

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6273186号
(P6273186)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl. F I
A 6 1 L 29/04 (2006.01) A 6 1 L 29/04 1 1 0
C 0 8 F 22/04 (2006.01) C 0 8 F 22/04

請求項の数 5 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-204048 (P2014-204048) (22) 出願日 平成26年10月2日 (2014.10.2) (65) 公開番号 特開2016-74754 (P2016-74754A) (43) 公開日 平成28年5月12日 (2016.5.12) 審査請求日 平成29年2月2日 (2017.2.2)</p>	<p>(73) 特許権者 000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 (74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 (72) 発明者 皆川 康久 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 審査官 柳本 航佑</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理剤及び医療用具

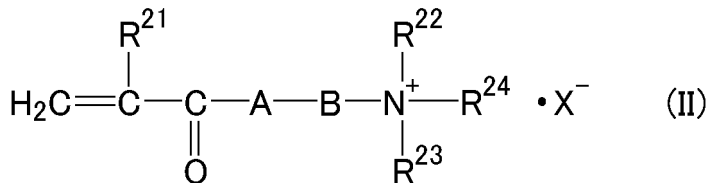
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体を含み、
 前記親水性官能基含有モノマーは、

- (1) 3 - スルホプロピル(メタ)アクリレートアルカリ金属塩、
- (2) 下記式(II)で示されるハロゲン塩含有親水基含有モノマー；

【化1】

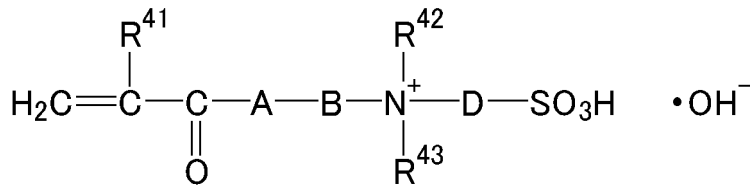


(式中、Aは、酸素原子又はNHを表す。Bは、炭素数1~4のアルキレン基を表す。R²¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²²、R²³及びR²⁴は、同一若しくは異なって、炭素数1~4のアルキル基を表す。X⁻はハロゲンイオンを表す。)

、及び、

- (3) 下記式で示される第4級アンモニウム塩モノマー；

【化2】



(式中、Aは、酸素原子又はNHを表す。B及びDは、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基を表す。R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。R⁴²～R⁴³は、同一若しくは異なって、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

からなる群より選択される少なくとも1種である

10

医療器具用表面処理剤。

【請求項2】

前記共重合が光又は熱によるラジカル重合である請求項1記載の医療器具用表面処理剤。

【請求項3】

医療器具の表面に、熱及び/又は酸を用いて表面処理される請求項1又は2記載の医療器具用表面処理剤。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の医療器具用表面処理剤を用いて、外表面及び/又は内表面の少なくとも一部が表面処理された医療器具。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の医療器具用表面処理剤を用いて、外表面及び/又は内表面の少なくとも一部が表面処理されたカテーテル。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理剤、及びカテーテル等の医療用具に関する。

【背景技術】

【0002】

医療分野などで使用される血管カテーテルや導尿するための尿道カテーテルなどは、血液・体液中の様な水溶液中で血管、消化管、気管、胆管や尿管に挿入して使用されるため、組織を傷つけずに、なめらかに挿入できることが求められている。

30

【0003】

このため、カテーテル表面に、低摩擦性の潤滑剤を塗布したり、潤滑層を被覆して使用されているが(特許文献1～3参照)、潤滑性が十分ではなく、またカテーテル表面に化学的に固定されておらず、管内を移動させている間に剥がれや捲れ等により、潤滑性が低下するという問題点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-188908号公報

【特許文献2】特表2009-518479号公報

【特許文献3】特公平7-100744号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記課題を解決し、管内の移動時に剥がれやめくれ等により潤滑性が低下する等の問題点がある樹脂コーティングではなく、化学的に固定化された潤滑表面を与えることが可能な表面処理剤、及び該表面処理剤で少なくとも一部が表面処理されたカテーテル等の医療器具を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

本発明は、親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体を含む医療器具用表面処理剤に関する。

【0007】

前記親水性官能基は、ポリオキシアルキレン基、金属塩含有親水基、ハロゲン塩含有親水基及び双極性イオン基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。ここで、前記金属塩含有親水基は、アルカリ金属塩含有親水基及びアルカリ土類金属塩含有親水基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、前記ハロゲン塩含有親水基は、塩素塩含有親水基であることが好ましい。

