



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102811749 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

---

(21) 申请号 201180014969. 9 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2011. 05. 30 *A61L 31/00*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *A61L 29/00*(2006. 01)  
2010-137630 2010. 06. 16 JP  
2010-186574 2010. 08. 23 JP  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2012. 09. 20  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2011/062414 2011. 05. 30  
(87) PCT申请的公布数据  
W02011/158642 JA 2011. 12. 22  
(71) 申请人 泰尔茂株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 篠田彩香 小俣力也 泽田贤志  
安齐崇王  
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 6 页

---

(54) 发明名称

医疗用具的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了能够将亲水性高分子牢固地固定在聚酰胺表面上的方法。本发明特征在于其包括如下工序:在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布包含酚类化合物的溶液的工序、和在所述涂布工序之后被覆亲水性高分子的工序。

1. 一种医疗用具的制造方法,其包括如下工序:  
在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布包含酚类化合物的溶液的工序、和在所述涂布工序之后被覆亲水性高分子的工序。
2. 根据权利要求1所述的医疗用具的制造方法,其中,所述酚类化合物是1,3-二羟基苯或叔丁基羟基苯甲醚。
3. 根据权利要求1或2所述的医疗用具的制造方法,其中,所述溶液中的所述酚类化合物的浓度为10~75重量%。
4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的医疗用具的制造方法,其中,所述亲水性高分子具有可交联反应的反应性官能团。
5. 根据权利要求4所述的医疗用具的制造方法,其中,所述具有可交联反应的反应性官能团的亲水性高分子是嵌段共聚物,所述嵌段共聚物具有由亲水性单体形成的链段和由具有反应性官能团的单体形成的链段。
6. 根据权利要求1~3中的任一项所述的医疗用具的制造方法,其中,所述亲水性高分子仅由亲水性单体形成。

## 医疗用具的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及医疗用具的制造方法。

### 背景技术

[0002] 导管、导丝(guide wire)等插入到生物体内的医疗用具为了减少血管等的组织损伤,并提高术者的操作性,要求显示优异的润滑性。因此,开发了在基材表面被覆具有润滑性的亲水性高分子的方法,并付诸实用。在这种医疗用具中,亲水性高分子会从基材表面溶出·剥离,在安全性、操作性的维持等方面存在问题。

[0003] 为了防止这种问题,美国专利第 5,670,558 号中公开了一种医疗用具,其通过使用包括分子内具有反应性官能团的亲水性高分子和具有可与该反应性官能团反应的官能团的高分子的混合物的高分子溶液浸渗到基材表面中,然后使高分子相互反应,形成交联结构,使之不溶化,从而在基材表面上形成表面润滑层。

[0004] 在美国专利第 5,670,558 号中记载的方法中,能够以一定的牢固程度将表面润滑层固定在基材上。特别基材本身被亲水性高分子溶液溶胀时,由于基材与构成表面润滑层的亲水性高分子形成互穿网络结构(Interpenetrating Network Structure),可以牢固地固定。

### 发明内容

[0005] 然而,在美国专利第 5,670,558 号中记载的技术中,基材难以被亲水性高分子溶液溶胀时,构成表面润滑层的亲水性高分子仅仅通过交联等产生的不溶化效果固定在基材上,与被亲水性高分子溶液溶胀而形成互穿网络结构的基材相比,表面润滑层剥离的可能性高。聚酰胺是广泛用于导管、导丝、留置针等医疗用具的基材的代表性树脂,是在不同高分子链的酰胺键之间可形成氢键的结晶性的高分子,在结晶区域中,分子间力强力地起作用。因此,难以被亲水性高分子溶液溶胀,从而难以形成互穿网络结构。因此,通过亲水性高分子的不溶化,仅仅形成了表面润滑层,存在表面润滑层容易剥离的问题。

[0006] 因此,需要能够将亲水性高分子更牢固地固定在结晶性高、难以被亲水性高分子溶液溶胀的聚酰胺表面上的方法。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供能够将亲水性高分子牢固地固定在聚酰胺表面上的方法。

[0008] 本发明人等鉴于上述问题反复深入研究。结果发现,通过在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布包含酚类化合物的溶液,然后被覆亲水性高分子,可以获得亲水性高分子被牢固固定的医疗用具,由此完成了本发明。

[0009] 即,本发明是医疗用具的制造方法,其包括如下工序:在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布包含酚类化合物的溶液的工序、和在前述涂布工序之后被覆亲水性高分子的工序。

[0010] 根据本发明,可提供能够将亲水性高分子牢固地固定于聚酰胺表面上的方法。

## 附图说明

[0011] 图 1 是表示在表面润滑持续性评价中使用的摩擦测定仪的示意图。图 1 中,1 表示水 ;2 表示皿 ;3 表示 SUS 制球状接触子 ;4 表示砝码 ;以及 5 表示样品。

[0012] 图 2 是表示在实施例 1 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0013] 图 3 是表示在实施例 2 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0014] 图 4 是表示在实施例 3 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0015] 图 5 是表示在实施例 4 中得到的薄膜(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0016] 图 6 是表示在比较例 1 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0017] 图 7 是表示在比较例 2 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0018] 图 8 是表示在比较例 3 中得到的薄膜(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0019] 图 9 是表示在实施例 5 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0020] 图 10 是表示在比较例 4 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0021] 图 11 是表示在实施例 6 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果的图。

[0022] 图 12 是表示在比较例 5 中得到的薄片(样品)的表面润滑持续性评价结果图。

## 具体实施方式

[0023] 本发明是医疗用具的制造方法,其包括如下工序:在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布包含酚类化合物的溶液的工序、和在前述涂布工序之后被覆亲水性高分子的工序。

[0024] 聚酰胺是不同高分子链的酰胺键之间形成了氢键的结晶性高分子。已知的仅为:在结晶区域中,分子间力作用强,对于有机溶剂不容易溶解,对于丙酮等,仅能发现极少的变化。然而,在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布含有酚类化合物的溶液时,通过溶液中所含的酚类化合物的作用,聚酰胺会部分地非晶化,有可能拓宽其高分子链之间的距离。而且,在基材上被覆的亲水性高分子会进入拓宽了的聚酰胺的高分子链之间,可能会形成聚酰胺与亲水性高分子以无定形状互相缠绕的互穿网络结构。由此,可以将亲水性高分子(表面润滑层)牢固地固定在难溶胀性的聚酰胺的表面上。

[0025] 以下按工序顺序进一步详细说明本发明的医疗用具的制造方法。然而,本发明不限于以下实施方式。

[0026] [在基材上涂布含有酚类化合物的溶液的工序]

[0027] 在本工序中,在表面的至少一部分为聚酰胺的基材上涂布含有酚类化合物的溶液。

[0028] <基材>

[0029] 基材“表面的至少一部分为聚酰胺”是指,只要基材的至少一部分的表面用聚酰胺构成即可,决不局限于基材全体(全部)用聚酰胺构成(形成)。因此,以下基材也包括在本发明的基材当中:在用金属材料、陶瓷材料等硬的增强材料形成的基材的表面上用适当的方法(浸渍(浸涂)、喷雾(喷涂)、涂布·印刷等以往公知的方法)被覆(涂布)比金属材料等增强材料柔软的聚酰胺而获得的基材;或者将基材的金属材料等与聚酰胺复合化(适当的反应处理),使得表面的至少一部分为聚酰胺的基材。另外,基材可以是将不同材料多层层叠而

形成的多层结构体、或者将根据医疗用具的各部分而用不同材料形成的部件连接而获得的结构(复合体)等。

[0030] 另外,关于在基材的整个表面中表面由聚酰胺构成(形成)或被覆(涂布)的比例、部分,只要是基材的至少一部分的表面由聚酰胺构成且在后续工序中能够将亲水性高分子(表面润滑层)牢固地固定于基材表面上的程度就没有特别限制。

