

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
A 6 1 M 25/00	304	A 6 1 M 25/00	304 4 C 0 5 8
A 6 1 B 1/00	310	A 6 1 B 1/00	310 A 4 C 0 6 1
	320		320 A 4 C 0 6 6
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z
A 6 1 M 5/14	365	A 6 1 M 5/14	365
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 11数)			

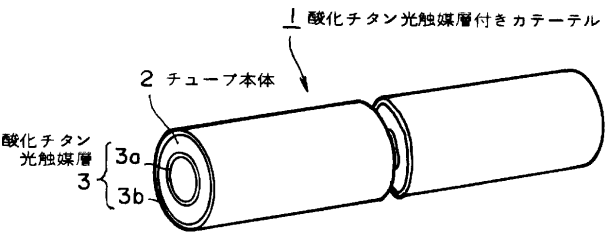
(21)出願番号	特願2000－141632(P2000－141632)	(71)出願人	591243103 財団法人神奈川科学技術アカデミー 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
(22)出願日	平成12年5月15日(2000.5.15)	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(31)優先権主張番号	特願平11－290455	(72)発明者	窪田 吉信 神奈川県横浜市金沢区六浦町1697－28
(32)優先日	平成11年10月13日(1999.10.13)	(72)発明者	藤嶋 昭 神奈川県川崎市中原区中丸子710－5
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	100091384 弁理士 伴 俊光
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 医療用チューブおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 チューブ表面に十分に強固に酸化チタン光触媒層を成膜できる医療用チューブの製造方法と、その方法によって製造された実用に供し得る抗菌性に優れた医療用チューブとを提供する。

【解決手段】 エラストマーからなるチューブ本体に、その表面を酸処理した後、酸化チタン光触媒層をコーティングすることを特徴とする、医療用チューブの製造方法、およびその方法により製造された医療用チューブ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エラストマーからなるチューブ本体に、その表面を酸処理した後、酸化チタン光触媒層をコーティングすることを特徴とする、医療用チューブの製造方法。

【請求項 2】 チューブ本体の表面を酸処理した後、接着剤層をコーティングし、該接着剤層上に酸化チタン光触媒層をコーティングする、請求項 1 の医療用チューブの製造方法。

【請求項 3】 少なくとも酸化チタン光触媒層のコーティングをディップコーティングにより行う、請求項 1 または 2 の医療用チューブの製造方法。

【請求項 4】 酸化チタン光触媒層の成膜後に、さらに、該酸化チタン光触媒層上に抗菌性物質を担持させる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の医療用チューブの製造方法。

【請求項 5】 抗菌性物質に銀を用いる、請求項 4 の医療用チューブの製造方法。

【請求項 6】 医療用チューブが生体内挿入又は留置用カテーテルである、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の医療用チューブの製造方法。

【請求項 7】 医療用チューブが内視鏡である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の医療用チューブの製造方法。

【請求項 8】 エラストマーからなるチューブ本体の内外面の少なくとも一方に酸化チタン光触媒層が成膜されていることを特徴とする医療用チューブ。

【請求項 9】 チューブ本体の内外面の少なくとも一方と酸化チタン光触媒層との間に接着剤層が介在され、酸化チタン光触媒層と接着剤層が実質的に一体の層に形成されている、請求項 8 の医療用チューブ。

【請求項 10】 チューブ本体に、その長手方向に沿って延び、酸化チタン光触媒層に向けて導光可能な導光体が埋設されている、請求項 8 または 9 の医療用チューブ。

【請求項 11】 チューブ本体がシリコンゴムからなる、請求項 8 ないし 10 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 12】 酸化チタン光触媒層に多数のマイクロクラックが形成されている、請求項 8 ないし 11 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 13】 酸化チタン光触媒層上に抗菌性物質が担持されている、8 ないし 12 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 14】 抗菌性物質が銀である、請求項 13 の医療用チューブ。

【請求項 15】 生体内挿入又は留置用カテーテルである、請求項 8 ないし 14 のいずれかに記載の医療用チューブ。

【請求項 16】 内視鏡である、請求項 8 ないし 14 の

いずれかに記載の医療用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療用チューブおよびその製造方法に関し、とくに、酸化チタン光触媒を用いて抗菌性をもたせた医療用チューブおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、酸化チタンの光触媒反応が注目されつつあり、酸化チタン光触媒が各種有機物の分解に極めて有効であるとともに、細菌やウイルスの付着防止、殺菌等の抗菌性をもたせる場合にも極めて有効であることが知られつつある。

【0003】医療の分野においては、実質的に全ての装置や周囲の全ての物に抗菌性をもたせることが好ましいが、とくに、直接治療等に用いる各種医療用チューブ（たとえば、生体内への挿入又は留置を目的としたカテーテルや、内視鏡）には、二次感染防止等の観点から、優れた抗菌性が求められる。

【0004】したがって、このような医療用チューブに酸化チタン光触媒層を設けて抗菌性をもたせることができれば非常に望ましいと考えられるが、医療用チューブは通常シリコンゴム等の可撓性あるいは弾力性を有するフレキシブルなチューブからなっており、フレキシブルなチューブの表面に実質的に無機物の固い膜を形成する酸化チタン光触媒の薄い層を形成、固着させるのが難しいためか、現状では、医療用チューブに酸化チタン光触媒層を設けた提案は未だ見当たらない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】今回、本発明者らは、特定の製法を採用することにより、フレキシブルな医療用チューブの表面に十分に強固に酸化チタン光触媒層を成膜できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0006】すなわち本発明の課題は、チューブ表面に十分に強固に酸化チタン光触媒層を成膜できる医療用チューブの製造方法と、その方法によって製造された実用に供し得る抗菌性に優れた医療用チューブとを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る医療用チューブの製造方法は、エラストマーからなるチューブ本体に、その表面を酸処理した後、酸化チタン光触媒層をコーティングすることを特徴とする方法からなる。

【0008】酸化チタン光触媒層の成膜には、とくに低温硬化 2 層タイプのゾル液を用いることができる。つまり、チューブ本体の表面を酸処理した後、まず接着剤層をコーティングし、次いで接着剤層上に酸化チタン光触媒層をコーティングする方法を採用できる。コーティングは、少なくとも酸化チタン光触媒層についてはディップ