【0008】

前記共重合は、光又は熱によるラジカル重合であることが好ましい。
前記医療器具用表面処理剤は、医療器具の表面に、熱及び/又は酸を用いて表面処理されるものであることが好ましい。

【0009】

本発明は、前記医療器具用表面処理剤を用いて、外表面及び/又は内表面の少なくとも一部が表面処理された医療器具に関する。

本発明はまた、前記医療器具用表面処理剤を用いて、外表面及び/又は内表面の少なくとも一部が表面処理されたカテーテルに関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体を含む医療器具用表面処理剤であるので、化学的に固定化された潤滑表面を与えることができる。従って、該表面処理剤で処理することにより、潤滑性を持つ高分子が表面に固定され、優れた潤滑性、及び潤滑性の繰り返し移動に対する耐久性、すなわち潤滑性の低下がほとんどみられない耐久性が付与されたカテーテル等の医療器具を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】血管カテーテルの模式図の一例。

【図2】各種径を持つカテーテルの模式図の一例。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の医療器具用表面処理剤は、親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体を含むものである。このような共重合体をカテーテル等の医療器具の表面に化学的に固定化することで、潤滑性を付与するだけでなく、該潤滑性の低下抑制性（耐久性）も付与できる。

【0013】

本発明における共重合体を構成する親水性官能基含有モノマーとしては、特に限定されず、各種親水性基を有するモノマーを使用できる。親水性官能基含有モノマーとしては、潮解性を持つモノマー、すなわち、空気中の水分（水蒸気）を取り込んで自発的に水溶液になる性質を持つモノマーを好適に使用できる。

【0014】

親水性官能基含有モノマーにおける親水性官能基は、潤滑性やその耐久性の点から、ポリオキシアルキレン基、金属塩含有親水基、ハロゲン塩含有親水基、双極性イオン基等が好ましい。

【0015】

ポリオキシアルキレン基含有モノマーとしては、下記式（I）で示される化合物等を好適に使用できる。

【0016】

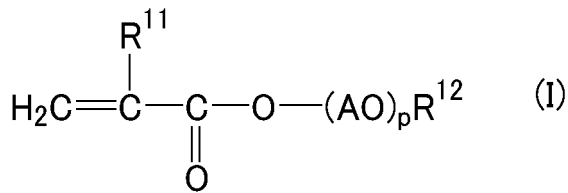
10

20

30

40

【化1】



〔式中、AOは、同一又は異なって、オキシアルキレン単位を表す。R¹¹は水素原子又はメチル基、pは1～50の整数、R¹²は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。〕

10

【0017】

オキシアルキレン単位(AO)の炭素数は、2～4が好ましい(オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位等)。異なるオキシアルキレン単位を有する場合、ブロック付加、ランダム付加、交互付加のいずれでもよい。R¹²の炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の直鎖、分岐状のものが挙げられる。

【0018】

ポリオキシアルキレン基含有モノマーの具体例としては、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコール・プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0019】

金属塩含有親水基含有モノマーとしては、アルカリ金属塩含有親水基、アルカリ土類金属塩含有親水基を有するモノマー(アルカリ金属塩含有モノマー、アルカリ土類金属塩含有モノマー)等が好適である。

【0020】

アルカリ金属塩含有モノマーとしては、アクリル酸アルカリ金属塩(アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムなど)；メタクリル酸アルカリ金属塩(メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウムなど)；イタコン酸アルカリ金属塩(イタコン酸ナトリウム、イタコン酸カリウムなど)；3-ビニルプロピオン酸アルカリ金属塩(3-ビニルプロピオン酸ナトリウム、3-ビニルプロピオン酸カリウムなど)；ビニルスルホン酸アルカリ金属塩(ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸カリウムなど)；2-スルホエチル(メタ)アクリレートアルカリ金属塩(2-スルホエチル(メタ)アクリル酸ナトリウム、2-スルホエチル(メタ)アクリル酸カリウムなど)；3-スルホプロピル(メタ)アクリレートアルカリ金属塩(3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸ナトリウム、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸カリウムなど)；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸アルカリ金属塩(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウムなど)；スチレンスルホン酸アルカリ金属塩(スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウムなど)；スチレンスルホン酸アルカリ金属塩(スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウムなどが挙げられる。