[0031] 对可用于基材的聚酰胺没有特别限制,根据导管、导丝、留置针等的用途适当选择可充分表现作为最适基材的功能的聚酰胺即可。作为其例子,只要是具有酰胺键的聚合物就没有特别限制,例如,可列举出聚己二酰丁二胺(尼龙 46)、聚己内酰胺(尼龙 6)、聚己二酰己二胺(尼龙 66)、聚癸二酰己二胺(尼龙 610)、聚十二酰己二胺(尼龙 612)、聚十一内酰胺(尼龙 11)、聚十二内酰胺(尼龙 12)等均聚物,己内酰胺/月桂内酰胺共聚物(尼龙 6/12)、己内酰胺/氨基十一烷酸共聚物(尼龙 6/11)、己内酰胺/ $\omega$ -氨基壬酸共聚物(尼龙 6/9)、己内酰胺/己二酸己二胺盐共聚物(尼龙 6/66)等共聚物,己二酸与偏苯二甲胺的共聚物、或六亚甲基二胺与间苯二甲酸或对苯二甲酸的共聚物等芳香族聚酰胺等。

[0032] 此外,属于以尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12 等作为硬链段、以聚亚烷基二醇、聚醚或脂肪族聚酯等作为软链段的嵌段共聚物的聚酰胺弹性体也可作为本发明的医疗用具的基材使用。上述聚酰胺可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0033] 另外,上述聚酰胺可以使用合成品,也可以使用市售品。作为市售品的例子,例如,可列举出 Grilamid L25 (EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造)等聚酰胺、Grilamid ELG6260、Grilamid ELG5660 (以上均由 EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造)等聚酰胺弹性体等。

[0034] 作为用于基材的聚酰胺以外的材料,例如,可列举出 SUS304、SUS316L、SUS420J2、SUS630 等各种不锈钢(SUS)、金、铂、银、铜、镍、钴、钛、铁、铝、锡、镍-钛合金、钴-铬合金、锌-钨合金以及它们的合金等各种金属材料,各种陶瓷材料等无机材料,金属-陶瓷复合体,线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯等聚乙烯树脂或聚丙烯树脂等聚烯烃树脂,环氧树脂,聚氨酯树脂,邻苯二甲酸二烯丙酯树脂(烯丙基树脂),聚碳酸酯树脂,氟树脂,氨基树脂(脲醛树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂),聚酯树脂,聚苯乙烯树脂(styrol resin),丙烯酸树脂,聚缩醛树脂,醋酸乙烯酯树脂,酚醛树脂,氯乙烯树脂,硅酮树脂(硅树脂)等高分子材料。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用,可以适当选择最适合的材料作为使用用途为导管、导丝、留置针等的基材。

[0035] < 酚类化合物 >

[0036] 关于在本发明的制造方法中使用的酚类化合物,只要是引起聚酰胺的非晶化的酚类化合物就没有特别限制。作为具体的例子,例如,可列举出 1,2-二羟基苯(邻苯二酚)、1,3-二羟基苯(间苯二酚)、1,4-二羟基苯(对苯二酚)、1,2,4-三羟基苯、1,6-二羟基萘、2,2'-联苯酚、4,4'-联苯酚、叔丁基羟基苯甲醚等。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。其中,从显著地引起聚酰胺的非晶化的观点考虑,优选 1,3-二羟基苯(间苯二酚)、叔丁基羟基苯甲醚。

[0037] 在本工序中,将含有上述酚类化合物的溶液涂布在基材上。对用于溶液的溶剂没有特别限制,例如,可例示出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等醇类,N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、二氯乙烷、氯仿、丙酮、四氢呋喃、二噁烷等。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。其中,从溶解性的观点考虑,甲醇、四氢呋喃是更优

选的。对上述酚类化合物在溶液中的浓度没有特别限制,从更有效地引起聚酰胺的非晶化的观点考虑,优选为 10~75 质量%,更优选为 20~50 质量%。然而,即使在上述范围以外,只要是在不影响本发明的作用效果的范围内,就可充分利用。

[0038] 对将含有酚类化合物的溶液涂布在基材上的方法没有特别限制,例如,可以应用浸渍法(浸涂法)、涂布·印刷法、喷雾法(喷涂法)、旋转涂布法、混合溶液浸渗海绵涂布法等以往公知的方法。其中,浸渍法是优选的。

[0039] 使用浸渍法(浸涂法)时,对用于浸渍的含有酚类化合物的溶液的浸渍条件没有特别限制。例如,对浸渍时间没有特别限制,优选为 5 秒~30 分钟,更优选为 5 秒~5 分钟。为这样的时间时,可以充分引起聚酰胺的非晶化,扩宽聚酰胺的高分子链之间的距离,亲水性高分子进入拓宽的聚酰胺的高分子链之间,可以以无定形状缠绕。

[0040] [被覆亲水性高分子的工序]

[0041] 在本工序中,在基材上涂布含有酚类化合物的溶液之后,用亲水性高分子被覆基材。被覆的亲水性高分子在基材的表面形成表面润滑层。

[0042] 这里,表面润滑层可以以覆盖整个基材表面的方式形成,但也可以仅在需要湿润时表面具有润滑性的表面部分上形成。

[0043] <亲水性高分子>

[0044] 亲水性高分子例如可以通过将亲水性单体聚合(共聚)来获得。这里,亲水性高分子只要是在结构中具有源自亲水性单体的结构单元的高分子就没有特别限制,优选的是,仅由亲水性单体形成的聚合物、或者亲水性单体与具有可交联反应的反应性官能团的单体的共聚物。另外,亲水性高分子优选具有可交联反应的反应性官能团,作为这种亲水性高分子,只要具有可交联反应的反应性官能团就没有特别限制,但优选具有由亲水性单体形成的嵌段与由具有反应性官能团的单体形成的嵌段的嵌段共聚物。

[0045] (亲水性单体)

[0046] 作为上述亲水性单体,只要是在体液、水性溶剂中表现润滑性的单体即可以是任何单体,可例示出丙烯酰胺或其衍生物、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸或甲基丙烯酸以及它们的衍生物、糖、侧链具有磷脂的单体。例如,可适宜地例示出 N-甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酰胺(DMAA)、丙烯酰胺、丙烯酰吗啉、丙烯酸 N,N'-二甲基氨基乙酯、乙烯基吡咯烷酮、2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱,2-甲基丙烯酰氧基乙基-D-糖苷、2-甲基丙烯酰氧基乙基-D-甘露糖苷、乙烯基甲醚、甲基丙烯酸羟乙酯等。从合成的容易性、操作性的观点考虑,优选 N,N'-二甲基丙烯酰胺和乙烯基吡咯烷酮,更优选 N,N'-二甲基丙烯酰胺。这些亲水性单体可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。使用两种以上时的聚合物的形态可以是嵌段共聚物,也可以是无规共聚物。

[0047] 对该亲水性高分子的制造法(聚合法)没有特别限制,例如,可以应用活性自由基聚合法、使用大分子单体的聚合法、使用大分子偶氮引发剂(macro-azo-initiator)等高分子引发剂的聚合法、缩聚法等现有公知的聚合法来制造。

[0048] (具有可交联反应的反应性官能团的单体)

[0049] 上述亲水性高分子可以是上述亲水性单体与具有可交联反应的反应性官能团的单体的共聚物。

[0050] 对上述具有可交联反应的反应性官能团的单体没有特别限制,例如,可例示出丙

烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的单体、异氰酸丙烯酰氧基乙酯等具有异氰酸酯基的单体等。其中,交联反应可通过热促进、进而形成交联结构而不溶解、可以容易地形成表面润滑层、处理也比较容易的丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的单体是优选的。与使用具有异氰酸酯基的单体的亲水性高分子相比,使用具有环氧基的单体的亲水性高分子在加热操作等中反应时的反应速度平稳(适当的速度)。因此,在通过加热操作等进行反应时,即反应性官能团之间交联反应时,由于反应速度平稳(适当的速度),其程度能够抑制·控制立即反应而发生凝胶化、或凝固而表面润滑层的交联密度升高、润滑性降低,因此可以说处理性良好。这些具有可交联反应的反应性官能团的单体可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0051] 为了表现良好的润滑性,优选的是,上述亲水性高分子是亲水性单体与具有可交联反应的反应性官能团的单体共聚而获得的具有可交联反应的反应性官能团的亲水性高分子,更优选是,属于具有由亲水性单体形成的嵌段和由具有可交联反应的反应性官能团的单体形成的嵌段的嵌段共聚物。为这种嵌段共聚物时,可以在表面润滑层的强度、润滑性方面获得良好的结果。

