

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6459970号
(P6459970)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl.

F I

C09D 175/04	(2006.01)	C09D 175/04	
B05D 7/24	(2006.01)	B05D 7/24	302T
B32B 27/40	(2006.01)	B32B 27/40	
A61L 31/08	(2006.01)	A61L 31/08	
C09D 135/08	(2006.01)	C09D 135/08	

請求項の数 19 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2015-540462 (P2015-540462)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月25日(2014.9.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/075502
 (87) 国際公開番号 W02015/050036
 (87) 国際公開日 平成27年4月9日(2015.4.9)
 審査請求日 平成29年7月24日(2017.7.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-207636 (P2013-207636)
 (32) 優先日 平成25年10月2日(2013.10.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (74) 代理人 100074561
 弁理士 柳野 隆生
 (74) 代理人 100124925
 弁理士 森岡 則夫
 (74) 代理人 100141874
 弁理士 関口 久由
 (74) 代理人 100163577
 弁理士 中川 正人
 (72) 発明者 平田 雅之
 日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株
 式会社カネカ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング層、コーティング液、コーティング層の形成方法、および医療用具の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環式ジイソシアネートよりなる群から選択されるジイソシアネート化合物と、(b) ポリオールと、(c) カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体であって、前記カルボン酸エステル基と前記カルボン酸無水物基の少なくとも一部が前記カルボン酸基に変換されている共重合体と、の反応生成物を含有してなることを特徴とするコーティング層。

【請求項2】

前記反応生成物が、前記(a)成分0.01~50重量%、前記(b)成分0.01~30重量%、および前記(c)成分40~99重量%を含有してなることを特徴とする請求項1に記載のコーティング層。

【請求項3】

前記(a)成分における全イソシアネート基のモル数が、前記(b)成分における全水酸基のモル数よりも多いことを特徴とする請求項1または2に記載のコーティング層。

【請求項4】

前記(c)成分が、マレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含む共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のコーティング層。

【請求項5】

前記(c)成分が、ビニルエーテル単位およびマレイン酸無水物基を有するマレイン酸

10

20

無水物単位を含むビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のコーティング層。

【請求項 6】

前記カルボン酸エステル基と前記カルボン酸無水物基の全量の 1 mol % 以上 100 mol % 以下が前記カルボン酸基に変換されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のコーティング層。

【請求項 7】

(a) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環式ジイソシアネートよりなる群から選択されるジイソシアネート化合物と、(b) ポリオールと、(c) カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体と、を含有してなることを特徴とするコーティング液。

10

【請求項 8】

前記 (a) 成分を全成分合計量の 0.01 ~ 50 重量%、前記 (b) 成分を全成分合計量の 0.01 ~ 30 重量%、および前記 (c) 成分を全成分合計量の 40 ~ 99 重量% 含有してなることを特徴とする請求項 7 に記載のコーティング液。

【請求項 9】

前記 (a) 成分における全イソシアネート基のモル数が、前記 (b) 成分における全水酸基のモル数よりも多いことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載のコーティング液。

【請求項 10】

前記 (c) 成分が、マレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含む共重合体であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のコーティング液。

20

【請求項 11】

前記 (c) 成分が、ビニルエーテル単位およびマレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含むビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体であることを特徴とする請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のコーティング液。

【請求項 12】

前記 (a) 成分の少なくとも一部と、前記 (b) 成分または前記 (c) 成分のいずれかの少なくとも一部とを予め反応させたプレポリマーを含有してなることを特徴とする請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のコーティング液。

【請求項 13】

前記 (c) 成分における前記カルボン酸エステル基と前記カルボン酸無水物基の少なくとも一部が前記カルボン酸基に変換されていることを特徴とする請求項 7 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のコーティング液。

30

【請求項 14】

前記カルボン酸エステル基と前記カルボン酸無水物基の全量の 1 mol % 以上 100 mol % 以下が前記カルボン酸基に変換されていることを特徴とする請求項 13 に記載のコーティング液。

【請求項 15】

非水溶液であることを特徴とする請求項 7 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のコーティング液。

40

【請求項 16】

請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のコーティング液を、対象物の少なくとも一部に塗布、乾燥することを特徴とするコーティング層の形成方法。

【請求項 17】

前記コーティング液の液温が 40 以下の範囲で前記対象物に塗布することを特徴とする請求項 16 に記載のコーティング層の形成方法。

【請求項 18】

請求項 16 または請求項 17 のいずれか 1 項に記載のコーティング層の形成方法により形成されたコーティング層の表面を、更にアルカリ水溶液で処理後、乾燥することを特徴とするコーティング層の形成方法。

50

【請求項 19】

医療用具用対象物の少なくとも一部に、請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のコーティング層の形成方法によりコーティング層を形成することを特徴とする医療用具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性に優れ、湿潤時に優れた潤滑性を示すコーティング層、コーティング層を形成するためのコーティング液、コーティング層の形成方法、および表面にコーティング層を有する医療用具の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、生体と接触する部位を有する医療用具の表面には、接触時の抵抗による苦痛や生体の損傷を軽減させるために様々な方法で湿潤時に潤滑性を有するコーティング層が付与されてきた。しかし、従来のコーティング層は一般に医療用具を構成する材料との親和性が低く、生体内で溶出したり、剥がれたりする欠点を有していた。

【0003】

これを改良する手段としては、たとえば、特許文献 1 に開示される、高分子材料からなる対象物の表面をオゾンで処理することにより該表面に官能基を生成させ、該官能基に親水性ポリマーをグラフト重合させる方法、特許文献 2 に開示される、対象物表面をプラズマ処理する方法が挙げられる。しかし、これらの方法には、親水性ポリマーが耐久性に劣ったり、対象物の機械特性が低下したりするなどの課題があり、好ましいものではなかった。

20

【0004】

特許文献 3 は、親水性を有する第 1 の高分子化合物の存在下で、モノマーを重合させて第 2 の高分子化合物を生成させ、対象物表面に第 1、第 2 の高分子化合物の相互貫入網目構造を有するコーティング層を形成する方法を開示している。しかし、この方法には、対象物の劣化や残存モノマーやオリゴマーの溶出といった課題があった。

【0005】

30

特許文献 4 は、親水性骨格を持つウレタン樹脂を用いてコーティング層を形成する方法を開示している。この方法では、対象物の機械特性の低下は避けられるものの、コーティング層の対象物との接着性や湿潤時の潤滑性が十分ではないという課題があった。

【0006】

特許文献 5 は、末端イソシアネート基を保護基で保護したブロックイソシアネートを有する親水性ポリウレタンを用いてコーティング層を形成する方法を開示している。この方法では、上記特許文献 4 の課題を解決出来るものの、今度は対象物上でのウレタン結合生成のためにスズなどの重金属やアミンなどの触媒を用いる必要があるため安全性に問題があったり、温度を上げる必要があるため対象物の機械特性や医療用具のプロファイルに影響を与えたりするなど、新たに解決すべき課題があった。

40

【0007】

特許文献 6 は、親水性エチレンオキサイドを含有するウレタン化合物を対象物表面で反応させて親水性ウレタンコーティング層を形成する方法を開示している。この方法では、反応速度が十分でないため、未反応のイソシアネートによりコーティング層同士やコーティング層とパッケージとの間で粘着が起きやすいという課題があった。前記粘着を回避するためには、長時間の加熱又はキュアが必要であるが、対象物の性能への影響や生産性の観点から好ましくない。さらに、対象物の性能への影響や生産性の低下を回避するために反応触媒を用いると、生物学的安全性に影響があるという課題が生じる。

【0008】

特許文献 7 は、マレイン酸無水物系共重合体からなるコーティング層を樹脂製対象物表

50

面に共有結合により付着させる方法を開示している。この方法では、マレイン酸無水物系共重合体を含むコーティング液を樹脂製対象物表面に塗布した後に、101～220 という高温下で長時間処理することが必要であるため、熱劣化による対象物の機械特性の低下や医療用具のプロファイルに影響を与える等の課題があった。

【0009】

特許文献8は、樹脂製対象物表面に、マレイン酸無水物系高分子物質と、アロファネート結合を有するポリウレタンとの混合物からなるコーティング層を形成する方法を開示している。この方法では、ポリウレタンのアロファネート結合の分解反応を利用して、ポリウレタンとマレイン酸無水物系高分子物質とを架橋させるために、120～140 という高温での処理が必要となり、対象物の機械特性が低下するという課題があった。