30

40

【0021】

アルカリ土類金属塩含有モノマーとしては、前記アルカリ金属含有モノマーに対応するアルカリ土類金属含有モノマーが挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩が好ましく、3-スルホプロピルメタクリル酸カリウムが特に好ましい。

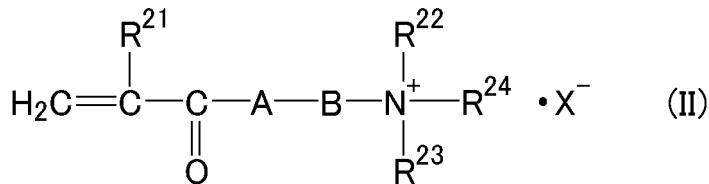
【0022】

ハロゲン塩含有親水基含有モノマーとしては、塩素塩、臭素塩含有親水基を有するモノマー(塩素塩含有モノマー、臭素塩含有モノマー)等が好適である。なかでも、下記式(I)

50

I) で示される化合物等が好ましい。

【化2】



(式中、Aは、酸素原子又はNHを表す。Bは、炭素数1~4のアルキレン基を表す。R²¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²²、R²³及びR²⁴は、同一若しくは異なって、炭素数1~4のアルキル基を表す。X⁻はハロゲンイオンを表す。)

10

【0023】

Aは酸素原子が好ましい。Bとしては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖、分岐状アルキレン基が挙げられ、なかでも、メチレン基、エチレン基が好ましい。R¹²⁻¹⁴としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の直鎖、分岐状アルキル基が挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基が好ましい。X(ハロゲン原子)としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられ、なかでも、塩素が好ましい。

【0024】

式(II)で示されるハロゲン塩含有親水基含有モノマーとしては、2-(メタクロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウム・クロリド(2-(メタクロイルオキシ)エチルトリメチルアミニウム・クロリド)、2-(アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウム・クロリド(2-(アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアミニウム・クロリド)、2-(メタクロイルオキシ)エチルジメチルエチルアンモニウム・クロリド(2-(メタクロイルオキシ)エチルジメチルエチルアミニウム・クロリド)、2-(アクリロイルオキシ)エチルジメチルエチルアンモニウム・クロリド(2-(アクリロイルオキシ)エチルジメチルエチルアミニウム・クロリド)等が例示される。

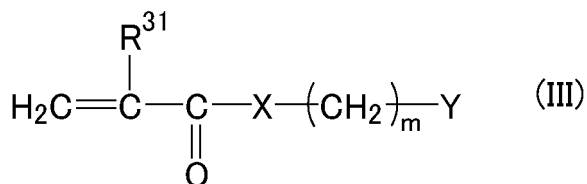
20

【0025】

双極性イオン基含有モノマー(双生イオン性基含有化合物:永久陽電荷の中心及び陰電荷の中心を有する化合物)としては、カルボキシベタイン、スルホベタイン、ホスホベタインなど、各種双性イオン性モノマー等が挙げられる。また、下記式(III)で示される化合物も挙げられ、なかでも、下記式(IV)で表される化合物が好適である。

30

【化3】



(式中、R³¹は-H又は-CH₃、Xは-O-、NH-又はN⁺-、mは1以上の整数、Yは双性イオン性基又はハロゲン基(Cl⁻、Br⁻、F⁻など)を表す。)

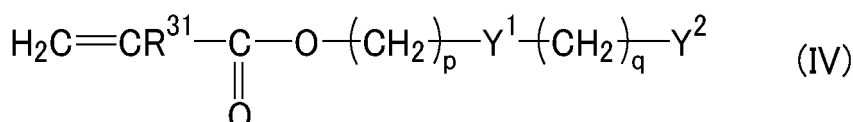
【0026】

式(III)において、R³¹は-CH₃、Xは-O-、mは1~10の整数が好ましい。Yで表される双性イオン性基において、カチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムなどの第四級アンモニウム、アニオンとしては、カルボン酸、スルホン酸、ホスフェートなどが挙げられる。

40

【0027】

【化4】



(式中、R³¹は-H又は-CH₃、p及びqは1以上の整数、Y¹及びY²は反対の電

50

荷を有するイオン性官能基を表す。)

