

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5259451号
(P5259451)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 L 67/02	(2006.01)	C O 8 L 67/02	Z B P
C O 8 L 77/00	(2006.01)	C O 8 L 77/00	
C O 8 L 67/00	(2006.01)	C O 8 L 67/00	
A 6 1 L 29/00	(2006.01)	A 6 1 L 29/00	Q

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-37804 (P2009-37804)	(73) 特許権者	000000376
(22) 出願日	平成21年2月20日 (2009.2.20)		オリンパス株式会社
(65) 公開番号	特開2010-189598 (P2010-189598A)		東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目4番2号
(43) 公開日	平成22年9月2日 (2010.9.2)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成24年1月11日 (2012.1.11)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100086379
			弁理士 高柴 忠夫
		(74) 代理人	100129403
			弁理士 増井 裕士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物、並びに医療製品及び医療用チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンサクシネート鎖を有する樹脂(A)と、脂肪族エーテルアミド共重合樹脂(B2)からなる共重合樹脂(B)と、を含有し、前記樹脂(A)(質量: M_A)と前記共重合樹脂(B)(質量: M_B)の比(M_A/M_B)が3/7~5/5である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

前記脂肪族エーテルアミド共重合樹脂(B2)のアミド鎖がナイロン11又はナイロン12である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いてなる医療製品。

【請求項4】

請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いてなる医療用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物、並びに医療製品及び医療用チューブに関する。

【背景技術】

【0002】

医療製品を構成する医療用材料等、様々な分野において樹脂材料が用いられている。近

年、環境問題から生分解性重合体であるポリブチレンサクシネートの利用が求められている。しかし、ポリブチレンサクシネートは耐熱性、柔軟性及び耐衝撃性が不十分であるために実用化には制約がある。例えば、医療用チューブは、柔軟性及び耐衝撃性が求められることはもちろん、高温での滅菌を行うために優れた耐熱性も必要である。

【0003】

そこで、ポリブチレンサクシネートを含有する樹脂組成物の機能向上が試みられている。

特許文献1には、ポリブチレンサクシネートは結晶融点が熱湯とほぼ同等の100前後しかないという欠点を解決するため、無機物等を混合してから架橋することで耐熱性を向上させた樹脂組成物が示されている。また、特許文献2及び3にも、架橋剤によりポリ

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-277593号公報

【特許文献2】特開2007-39513号公報

【特許文献3】特開2008-1837号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

しかし、特許文献1の樹脂組成物は、耐熱性が向上しているものの柔軟性、耐衝撃性については考慮されていない。また、特許文献2及び3の樹脂組成物は、耐熱性及び柔軟性が改善されているが、架橋を施しているために熱加工により所望の形状を有する成形品を得ることが難しかった。

以上のように、生分解性のポリブチレンサクシネートを含有する樹脂組成物として、熱加工による成形が容易で、かつ優れた耐熱性、柔軟性、耐衝撃性を有する樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0006】

そこで本発明では、熱加工による成形が容易で、生分解性を有しており、かつ優れた耐熱性、柔軟性、耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂組成物、並びに該熱可塑性樹脂組成物を用いてなる医療製品及び医療用チューブの提供を目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

[1] ポリブチレンサクシネート鎖を有する樹脂(A)と、脂肪族エーテルアミド共重合樹脂(B2)からなる共重合樹脂(B)と、を含有し、前記樹脂(A)(質量： M_A)と前記共重合樹脂(B)(質量： M_B)の比(M_A/M_B)が3/7~5/5である熱可塑性樹脂組成物。

[2] 前記脂肪族エーテルアミド共重合樹脂(B2)のアミド鎖がナイロン11又はナイロン12である、[1]に記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

[3] [1]又は[2]に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いてなる医療製品。

[4] [1]又は[2]に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いてなる医療用チューブ。

【発明の効果】

【0008】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱加工による成形が容易である。また、生分解性を有しており、かつ優れた耐熱性、柔軟性、耐衝撃性を有している。