ブコーティングにより行うことができ、これによって均一な膜厚で成膜することができる。

【0009】この酸化チタン光触媒層を設けた医療用チューブには、酸化チタン光触媒層以外の抗菌性物質を併用することもできる。たとえば、酸化チタン光触媒層の成膜後に、さらに、該酸化チタン光触媒層上に抗菌性物質を担持させることができる。抗菌性物質としては、たとえば銀を用いることができ、その他の抗菌性物質も用いることができる。

【0010】また、本発明に係る医療用チューブは、このような製造方法によって製造されたもので、エラストマーからなるチューブ本体の内外面の少なくとも一方に酸化チタン光触媒層が成膜されていることを特徴とするものからなる。

【0011】酸化チタン光触媒層は、エラストマーからなるチューブ本体の表面上に直接成膜されていてもよいが、接着強度を増すためには、チューブ本体の内外面の少なくとも一方と酸化チタン光触媒層との間に接着剤層が介在され、酸化チタン光触媒層と接着剤層が実質的に一体の層に形成されている構成が好ましい。

【0012】この医療用チューブにおいては、チューブ本体に、その長手方向に沿って延び、酸化チタン光触媒層に向けて導光可能な導光体を埋設しておいてもよい。また、エラストマーからなるチューブ本体の材質は、とくに限定されないが、現状大半のチューブ本体はシリコンゴムからなっており、本発明においても、シリコンゴムを使用できる。

【0013】このような医療用チューブにおいては、エラストマーからなるチューブ本体の表面上に成膜された酸化チタン光触媒層には、顕微鏡で観察すると、多数のマイクロクラックが形成されている。

【0014】さらに、この医療用チューブにおいては、酸化チタン光触媒層上に、酸化チタン光触媒とは別の抗菌性物質が担持されていてもよい。抗菌性物質としては、たとえば銀を用いることができ、その他の抗菌性物質も用いることができる。

【0015】本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法は、代表的には生体内に挿入する時に留置を目的とした各種のカテーテルや、内視鏡に適用できるが、これに限らず、抗菌性をもたせることが望ましいあらゆる種類の医療用チューブに適用できる。

【0016】上記のような本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法においては、チューブ本体の表面に、実用に供し得る程度に十分に強固に酸化チタン光触媒層が成膜され、それに光が照射されることによって、後述の実施例に示すように、酸化チタン光触媒層を有する医療用チューブは優れた抗菌性を発揮できるようになる。この優れた抗菌性により、殺菌はもちろんのこと、細菌やウイルスの付着も防止され、医療用チューブを使用する場合の二次感染等の問題が効果的に防止されるこ

とになる。

【0017】また、酸化チタン光触媒層上に、酸化チタン光触媒以外の抗菌性物質を担持させれば、その抗菌性物質による抗菌作用も付加され、全体として一層優れた抗菌性が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の望ましい実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施態様に係る医療用チューブの部分斜視図を示しており、本発明をカテーテルに適用した場合を示している。図1において、1は医療用チューブとしてのカテーテルを示しており、カテーテル1は、エラストマーからなるチューブ本体2と、その表面に成膜された酸化チタン光触媒層3からなる。本実施態様では、酸化チタン光触媒層3は、チューブ本体2の内外両面上に成膜されている(層3a、3b)。

【0019】上記カテーテル1は、たとえば次のように製造される。まず、チューブ本体2、とくにその表面を洗浄、乾燥した後、表面を酸処理する。酸処理に用いる酸は、とくに限定されず、たとえば硫酸を使用できる。処理は、たとえばチューブ本体2を、所定濃度に調製された酸に、所定時間浸漬することにより行う。

【0020】酸処理を行った後、チューブ本体2の対象とする面、つまり、内外面の少なくとも一方に酸化チタン光触媒層をコーティングにより成膜し、固着させる。この酸化チタン光触媒層のコーティングは、チューブ本体2の酸処理された表面に直接行うことも可能であるが、たとえば低温硬化2層タイプのゾル液を用い、まず接着層をコーティング、乾燥し、その上に、酸化チタン光触媒層をコーティングする方が、より強固に成膜できる。このように接着層と酸化チタン光触媒層を順次コーティングする場合にも、仕上がった層は、一体的な酸化チタン光触媒層3として成膜される。

【0021】コーティング方法としては、スプレー等の方法によることもできるが、均一な薄い酸化チタン光触媒層を成膜するためには、ディップコーティング法を採用することが好ましい。たとえば図2に示すように、容器4内にコーティングすべきディップ液5を収容し、ディップ液5中に、酸処理後のチューブ本体2を所定時間浸漬し、しかる後に、コーティングされたチューブ本体2を、モーター6の回転速度を制御することにより所定の速度で引き上げる。コーティングにおけるディップ液5の温度、浸漬時間、引き上げ速度、引き上げ後の乾燥温度、乾燥時間は、酸化チタン光触媒層の成膜状態を決定する重要な要因となるので、チューブ本体2の材質やディップ液5の仕様に応じて、各種試験により最適な条件を決定する。

【0022】

【実施例】以下に、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明し、併せて、本発明の医療用チューブの特

性、とくに抗菌性についての評価結果について説明する。

【0023】チューブ本体として、従来から使用されているカテーテル（シリコンゴム製、オールシリコンバルーンカテーテル腎盂タイプ）を準備し、それを洗浄、乾燥後、5規定の硫酸に3時間浸漬して表面を酸処理した。

【0024】表面が酸処理されたチューブ本体を、光触媒層用の接着剤NDC-100A（日本曹達（株）製）に、室温、相対湿度30%の条件下で1回ディップコーティングし、引き上げ速度15cm/分にて引き上げ、110℃で15分間乾燥することにより、チューブ本体の内外両面に接着層を形成した。

【0025】次いで、接着層が形成されたチューブ本体を、酸化チタン光触媒のゾル液NDC-110C（日本曹達（株）製）に、室温、相対湿度30%の条件下で1回ディップコーティングし、引き上げ速度15cm/分にて引き上げ、110℃で15分間乾燥することにより、チューブ本体の内外両面に酸化チタン光触媒層を成膜した（酸化チタン光触媒層の成膜の厚さ：1.5μm）。接着層、酸化チタン光触媒層ともに均一にコーティングされたことは目視で確認できた。