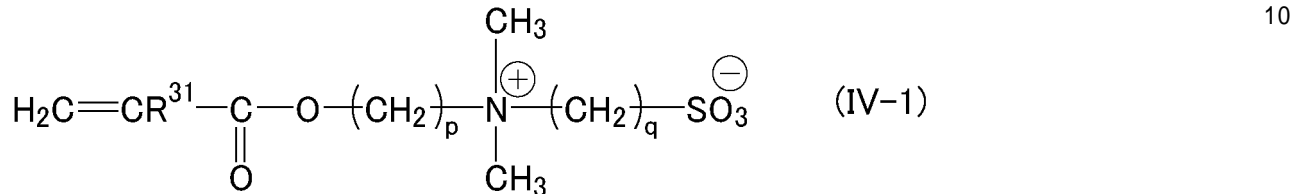
【0028】

式(IV)において、pは2以上の整数が好ましく、2~10の整数がより好ましい。qは1~10の整数が好ましく、2~4の整数がより好ましい。また、好ましいR³¹は前記と同様である。Y¹及びY²は、前記カチオン、アニオンと同様である。

【0029】

前記双性イオン性モノマーの好適な代表例としては、下記式(IV-1)~(IV-4)で表される化合物が挙げられる。

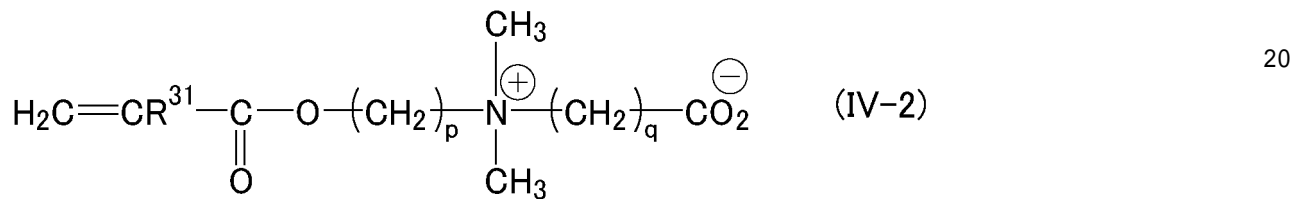
【化5】



(式中、R³¹は水素原子又はメチル基、p及びqは1~10の整数を示す。)

【0030】

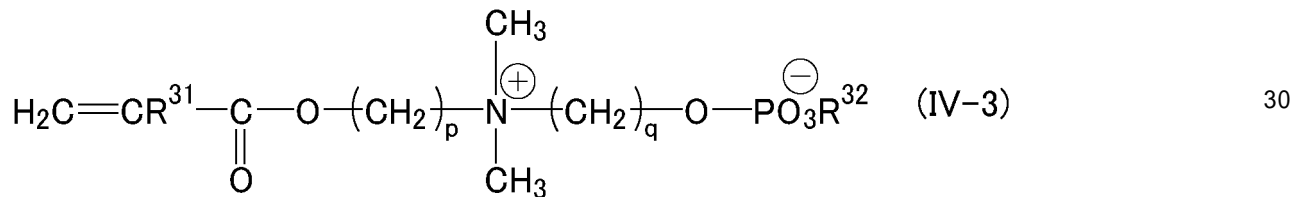
【化6】



(式中、R³¹は水素原子又はメチル基、p及びqは1~10の整数を示す。)

【0031】

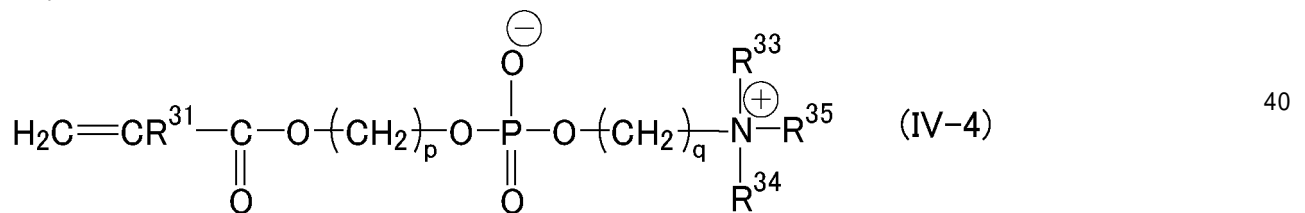
【化7】



(式中、R³¹は水素原子又はメチル基、R³²は炭素数1~6の炭化水素基、p及びqは1~10の整数を示す。)

【0032】

【化8】



(式中、R³¹は水素原子又はメチル基、R³³、R³⁴及びR³⁵は、同一若しくは異なって炭素数1又は2の炭化水素基、p及びqは1~10の整数を示す。)