[0052] 与上述同样,对亲水性单体与具有可交联反应的反应性官能团的单体共聚的亲水性高分子的制造法(聚合法)没有特别的限制,例如,可以应用活性自由基聚合法、使用大分子单体的聚合法、使用大分子偶氮引发剂(macro-azo-initiator)等高分子引发剂的聚合法、缩聚法等现有公知的聚合法。

[0053] 在形成由亲水性高分子形成的表面润滑层时,将预先涂布有含有酚类化合物的溶液的基材浸渍在溶解了亲水性高分子的溶液(以下也简称为“亲水性高分子溶液”)中,然后使之干燥,根据需要进行加热处理等,从而亲水性高分子进入聚酰胺的高分子链之间,可以在形成表面润滑层的同时将表面润滑层牢固地固定在基材上。其中,在将涂布了酚类化合物的基材浸渍在亲水性高分子溶液中的状态下,将系统内部减压来进行脱泡,从而可以使溶液迅速渗透到导管、导丝、留置针等医疗用具的细而窄的内表面,促进表面润滑层的形成。

[0054] 另外,代替将预先涂布有酚类化合物的基材浸渍在上述亲水性高分子溶液中的方法(浸渍法或浸涂法),可以应用例如涂布·印刷法、喷雾法(喷涂法)、旋转涂布法、混合溶液浸渍海绵涂布法等现有公知的方法,将亲水性高分子被覆在基材上。

[0055] 以下将举例对形成表面润滑层的实施方式进行详细说明,所述实施方式将预先涂布有酚类化合物的基材浸渍在亲水性高分子溶液中,将该亲水性高分子溶液(涂布溶液)在基材表面上涂布(被覆),然后通过加热操作,使亲水性高分子发生交联反应,从而形成表面润滑层。然而,本发明决不限于这些涂布和反应处理操作。

[0056] 作为用于溶解亲水性高分子的溶剂,例如可列举出 N, N' - 二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、丙酮、四氢呋喃、二噁烷、苯、甲醇等,但不限于这些。这些溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0057] 对形成表面润滑层时使用的亲水性高分子溶液的浓度没有特别限制。从以所需的厚度均匀被覆的观点出发,亲水性高分子溶液中的亲水性高分子的浓度为 0.1~20 重量%,优选为 0.5~15 重量%,更优选为 1~10 重量%。亲水性高分子溶液的浓度低于 0.1 重量%时,存在为了获得所需厚度的表面润滑层而需要多次重复上述浸渍操作等生产效率降低之

虞。另一方面,亲水性高分子溶液的浓度超过 20 重量 % 时,亲水性高分子溶液的粘度变得过高,有可能无法涂布均匀的膜,另外,存在难以迅速被覆到导管、导丝、留置针等医疗用具的细而窄的内表面之虞。但是,即使偏离上述范围,只要是在不影响本发明的作用效果的范围内,就可以充分地利用。

[0058] 另外,使用浸渍法(浸涂法)时,对预先涂布有含有酚类化合物的溶液的基材在亲水性高分子溶液中的浸渍条件没有特别限制。例如,对浸渍时间没有特别限制,但优选为 5 秒~30 分钟,更优选为 5 秒~5 分钟。

[0059] 另外,在本发明中,亲水性高分子为具有可交联反应的反应性官能团的亲水性高分子时,通过加热处理等,可以使亲水性高分子交联,形成表面润滑层。

[0060] 作为所述加热处理的条件(反应条件),只要是能够进行(促进)亲水性高分子的交联反应的条件即可,可以根据基材的聚酰胺的温度特性(耐热性)来适当确定。

[0061] 例如,加热处理温度(加热炉等的加热装置的设定温度)优选为 40~150℃,更优选为 50~140℃。为这样的范围时,可充分促进所需的交联反应,可在短时间内获得所需的效果。

[0062] 加热处理时间只要是可进行亲水性高分子的交联反应的范围即可,对其没有特别限制,优选为 15 分钟~15 小时,更优选为 30 分钟~10 小时。为这样的范围时,可有效地进行交联反应,可减少未交联的亲水性高分子的量,可以长时间维持表面润滑性。另外,在制造成本方面也是有利的。

[0063] 对加热处理时的压力条件也没有任何的限制,不仅可以在常压(大气压)下进行,还可以在加压或减压下进行。另外,在亲水性高分子的可交联反应的反应性官能团为环氧基时,为了能够促进交联反应,可以在亲水性高分子溶液中适时适量添加和使用三烷基胺系化合物、吡啶等叔胺系化合物等反应催化剂。作为加热手段(装置),例如可以利用烘箱、干燥机、微波加热装置等。

[0064] 另外,作为除了加热处理以外的促进亲水性高分子的交联反应的方法,例如可以列举出光、电子束、辐射线等的照射,但不限于这些。

[0065] 表面润滑层的厚度只要具有可以持久发挥使用时的优异表面润滑性的厚度即可,未溶胀时的表面润滑层的厚度优选为 0.5~5 μm,更优选为 1~5 μm,进一步优选为 1~3 μm 的范围。未溶胀时的表面润滑层的厚度小于 0.5 μm 时,难以形成均匀的被膜,有时不能充分发挥湿润时表面的润滑性。另一方面,未溶胀时的表面润滑层的厚度超过 5 μm 时,由于高厚度的表面润滑层溶胀,将该医疗用具插入到生物体内的血管等中时、通过血管等与该医疗用具的间隙小的部位(例如末梢血管内部等)时,有可能损伤这种血管等的内部组织或使该医疗用具难以通过。

[0066] 形成表面润滑层之后,还可以用适当的溶剂洗涤剩余的亲水性高分子,仅使在基材上牢固固定的亲水性高分子保留。

[0067] 这样形成的表面润滑层在患者的体温(30~40℃)下吸水,表现出润滑性。

[0068] [医疗用具的用途]

[0069] 作为通过本发明的制造方法获得的医疗用具的用途,可列举出在体液、生理盐水等水系液体中表面具有润滑性、可提高操作性、降低组织粘膜的损伤的用途。具体而言,可列举出血管内使用的导管、导丝、留置针等,此外还可以示出以下的医疗用具。

[0070] (a) 胃管导管、营养导管、管饲用管等经口或经鼻插入或留置在消化器官内的导管类。

[0071] (b) 氧导管、给氧插管、气管内管的管、套囊、气管切开管的管、套囊、气管内抽取导管等经口或经鼻插入或留置在气道或气管内的导管类。

[0072] (c) 尿道导管、导尿管、球囊导管的导管、球囊等插入或留置在尿道或尿管内的导管类。

[0073] (d) 抽取导管、排液导管、直肠导管等插入或留置在各种体腔、脏器、组织内的导管类。

[0074] (e) 留置针、IVH 导管、热稀释导管、血管造影用导管、血管扩张用导管和扩张器或插管器(introducer)等插入或留置在血管内的导管类或这些导管用的导丝、通管心针(stylet)等。

[0075] (f) 支架类、人工血管、人工气管、人工支气管等。

[0076] (g) 体外循环治疗用医疗用具(人工肺、人工心脏、人工肾脏等)、其回路类。

[0077] 实施例

[0078] 使用下述实施例和比较例来进一步详细说明本发明的效果。然而,本发明的技术范围并不仅限于下述实施例。

[0079] (实施例 1)