【0026】出来上がった酸化チタン光触媒層付きのカテーテルについて、まず、その酸化チタン光触媒層が光触媒活性をもっていることを確認した。確認は、色素としてのメチレンブルーを使用し、該色素をカテーテルの表面に塗布した状態で、カテーテルの酸化チタン光触媒層に紫外線を約1mW/cm²の強度で照射し、照射時間とともにメチレンブルーが分解されていく程度を、色差計にて測定した。色素分解性能は色差計におけるΔA/BSにより表した。結果、図3に示すように、メチレンブルーのみに直接紫外線を照射した場合には、色素分解性能は実質的に皆無であったが、酸化チタン光触媒層付きカテーテル上に塗布されたメチレンブルーの場合には、紫外線の照射時間とともにメチレンブルーが分解されていき、カテーテル上に成膜された酸化チタン光触媒層が優れた光触媒活性をもっていることが確認できた。

【0027】次に、上記酸化チタン光触媒層付きカテーテルの紫外線の透過率を、各種波長について測定した。測定には紫外線透過率測定装置UV-VISを用い、とくに酸化チタン光触媒が光触媒活性を発揮する励起波長である380nm以下の波長、中でも360nm近傍の波長に注目して測定した。測定装置の試料台には、上記酸化チタン光触媒層付きカテーテルを切り開き、プレート状にしてセットした。

【0028】すなわち、図4、図5に示すように、酸化チタン光触媒層付きカテーテルを適当な長さに切断したサンプル11を作成した。このサンプル11の横断面を観ると、チューブ本体としてのオールシリコンバルーンカテーテル腎盂タイプのカテーテル部分12は、透明

な内層13と白っぽい外層14とからなり、内層13の内面上、および外層14の外面上に、酸化チタン光触媒層15、16が成膜されたものであった。図4に示すように円筒形のサンプル11をその軸方向に沿った切断線17で切断してプレート状に切り開いた。また、酸化チタン光触媒層を成膜していないカテーテル部分12のみのサンプルも同様に作成した。これらサンプルは、図5に示すように、内層13と外層14とは剥離可能であったので、次のような各種のプレート状サンプルに形成して、紫外線透過率を測定した。結果を図6に示す。

【0029】図6において、「内外層」というのは、カテーテル部分12のみのサンプルを切り開いてプレート状にしたもの、「外層」というのはそのサンプルの白っぽい膜を剥がし、その膜を測定したもの、「内層」というのは、外側の白っぽい膜を剥がした透明なカテーテル部分を測定したもの、「内外層TiO₂付き」というのは、酸化チタン光触媒層付きカテーテルを切り開き、プレート状にしたそのままの状態を測定したもの、「外層TiO₂付き」というのは、酸化チタン光触媒層の付いたカテーテルの外側の白っぽい膜を剥がし、その膜を測定したものである。図6の結果から、波長360nm近傍において、「内外層TiO₂付き」であっても紫外線が透過していることが分かり、かつ、「外層」が、薄膜であるにもかかわらず透過率を低下させていることが分かる。

【0030】次に、上記のようなシリコンゴム製のカテーテルに酸処理後、酸化チタン光触媒層を成膜したものにおける、酸化チタン光触媒層の接着強度を評価するために、以下のようなモデルテストを行った。

【0031】平板からなるシリコンゴムの基板の表面を酸処理後、その表面に酸化チタン光触媒層を成膜した（接着層、酸化チタン光触媒層ともに1回コート）。酸処理および接着層、酸化チタン光触媒層のコーティング条件は、前述のカテーテル製造時と同じ条件とした（酸化チタン光触媒層の成膜の厚さ：1.5μm）。この酸化チタン光触媒層を成膜した基板を、JIS-K-5400に準じて、心棒のまわりに約1秒かけて180°折り曲げた。基板を元に戻し、肉眼により膜の割れ、剥がれを調べた。曲げ回数を1、5、30、50回として試験したが、いずれの場合にも膜の割れ、剥がれは生じなかった。また、この曲げ試験の後に、セロハンテープを接着し、それを剥離する試験を行ったが、酸化チタン光触媒層は剥がれなかった。また、50回の曲げを行った後、さらに逆方向に50回折り曲げ、思いっきり引っ張ったり、ねじったりしたが、やはり酸化チタン光触媒層は剥がれなかった。

【0032】さらに、上記基板を、オートクレーブにより120℃、1kgf/cm²の条件で20分間処理したが、肉眼による膜の割れ、剥がれは確認できなかった。

【0033】このように、折り曲げや引っ張り、ねじりに対し、酸化チタン光触媒層の接着強度は極めて高く、また、オートクレーブによる加熱に対しても、優れた接着強度を示した。とくに、酸化チタン光触媒層の表面を電子顕微鏡で観察すると、小さなクラック（マイクロクラック）が多数入っているが、折り曲げ回数を増すごとに比較的大きなクラックにさらに細かい亀裂が増していったが、上記のようなシリコンゴムの基板側との優れた密着性、接着性は維持されていた。したがって、このようなマイクロクラックは、フレキシブルな、あるいは弾力性を有する基板等が繰り返し折り曲げや引っ張り、ねじりを受ける場合に、その変形力を適切に吸収する役目を果たしていると考えられ、それが、優れた密着性、接着性の維持に寄与していると考えられる。

【0034】次に、酸化チタン光触媒層付きのカテーテルの抗菌性について評価した。使用カテーテルは、①ファイコン、シリコンゴム製、オールシリコンバルーンカテーテル腎盂タイプ、②シリコンゴム製、セフティカテーテル、③シリコンゴム製、サクシオンカテーテルの3種とし、図7に示すように、酸化チタン光触媒層付きと酸化チタン光触媒層無しのカテーテル21内に、大腸菌株（E. coli, IF03301）の懸濁液22を100 μ l収容し、両端をキャップ23で封止して、外側から、FLCブラックライト蛍光灯（HOYA-SCOTT, UV LIGHT SOURCE UL200M）により360nmの波長をもつ紫外線を照射した。