【0033】

上記式(IV-1)で表される化合物としては、ジメチル(3-スルホプロピル)(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アンモニウムベタインなど、式(IV-2)で表される化合物としては、ジメチル(2-カルボキシエチル)(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アンモニウムベタインなど、式(IV-3)で表される化合物としては、ジ

10

20

30

40

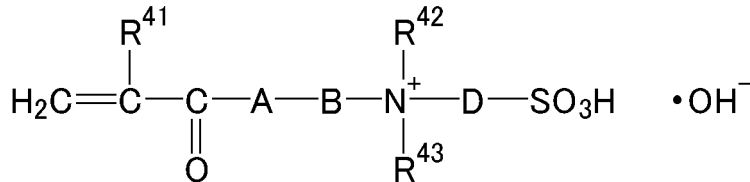
50

メチル(3-メトキシホスホプロピル)(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アンモニウムベタインなど、式(IV-4)で表される化合物としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスホリルコリンなどが挙げられる。また、双性イオン性モノマーとしては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルカルボキシベタイン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホベタインなども挙げられる。

【0034】

親水性官能基含有モノマーとしては、下記式で示される第4級アンモニウム塩モノマーも使用可能である。

【化9】



10

(式中、Aは、酸素原子又はNHを表す。B及びDは、同一又は異なって、炭素数1~4のアルキレン基を表す。R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。R⁴²~R⁴³は、同一若しくは異なって、炭素数1~4のアルキル基を表す。)

【0035】

Aは酸素原子が好ましい。B、Dとしては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の直鎖、分岐状アルキレン基が挙げられ、なかでも、メチレン基、エチレン基が好ましい。R⁴²及びR⁴³としては、前記R²²~R²⁴と同様のものが挙げられる。

20

【0036】

前記第4級アンモニウム塩モノマーとしては、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル-(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキッド等が挙げられる。なお、親水性官能基含有モノマーは、単独又は2種以上を併用して使用できる。

【0037】

本発明における共重合体を構成するエポキシ基含有モノマーとしては、例えば、分子内にエポキシ基及び重合性炭素-炭素二重結合を有するエポキシ基含有重合性ビニルモノマーなどが挙げられる。

【0038】

エポキシ基含有重合性ビニルモノマーとしては、例えば、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、エポキシ基含有エーテル系モノマーなどが挙げられる。

30

【0039】

エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマーは、例えば、エポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルで、具体的には、(メタ)アクリル酸グリシジル、ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸2-メチルオキシラニルメチルなどが挙げられる。エポキシ基含有エーテル系モノマーとしては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、イソプロベニルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテルなどの直鎖、分岐、環式のエポキシ基含有脂肪族系エーテルモノマー；3-ビニルベンジルグリシジルエーテル、4-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有芳香族系エーテルモノマーなどが挙げられる。なかでも、潤滑性やその耐久性の点から、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸グリシジルが特に好ましい。なお、エポキシ基含有モノマーは、単独又は2種以上を併用して使用できる。

40

【0040】

親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体は、例えば、公知のラジカル重合で製造可能である。ここで、共重合の方法は特に限定されず、例えば、光、熱等による公知のラジカル重合が挙げられる。具体的には、光重合開始剤、親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの(液体)若しくはそれらの溶液を入れた透明なガラス・PET・ポリカーボネート等の容器にUV光を照射することにより、ラジカル重

50

合（光ラジカル重合）を進行させることができ、共重合体の調製が可能となる。なお、ラジカル重合性モノマー（液体）、その溶液として、4 - メチルフェノールなどの公知の重合禁止剤を含むものも使用できる。

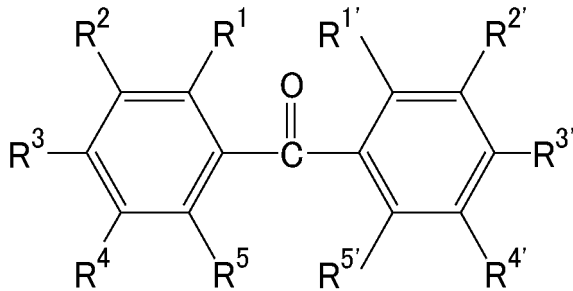
【0041】

重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物、テトラエチルチウラムジスルフィドなどの有機硫黄化合物、過硫化物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。なかでも、カルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物が好ましい。