[0080] 将聚酰胺弹性体(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid ELG5660)的压制薄片(press sheet)浸渍在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中 1 分钟。接着,将上述薄片浸渍在以 1.5 重量% 的比率溶解了嵌段共聚物 [p (DMAA-b-GMA)] (DMAA :GMA (摩尔比)=12:1) 的四氢呋喃(THF) 溶液中,所述嵌段共聚物具有作为由亲水性单体形成的嵌段的聚(N,N'-二甲基丙烯酰胺)(DMAA)、和作为由具有可交联反应的反应性官能团的单体形成的嵌段的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。此后,在 50°C 的烘箱中干燥 2 小时(加热处理),从而获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA) 形成的表面润滑层的薄片。

[0081] (实施例 2)

[0082] 将实施例 1 中的 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液变更为叔丁基羟基苯甲醚的 50 重量% 甲醇溶液,除此以外,用与实施例 1 同样的方法获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA) 形成的表面润滑层的薄片。

[0083] (实施例 3)

[0084] 将实施例 1 中的聚酰胺弹性体(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid ELG5660)的压制薄片变更为聚酰胺(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid L25)的压制薄片,除此以外,用与实施例 1 同样的方法,获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA)形成的表面润滑层的薄片。

[0085] (实施例 4)

[0086] 将聚酰胺弹性体(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid ELG5660)的双轴拉伸薄膜浸渍在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中 3 分钟。接着,将上述双轴拉伸薄膜浸渍在以 3.5 重量% 的比率溶解有嵌段共聚物 [p (DMAA-b-GMA)] (DMAA :GMA (摩尔比)=12:1) 的 THF 溶液中,所述嵌段共聚物具有作为由亲水性单体形成的嵌段的聚(N,N'-二甲基丙烯酰胺)(DMAA)和作为由具有可交联反应的反应性官能团的单体形成的嵌段的聚甲

基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。此后,在室温(25℃)下干燥 180 分钟,从而获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA)形成的表面润滑层的薄膜。

[0087] (比较例 1)

[0088] 除了不进行实施例 1 中的在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中的浸渍以外,用与实施例 1 同样的方法获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA)形成的表面润滑层的薄片。

[0089] (比较例 2)

[0090] 除了不进行实施例 3 中的在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中的浸渍以外,用与实施例 3 同样的方法获得表面上被覆有由 p (DMAA-b-GMA)形成的表面润滑层的薄片。

[0091] (比较例 3)

[0092] 除了不进行实施例 4 中的在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中的浸渍以外,用与实施例 4 同样的方法,获得表面上被覆了由 p (DMAA-b-GMA)构成的表面润滑层的薄膜。

[0093] <表面润滑持续性评价>

[0094] 对于实施例 1~3、比较例 1~2 中制作的薄片以及实施例 4、比较例 3 中制作的薄膜(以下也将“薄片”和“薄膜”一起称为“样品”),按照下述方法,使用摩擦测定仪(Trinity-lab 公司制造,便携式 Tribomaster (トライボマスター) TL201),用以下方法评价表面润滑持续性。

[0095] 即,如图 1 所示,将双面胶带贴附在玻璃制的皿 2 上,将各样品 5 固定在该粘接面上。在该皿 2 中装满水 1,载置在摩擦测定仪上。而且,通过砝码 4 对 SUS 制球状接触子 3 施加 300g 载荷,测定以 1000mm/min 的速度重复 50 次滑动 20mm 的距离时的摩擦阻力值。此时,测定对各样品进行 3 次(n=3),将各自的测定结果示于图中。

[0096] 图 2~5 中分别示出了实施例 1~4 中制作的样品的表面润滑持续性测定结果,图 6~8 中分别示出了比较例 1~3 中制作的样品的表面润滑持续性测定结果。测定结果显示,实施例 1~4 的任何样品的摩擦阻力值均维持为基本一定的低值,在 50 次重复滑动中显示了稳定的表面润滑持续性。另一方面,在比较例 1~3 中,虽然初期显示了低摩擦阻力值,但在重复滑动时由于表面润滑层剥离,摩擦阻力值增加,表面润滑持续性差。

[0097] (实施例 5)

[0098] 将聚酰胺弹性体(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid ELG5660)的压制薄片浸渍在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中 1 分钟。接着,将上述薄片浸渍在以 10 重量% 的比率溶解有作为亲水性高分子的聚(N,N'-二甲基丙烯酰胺)(PDMAA, Scientific Polymer Products, Inc. 制造,分子量 100000)的 THF 溶液中。此后,在 50℃的烘箱中干燥 4 小时(加热处理),从而获得表面上被覆有由 PDMAA 形成的表面润滑层的薄片。

[0099] (比较例 4)

[0100] 除了未进行在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中的浸渍以外,用与实施例 5 同样的方法,获得表面上被覆有由 PDMAA 形成的表面润滑层的薄片。

[0101] (实施例 6)

[0102] 将聚酰胺弹性体(EMS-CHEMIE (Japan) Ltd. 制造, Grilamid ELG5660)的压制薄片浸渍在 1,3-二羟基苯的 25 重量% 甲醇溶液中 1 分钟。接着,将上述薄片浸渍在以 10 重量% 的比率溶解有作为亲水性高分子的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP,和光纯药株式会社制造,分子量 360000)的甲醇溶液中。此后,在 50℃的烘箱中干燥 4 小时(加热处理),从而获得表

面上被覆有由 PVP 形成的表面润滑层的薄片。

[0103] (比较例 5)

[0104] 除了未进行在 1,3-二羟基苯的 25 重量 % 甲醇溶液中的浸渍以外,用与实施例 6 同样的方法获得表面上被覆有由 PVP 构成的表面润滑层的薄片。

[0105] <表面润滑持续性评价>

[0106] 用以下的方法评价实施例 5~6、比较例 4~5 中制作的样品的表面润滑持续性。如图 1 所示,将双面胶带贴附在玻璃制的皿 2 上,将实施例 5~6、比较例 4~5 中制作的各样品 5 固定在该粘接面上。在该皿 2 中装满水 1,载置在摩擦测定仪(Trinity-lab 公司制造,便携式 Tribomaster TL201)上。接着,通过砝码 4 对 SUS 制球状接触子 3 施加 300g 载荷,测定以 1000mm/min 的速度重复 20 次滑动 20mm 的距离时的摩擦阻力值。此时,测定对各样品进行 2 次(n=2),将各自的测定结果示于图中。

[0107] 图 9 和图 11 中分别示出了实施例 5~6 中制作的样品的表面润滑持续性测定结果,图 10 和图 12 中分别示出了比较例 4~5 中制作的样品的表面润滑持续性测定结果。试验结果显示,实施例 5~6 中,初期显示了低摩擦阻力值。另一方面,在比较例 4~5 中,从初期开始,摩擦阻力值就是高的。考虑其原因在于,与实施例 5~6 不同,没有在基材上固定的亲水性高分子溶解在水中。

[0108] 此外要说明的是,本申请以 2010 年 6 月 16 日提交的日本专利申请第 2010-137630 号和 2010 年 8 月 23 日提交的日本专利申请第 2010-186574 号为基础,其公开内容作为参照全文并入到此处。