【0035】上記①のファイコン14Frのカテーテルを用いて、紫外線の照射強度を1000 μ W/cm²、2500 μ W/cm²、5000 μ W/cm²に制御して試験した結果を図8に示す。図8に示すように、2500 μ W/cm²以上の照射強度では、酸化チタン光触媒層無し（TiO₂ 無）でも比較的高い死滅率（60分照射で生存率約30%）を示し、紫外線照射による影響が出てしまったが、酸化チタン光触媒層有り（TiO₂ 有）では、1000 μ W/cm²でも十分な殺菌効果が得られた。

【0036】図9、図10に、上記②のセフティカテーテル（14Fr、12Fr）と上記③のサクシオンカテーテル（14Fr、12Fr）についての試験結果を示す。紫外線照射強度は、セフティカテーテルに対しては1100 μ W/cm²、サクシオンカテーテルに対しては1000 μ W/cm²とした。

【0037】図9、図10から分かるように、両カテーテルともに、酸化チタン光触媒層による優れた抗菌性を確認することができた。また、セフティカテーテルにおいては、酸化チタン光触媒層無しでも、殺菌効果が見られ、14Frの方が、12Frに比べて殺菌効率が良いと考えられたが、図10から明らかなように、酸化チタン光触媒層有りでも、紫外線が照射されないと、所望の

優れた抗菌性が発揮されないことが分かる。

【0038】上述のように、いずれのタイプのカテーテルにおいても、酸化チタン光触媒層による優れた抗菌性を確認することができた。

【0039】カテーテルに光を照射する方法としては、上記試験のように、カテーテルの外側から照射することもできるが、より効率よく内外面の酸化チタン光触媒層に光を照射するために、カテーテルのチューブ本体内に導光体を埋設しておくこともできる。たとえば図11の（A）に示すように、内外面の少なくとも一方に酸化チタン光触媒層が成膜されたカテーテルのチューブ本体31内に、チューブ本体31の長手方向に沿って延び、酸化チタン光触媒層に向けて導光可能な導光体32を埋設した構造を採用できる。また、カテーテルのチューブ本体33の肉厚と、導光体34の径との関係によっては、図11の（B）に示すような断面形状とすることも可能である。導光体32、34の本数は特に限定されず、また、埋設位置や埋設構造も特に限定されず、要求仕様に応じて適宜設計すればよい。

【0040】次に、酸化チタン光触媒層の成膜後に、さらに、該酸化チタン光触媒層上に、酸化チタン光触媒以外の抗菌性物質を担持させた場合の効果を確認する試験を行った。担持させる抗菌性物質には銀を使用した。

【0041】酸化チタン光触媒層をコーティングにより成膜済みのシリコンゴム製サクシオンカテーテル（サイズ：14Fr）を、0.2mMのAgNO₃水溶液（10%エタノール溶液）に浸漬させ、紫外光（強度：1mW/cm²）を3分、5分、7分それぞれ照射することにより、酸化チタン光触媒層上に銀を吸着させ担持させた。紫外光を照射することにより、シリコンゴム基板が茶色くなり、銀の担持が肉眼でも確認できたが、電子顕微鏡で観察したところ、図12、図13に示すような結果となり、とくに、酸化チタン光触媒層のマイクロクラック内およびその周辺に、効果的に銀が担持されていることが確認された（図12、図13における白っぽく観察される部分）。紫外光を長く照射したもののほど色が濃いことから、銀の析出量が多いと考えられる。

【0042】この銀を担持させたカテーテルのサンプル（銀吸着用紫外線照射時間が3分のサンプル：Ag3、5分のサンプル：Ag5、7分のサンプル：Ag7）と、銀を担持させない酸化チタン光触媒層をコーティングにより成膜しただけのサンプル（Ag0）とについて、抗菌試験を行った。結果を表1および図14に示す。試験には、前述したのと同じ大腸菌株（E. coli, IF03301）の懸濁液を使用してそれを150 μ lスポットで付与し、担持されている銀による抗菌性を観るためにすべて暗所にて試験し、生存率を求めた。

【0043】

【表1】

生存率⁹¹⁰(%)

サンプル	反応時間				
	0 分	1 5 分	3 0 分	6 0 分	9 0 分
A g 0	1 0 0	1 0 2	1 0 0	9 4	9 4
A g 3	1 0 0	9	1	0	0
A g 5	1 0 0	3	1	0	0
A g 7	1 0 0	5	2	0	0

【0044】表1および図14に示すように、酸化チタン光触媒層上に銀を担持したカテーテル（Ag 3、Ag 5、Ag 7）は、銀を担持させないもの（Ag 0）に比べ、暗所でも（紫外線の照射がなくても）十分に殺菌効果を示すことがわかる。また、Ag 3、Ag 5、Ag 7間の効果に大きな差がないことから、銀を吸着、担持させるための紫外線の照射時間は、極めて短時間でよく、ほんの数分で、十分に殺菌効果を示すだけの銀を担持させることができることがわかる。

【0045】銀の担持量の抗菌効果への影響を観るために、より太いカテーテル（オールシリコンフォーリ、サイズ：26Fr）に上記と同様に酸化チタン光触媒層成膜後に該層上に銀を担持させた。カテーテルの各サンプル（銀吸着用紫外線照射時間が3分のサンプル：Ag 3'、5分のサンプル：Ag 5'、7分のサンプル：Ag 7'、銀を担持させない酸化チタン光触媒層のみのサンプル：Ag 0'）について、上記と同様に暗所で試験したところ、図15に示す結果を得た。図15に示すように、オールシリコンフォーリの太いカテーテルでも、高い抗菌効果を確認することができた。この太いカテーテルでは、太くなった分、銀の担持量は相当多くなっており、銀に接触後極めて短時間のうちに（数秒のうちに）速やかに殺菌されていることがわかる。この結果と図14に示した結果から、殺菌速度は担持した銀の量に比例していることがわかる。