10

【0010】

特許文献9は、ポリウレタンなどの湿潤時潤滑性を示す親水性重合体と、ビニル部分とカルボン酸部分とを有する結合剤共重合体とを含有し、医療用具表面に湿潤時潤滑性被膜を形成するためのコーティング液を開示している。しかしながら、特許文献9の実施例C-1によれば、結合剤共重合体としてビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体(商品名:ガントレッズ(商標名)AN119)を用いることにより得られる湿潤時潤滑性被膜は、摩耗に対する耐久性が不十分である。

【0011】

特許文献10は、メチルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体、脂肪族イソシアネートを原料として合成された熱可塑性ポリウレタン(商品名:テコフレックス)、およびポリプロピレングリコールなどの架橋剤としてのポリオールをテトラヒドロフランなどの有機溶剤に溶解させてなり、医療用具表面に湿潤時潤滑性被膜を形成するためのコーティング液を開示している。しかしながら、該コーティング液は、医療用具表面に塗布するまで20 以下での保存が必要であることから、該コーティング液に含有される各成分の反応性が非常に高いこと、各成分の反応生成物の医療用具表面に対する接着性が不十分であることなどが推察される。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開平5-76590号公報

30

【特許文献2】特開平5-168695号公報

【特許文献3】特開平8-33704号公報

【特許文献4】特表平11-506375号公報

【特許文献5】特開平10-231347号公報

【特許文献6】特開平4-227671号公報

【特許文献7】特開2005-255966号公報

【特許文献8】特開平10-52486号公報

【特許文献9】特開平8-337758号公報

【特許文献10】特開平11-114052号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、湿潤時に十分な潤滑性を有するとともに、耐久性にも優れたコーティング層、該コーティング層を形成するためのコーティング液、該コーティング液を用いたコーティング層の形成方法、および該コーティング層を有する医療用具の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

かかる状況に鑑み本発明者は鋭意検討を重ねた結果、コーティング層を形成する架橋成分として、ジイソシアネート化合物およびポリオールと共に、カルボン酸基、カルボン酸

50

エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体を用いることによって、適度な架橋構造を形成できるため、それにより、従来のコーティング層よりも優れた湿潤時潤滑性と耐久性とを高水準で併せ持つコーティング層が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

【0015】

すなわち本発明は、下記[1]～[7]のコーティング層、下記[8]～[16]のコーティング液、下記[17]～[19]のコーティング層の形成方法、及び下記[20]の医療用具の製造方法を提供する。

【0016】

[1] (a) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環式ジイソシアネートよりなる群から選択されるジイソシアネート化合物と、(b) ポリオールと、(c) カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体と、の反応生成物を含有してなるコーティング層。

10

[2] 反応生成物が、(a) 成分0.01～50重量%、(b) 成分0.01～30重量%、および(c) 成分40～99重量%を含有してなる上記[1]のコーティング層。

[3] (a) 成分における全イソシアネート基のモル数が、(b) 成分における全水酸基のモル数よりも多い、上記[1]または[2]のコーティング層。

【0017】

[4] (c) 成分が、マレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含む共重合体である、上記[1]～[3]のいずれかのコーティング層。

20

[5] (c) 成分が、ビニルエーテル単位およびマレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含むビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体である、上記[1]～[4]のいずれかのコーティング層。

[6] (c) 成分におけるカルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基の少なくとも一部がカルボン酸基に変換されている、上記[1]～[5]のいずれかのコーティング層。

[7] カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基の全量の1mol%以上100mol%以下がカルボン酸基に変換されている、上記[6]のコーティング層。

【0018】

[8] (a) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環式ジイソシアネートよりなる群から選択されるジイソシアネート化合物と、(b) ポリオールと、(c) カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体と、を含有してなるコーティング液。

30

[9] (a) 成分を全成分合計量の0.01～50重量%、(b) 成分を全成分合計量の0.01～30重量%、および(c) 成分を全成分合計量の40～99重量%含有してなる、上記[8]のコーティング液。なお、本明細書における全成分合計量とは、コーティング液に含まれる溶剤を除く全成分の合計重量を意味する。

[10] (a) 成分における全イソシアネート基のモル数が、(b) 成分における全水酸基のモル数よりも多い、上記[8]または[9]のコーティング液。

【0019】

40

[11] (c) 成分が、マレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含む共重合体である、上記[8]～[10]のいずれかのコーティング液。

[12] (c) 成分が、ビニルエーテル単位およびマレイン酸無水物基を有するマレイン酸無水物単位を含むビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体である、上記[8]～[11]のいずれかのコーティング液。

[13] (a) 成分の少なくとも一部と、(b) 成分または(c) 成分のいずれかの少なくとも一部とを予め反応させたプレポリマーを含有してなる、上記[8]～[12]のいずれかのコーティング液。

【0020】

[14] (c) 成分におけるカルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基の少なくとも

50

一部がカルボン酸基に変換されている、上記 [8] ~ [13] のいずれかのコーティング液。

[15] カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基の全量の 1 mol % 以上 100 mol % 以下がカルボン酸基に変換されている、上記 [14] のコーティング液。

[16] 非水溶液である、上記 [8] ~ [15] のいずれかのコーティング液。

【 0021 】

[17] 上記 [8] ~ [16] のいずれかのコーティング液を、対象物の少なくとも一部に塗布、乾燥する、コーティング層の形成方法。

[18] コーティング液の液温が 40 以下の範囲で対象物に塗布する、上記 [17] のコーティング層の形成方法。

[19] 上記 [17] 又は [18] のいずれかのコーティング層の形成方法により形成されたコーティング層の表面を、更にアルカリ水溶液で処理後、乾燥する、コーティング層の形成方法。

[20] 医療用具用対象物の少なくとも一部に、上記 [17] ~ [19] のいずれかのコーティング層の形成方法によりコーティング層を形成する、医療用具の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0022 】

本発明によれば、湿潤時に十分な潤滑性を有するとともに、耐久性にも優れたコーティング層を、簡便な方法で形成出来る。

【 発明を実施するための形態 】

【 0023 】

以下本発明について詳細に説明する。

【 0024 】

[コーティング層]

本発明のコーティング層は、(a) 芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環式ジイソシアネートよりなる群から選択されるジイソシアネート化合物と、(b) ポリオールと、(c) カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される官能基を有する共重合体と、の反応生成物を含有することを特徴とする。本発明のコーティング層は、例えば、対象物、特に医療用具用対象物の表面の少なくとも一部に形成される。

【 0025 】

本発明のコーティング層は、上記 (a) ~ (c) の各成分を組み合わせることで反応させた反応生成物を含有することにより、各種材料、特に各種樹脂材料から構成される対象物表面に対して良好な接着性を有すると共に、湿潤時の潤滑性に優れ、さらに耐久性 (特に摩擦操作を受けた時の摩擦係数の上昇防止性) に優れている。したがって、例えば、本発明のコーティング層を医療用具用対象物の表面に形成した場合には、接触時の抵抗による苦痛や生体の損傷が顕著に軽減され、かつ生体内でのコーティング層の溶出や剥離が顕著に抑制される。

【 0026 】

また、本発明のコーティング層を構成する反応生成物自体が、各種材料、特に各種樹脂材料に対して優れた接着性を示す。したがって、対象物表面で上記 (a) ~ (c) の各成分を加熱下に反応させて反応生成物を合成することなく、また、対象物表面で該反応生成物を高い温度に加熱することなく、単に反応生成物を含む溶液を対象物表面に接触させるか又は塗布するだけでも、上記の好ましい特性を有する本発明のコーティング層を形成することができる。その結果、本発明のコーティング層を対象物表面に形成しても、対象物の機械特性やその他の制御された特性 (例えば配向性) などの低下、対象物の変形、コーティング層を形成して得られる医療用具のプロファイルの低下などが実質的に生じることがないという利点が得られる。

【 0027 】

なお、後段のコーティング液の説明で詳述するように、上記 (a) ~ (c) の各成分の

10

20

30

40

50

反応は10～85 程度の比較的低い温度下でも円滑に進行するので、対象物表面でこれらの反応を実施しても、対象物の機械特性やその他の制御された特性などの低下、対象物の変形、医療用具のプロファイルの低下などが顕著に抑制される。