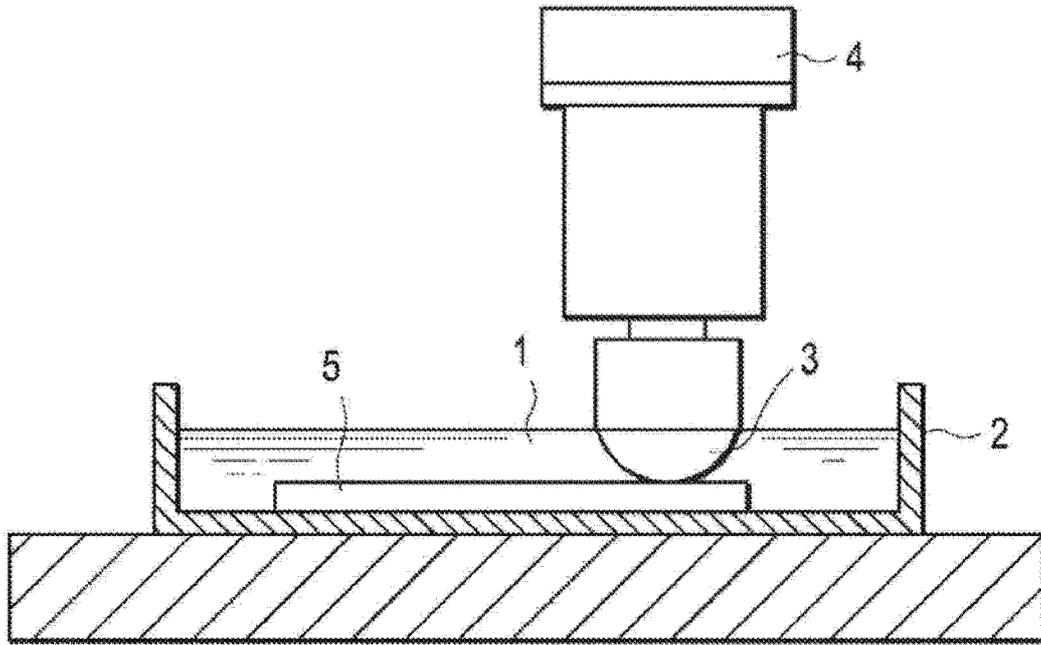


图 1

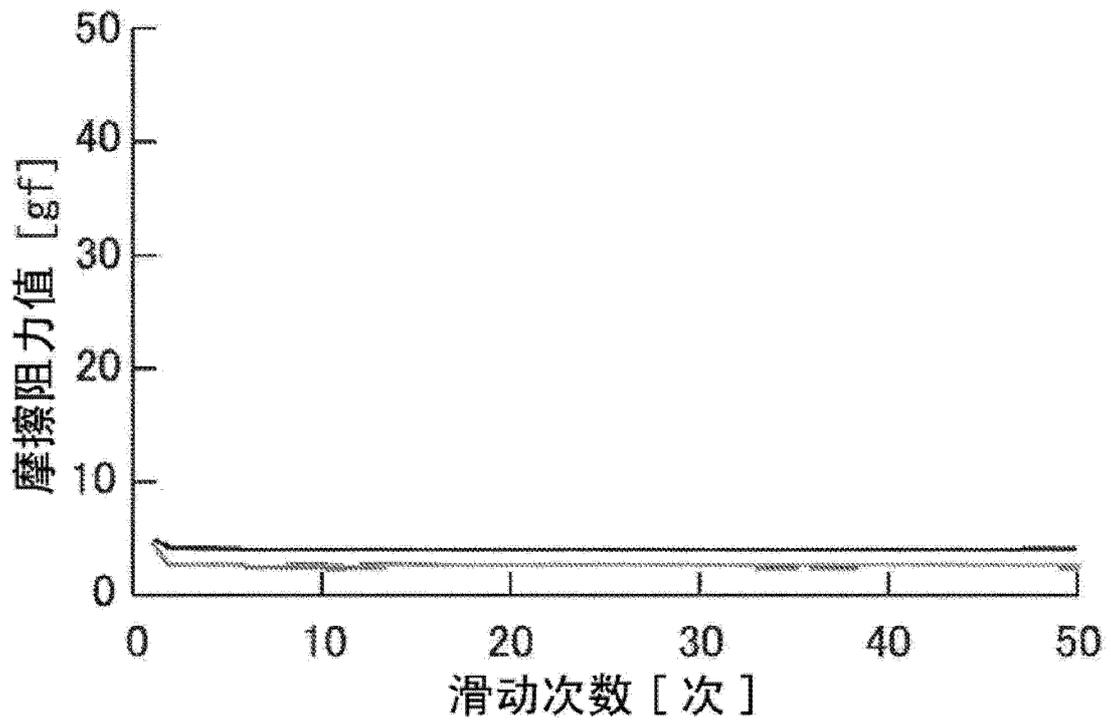


图 2

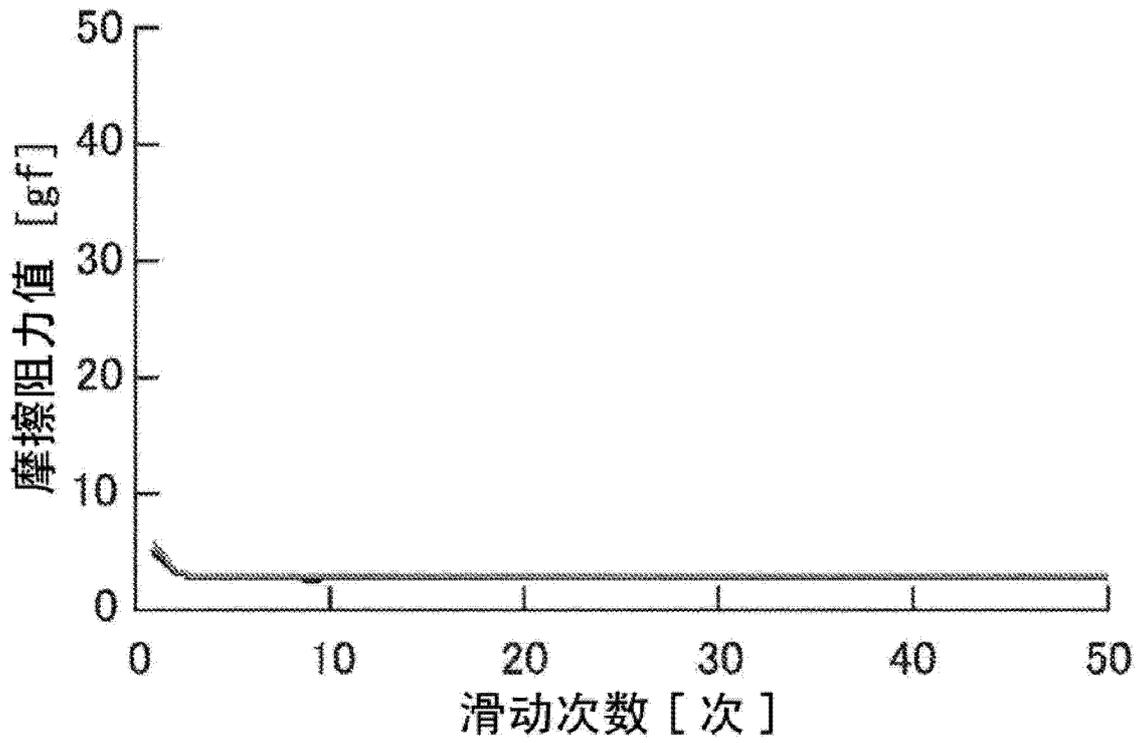


图 3