【0046】また、上記のように酸化チタン光触媒層上に銀が担持されたカテーテルにおける抗菌効果が、担持された銀によるものか否かを確認するために、次の試験を行った。オールシリコンフォーリ、サイズ18Frのカテーテルの内面のみに酸化チタン光触媒層を成膜し、その層上に上記と同様に銀を担持させてサンプルを作成した（銀吸着用紫外線照射時間が30秒のサンプル：Ag 30、180秒のサンプル：Ag 180）。こ

れらサンプルの内面を、市販の1モル/lの硝酸溶液に浸漬し、0～120秒かけて担持されていた銀を溶解により除去させていった。この浸漬時間とともに、銀の担持量は減少していくが、そのときに抗菌効果がどのように変化するかを測定した。抗菌性の評価は、前述したのと同様に暗所での試験とし、20分経過後の菌の死滅率で測定した。結果を図16に示す。

【0047】図16に示すように、Ag 30、Ag 180ともに、硝酸浸漬時間の増加に伴って死滅率が低下することから、これらカテーテルの抗菌効果が銀によるものであることが確認された。

【0048】さらに、銀の抗菌性は従来から知られているので、単に銀を付着させて市販のカテーテルと、本発明による酸化チタン光触媒層上に銀が担持されたカテーテルとの間の性能の比較を行った。比較試験は、サイズ20Frのシリコンカテーテルに酸化チタン光触媒層を成膜しただけのもの（サンプル：Ag 0sec）、その酸化チタン光触媒層上に90秒の銀溶液処理により銀を担持させたもの（サンプル：Ag 90sec）、および市販の銀付きカテーテル（"Bardex" 20Fr）に関し、前述と同じ大腸菌の菌液を150μlスポットで与え、暗所にて、菌液処理時間（反応時間）0、15、30、45、60分のそれぞれについて行った。結果を図17に示す。

【0049】図17に示すように、従来品である"Bardex" 20Frでは、殺菌効果はみられるものの弱い（反応時間60分で死滅率約20%〔生存率約80%〕）。それに比較して本発明による酸化チタン光触媒層—銀付きカテーテル（Ag 90sec）は、30分で100%の死滅率（生存率0%）の強い殺菌効果をもつことが明らかになった。したがって、単に銀を付着させただけの従来のカテーテルに比べ、本発明による酸化チタン光触媒層—銀付きカテーテルは、はるかに優れた抗

菌性を有している。

【0050】以上の説明は主としてカテーテルについて行ったが、本発明は、生体内への挿入又は留置を目的としたカテーテルに限らず、内視鏡等、エラストマーからなるチューブ本体を有し、抗菌性が求められるあらゆる医療用チューブに適用可能である。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る医療用チューブおよびその製造方法によれば、酸処理後にチューブ本体に酸化チタン光触媒層をコーティングすることにより、フレキシブルなチューブに対しても極めて強固な接着性をもって酸化チタン光触媒層を成膜することができ、優れた抗菌性を発揮させることができる。

【0052】また、この酸化チタン光触媒層上に銀等の抗菌性物質を担持させれば、暗所でも優れた抗菌性をもたせることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様に係る医療用チューブとしてのカテーテルの概略斜視図である。

【図2】ディップコーティング法を示す装置の概略構成図である。

【図3】酸化チタン光触媒層の色素分解特性図である。

【図4】酸化チタン光触媒層付きカテーテルのサンプルの横断面図である。

【図5】図4のサンプルを切り開く様子を示した斜視図である。

【図6】カテーテルの光透過率の特性図である。

【図7】カテーテルの抗菌性試験の方法を示す概略斜視図である。

【図8】カテーテルの抗菌性試験の結果を示す特性図である。

【図9】別のカテーテルの抗菌性試験の結果を示す特性図である。

【図10】さらに別のカテーテルの抗菌性試験の結果を*

*示す特性図である。

【図11】導光体を備えたカテーテルの横断面図である。

【図12】銀を担持させた酸化チタン光触媒層表面の電子顕微鏡写真である。

【図13】図12に比べ倍率を上げた場合の電子顕微鏡写真である。

【図14】銀を担持させた場合の抗菌性試験の結果を示す特性図である。

【図15】銀を担持させた場合の別の抗菌性試験の結果を示す特性図である。

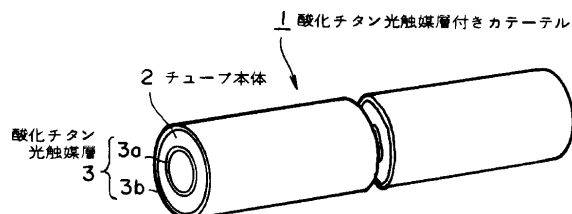
【図16】担持させた銀の抗菌性に対する効果を確認するための試験の結果を示す特性図である。

【図17】本発明による銀担持カテーテルと市販の銀付着カテーテルの性能比較試験の結果を示す特性図である。

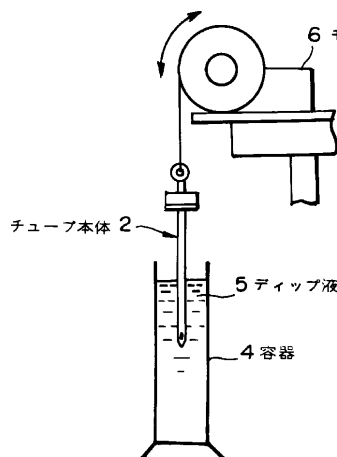
【符号の説明】

- 1 酸化チタン光触媒層付きカテーテル
- 2 チューブ本体
- 3、3a、3b 酸化チタン光触媒層
- 4 容器
- 5 ディップ液
- 6 モーター
- 11 カテーテルのサンプル11
- 12 チューブ本体としてのカテーテル部分
- 13 透明な内層
- 14 白っぽい外層
- 15、16 酸化チタン光触媒層
- 17 切断線
- 21 カテーテル
- 22 大腸菌株の懸濁液
- 23 封止用キャップ
- 31、33 カテーテルのチューブ本体
- 32、34 導光体