【0028】

本発明のコーティング層では、(a)成分として、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物(a)を使用する。ジイソシアネート化合物(a)は、通常、1分子中に官能基として2個のイソシアネート基を含有している。

【0029】

芳香族ジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニル-4,4'-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどが例示される。芳香族ジイソシアネートは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

【0030】

脂肪族ジイソシアネートとしては、trans-ピニレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示される。脂肪族ジイソシアネートは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

【0031】

脂環式ジイソシアネートとしては、trans-1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、cis-1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートなどが例示される。脂環式ジイソシアネートは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

【0032】

これらジイソシアネート化合物(a)の中でも、100 以下の温度で架橋反応を進めることができるという反応性の点で芳香族ジイソシアネートが特に好ましい。また、硬化後のコーティング層の着色を防止しやすい点で脂肪族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネートが特に好ましい。ジイソシアネート化合物(a)は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで用いることができる。

【0033】

本発明のコーティング層に含まれる反応生成物における、ジイソシアネート化合物(a)の含有量は、好ましくは該反応生成物全量の0.01重量%～50重量%、より好ましくは0.01重量%～30重量%、さらに好ましくは0.05重量%～15重量%の範囲である。ジイソシアネート化合物(a)の含有量が0.01重量%未満では、コーティング層の対象物との接着性や摩擦時の耐久性が低下する傾向がある。一方、ジイソシアネート化合物(a)の含有量が50重量%を超えると、コーティング層が脆くなる傾向がある。

【0034】

また、本発明のコーティング層では、(b)成分として、ポリオール(以下、「ポリオール化合物(b)」)と称することがある。)を使用する。ポリオールとは、2個以上の水酸基を有する化合物である。

【0035】

本発明では、ポリオール化合物(b)を必須成分とすることにより、例えば、コーティング層の耐久性、特に摩擦操作を受けた時の摩擦係数の上昇防止性などを著しく向上させることができる。コーティング層の耐久性などが向上する理由は現状では定かではないが、ポリオール化合物(b)を用いることによって、(a)成分または(c)成分と架橋して3次元構造化が進み、それにより、(a)成分、(b)成分または(c)成分が強固に

10

20

30

40

50

結合するとともに、湿潤時における未反応の成分または分解した成分のコーティング層からの流出が抑制され、耐久性が向上するのではないかと考えられる。

【0036】

本発明において、ポリオール化合物(b)としては、2個以上の水酸基を有する2官能以上のポリオール化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ポリテトラメチレングリコールなどの、2個の水酸基を有する2官能ポリオール化合物、高分子ポリオールの分岐誘導体、ひまし油およびその誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの、2官能よりも多い水酸基を有する実質3官能以上のポリオール化合物などが例示される。

10

【0037】

高分子ポリオールの分岐誘導体としては、ポリエステル系ポリオール；ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール；アクリル系ポリオール；などが例示される。高分子ポリオールの分岐誘導体の数平均分子量は、コーティング層の対象物に対する接着性や柔軟性などの観点から、好ましくは200以上、4000以下、より好ましくは200以上、5000以下、更に好ましくは200以上、3000以下の範囲である。数平均分子量が4000を超えると、コーティング層の対象物に対する接着性が低下する傾向があり、数平均分子量が200よりも小さいと、コーティング層の柔軟性が低下する傾向がある。数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレン換算分子量分布より測定されたものをいう。

20

【0038】

本発明において、ポリオール化合物(b)は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用でき、好ましくは、2官能ポリオール化合物及び3官能以上のポリオール化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を使用できる。上記3次元構造化を一層進行させ、得られるコーティング層の特に耐久性と潤滑性とを高水準でバランス良く両立させるという観点からは、3官能以上のポリオール化合物が好ましい。また、反応性や取扱性などの観点から、ポリテトラメチレングリコールなどの、末端基が一級アルコールであるポリオール化合物が好ましい。

30

【0039】

なお、(a)成分および(b)成分は、(a)成分であるジイソシアネート化合物における全イソシアネート基のモル数が、(b)成分であるポリオール化合物における全水酸基のモル数よりも多くなるように配合することが好ましい。(b)成分の水酸基と(c)成分とを反応させるよりも、(a)成分のイソシアネート基と(c)成分とを多く反応させたほうが、得られるコーティング層の耐久性や潤滑性などが優れる傾向がある。

【0040】

本発明のコーティング層に含まれる反応生成物における、ポリオール化合物(b)の含有量は、好ましくは該反応生成物全量の0.01重量%~30重量%、より好ましくは0.05重量%~15重量%、さらに好ましくは0.3重量%~13重量%の範囲である。ポリオール化合物(b)の含有量が0.01重量%未満では、コーティング層の対象物に対する接着性や摩擦時の耐久性が低下する傾向がある。ポリオール化合物(b)の含有量が30重量%を超えると、コーティング層がべたついてタッキングが生じ易くなる傾向がある。

40

【0041】

また、本発明のコーティング層では、(c)成分として、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する共重合体(以下単に「共重合体(c)」と称することがある)を使用する。

【0042】

本発明のコーティング層に含まれる反応生成物における、共重合体(c)の含有量は、

50

好ましくは該反応生成物全量の40重量%~99重量%、より好ましくは60重量%~98.5重量%、さらに好ましくは70重量%~98重量%の範囲である。(c)成分の含有量が40重量%未満では、コーティング層の潤滑性が低下する傾向がある。また、(c)成分の含有量が99重量%を超えると、コーティング層の潤滑性や摩擦時の耐久性などが低下する傾向がある。

【0043】

共重合体(c)としては、例えば、カルボン酸基を有する共重合体、カルボン酸エステル基を有する共重合体、カルボン酸無水物基(即ち酸無水物基)を有する共重合体などが挙げられる。カルボン酸基を有する共重合体の具体例としては、例えば、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、ビニル安息香酸単位、マレイン酸単位、ビニルフタル酸単位などのカルボン酸基含有単位を含む共重合体が挙げられる。カルボン酸エステル基を有する共重合体の具体例としては、例えば、アクリル酸エステル単位、メタクリル酸エステル単位、ビニル安息香酸エステル単位、マレイン酸エステル単位、ビニルフタル酸エステル単位などのカルボン酸エステル基含有単位を含む共重合体が挙げられる。カルボン酸無水物基を有する共重合体の具体例としては、例えば、マレイン酸無水物単位やフタル酸無水物単位などのカルボン酸無水物基含有単位を含む共重合体が挙げられる。また、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選ばれる2種以上の官能基を有する共重合体も共重合体(c)として使用できる。共重合体(c)は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。また、共重合体(c)は、カルボン酸基を有する共重合体；カルボン酸エステル基を有する共重合体；カルボン酸無水物基を有する共重合体；並びに；カルボン酸基、カルボン酸エステル基、およびカルボン酸無水物基よりなる群から選ばれる2種以上の官能基を有する共重合体；よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0044】

上記した共重合体(c)の中でも、単位重量あたりのカルボン酸基の濃度を高められやすく、コーティング層の耐久性や潤滑性を制御しやすい観点から、少なくともカルボン酸無水物基を有するカルボン酸無水物単位を含む共重合体がより好ましく、マレイン酸無水物基(即ち酸無水物基)を有するマレイン酸無水物単位(以下、単に「マレイン酸無水物単位」と称することがある。)を含む共重合体が更に好ましい。マレイン酸無水物単位を含む共重合体としては、例えば、ビニルエーテル単位およびマレイン酸無水物単位を含むビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体、酢酸ビニル単位およびマレイン酸無水物単位を含む酢酸ビニル/マレイン酸無水物共重合体、スチレン単位およびマレイン酸無水物単位を含むスチレン/マレイン酸無水物共重合体などが挙げられる。なお、本発明では、マレイン酸無水物単位のみを含むポリ(マレイン酸無水物)を、マレイン酸無水物単位を含む共重合体の代わりに用いることができる。

