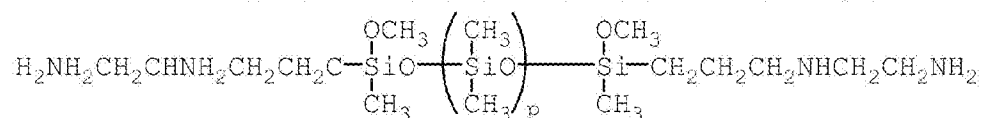
[0102] 比較例 1

実施例 1 において、縮合物 (B1) の代わりに、下記構造の N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (平均分子量 25 万、重合度 4000) を使用した以外は、実施例 1 と同様の反応を行い、コーティング剤 2 を得た。なお、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランは、特開平 7-178159 号公報の調製例 1 と同様にして調製した。

[0103]

[化22]

N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



[0104] 上記実施例1及び比較例1で得られたコーティング剤1及び2について、下記方法に従って刺通抵抗を測定した。

[0105] [刺通抵抗の測定]

(注射針へのコーティング1)

各コーティング剤に、シリコン成分（アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B1）及びポリジメチルシロキサンの合計量）の濃度が約5質量%となるようにジクロロメタンを加えて希釈し、無色透明のコーティング液を得た。引張試験機（オートグラフAG-1kNIS 島津製作所製）を用いて、このコーティング液に18G注射針（針部分はSUS304製）を浸漬し、1000mm/minの速度で注射針を引き上げた。室温で2時間自然乾燥した。さらに、この注射針をオーブン中で、105℃で24時間、加熱して、硬化処理を行った。なお、コーティング剤1で表面に被膜を形成した注射針を注射針1と、コーティング剤2で表面に被膜を形成した注射針を比較注射針1と、それぞれ、称する。

[0106] (注射針へのコーティング2)

各コーティング剤に、シリコン成分（アミノ基含有ポリオルガノシロキサン（A）、縮合物（B1）及びポリジメチルシロキサンの合計量）の濃度が約5質量%となるようにジクロロメタンを加えて希釈し、無色透明のコーティング液を得た。引張試験機（オートグラフAG-1kNIS 島津製作所製）を用いて、このコーティング液に18G注射針（針部分はSUS304製）を浸漬し、1000mm/minの速度で注射針を引き上げた。室温で2時間自然乾燥した。さらに、この注射針に、γ線を20kGy照射して、硬化処理を行った。なお、コーティング剤1で表面に被膜を形成した注射針を注射針2と、コーティング剤2で表面に被膜を形成した注射針を比較

注射針 2 と、それぞれ、称する。

[0107] (刺通抵抗の測定)

注射針 1 及び 2 ならびに比較注射針 1 及び 2 について、それぞれ、引張試験機（オートグラフ A G - 1 k N I S 島津製作所製）を用い、厚さ 50 μ m のポリエチレンフィルムに角度 15 度、速度 1000 mm/min で穿刺したときの刺通抵抗値 (k g f) を測定した。具体的には、注射針の移動量に対する刺通抵抗値を時系列データで取得した。また、その測定値より、最大抵抗値 (k g f) および胴部摺動抵抗値 (k g f) を算出した。なお、上記測定は、注射針 1 及び 2 ならびに比較注射針 1 及び 2 を、それぞれ、ゴム栓に 0 回、5 回、10 回穿刺した後に行い、グラフはゴム栓（日電理化硝子社製液状用ブチルゴム栓）への穿刺回数に対する測定値をプロットした。なお、本試験において、「最大抵抗値 (k g f)」は、針の刃面の根元付近で測定される最大の刺通抵抗値である。具体的には、上述の刺通抵抗値の時系列データにおける最大の刺通抵抗値である。また、「胴部摺動抵抗値 (k g f)」は、上記最大抵抗値が観察された後、刃面を超えて円筒部分を通過する際に刺通抵抗値が一定になる部分での刺通抵抗値である。具体的には、上述の刺通抵抗値の時系列データにおいて、上記最大抵抗値の観察された後、刺通抵抗値がほぼ一定になる部分の刺通抵抗値の平均値である。

[0108] 結果を図 1 ～ 3 に示す。なお、図 1 は、注射針へのコーティング 1 (105℃で 24 時間加熱) を施した場合の刺通抵抗 (最大抵抗値 (k g f)) の測定結果を示す。図 2 は、注射針へのコーティング 2 (γ 線照射) を施した場合の刺通抵抗 (最大抵抗値 (k g f)) の測定結果を示す。図 3 は、注射針へのコーティング 2 (γ 線照射) を施した場合の刺通抵抗 (胴部摺動抵抗値 (k g f)) の測定結果を示す。