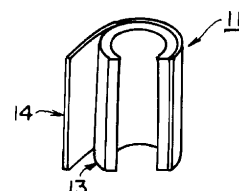
【図1】



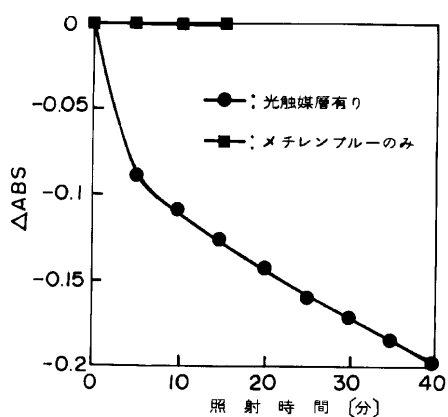
【図2】



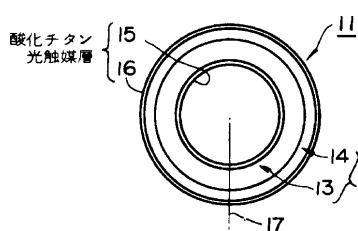
【図5】



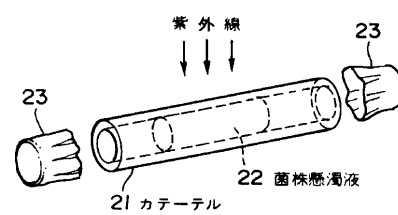
【図3】



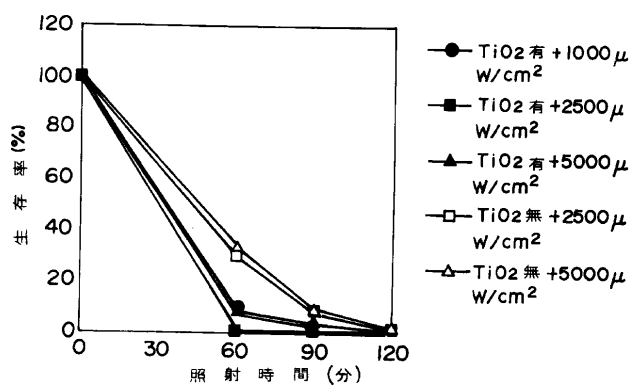
【図4】



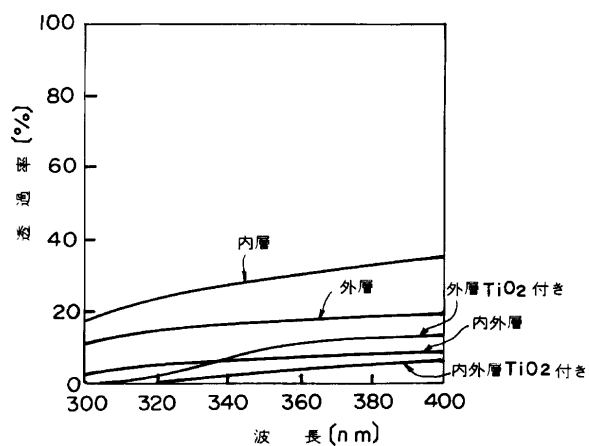
【図7】



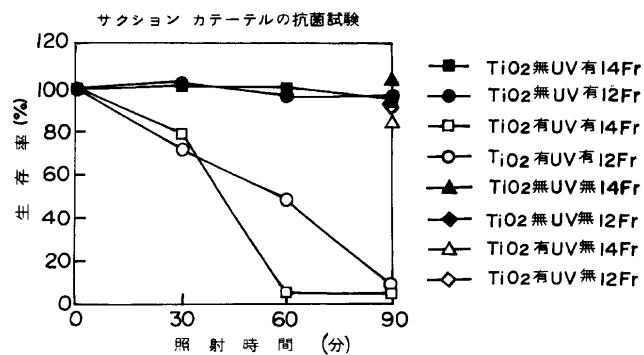
【図8】



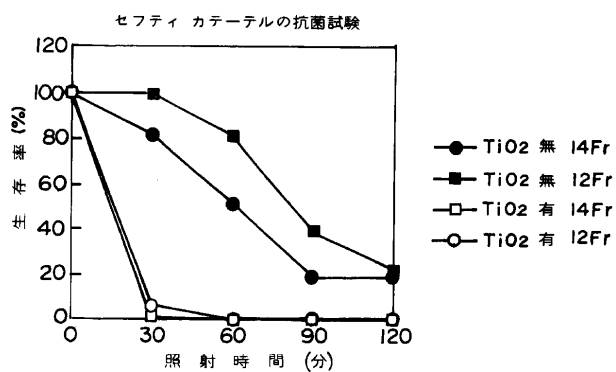
【図6】



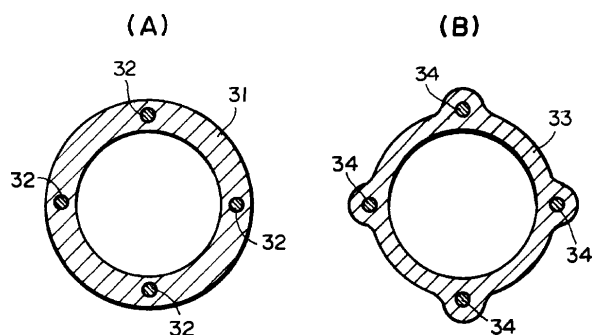
【図10】



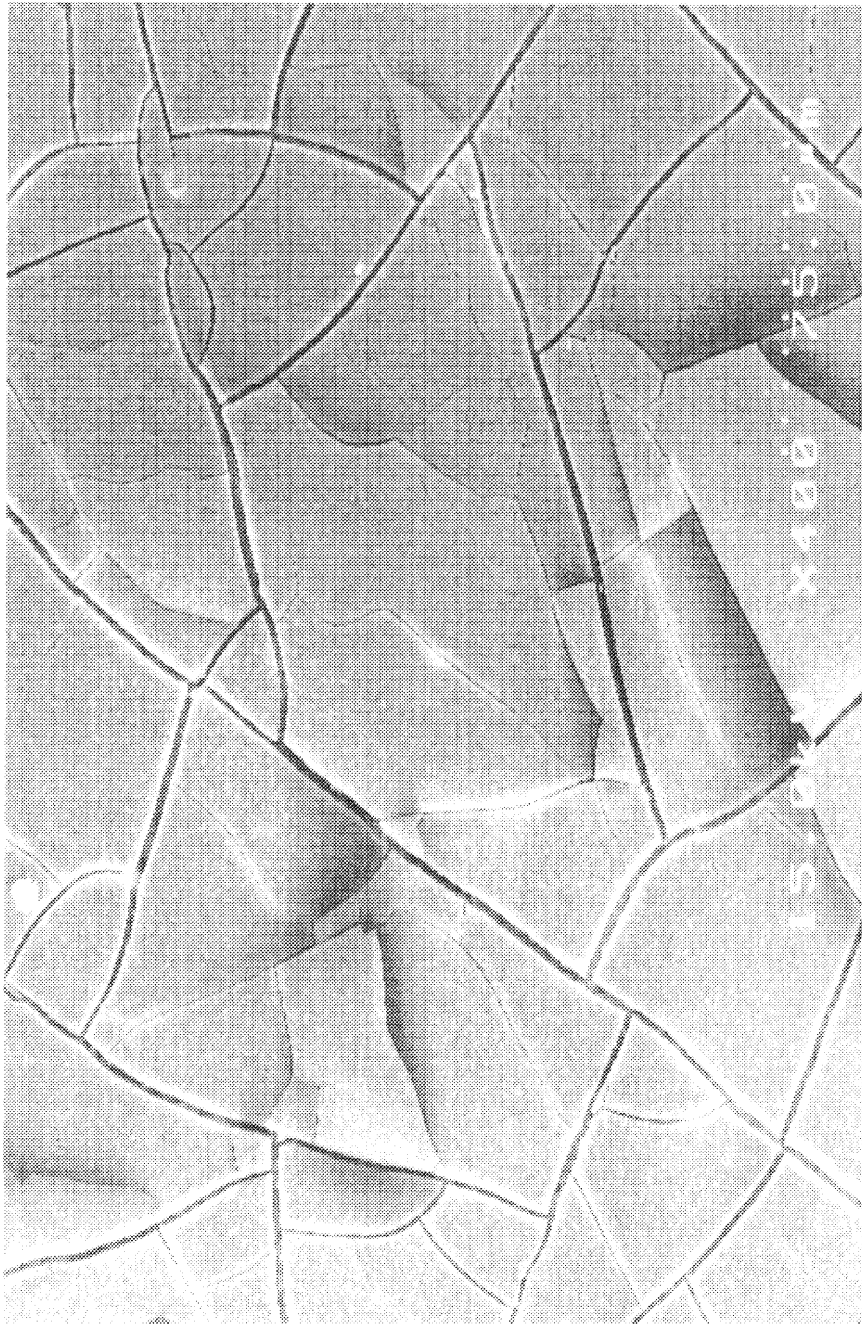
【図9】



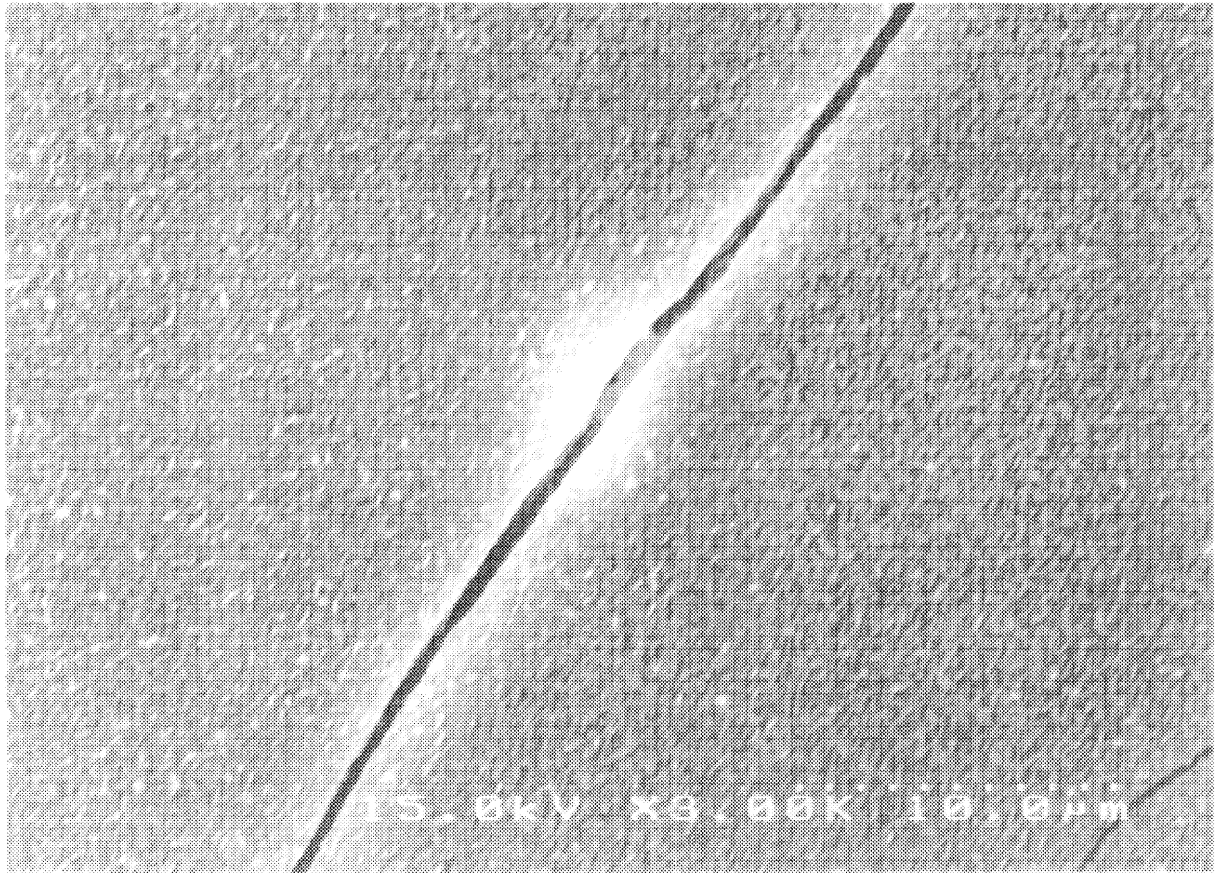
【図11】



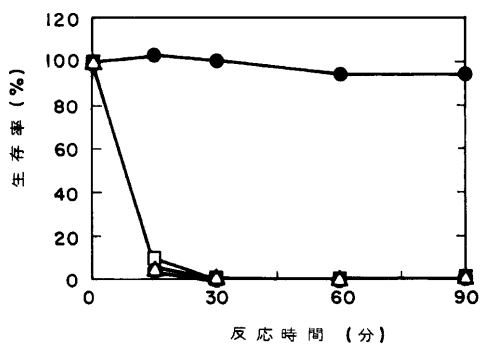
【図12】



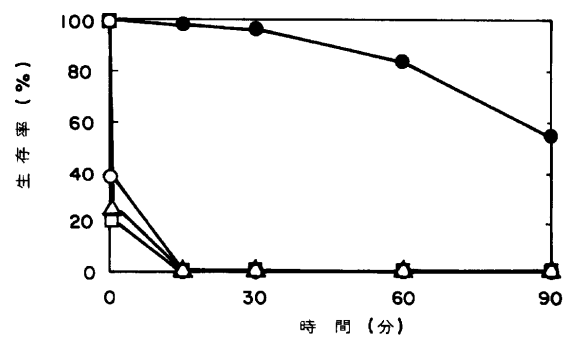
【図13】



【図14】



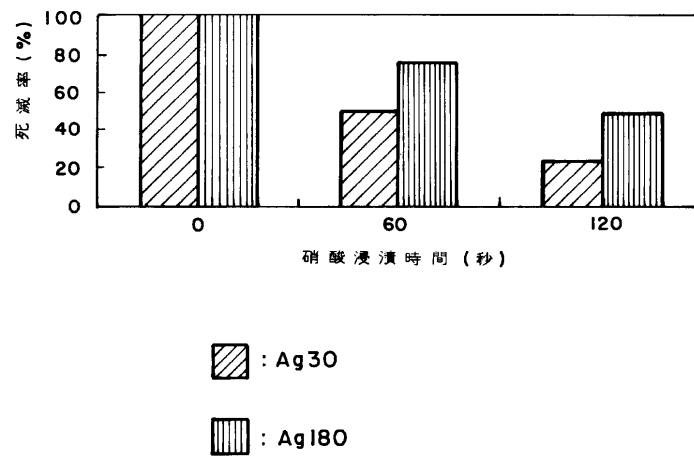
【図15】



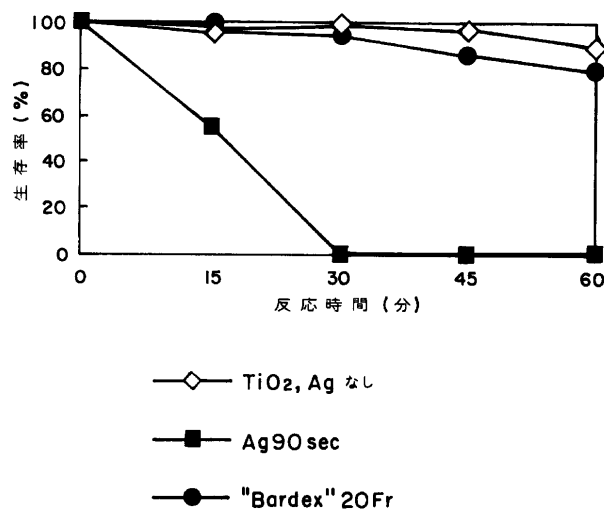