【0045】

本発明のコーティング層では、上記したマレイン酸無水物単位を含む共重合体の中でも、各種溶剤に対する溶解性、親水性、入手性などの観点から、特に、ビニルエーテル単位とマレイン酸無水物単位とからなるビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体を用いることが好ましい。ビニルエーテル単位とは、アルキルビニルエーテル、アルキレンビニルエーテル、芳香族ビニルエーテルなどのオレフィン系化合物由来の2価基である。マレイン酸無水物単位とは、マレイン酸無水物由来の2価基である。

【0046】

ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体としては、ビニル基を有するオレフィン系化合物とマレイン酸無水物との付加重合により得られる共重合体であれば特に限定されないが、例えば、メチルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体、エチルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体などのアルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体；アリルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体、イソブチレンエーテル/マレイン酸無水物共重合体などのアルキレンビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体；フェニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体などの芳香族ビニルエーテル/マレイン酸無水

10

20

30

40

50

物共重合体などが挙げられる。ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、入手性やコーティング層の耐久性向上などの観点から、アルキルビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体を用いることが好ましい。

【0047】

また、ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体におけるビニルエーテル単位とマレイン酸無水物単位との共重合比は、マレイン酸無水物単位を好ましくは40~60mol%、より好ましくは45~55mol%の範囲とし、残部をビニルエーテル単位とすることが望ましい。マレイン酸無水物単位の共重合比が40mol%未満であると、コーティング層の湿潤時潤滑性が不十分になる傾向がある。また、マレイン酸無水物単位の共重合比が60mol%を超えると、コーティング層の柔軟性が不十分になり、医療用具を屈曲させたときにコーティング層が剥離しやすくなる傾向がある。尚、共重合比率は、プロトンNMRによる、ビニルエーテル由来の任意のプロトンとマレイン酸無水物由来の任意のプロトンの積分値比によって算出することが出来る。

10

【0048】

ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体の重量平均分子量は、コーティング層の親水性(潤滑性)やコーティング層形成時の膜厚制御性などの観点から、好ましくは2000~5000000、より好ましくは200000~2500000、さらに好ましくは1000000~2000000の範囲である。重量平均分子量が2000未満であると、コーティング層の湿潤時潤滑性が不十分になる傾向がある。また、重量平均分子量が5000000を超えると、コーティング層の保水性および潤滑性が向上する反面、コーティング液の溶液粘度が増加し、コーティング層の膜厚を制御し難くなる傾向がある。

20

【0049】

また、共重合体(c)は、ジイソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)又はこれらの少なくとも一部を反応させたプレポリマーと反応させる前に、カルボン酸基を有していることが好ましい。反応に供する共重合体(c)がカルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基のみを有している場合は、予め加水分解などによりカルボン酸エステル基またはカルボン酸無水物基をカルボン酸基に変換することが好ましい。カルボン酸エステル基やカルボン酸無水物基の一部をカルボン酸基に変換することによって、(a)成分のイソシアネート基との反応性が向上するため、コーティング液を乾燥する温度が低い場合であっても、架橋反応を十分に進めることができる。更には、理由は定かではないが、血液中での多価イオン吸着などに起因するコーティング層の潤滑性の低下を抑制することができ、耐久性が向上する。

30

【0050】

共重合体(c)がカルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基を有している場合、ジイソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)又はこれらの少なくとも一部を反応させたプレポリマーと反応させる前に、カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基との全量又はその一部をカルボン酸基に変換することが好ましい。カルボン酸基に変換する場合の下限値は、カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基との全量の1mol%以上が好ましく、3mol%以上がより好ましく、5mol%以上が更に好ましい。また、カルボン酸基に変換する場合の上限値は、カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基との全量の100mol%以下が好ましく、80mol%以下がより好ましく、60mol%以下が更に好ましく、40mol%以下が特に好ましい。すなわち、カルボン酸基に変換される範囲は、カルボン酸エステル基とカルボン酸無水物基との全量の1~100mol%(1mol%以上100mol%以下)が好ましく、3~80mol%がより好ましく、5~60mol%が更に好ましく、5~40mol%が特に好ましい。本明細書において、カルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基がカルボン酸基に変換されたモル比率(mol%)を、単に「変換率」と称することがある。

40

【0051】

カルボン酸基への変換が、カルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基の

50

全量の1mol%未満であると、コーティング層の耐久性が不十分になる傾向がある。

【0052】

尚、カルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基をカルボン酸基に変換する方法としては、一般的な加水分解方法を用いることができる。該方法としては、例えば、カルボン酸エステル基および/またはカルボン酸無水物基を有する共重合体(c)を溶剤に溶解し、必要量の水と触媒を加えて攪拌し、溶剤および触媒などの不純物を除去する方法などが挙げられる。また、特に、カルボン酸無水物基をカルボン酸基に変換する方法としては、簡便で、カルボン酸基への変換率を制御しやすい点で、カルボン酸無水物基を有する共重合体(c)を湿度および温度を制御できる容器に入れて、所定の湿度及び温度の条件下で所定時間暴露する方法が好ましい。前記方法において、カルボン酸基への変換率を高めるためには、例えば、湿度を高くする手法、温度を高くする手法、暴露時間を長くする手法等があり、これらの手法の2種以上を組み合わせてもよい。

10

【0053】

本発明におけるカルボン酸基への変換率は、共重合体(c)を¹H NMR(DMSO-d₆ 溶媒)で測定し、得られたチャートにおけるカルボン酸基に由来するピークから算出されるカルボン酸基のモル数の1/2を、カルボン酸基、カルボン酸エステル基及びカルボン酸無水物基の少なくとも1種を有する単位構造に由来するピークから算出される前記単位構造のモル数で除することにより算出することができる。尚、コーティング液中における変換率は、固体状態における変換率から変化しないと考えている

20

【0054】

本発明のコーティング層の好ましい形態は、前述したように、(a)成分0.01~50重量%、(b)成分0.01~30重量%、及び、(c)成分40~99重量%を含有する。この好ましい形態において、(a)成分の含有量を0.01~50重量%から0.01~30重量%又は0.05~15重量%に、(b)成分の含有量を0.01~30重量%から0.05~15重量%又は0.3~13重量%に、(c)成分の含有量を40~99重量%から60~98.5重量%又は70~98重量%に、それぞれ変更できる。含有量の変更は(a)~(c)のうち1成分のみについて行なってもよく、(a)~(c)のうち2成分以上について行なってもよい。

【0055】

本発明のコーティング層は、その好ましい特性を損なわない範囲で、上記(a)~(c)の各成分および後述するコーティング液に含有される溶剤の他に、この分野において通常に用いられる配合剤を含有することができる。該配合剤としては、例えば、薬効成分、血液抗凝固剤、崩壊剤、薬効成分の吸収促進剤、可塑剤、安定化剤、放射線吸収剤、上記以外的高分子化合物などが挙げられる。該配合剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。また、本発明のコーティング層の表面上に、ブロッキング防止剤としてシリコンオイルや官能化シリコンオイルなどの疎水性オイル類を重ね塗りしてもよい。

30

【0056】

また、本発明のコーティング層の厚みは特に規定されるものではないが、医療用具に使用する場合は、好ましくは0.1~30μm、より好ましくは0.5~10μm、さら好ましくは0.5~5μmであることが望ましい。コーティング層の厚みが0.1μm未満では、コーティング層の潤滑性や摩擦を受けた場合の耐久性が低下しやすくなる傾向がある。一方、コーティング層の厚みが30μmを超えると、血液中など液中での溶出物が多くなる傾向がある。

40

【0057】

[コーティング液]

次に、本発明のコーティング液について詳しく説明する。本発明のコーティング液は、ジソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)および共重合体(c)を含有する。本発明のコーティング液を用いることにより、上記の好ましい特性を有する本発明のコーティング層を対象物(特に医療用具用対象物)の表面に容易に作製することができる

50

【0058】

従来技術のコーティング液では、含有成分の高分子化反応により得られた反応生成物を対象物表面上に塗布した場合に、医療用具などに求められる耐久性や対象物表面への接着性を有するコーティング層を得ることが難しく、対象物表面上で高分子化反応を行う必要があった。しかし、高分子化反応を進める上で必要となる比較的高い温度での加熱などにより、対象物の機械特性やその他の制御された特性（例えば配向性）の低下、対象物の変形などが生じるため、従来技術のコーティング液の適用範囲は大きく制限されていた。