[0109] 図 1 及び図 2 から、本発明のコーティング剤 1、2 で表面処理した注射針 1、2 は、縮合物 (B 1) を含まない比較コーティング剤 1、2 で表面処理した比較注射針 1、2 に比して、刺通抵抗が低下し、刺通特性を向上できることが分かる。また、ゴム栓に穿刺した後の穿刺抵抗の上昇も、本発明に係

る注射針 1、2の方が比較注射針 1、2に比して有意に抑制され、耐久性が向上できることも示される。さらに、上記効果は、表面処理を加熱及び γ 線照射で行った場合双方で同等であると判断される。

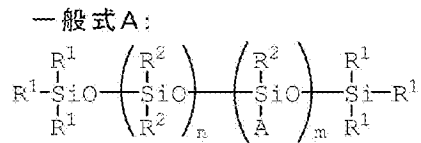
[0110] また、図 3 から、本発明のコーティング剤 1 で γ 線照射により表面処理した注射針 2 は、縮合物 (B 1) を含まない比較例 1 のコーティング剤 2 で表面処理した比較注射針 2 に比して、胴部の刺通抵抗が低下し、刺通特性を向上できることが分かる。

[0111] さらに、本出願は、2014 年 7 月 24 日に出願された日本特許出願番号 2014-151116 号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

[請求項1] (1) 下記一般式 A :

[化1]



ただし、 R^1 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または $-\text{OR}^5$ 基を表わし、この際、 R^5 は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～4の一価の炭化水素基を表わし、

R^2 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

Aは、それぞれ独立して、アミノ基含有基を表わし、

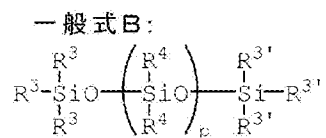
$m : n = 1 : 5 \sim 100$ であり、および

m は、1～100の整数である、

で示される、1分子中に少なくとも1個のアミノ基を含有するアミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A) 10～60質量% ;

(2) 下記一般式 B :

[化2]



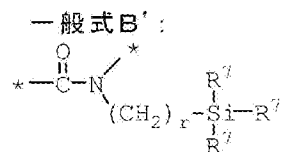
ただし、 R^3 および $\text{R}^{3'}$ は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基または水酸基($-\text{OH}$)を表わし、 R^3 の少なくとも1個および $\text{R}^{3'}$ の少なくとも1個は、水酸基($-\text{OH}$)であり、

R^4 は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

p は、1～10000の整数である、

で示される化合物(B-1)と、下記一般式 B' :

[化3]



ただし、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数1～4の一価の炭化水素基または炭素数1～4のアルコキシ基を表わし、この際、 R^7 の少なくとも1個は、アルコキシ基であり、

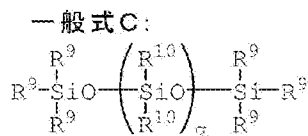
r は、 $1 \sim 6$ の整数であり、

*は、結合位置を表わす、

で示される基を有する化合物（B-2）と、の縮合物（B）0.1～30質量％；ならびに

(3) 下記一般式C：

[化4]



ただし、R⁹およびR¹⁰は、それぞれ独立して、一価の炭化水素基を表わし、

q は、8 ~ 1000 の整数である、

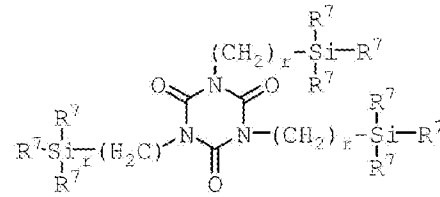
で示される、ポリジオルガノシロキサン (C) 10～89.9質量% (前記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン (A)、縮合物 (B) およびポリジオルガノシロキサン (C) の合計量は、100質量%である)

を含むコーティング剤。

[請求項2] 前記化合物（B-2）は、上記一般式B'で示される基を少なくとも2個有する、請求項1に記載のコーティング剤。

〔請求項3〕 前記化合物（B-2）は、下記式：

[化5]



ただし、R⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～4の一価の炭化水素基または炭素数1～4のアルコキシ基を表わし、この際、R⁷の少なくとも1個は、アルコキシ基であり、

rは、それぞれ独立して、1～6の整数である、

で示される、請求項2に記載のコーティング剤。

[請求項4] 一般式B'において、R⁷はすべて、アルコキシ基である、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング剤。