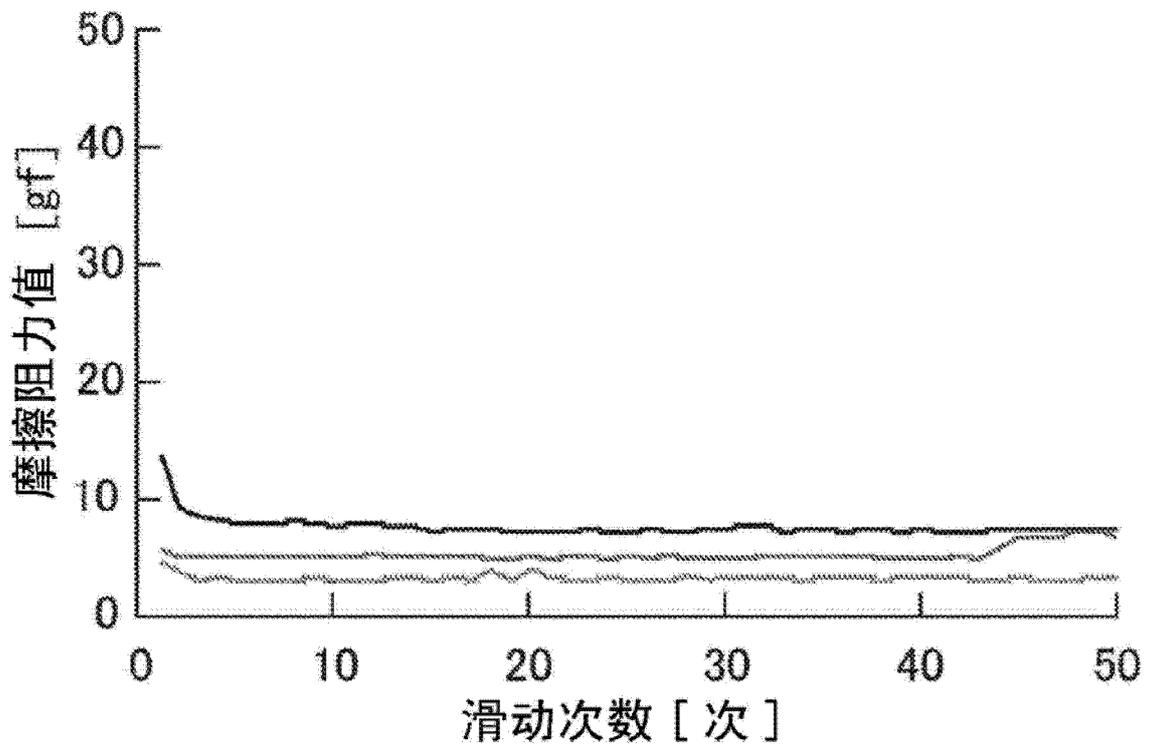


图 4

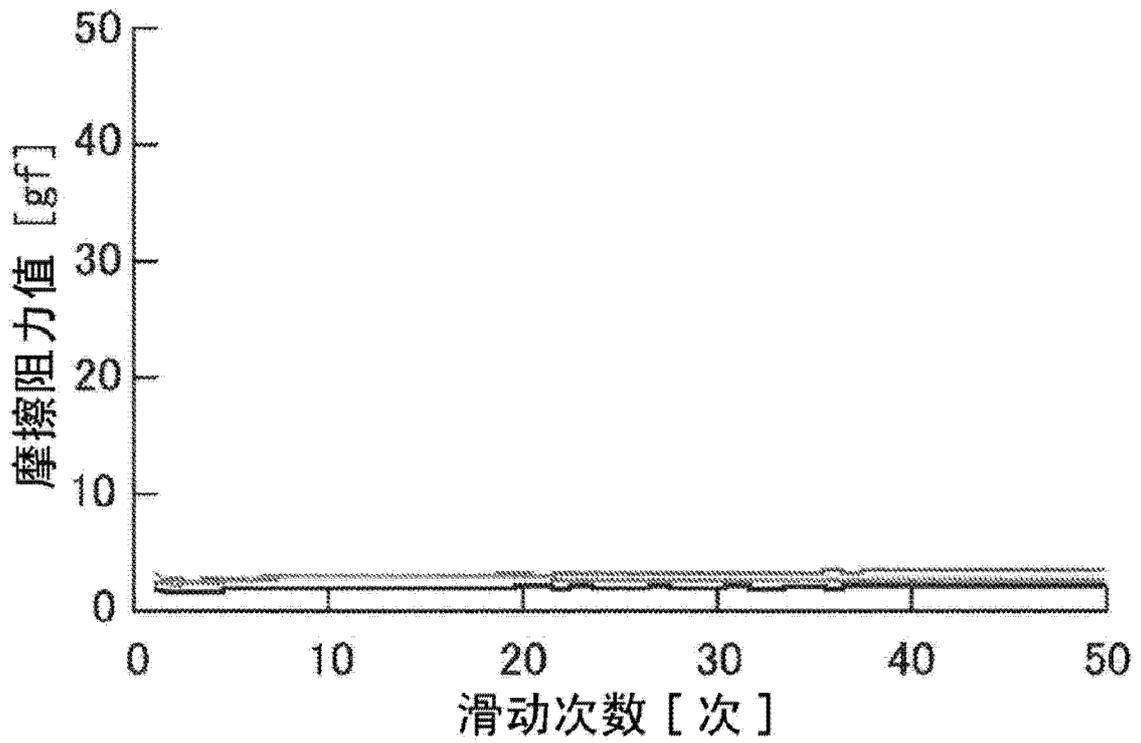


图 5

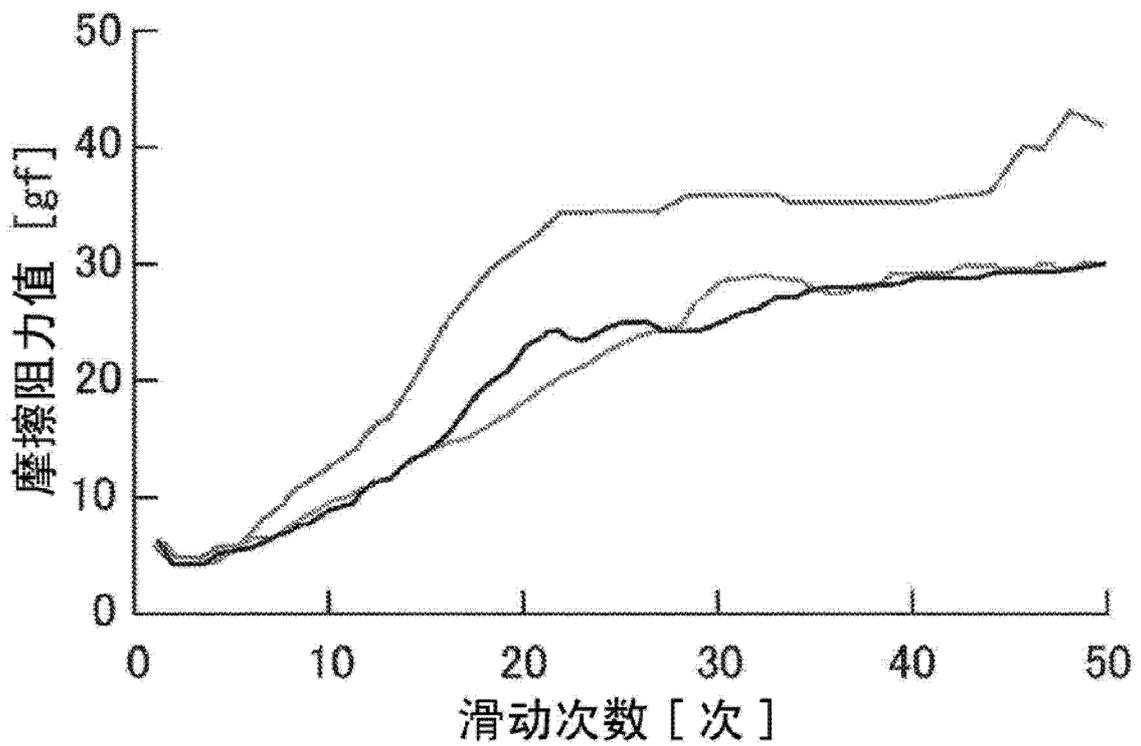


图 6