【0059】

これに対し、本発明のコーティング液は、上記(a)～(c)の各成分を組み合わせる用いることにより、10～85程度の比較的低い加熱温度で(a)～(c)の各成分を高分子化反応させることができるという利点を有している。したがって、本発明のコーティング液を対象物の表面に塗布し、(a)～(c)の各成分を高分子化反応させて反応生成物を合成した場合でも、対象物の機械特性やその他の制御された特性（例えば配向性）の低下、対象物の変形、医療用具用対象物表面にコーティング層を形成して得られる医療用具などの最終製品のプロファイルの低下などが顕著に抑制される。

【0060】

本発明のコーティング液は、本発明のコーティング層と同じジイソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)および共重合体(c)を含有し、更に溶剤を含有することができる。ジイソシアネート化合物(a)としては、コーティング層の説明で例示したジイソシアネート化合物(a)と同じものから選ばれる1種又は2種以上を使用でき、好ましいものも同じである。ポリオール化合物(b)としても、コーティング層の説明で例示したポリオール化合物(b)と同じものから選ばれる1種又は2種以上を使用でき、好ましいものも同じである。共重合体(c)としても、コーティング層の説明で例示した共重合体(c)と同じものから選ばれる1種又は2種以上を使用できる。好ましいものも同じである。

【0061】

本発明のコーティング液において、(a)成分の含有量は全成分合計量の0.01～50重量%、(b)成分の含有量は全成分合計量の0.01～30重量%、及び、(c)成分の含有量は全成分合計量の40～99重量%であることが好ましい。本発明のコーティング液が溶剤を含む場合は、前記全成分合計量は、溶剤以外の全成分の合計重量である。(a)～(c)の各成分の含有量のより好ましい範囲及び更に好ましい範囲もコーティング層と同じであり、さらに含有量の数値限定理由もコーティング層と同じである。

【0062】

また、本発明のコーティング液において、(a)成分の含有量を0.01～50重量%から0.01～30重量%又は0.05～15重量%に、(b)成分の含有量を0.01～30重量%から0.05～15重量%又は0.3～13重量%に、(c)成分の含有量を40～99重量%から60～98.5重量%又は70～98重量%に、それぞれ変更することができる。含有量の変更は(a)～(c)のうちの1成分のみについて行なってもよく、(a)～(c)のうちの2成分以上について行なってもよい。

【0063】

本発明のコーティング液は、(a)～(c)の各成分の少なくとも一部を予め反応させて得られるプレポリマーを含有していても良い。ここで、(a)～(c)の各成分の少なくとも一部とは、(a)～(c)の各成分の含有量全量の少なくとも一部である。

【0064】

該プレポリマーとしては、例えば、(a)成分の少なくとも一部と(b)成分の少なくとも一部と(c)成分の少なくとも一部とを反応させたプレポリマーA、(a)成分の少なくとも一部と(b)成分の少なくとも一部とを反応させたプレポリマーB、(a)成分の少なくとも一部と(c)成分の少なくとも一部とを反応させたプレポリマーCなどが挙げられる。これらのプレポリマーの中でも、コーティング層の親水性(潤滑性)や耐久性

10

20

30

40

50

を向上させるといった観点から、プレポリマー B 及び C が好ましい。

【0065】

上記したプレポリマー A ~ C の合成に用いられる (a) 成分、(b) 成分及び (c) 成分の量は、所望の特性を有する本発明のコーティング層が得られる範囲であれば特に限定されるものではないが、(a) 成分の含有量全量の 0 ~ 100 重量%、(b) 成分の含有量全量の 0 ~ 75 重量%、(c) 成分の含有量全量の 0 ~ 50 重量%であることが好ましい。

【0066】

例えば、プレポリマー B の合成に用いられる (a) 成分と (b) 成分との重量基準の比率 (a) / (b) が 3 / 1 ~ 1 / 3 の範囲であることが好ましい。(b) 成分の比率がこの範囲を超えると、プレポリマー B 自体の硬化が進むことにより、プレポリマー B と (c) 成分とを反応させる際に、(a) 成分のイソシアネート基と (c) 成分との反応が減り、(c) 成分による効果が不十分になる傾向がある。(b) 成分の比率がこの範囲を下回ると、プレポリマー B の反応性が高くなりすぎるため、そのハンドリングが低下しやすくなる傾向がある。

10

【0067】

また、プレポリマー C の合成に用いられる (a) 成分と (c) 成分との重量基準の比率 (a) / (c) が 3 / 1 ~ 1 / 5 の範囲であることが好ましい。(c) 成分の比率がこの範囲を超えると、(b) 成分と反応する (a) 成分のイソシアネート基が少なくなって 3 次元架橋が減少し、最終的に得られるコーティング層の耐久性などが低下する傾向がある。(c) 成分の比率がこの範囲を下回ると、プレポリマー C の反応性が高くなりすぎるため、そのハンドリングが低下しやすくなる傾向がある。

20

【0068】

また、プレポリマー A を合成する場合でも、上記した重量基準の比率 (a) / (b)、及び (a) / (c) の範囲が好適に用いられる。

【0069】

本発明のコーティング液においては、(a) ~ (c) の各成分の添加順序や反応順序が特に限定されるものではないが、原料の入手のし易さなどの観点から、特にジイソシアネート化合物 (a) とポリオール化合物 (b) との反応物であるプレポリマーに、共重合体 (c) を加えて反応させて反応生成物を作製することが好ましい。(a) 成分に少量の (b) 成分を添加した材料、例えば、商品名：ニッポラン (日本ポリウレタン工業 (株) 製) などが市販されており、市販品を好適に使用できる。

30

【0070】

本発明のコーティング液は、溶剤を含有することができる。該溶剤としては特に限定されるものではないが、(a) ~ (c) の各成分やプレポリマーなどの経時劣化を防止するという観点や、(a) ~ (c) 成分の均一分散性や反応速度の観点などから、イソシアネート基と反応する活性水素を有さない溶剤が好ましい。活性水素を有さない溶剤としては、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン (T H F)、アセトンやジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの中でも、対象物表面と適度な親和性を有する溶解性パラメーター値 が $8 \sim 13$ (cal / cm^3) $^{1/2}$ の非水溶媒が好ましく、テトラヒドロフランやアセトンなどの溶解度パラメーター値 が $9 \sim 12$ (cal / cm^3) $^{1/2}$ の非水溶媒がより好ましい。

40

【0071】

本発明のコーティング液は、(a) ~ (c) の各成分や溶剤の他に、最終的に得られるコーティング層の好ましい特性を損なわない範囲で、この分野において通常用いられる種々の配合剤を含有することができる。配合剤としては、例えば、薬効成分、血液抗凝固剤、崩壊剤、薬効成分の吸収促進剤、可塑剤、安定化剤、放射線吸収剤、上記以外的高分子化合物などが挙げられる。配合剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。

【0072】

50

本発明のコーティング液は、例えば、上記(a)～(c)の各成分を混合することにより調製できる。また、本発明のコーティング液は、上記(a)～(c)の各成分を反応させて反応生成物を得ることにより調製できる。また、本発明のコーティング液は、(a)および(b)成分のそれぞれ少なくとも一部を反応させたプレポリマーBと、残りの(a)および(b)成分並びに(c)成分を混合することにより調製できる。また、本発明のコーティング液は、(a)および(c)成分のそれぞれ少なくとも一部を反応させたプレポリマーCと、残りの(a)および(c)成分並びに(b)成分を混合することにより調製できる。また、本発明のコーティング液は、(a)～(c)の各成分のそれぞれ少なくとも一部を反応させたプレポリマーAに残りの各成分を混合することにより調製できる。さらに、本発明のコーティング液は、必要に応じて、上記した各成分の混合物又は反応生成物又はプレポリマーと残りの成分との混合物を溶剤に溶解又は分散又は懸濁した形態でもよい。

10

【0073】

[コーティング層の形成方法]

本発明の湿潤時潤滑性コーティング層を形成する方法としては、本発明のコーティング層が得られれば特に限定されるものではないが、例えば、上記したコーティング液(特に反応生成物又はプレポリマーと残りの成分との混合物を含有するコーティング液)を対象物表面に接触させ、対象物表面に吸着させる方法、上記したコーティング液を対象物表面に塗布し、得られた塗膜を静置し、必要に応じて乾燥させる方法などが挙げられる。