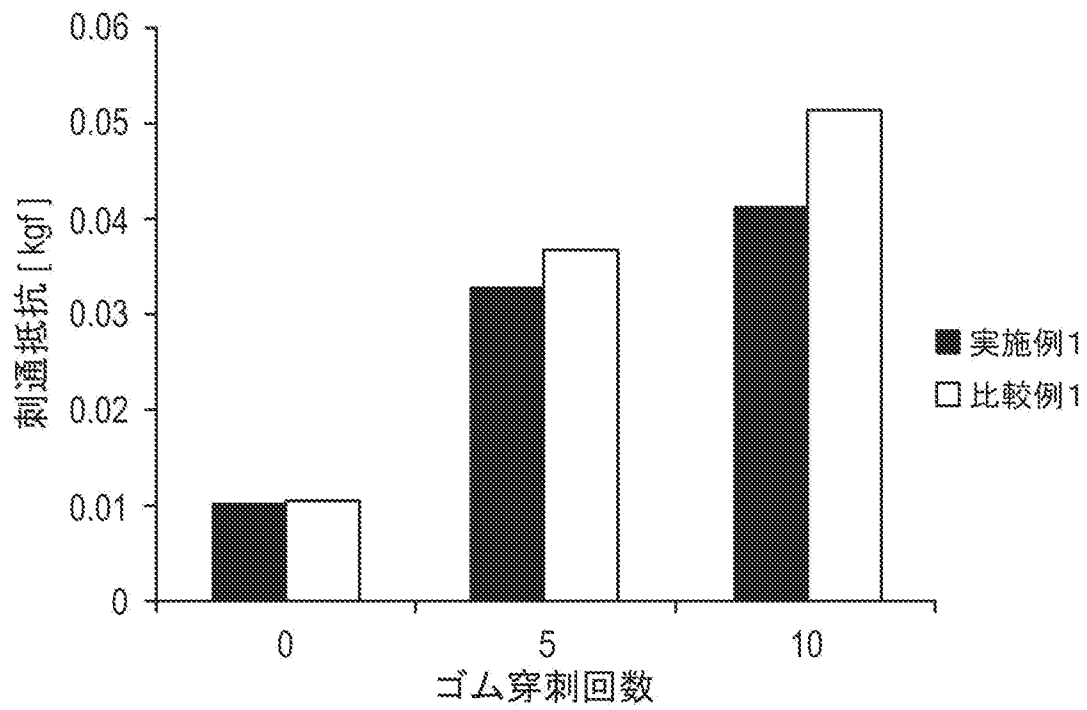
[請求項5] 前記一般式Aにおいて、前記アミノ基含有基は、γ-アミノプロピル基、N-(β-アミノエチル)アミノメチル基またはγ-(N-(β-アミノエチル)アミノ)プロピル基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング剤。

[請求項6] 前記縮合物(B)は、前記アミノ基含有ポリオルガノシロキサン(A)100質量部に対して、1質量部を超えて50質量部以下の割合で含まれる、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング剤。

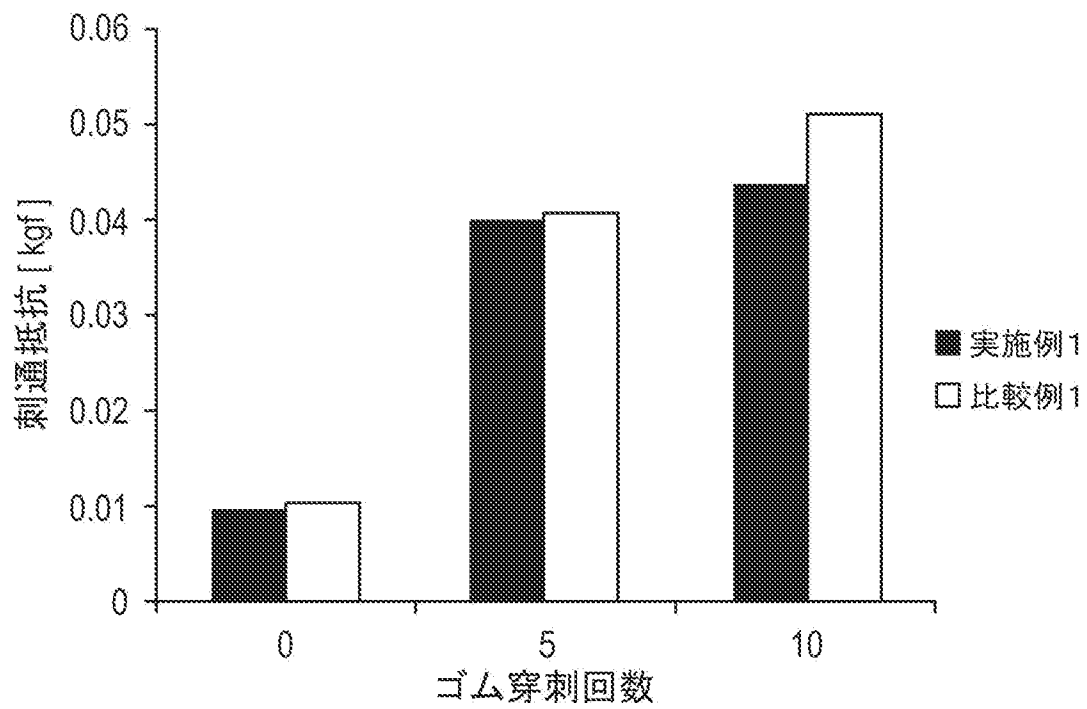
[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング剤の硬化処理により針を表面処理してなる針。