【0042】

光によるラジカル重合の開始剤としてのカルボニル化合物としては、ベンゾフェノン及びその誘導体（ベンゾフェノン系化合物）が好ましく、例えば、下記式で表されるベンゾフェノン系化合物を好適に使用できる。

【化10】



【0043】

式において、 $R^1 \sim R^5$ 及び $R^{1'} \sim R^{5'}$ は、同一若しくは異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、水酸基、1～3級アミノ基、メルカプト基、又は酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよい炭化水素基を表し、隣り合う任意の2つが互いに連結し、それらが結合している炭素原子と共に環構造を形成してもよい。

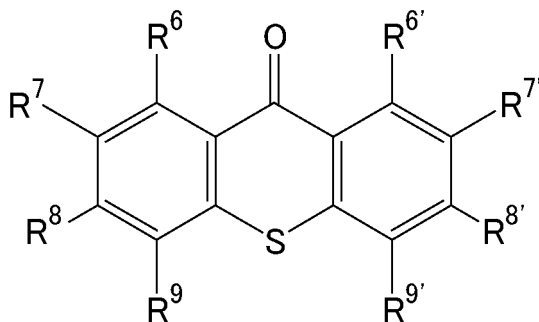
【0044】

ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンゾフェノン、キサントン、9 - フルオレノン、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4 - ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4 - ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどが挙げられる。なかでも、良好にポリマーブラシが得られるという点から、ベンゾフェノン、キサントン、9 - フルオレノンが特に好ましい。

【0045】

光によるラジカル重合の開始剤としては、重合速度が速い点、及びゴムなどに吸着及び/又は反応し易い点から、チオキサントン系化合物も好適に使用可能である。例えば、下記式で表される化合物を好適に使用できる。

【化11】



（式中、において、 $R^6 \sim R^9$ 及び $R^{6'} \sim R^{9'}$ は、同一若しくは異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、又はアリールオキシ基を表す。）

10

20

30

40

50

【0046】

上記式で示されるチオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,3-ジエチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-シクロヘキシルチオキサントン、4-シクロヘキシルチオキサントン、2-ビニルチオキサントン、2,4-ジビニルチオキサントン、2,4-ジフェニルチオキサントン、2-ブテニル-4-フェニルチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、2-p-オクチルオキシフェニル-4-エチルチオキサントンなどが挙げられる。なかでも、 $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ のうちの1~2個、特に2個がアルキル基により置換されているものが好ましく、2,4-Diethylthioxanthone (2,4-ジエチルチオキサントン) がより好ましい。

10

【0047】

光照射することでモノマーのラジカル重合が進行するが、主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプなどのUV照射光源を好適に利用できる。照射光量は、重合時間や反応の進行の均一性を考慮して適宜設定すればよい。また、反応容器内や反応筒内における酸素などの活性ガスによる重合阻害を防ぐために、光照射時又は光照射前において、反応容器内、反応筒内や反応液中の酸素を除くことが好ましい。そのため、反応容器内、反応筒内や反応液中に窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを導入して酸素などの活性ガスを反応系外に排出し、反応系内を不活性ガス雰囲気置換すること、などが適宜行われている。更に、酸素などの反応阻害を防ぐために、UV照射光源をガラスやプラスチックなどの反応容器と反応液や改質対象物の間に空気層(酸素含有量が15%以上)が入らない位置に設置する、などの工夫も適宜行われる。

20

【0048】

好適な紫外線の波長は、300~400nmである。これにより、良好にポリマーを作製できる。光源としては高圧水銀ランプや、365nmの中心波長を持つLED、375nmの中心波長を持つLEDなどを使用することが出来る。355~380nmのLED光を照射することがより好ましい。特に、ベンゾフェノンの励起波長366nmに近い365nmの中心波長を持つLEDなどが効率の点から好ましい。300nm以上の光が好ましく、355nm以上の光が更に好ましい。一方、400nmを超える光では、光重合開始剤が活性されにくく、重合反応が進みにくいため、400nm以下の光が好ましい。なお、LED光は波長が狭く、中心波長以外の波長が出ない点で好適であるが、水銀ランプ等でもフィルターを用いて、300nm未満の光をカットすれば、LED光と同様の効果を得ることも可能である。

30

【0049】

熱によるラジカル重合の開始剤としては、過酸化物、アゾ化合物が好ましい。過酸化物としては、-O-O-の構造を持ち、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシサイド、ジアシルパーオキシサイド、パーオキシカーボネート等のパーオキシサイドがあり、中でも、ベンゾイルパーオキシサイド(BPO)、ラウロイルパーオキシサイド(LPO)などの有機過酸化物が好ましい。