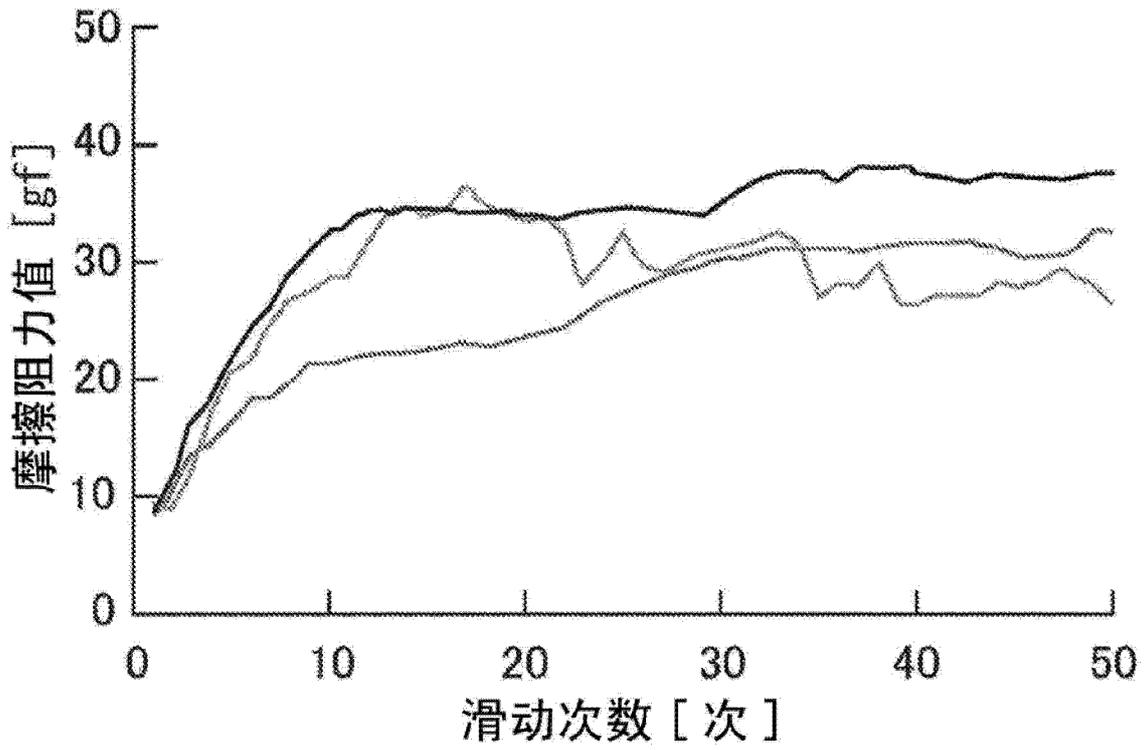


图 7

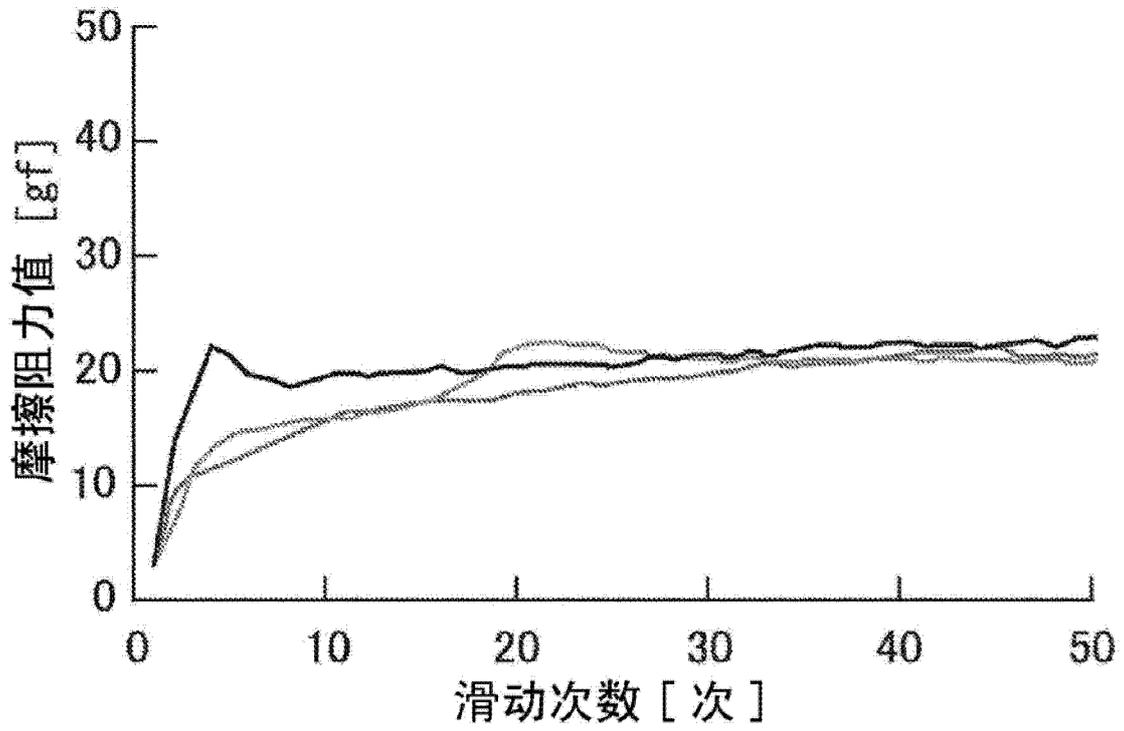


图 8

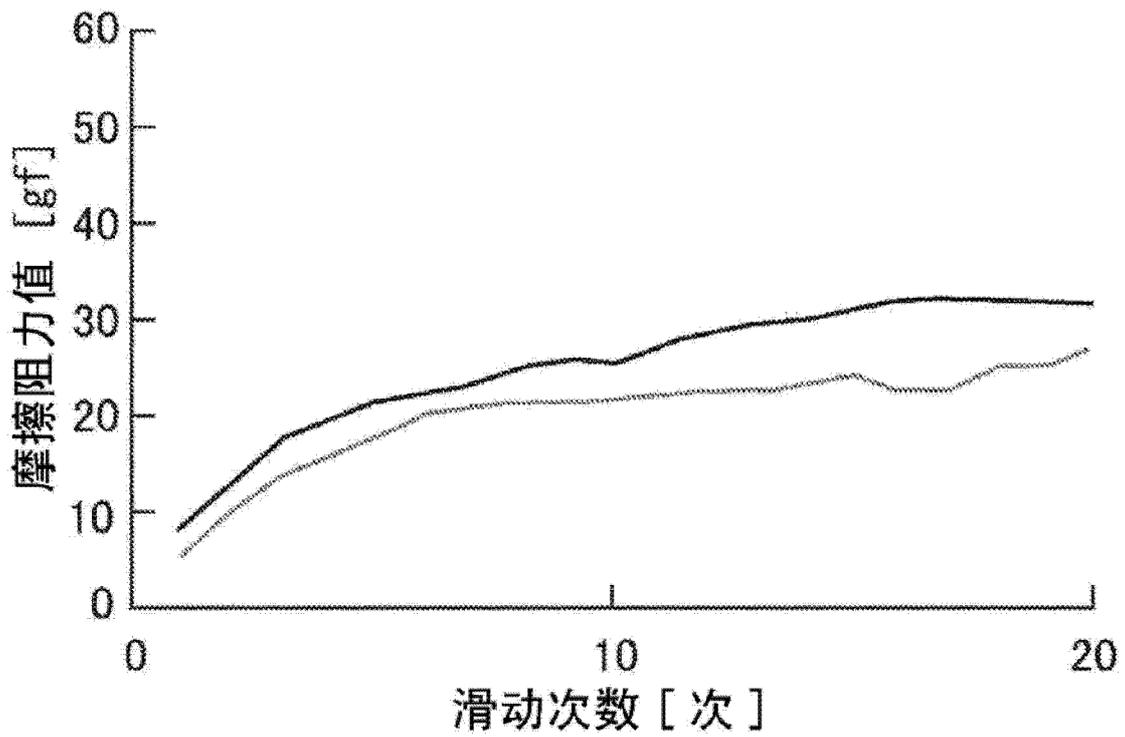


图 9