【0074】

形成されるコーティング層の均一性や溶剤除去の容易さから、上記した各成分の混合物又は反応生成物を溶剤、好ましくは揮発性非水溶剤(有機溶剤又は非水溶剤)に溶解したコーティング液を対象物表面に塗布する方法が好ましい。なお、反応生成物を揮発性非水溶剤に溶解させたコーティング液を用いる場合は、コーティング液を対象物表面に塗布するだけでも、上記した所定の特性を有するコーティング層を形成できる。もちろん、反応生成物を溶解させた前記コーティング液を対象物表面に塗布した後、加熱を行なってもよい。ここで、コーティング液を対象物表面に塗布する方法としては、固形物の表面に液体を塗布する方法であれば特に限定されないが、例えば、刷毛塗り、ロールコーター塗布、浸漬塗布、スプレー塗布、コンマコート、ナイフコート、ダイコート、ダイスコート、リップコート、カーテンコートなどの塗布方法が挙げられる。

20

30

【0075】

コーティング液の対象物表面への塗布速度は、形成されるコーティング層に塗りむらや厚みむらなどが生じなければ特に限定されず、コーティング液の形態や組成、全成分濃度などに応じて適宜選択できる。なお、均一なコーティング層を得易いなどの点で、塗布開始から塗布終了まで、コーティング液を一定の速度で対象物表面に塗布することが好ましい。

【0076】

対象物表面に塗布する際の、コーティング液の液温は特に限定されないが、液特性安定性などの点で低いことが好ましく、例えば、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、さらに好ましくは20以下である。コーティング液の液温が40を超えると、液特性が不安定になり、塗りむらが発生し易い、コーティング層の厚みを制御し難くなるなどの傾向がある。また、コーティング液の液温の下限は、コーティング液の吸湿性などの点で、-10以上が好ましい。コーティング液を対象物表面に塗布する際の液温範囲は、好ましくは-10～40、より好ましくは-10～30、さらに好ましくは-10～20である。以上から、本発明のコーティング液は一年を通じて室温程度での塗布が可能であることが分かる。

40

【0077】

また、本発明のコーティング液からなる塗膜の乾燥において乾燥温度および乾燥時間は特に限定されないが、例えば、好ましくは10～85程度、より好ましくは20～60程度の温度下に乾燥が行なわれ、好ましくは0.1～5時間程度、より好ましくは0.

50

5 ~ 2 時間程度で終了する。このような比較的低い温度で乾燥を実施しても、コーティング液中の (a) ~ (c) の各成分が十分に反応し、上記した所定の特性を有する反応生成物を生成させることができるので、対象物の機械特性の低下や変形などを伴うことなく、本発明のコーティング層を形成できる。なお、対象物の耐熱性などが高い場合には、上記した乾燥温度よりも高い温度で乾燥を実施しても良い。

【 0 0 7 8 】

ジイソシアネート化合物 (a)、ポリオール化合物 (b)、更に共重合体 (c) を加えて反応させる方法としては、上記した所定の特性を有する反応生成物が得られれば特に限定されるものではないが、コーティング層形成時に (a) ~ (c) の各成分の反応が不十分であると、形成されたコーティング層中にイソシアネート基が残存することとなり、コーティング層同士や、コーティング層を形成した対象物とパッケージや保護部材との間で貼り付きや粘着を起こすおそれがある。その為、反応が不十分となることを低減し、更には反応速度と (a) ~ (c) の各成分の均一分散の観点から、特に溶液系での反応が好適に用いられる。すなわち、溶剤を含有するコーティング液を用いて反応を行なうことが好ましい。このとき用いられる溶剤としては、イソシアネート基と反応する活性水素を有さない有機溶媒を用いることが好ましい。例えばこのような溶媒としては、アセトニトリル、THF、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが例示出来る。

10

【 0 0 7 9 】

また、残存イソシアネート基をより効果的に失活させるために、コーティング液中の (a) ~ (c) 成分間の反応が実質終了した後に、活性水素を有する化合物 (以下、「活性水素化合物」と称す。)、より好ましくは低分子量活性水素化合物を添加することもできる。ここで、反応が実質終了した後は、コーティング液中に含有されている (a) ~ (c) の各成分の各官能基の数に応じて理論上反応可能な官能基の大半が反応を完了している状態を意味する。なお、所望の特性を得るために必要な量の官能基量を上まわる過剰量の官能基を系に導入し、その反応途中で活性水素を有する化合物を添加する様な場合も、この表現に含むものとするが、この方法では反応の制御が困難な場合が多く、余り好ましい態様ではない。

20

【 0 0 8 0 】

この様な活性水素化合物としてはアルコール類、アミン類、カルボン酸類、水などがあげられる。これらの中でも、不溶性のウレアの形成、ウレア結合生成による発泡などに起因するコーティング液の安定性や潤滑性などの低下を抑制する観点から、アルコール類、アミン類、カルボン酸類などが好ましく、さらに安全性の観点からアルコール類がより好ましい。アルコール類としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルキルアルコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのポリオールなどが例示出来る。

30

【 0 0 8 1 】

残存イソシアネート量の測定方法は特に本発明に影響を及ぼすものではなく、既存の手段を用いることが出来る。たとえば ASTM D 1 6 3 8 - 7 4 に準拠した滴定法が例示される。

【 0 0 8 2 】

また、コーティング層の湿潤時における潤滑性をさらに高める観点から、対象物にコーティング液を塗布、乾燥させて (a)、(b)、(c) の各成分間の反応が実質終了し、コーティング層が形成された後に、該コーティング層をアルカリ水溶液に接触させて処理することが好ましい。

40

【 0 0 8 3 】

アルカリ水溶液で処理することによって、コーティング層中に残存していた (c) 成分由来のカルボン酸エステル基やカルボン酸無水物基が加水分解してカルボン酸基が生成することにより、湿潤時において優れた潤滑性を得ることができると考えている。尚、用いることのできるアルカリ水溶液としては特に限定されないが、金属水酸化物の水溶液が好ましく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物の水溶

50

液、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液などを挙げることで、特に入手性やコーティング層の湿潤時潤滑性を高める効果が得られやすい点で、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が好ましい。さらに、アルカリ水溶液による処理効果をさらに高めるために、アルカリ水溶液を30～50程度に加温して用いてもよい。

【0084】

また、コーティング層を形成する場合は、ジイソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)、共重合体(c)を全て含むコーティング液を用いてコーティングしてもよいし、ジイソシアネート化合物(a)とポリオール化合物(b)を予めその一部又は全部を反応させてなるウレタンプレポリマー溶液をコーティングした後に、形成された層の表面に残りの成分をコーティングして層へ浸透させて形成することもできるが、工程上、煩雑でない点からジイソシアネート化合物(a)、ポリオール化合物(b)、共重合体(c)を全て含むコーティング液を用いて1回又は必要に応じて複数回コーティングすることが好ましい。

10

【0085】

[医療用具の製造方法]

本発明の医療用具の製造方法は、医療用具用対象物の表面の少なくとも一部に、上記のコーティング層形成方法に従って上記のコーティング層を形成することを特徴とする。ここで、医療用具用対象物とは、生体組織や体液などの生体成分などと接触して用いられる一般的な医療用具でよい。該医療用具の具体例としては、たとえば血液バッグ、採尿バッグ、輸血セット、縫合糸、ドレーンチューブ、各種カテーテル、ブラッドアクセス、血液回路、人工血管、人工腎臓、人工心肺、人工弁、血漿交換膜、各種吸着体、CAPD、IABP、ペースメーカー、人工関節、人工骨頭、歯科材料、眼内レンズ、ソフトコンタクトレンズ、各種シャントなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0086】

医療用具を構成する材料としては特に限定されるものではなく、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリアミド系エラストマーなどの各種エラストマー、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂材料、ポリウレタン、シリコンなどの熱硬化性樹脂材料などが好適に用いられる。

【0087】

これら医療用具において、全表面が湿潤時に潤滑性を有するコーティング層であってもよく、生体組織や体液などの生体成分と接触する部位などの一部のみが湿潤時に潤滑性を有するコーティング層からなってもよい。また所望によりコーティング液の濃度および塗布回数を調整してコーティング量を変えることにより、異なる潤滑性を有する2つ以上の部位を生じるように、2種又はそれ以上のコーティング層を形成することも可能である。