● TiO₂のみ
 □ Ag3
 ○ Ag5
 △ Ag7

● TiO₂のみ
 □ Ag3'
 △ Ag5'
 ○ Ag7'

【図16】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 和仁
神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町2000-10-
2-5

(72)発明者 渡部 俊也
神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7

Fターム(参考) 4C058 AA12 AA15 BB07 JJ05 JJ21
JJ23
4C061 DD04 FF24 JJ03 JJ06
4C066 AA01 BB05 FF01 FF03 FF04
PP04

专利名称(译)	医用管及其制造方法		
公开(公告)号	JP2001178825A	公开(公告)日	2001-07-03
申请号	JP2000141632	申请日	2000-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	独立行政法人科学技术振兴机构		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究院神奈川 科学技术振兴事业团		
[标]发明人	窪田吉信 藤嶋昭 橋本和仁 渡部俊也		
发明人	窪田 吉信 藤嶋 昭 橋本 和仁 渡部 俊也		
IPC分类号	A61L2/16 A61B1/00 A61M5/14 A61M25/00		
FI分类号	A61M25/00.304 A61B1/00.310.A A61B1/00.320.A A61L2/16.Z A61M5/14.365 A61B1/005.510 A61B1/008.510 A61B1/01 A61M25/00.500 A61M25/00.610		
F-TERM分类号	4C058/AA12 4C058/AA15 4C058/BB07 4C058/JJ05 4C058/JJ21 4C058/JJ23 4C061/DD04 4C061/FF24 4C061/JJ03 4C061/JJ06 4C066/AA01 4C066/BB05 4C066/FF01 4C066/FF03 4C066/FF04 4C066/PP04 4C161/FF24 4C161/JJ03 4C161/JJ06 4C167/AA01 4C167/AA77 4C167/BB06 4C167/CC04 4C167/FF01 4C167/FF10 4C167/GG03 4C167/GG14 4C167/GG21 4C167/HH10 4C267/AA01 4C267/AA77 4C267/BB06 4C267/CC04 4C267/FF01 4C267/FF10 4C267/GG03 4C267/GG14 4C267/GG21 4C267/HH10		
优先权	1999290455 1999-10-13 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够在管的表面上充分牢固地形成氧化钛光催化剂层的医疗用管的制造方法，以及通过该方法制造的具有优异的抗菌性的医疗用管，可以实用化。一种医疗管的制造方法，其包括对由弹性体制成的管体在其表面进行酸处理，然后涂覆二氧化钛光催化剂层，以及通过该方法制造的医疗管。