40

【0050】

アゾ化合物としては、-N=N-の構造を持ち、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルヴァレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルヴァレロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]フォルムアミド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジハイドレート、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N

50

- (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] n - ハイドレートなどがあり、中でも、アゾイソブチロニトリル (AIBN) などが好ましい。

【0051】

本発明の医療器具用表面処理剤は、上記製法等により得られた上記共重合体の他に、効果を阻害しない範囲内で、溶媒等、他の成分を含んでもよい。

【0052】

医療器具用表面処理剤を適用する被処理物 (医療器具) としては、ナイロン、ポリエステル、ウレタン等の熱可塑性エラストマー及びそれらの動的架橋熱可塑性エラストマーが挙げられる。ナイロンでは、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などが挙げられる。また動的架橋熱可塑性エラストマーの場合、ハロゲン化ブチルゴムを熱可塑性エラストマー中で動的架橋したものが好ましい。この場合の熱可塑性エラストマーは、ナイロン、ウレタンなどが好ましい。

10

【0053】

本発明の医療器具は、医療器具の表面に前記表面処理剤による処理を施すことにより作製でき、例えば、前記表面処理剤を用いて、医療器具の外表面及び/又は内表面の少なくとも一部に表面処理を施すことにより得られるものが挙げられる。

【0054】

前記表面処理剤の処理方法は、例えば、医療器具の表面に接触させることが可能な方法を採用でき、塗布、噴霧等、浸漬などにより、該処理剤を医療器具の表面に固定化させる方法等が挙げられる。なかでも、表面への固定化という点から、熱及び/又は酸を用いて表面処理を施すことが好ましい。熱による処理としては、例えば、80~130 で、10分~10時間熱処理を施すことで実施できる。酸による処理では、固定化等の点から、無機酸、有機酸等を適宜選択すれば良い。

20

【0055】

処理箇所は、潤滑性を必要とする箇所に施されていることが好ましく、表面全体に施されていてもよい。本発明の医療器具としては、カテーテルが特に好ましく、これにより、潤滑性を付与するとともに、その耐久性も付与できる。

【実施例】

【0056】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

30

【0057】

(実施例1)

トリメチル - 2 - メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリドの80%水溶液 (2 - (メタクロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド) の80%水溶液) 0.65gとグリシジルメタクリレート0.36gを、水5mlとエタノール4mlの混合溶液に加えた。その後、ベンゾフェノンのメタノール溶液 (2mg/10mlメタノール) 1mlを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、攪拌しながら、365nmのUV-LED (5mW/cm²) を照射して重合を行った (照射時間: 6時間)。

40

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0058】

(実施例2)

トリメチル - 2 - メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリドの80%水溶液 0.91gとグリシジルメタクリレート0.21gを、水5mlとエタノール4mlの混合溶液に加えた。その後、ベンゾフェノンのメタノール溶液 (2mg/10mlメタノール) 1mlを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、攪拌しながら、365nmのUV-LED (5mW/cm²) を照射して重合を行った (照射時間: 3時間)。

50

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0059】

(実施例3)

トリメチル-2-メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリドの80%水溶液0.91gを、水5mlとエタノール4mlの混合溶液に加えた。その後、ベンゾフェノンのメタノール溶液(2mg/10mlメタノール)1mlを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、攪拌しながら、365nmのUV-LED(5mW/cm²)を照射して重合を行った(照射時間:2.5時間)。

10

その後、グリシジルメタクリレート0.21gを水1.5mlとエタノール1mlに溶かしたものを加えて、更に1時間UV-LED(5mW/cm²)を照射した。

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0060】

(実施例4)

3-(メタクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸カリウム0.62gとグリシジルメタクリレート0.36gを、水5mlとエタノール4mlの混合溶液に加えた。その後、ベンゾフェノンのメタノール溶液(2mg/10mlメタノール)1mlを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて、蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、攪拌しながら、365nmのUV-LED(5mW/cm²)を照射して重合を行った(照射時間:3時間)。

20

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0061】

(実施例5)

[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチル-(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド0.71gとグリシジルメタクリレート0.36gを、水5mlとエタノール4mlの混合溶液に加えた。その後、ベンゾフェノンのメタノール溶液(2mg/10mlメタノール)1mlを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて、蓋をし、Ar