30

【実施例】

【0088】

以下、実施例によって発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。特に断りがない場合、実施例および比較例において、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

40

以下の記載において、略記号はそれぞれ下記の物質を表すものである。

4, 4' - MDI : 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート。

1, 6 - HDI : 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート。

【0089】

本実施例においては、医療用具用対象物として、ポリアミド系エラストマー樹脂(Pebax: 商標名、ポリエーテルブロックアミド共重合体、エルファトケム社製)からなるチューブ(エラストマー部分)とナイロン12からなるチューブ(ナイロン部分)とを繋ぎ合わせた外径1mm、長さ200mmのチューブを用いた。

また、実施例および比較例中の測定、評価は、次の条件・方法により行なった。

50

【0090】

[耐久性の評価]

ヘパリンを20 i u / m l の割合で混合した牛血液中に、実施例1～48および比較例1～6で得られたコーティング層を有するチューブ（コーティングチューブ）を2.0時間浸漬し、その後、生理食塩水中でチューブ表面に付着した牛血液を洗浄した。これらのチューブを20往復以上手で擦り、コーティング層の滑り性、および外観を確認し、下記の基準で評価した。また、対照サンプルとして牛血液に浸していないコーティングチューブ（対照品1）およびコーティングを行わず牛血液に浸したサンプル（対照品2）についても同様の操作を行い、牛血液への浸漬の有無による差を確認した。

【0091】

耐久性の評価は、エラストマー部分とナイロン部分について別個に行った。

；対照品1と同程度かつ対照品2よりも優れた、良好な滑り性を維持していた。

；対照品1よりも僅かに劣るものの、対照品2よりも優れた、良好な滑り性を維持していた。

；対照品2と同等程度の滑り性を有していた。

【0092】

[外観]

目視によりコーティング層の状態を観察した。

；コーティング層に、塗りむらや白化が認められない。

；コーティング層に、塗りむらや白化がやや認められる。

×；コーティング層の塗りむらや白化が著しい。

【0093】

[ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体のカルボン酸基への変換率]

ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体1mg～10mgを重DMSO（DMSO_{d6}）0.6mlに溶解させて、¹H-NMRスペクトルの測定を行ない、得られたチャートから下記式にて算出した。

変換率（%）= [（ \int ÷ 2） ÷ （ \int ÷ 2 × マレイン酸無水物共重合比）] × 100

；カルボン酸基に由来するピークの積分値（開環により、1molのカルボン酸無水物基から2molのカルボン酸基が発生する）

；ビニルエーテル単位構造におけるメチレン（CH₂）に由来するピークの積分値と未変換および変換されたマレイン酸無水物単位構造におけるメチン（H×2）に由来するピークの積分値との和

マレイン酸無水物共重合比：0.5（交互共重合体であり50%）

【0094】

(合成例1)

(1) コーティングX液の調製

1Lなす型フラスコに、表1に示す割合（部）でジイソシアネート化合物（a）及び脱水テトラヒドロフラン（THF）を仕込み、窒素気流下で攪拌しつつ50℃に昇温した。さらに窒素気流下で攪拌を続けながら、該フラスコ内の反応混合物に、表1に示す割合（部）でポリオール化合物（b）を添加し、更に50℃で5時間攪拌して、（a）成分と（b）成分とを反応させたウレタンプレポリマー溶液である、コーティングX液（X1～X3）を得た。

【0095】

なお、上記反応混合物へのポリオール化合物（b）の添加時間は、ポリオール化合物（b）が1,2,6-ヘキサントリオールである場合は2時間とし、ポリオール化合物（b）がひまし油又は1,6-ヘキサンジオールである場合は3時間とした。

【0096】

10

20

30

40

【表 1】

		コーティング X 液		
		X1	X2	X3
ジイソシアネート化合物(a) [部]	4,4'-MDI		23.5	25
	1,6-HDI	12		
ポリオール化合物(b) [部]	1,2,6-ヘキサントリオール	3		
	ひまし油		21.5	
	1,6-ヘキサンジオール			5
溶剤[部]	脱水 THF	285	255	270

10

【0097】

(2) コーティング Y 液の調製

次に、ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体（商品名：GANTREZ（商標名）AN-169、重量平均分子量2000000、アイエスピージャパン（株）製）又はビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体（商品名：GANTREZ（商標名）AN-139、重量平均分子量1000000、アイエスピージャパン（株）製）を（c）成分として用い、表2に示すように、該（c）成分の0.5部、1.0部又は2.0部を脱水THFの19.5部、19.0部又は18.0部に溶解し、2.5%、5.0%又は10.0%ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体溶液であるコーティング Y 液（Y1、Y2、Y3、Y4、Y5又はY6）を得た。なお、上記2種の共重合体は、いずれも、カルボン酸基への変換率を1~5mol%の範囲に調整して用いた。

20

【0098】

【表 2】

		Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体 [部]	重量平均分子量 2,000,000	0.5	1.0	2.0			
	重量平均分子量 1,000,000				0.5	1.0	2.0
脱水 THF[部]		19.5	19.0	18.0	19.5	19.0	18.0

30

【0099】

更に、ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体（GANTREZ AN-169）の粉体を、湿度及び温度をコントロールできるガラス容器に入れて、湿度を40~80%、温度を40~80の範囲に維持しながら、6~24時間暴露し、カルボン酸無水物基のカルボン酸基への変換率が5~30mol%の範囲になるようにカルボン酸無水物基の開環処理を実施し、変換共重合体（c1）を得た。ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体をGANTREZ AN-169からGANTREZ AN-139に変更する以外は上記と同様にして、変換率が5~30mol%の範囲にある変換共重合体（c2）を得た。

40

【0100】

ビニルエーテル/マレイン酸無水物共重合体（GANTREZ AN-169）の上記開環処理において、暴露時間を6~24時間から60~80時間に変更する以外は、上記と同様にして、カルボン酸無水物基のカルボン酸基への変換率が60~70mol%の範囲である変換共重合体（c3）を得た。

【0101】

前記 Y1~Y3 液と同様にして、変換共重合体（c1）の2.5%、5.0%又は10.0%脱水THF溶液であるコーティング Y7、Y8、Y9 液、変換共重合体（c2）の

50

2.5%、5.0%又は10.0%脱水THF溶液であるコーティングY10、Y11、Y12液、および、変換共重合体(c3)の2.5%、5.0%又は10.0%脱水THF溶液であるコーティングY13、Y14、Y15液をそれぞれ得た。

【0102】

(実施例1~3)

表3に示すように、コーティングY1、Y2又はY3液100部に対して、コーティングX1液5部を加え、コーティングZ1、Z2又はZ3液を調製した。得られたZ1、Z2又はZ3液の液温を5~10程度に調整した後、医療用具用対象物であるチューブをZ1、Z2又はZ3液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、50で60分乾燥した。コーティング後のチューブを、室温下、0.1~1.0規定の水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、RO水に浸漬する洗浄方法で2回洗浄し、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表3に示す。

10

【0103】

(実施例4~6)

合成例1で得られたコーティングX1液およびコーティングY1、Y2又はY3液を別個に用いてコーティング層を有するチューブを作製した。すなわち、医療用具用対象物であるチューブをX1液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、55で60分乾燥した。その後、X1液を塗布および乾燥したチューブを、Y1、Y2又はY3液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、50で60分乾燥した。その後、X1液およびY1、Y2又はY3液を塗布および乾燥したチューブを、室温で、0.1~1.0Nの範囲の水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬した後、RO水に浸漬する洗浄方法で2回洗浄し、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表3に示す。

20

【0104】

(実施例7~9)

実施例4~6において、X1液をチューブに塗布した後の乾燥温度を55から25に変更する以外は、実施例4~6と同様にして、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表3に示す。

【0105】

(実施例10~12)

表3に示すように、コーティングY1、Y2又はY3液100部に対して、コーティングX2液5部を加え、コーティングZ4、Z5又はZ6液を調製した。得られたZ4、Z5又はZ6液の液温を30程度に調整した後、医療用具用対象物であるチューブをZ4、Z5又はZ6液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、80で60分乾燥した。コーティング後のチューブを、室温下、0.1~1.0規定の水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、RO水に浸漬する洗浄方法で2回洗浄し、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表3に示す。

30

【0106】

(実施例13~15)