[請求項8] 前記硬化処理は、前記コーティング剤を含む塗膜を加熱するまたは放射線照射することによって行われる、請求項7に記載の針。

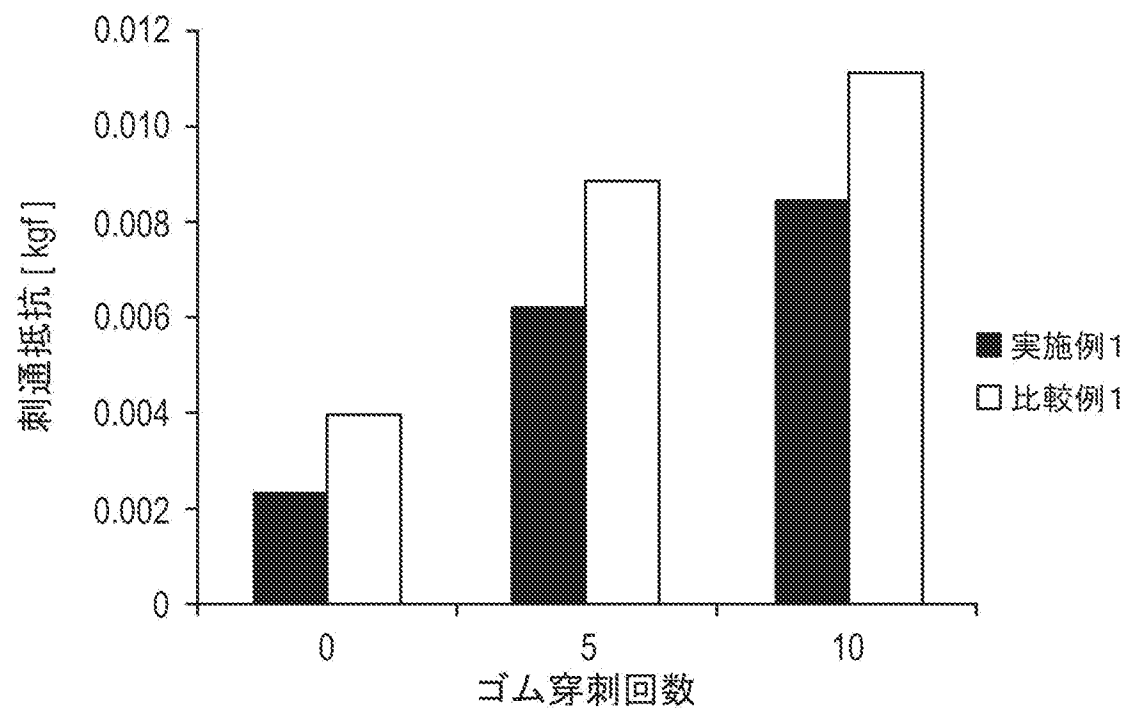
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/08(2006.01)i, A61M5/162(2006.01)i, A61M5/32(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)

C09D183/08, A61M5/162, A61M5/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-178159 A (Toshiba Silicone Co., Ltd., Terumo Corp.), 18 July 1995 (18.07.1995), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2013-112686 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; examples (Family: none)	1-8

☒ 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

"T" 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
05 October 2015 (05.10.15)

Date of mailing of the international search report
13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070601

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/090644 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 28 July 2011 (28.07.2011), examples; claims & JP 2013-516515 A & US 2013/0011673 A1 & EP 2519530 A2 & CN 102695712 A & KR 10-2012-0120259 A	1-8
A	US 6730765 B1 (NCR Corp.), 04 May 2004 (04.05.2004), examples; claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D183/08 (2006.01)i, A61M5/162 (2006.01)i, A61M5/32 (2006.01)i

B. 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. C09D183/08, A61M5/162, A61M5/32

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 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 7-178159 A (東芝シリコン株式会社、テルモ株式会社) 1995. 07. 18, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2013-112686 A (信越化学工業株式会社) 2013. 06. 10, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

「A」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

「E」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

「L」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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」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

「T」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

「X」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

「Y」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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

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）

西澤 龍彦

4 V

5 3 7 6

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

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
A	WO 2011/090644 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2011.07.28, 実施例、請求の範囲 & JP 2013-516515 A & US 2013/0011673 A1 & EP 2519530 A2 & CN 102695712 A & KR 10-2012-0120259 A	1-8
A	US 6730765 B1 (NCR Corporation) 2004.05.04, 実施例、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8