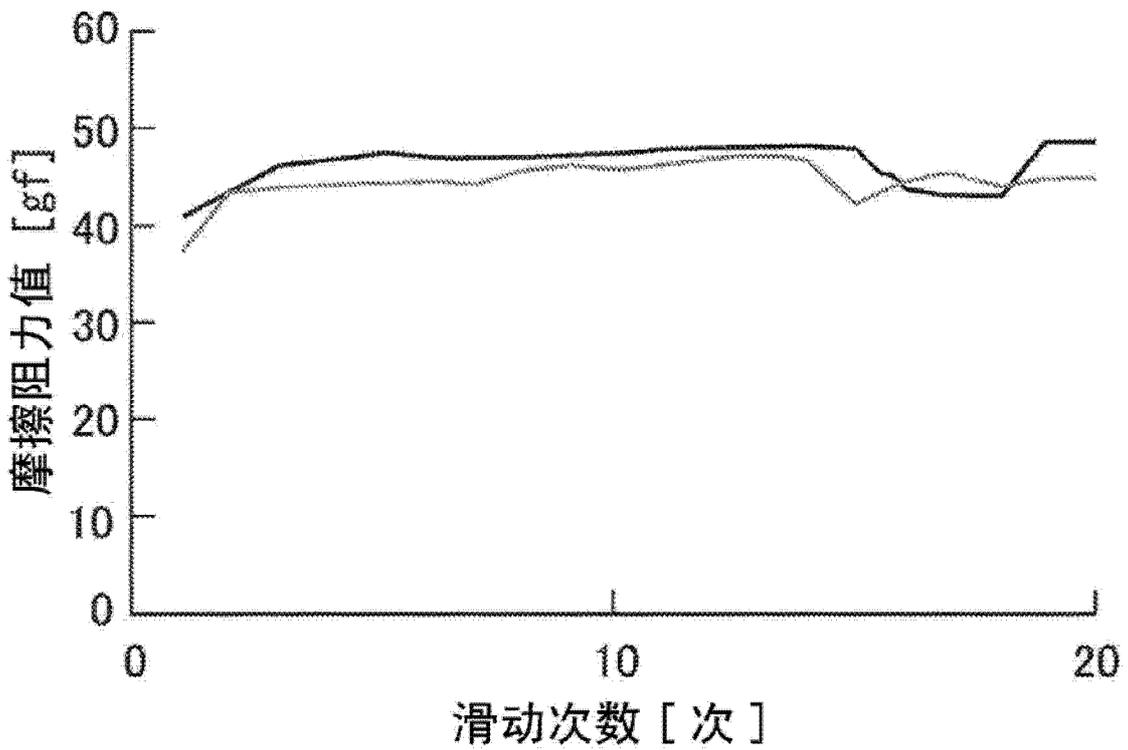


图 10

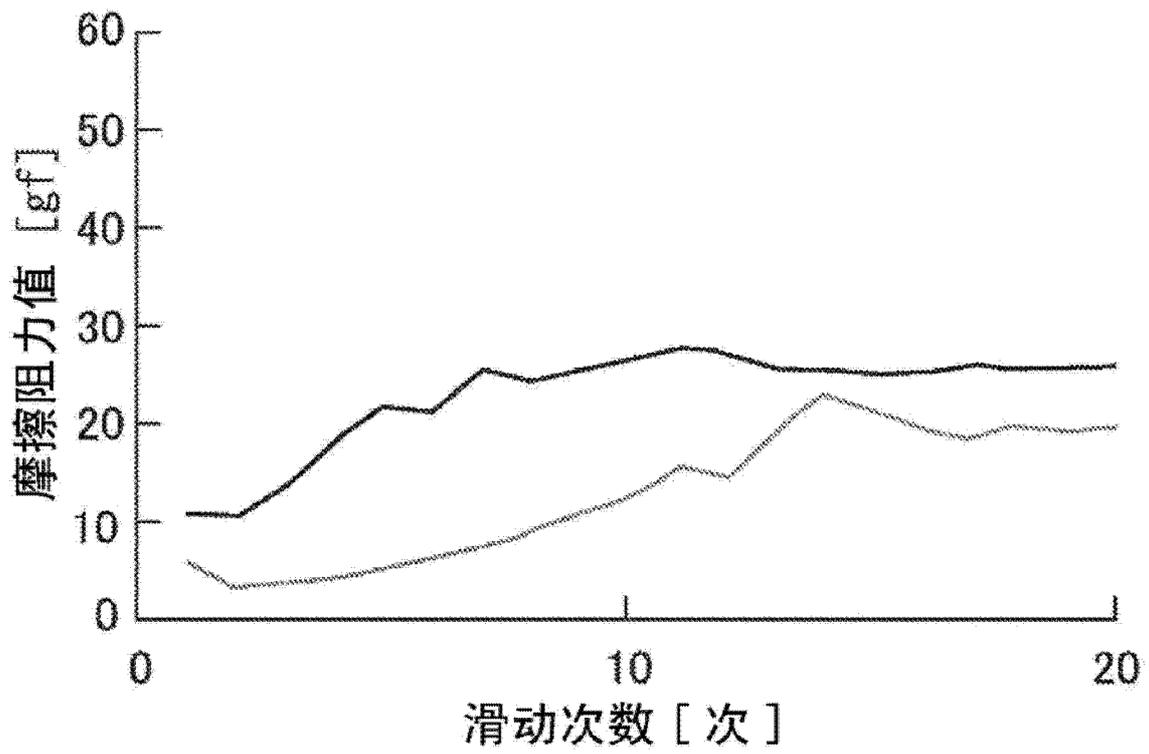


图 11

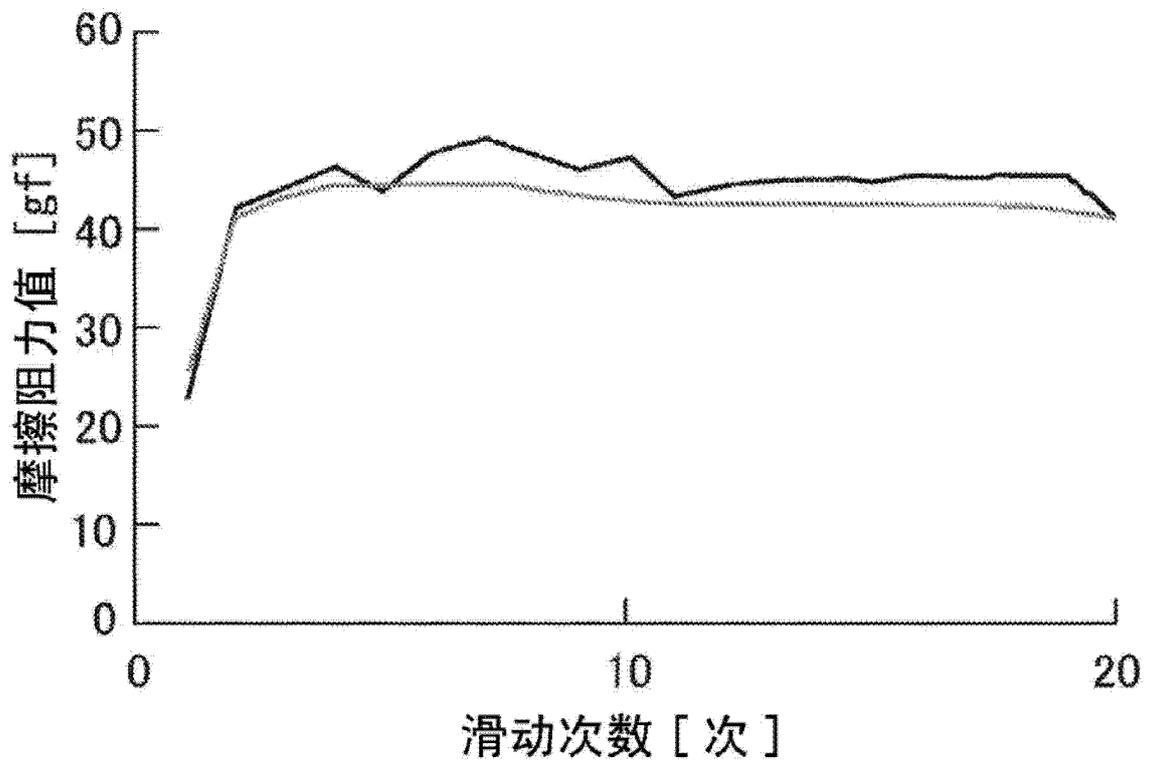


图 12