合成例1で得られたコーティングX2液およびコーティングY1、Y2又はY3液を別個に用いてコーティング層を有するチューブを作製した。すなわち、医療用具用対象物であるチューブをX2液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、55で60分乾燥した。その後、X2液を塗布および乾燥したチューブをY1、Y2又はY3液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、50で60分乾燥した。その後、X2液およびY1、Y2又はY3液を塗布および乾燥したチューブを、室温で、0.1~1.0規定の範囲の水酸化ナトリウム水溶液に30秒間浸漬した後、RO水に浸漬する洗浄方法で2回洗浄し、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表3に示す。

40

50

【 0 1 0 7 】

(実施例 1 6 ~ 1 8)

実施例 1 3 ~ 1 5 において、X 2 液をチューブに塗布した後の乾燥温度を 5 5 から 2 5 に変更する以外は、実施例 1 3 ~ 1 5 と同様にして、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 8 】

(実施例 1 9 ~ 2 1)

コーティング Y 4、Y 5 又は Y 6 液 1 0 0 部に対して、コーティング X 3 液 5 部を加え、コーティング Z 7、Z 8 又は Z 9 液を調製した。得られた Z 7、Z 8 又は Z 9 液の液温を - 5 程度に調整した後、医療用具用対象物であるチューブを Z 7、Z 8 又は Z 9 液に浸漬して、一定速度でチューブの長手方向に平行に塗布し、8 0 で 6 0 分乾燥した。コーティング後のチューブを、室温下、0 . 1 ~ 1 . 0 規定の水酸化ナトリウム水溶液に 3 0 秒間浸漬し、RO 水に浸漬する洗浄方法で 2 回洗浄し、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 0 9 】

(比較例 1 ~ 3)

実施例 1 ~ 3 において、コーティング Z 1、Z 2 又は Z 3 液をチューブに塗布し、5 5 で 6 0 分乾燥する処理に代えて、コーティング Y 1、Y 2 又は Y 3 液をチューブに塗布し、1 0 0 で 6 0 分乾燥する処理のみを行なう以外は、実施例 1 ~ 3 と同様にして、コーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 1 0 】

(実施例 2 2 ~ 4 2 及び比較例 4 ~ 6)

コーティング Y 1 ~ Y 6 液に代えてコーティング Y 7 ~ Y 1 2 液をそれぞれ用いる以外は、実施例 1 ~ 2 1 及び比較例 1 ~ 3 と同様の操作でコーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 1 】

【 表 3 】

		実施例																				比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3
X 液	X1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	X2																								
	X3																								
Y 液	ジイソシアネート化合物(a)と ポリオール化合物(b)とのプ レポリマーの脱水 THF 溶液																								
	脱水 THF 溶液中濃度[%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	10	10			
	チューブ表面での乾燥温度[°C]	—	—	—	55	55	55	25	25	25	—	—	—	55	55	55	25	25	25	—	—	—			
	乾燥時間[分]	—	—	—	60	60	60	60	60	60	—	—	—	60	60	60	60	60	60	—	—	—			
	Mw 200 万	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Mw 100 万																								
Z 液	上記共重合体(c)の変換率[mol%]	1~5																				1~5			
	脱水 THF 溶液中濃度[%]	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10	2.5	5	10
	チューブ表面での乾燥温度[°C]	—	—	—	50	50	50	50	50	50	—	—	—	50	50	50	50	50	50	—	—	—	100	100	100
	乾燥時間[分]	—	—	—	60	60	60	60	60	60	—	—	—	60	60	60	60	60	60	—	—	—	60	60	60
	Z1(X1+Y1)	○																							
	Z2(X1+Y2)		○																						
	Z3(X1+Y3)			○																					
	Z4(X2+Y1)									○															
	Z5(X2+Y2)										○														
	Z6(X2+Y3)											○													
Z7(X3+Y4)																		○							
Z8(X3+Y5)																			○						
Z9(X3+Y6)																				○					
評 価	チューブ表面での乾燥温度[°C]	50	50	50							80	80	80							80	80	80			
	乾燥時間[分]	60	60	60							60	60	60							60	60	60			
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐久性(エラストマー部分)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
耐久性(ナイロン部分)	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△		

【表 4】

		実施例												比較例											
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	4	5	6
X 液	X1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	X2																								
	X3																								
	ジイソシアネート化合物(a)と ポリオール化合物(b)とのブ レポリマーの脱水 THF 溶液																								
Y 液	脱水 THF 溶液中濃度[%]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15	15	15	15	15	15	15	15	15	10	10				
	チューブ表面での乾燥温度[°C]	-	-	-	55	55	55	25	25	25	-	-	-	55	55	55	25	25	25	-	-				
	乾燥時間[分]	-	-	-	60	60	60	60	60	60	-	-	-	60	60	60	60	60	60	-	-				
	ピニルエーテル/ 無水マレイン酸共 重合体(c)の 脱水 THF 溶液																								
	Mw 200 万	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Mw 100 万																								
	上記共重合体(c)の変換率[mol%]																								
	脱水 THF 溶液中濃度[%]	25	5	10	25	5	10	25	5	10	25	5	10	25	5	10	25	5	10	25	5	10	25	5	10
	チューブ表面での乾燥温度[°C]	-	-	-	50	50	50	50	50	50	-	-	-	50	50	50	50	50	50	50	-	-	100	100	100
	乾燥時間[分]	-	-	-	60	60	60	60	60	60	-	-	-	60	60	60	60	60	60	60	-	-	60	60	60
	Z 液	Z10(X1+Y7)	○																						
		Z11(X1+Y8)																							
Z12(X1+Y9)																									
Z13(X2+Y7)											○														
Z14(X2+Y8)																									
Z15(X2+Y9)																									
Z16(X3+Y10)																									
Z17(X3+Y11)																									
Z18(X3+Y12)																									
チューブ表面での乾燥温度[°C]		50	50	50							80	80	80								80	80			
乾燥時間[分]		60	60	60							60	60	60								60	60			
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐久性(エラストマー部分)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
耐久性(ナイロン部分)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

10

20

30

40

【 0 1 1 3 】

(実施例 4 3 ~ 4 5)

コーティング後のチューブを浸漬する水酸化ナトリウム水溶液として、0.1~1.0 規定の水酸化ナトリウム水溶液に代えて40 に保温した0.1~0.3 規定の水酸化ナトリウム水溶液を用いる以外は、実施例 3 1 ~ 3 3 と同様の操作でコーティング層を有す

50

るチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 4 】

(実施例 4 6 ~ 4 8)

コーティング Y 7 ~ Y 9 液に代えてコーティング Y 1 3 ~ Y 1 5 液をそれぞれ用いる以外は、実施例 4 3 ~ 4 5 と同様の操作でコーティング層を有するチューブを得た。得られたチューブの外観および耐久性を評価した。その結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 5 】

【 表 5 】

			実施例					
			43	44	45	46	47	48
X 液	ジイソシアネート化合物(a) とポリオール化合物(b)との プレポリマーの脱水 THF 溶液	X1						
		X2	○	○	○	○	○	○
		X3						
	脱水 THF 溶液中濃度[%]		15	15	15	15	15	15
Y 液	ビニルエーテル/無水マレイン 酸共重合体(c)(Mw200 万) の脱水 THF 溶液	Y7	○					
		Y8		○				
		Y9			○			
		Y13				○		
		Y14					○	
		Y15						○
	上記共重合体(c)の変換率[mol%]		5~30			60~70		
脱水 THF 溶液中濃度[%]		2.5	5	10	2.5	5	10	
Z 液	Y 液 100 部に X 液 5 部を加えた コーティング液	Z13(X2+Y7)	○					
		Z14(X2+Y8)		○				
		Z15(X2+Y9)			○			
		Z19(X2+Y13)				○		
		Z20(X2+Y14)					○	
		Z21(X2+Y15)						○
	チューブ表面での乾燥温度[°C]		80	80	80	80	80	80
乾燥時間[分]		60	60	60	60	60	60	
評 価	外観		○	○	○	○	○	○
	耐久性(エラストマー部分)		◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐久性(ナイロン部分)		◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

フロントページの続き

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平01-195863(JP,A)
特開2008-279100(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 175/04
A61L 31/08
B05D 7/24
B32B 27/40
C09D 135/08