30

ガスを中に入れて、置換を行った。次いで、攪拌しながら、365nmのUV-LED(5mW/cm²)を照射して重合を行った(照射時間:3時間)。

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0062】

(実施例6)

トリメチル-2-メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリドを5.8gとグリシジルメタクリレート1.07gをエタノール25mlに溶かした。その後、AIBN0.05gを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、60 の水浴につけ、攪拌しながら4時間重合を行った。

40

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【0063】

(実施例7)

トリメチル-2-メタクロイルオキシエチルアンモニウムクロリドを5.8gとグリシジルメタクリレート1.07gをエタノール25mlに溶かした。その後、過酸化ベンゾイル(BPO)0.07gを加えたものを20mlのバイアル瓶に入れて蓋をし、Arガスを中に入れて、置換を行った。次いで、60 の水浴につけ、攪拌しながら4時間重合を行った。

50

作製したポリマーをナイロン12のチューブ表面にコーティングし、100 で5時間処

理して固定化を行い、表面処理チューブを得た。

【 0 0 6 4 】

(比較例 1)

ナイロン 1 2 からなるチューブそのものを使用した。

【 0 0 6 5 】

(比較例 2)

ナイロン 1 2 からなるチューブの表面に、メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸 (I P S 社製 G A N T R E Z - A N 1 6) の 5 % メタノール溶液でコーティングしたものをを使用した。なお、血管カテーテルによく使用される材料がナイロン 1 2 であり、表面の潤滑性を出すための標準的な潤滑剤がメチルビニルエーテル - 無水マレイン酸である。

10

【 0 0 6 6 】

実施例、比較例で作製した表面処理チューブを以下の方法で評価した。

(潤滑性)

チューブ表面に水を付け、表面の滑り性について、人の指による感応評価を行った。滑り性が良いものを 5 点、滑り性が悪く滑らないものを 1 点とする基準において、10 人が感応評価を行い、その平均値を算出した。

【 0 0 6 7 】

(潤滑性の耐久性)

チューブ表面に水を付けた後、チューブを指で挟んで移動させるというサイクルを 100 回繰り返した後、再度、前記潤滑性の評価に従って 10 人が感応評価を行い、その平均値及び初期潤滑性からの低下率を算出した。

20

【 0 0 6 8 】

【 表 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	実施例7	比較例1	比較例2
潤滑性	4.2	4.3	4.4	4.6	4.2	4.3	4.2	1	4.1
耐久性	4.1	4.2	4.3	4.3	4.1	4.2	4.1	1	2.1
低下率	2.30%	2.30%	2.30%	6.50%	2.30%	2.30%	2.30%	0%	49%

【 0 0 6 9 】

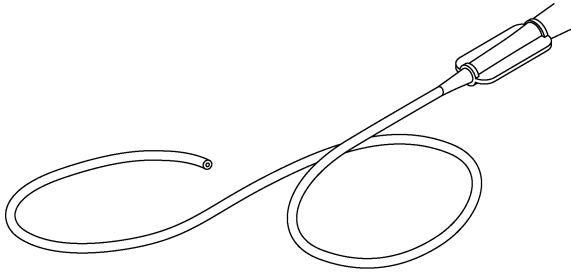
表 1 の結果から、実施例のナイロン表面は、潤滑性が高く、耐久性も良好で、かつ潤滑性の低下が非常に少なかった。一方、比較例 1 は、潤滑性が非常に悪く、汎用品の比較例 2 は、初期の潤滑性はある程度高いものの、耐久性が低く、潤滑性の低下が非常に大きかった。

30

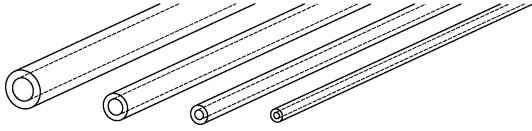
【 0 0 7 0 】

従って、親水性官能基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーの共重合体を含む表面処理剤を用いて、カテーテル等の表面にポリマーを固定化することで、十分な潤滑性を付与できると同時に、その耐久性も付与することが可能であることが明らかとなった。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第01/007097(WO, A1)
特開平09-066098(JP, A)
特開平10-110134(JP, A)
特開2007-289299(JP, A)
特開2015-057081(JP, A)
米国特許出願公開第2005/0124719(US, A1)
米国特許出願公開第2010/0145286(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61L 29/04
C08F 220/00 - 220/70
CAplus/REGISTRY(STN)