また、本発明の医療製品及び医療用チューブは、前記熱可塑性樹脂組成物を用いているため、生分解性を有しており、かつ優れた耐熱性、柔軟性、耐衝撃性を有している。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 0 9 】

[熱可塑性樹脂組成物]

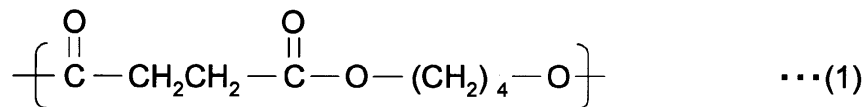
本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリブチレンサクシネート鎖を有する樹脂（A）と、脂肪族エーテルエステル共重合樹脂（B1）及び脂肪族エーテルアミド共重合樹脂（B2）からなる群から選ばれる1種以上の共重合樹脂（B）とを含有する樹脂組成物である。

【 0 0 1 0 】

ポリブチレンサクシネート鎖を有する樹脂（A）（以下、単に「樹脂（A）」という。）は、分子内に下記式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂である。該繰り返し単位は酵素により加水分解されるため、熱可塑性樹脂組成物に生分解性を付与することができる。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



【 0 0 1 2 】

樹脂（A）としては、生分解性に優れる点から、1,4-ブタンジオールとコハク酸ジメチルとの縮合により得られるポリブチレンサクシネート樹脂が好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、樹脂（A）は、1,4-ブタンジオール及びコハク酸ジメチル以外の他の共重合成分を含有する共重合樹脂であってもよい。

前記他の共重合成分としては、例えば、ε-カプロラクトン、エチレンサクシネート、グリコール酸、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、シクロヘキサジメタノール、各種ジオール、各種ジエステル、ジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

樹脂（A）は、公知の方法で合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。樹脂（A）の市販品としては、例えば、GS Pla（三菱化学社製）、ピオノーレ（昭和

【 0 0 1 5 】

樹脂（A）の質量平均分子量（Mw）は特に限定されず、10000～200000であることが好ましく、30000～150000であることがより好ましい。Mwが200000を超えると、合成が困難となり、加工性が悪くなりやすい。また、Mwが10000未満であると、熱可塑性樹脂組成物の強度が低下しやすい。

【 0 0 1 6 】

共重合樹脂（B）は、脂肪族エーテルエステル共重合樹脂（B1）（以下、「共重合樹脂（B1）」という。）及び脂肪族エーテルアミド共重合樹脂（B2）（以下、「共重合樹脂（B2）」という。）からなる群から選ばれる1種以上の樹脂である。すなわち、共重合樹脂（B）は、共重合樹脂（B1）のみであってもよく、共重合樹脂（B2）のみであってもよく、共重合樹脂（B1）と共重合樹脂（B2）の併用であってもよい。

【 0 0 1 7 】

共重合樹脂（B1）は、脂肪族エーテル鎖とエステル鎖とを有する共重合樹脂である。

共重合樹脂（B1）の脂肪族エーテル鎖は、例えば、ポリ（エチレンオキシド）グリコール、ポリ（プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体等の脂肪族ポリエーテルからなるエーテル鎖が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

共重合樹脂（B1）のエステル鎖としては、例えば、脂肪族ポリエステルからなるエス

10

20

30

40

50

テル鎖、芳香族ポリエステルからなるエステル鎖が挙げられる。

前記脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られるポリエステル、環状ラク톤を開環重合して得られるポリエステル等が挙げられる。

脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

環状ラク톤としては、例えば、 ϵ -カプロラク톤等が挙げられる。

【0019】

前記芳香族ポリエステルとしては、例えば、前記脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸とを縮合して得られるポリエステルが挙げられる。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

【0020】

共重合樹脂(B1)のエステル鎖は、耐熱性の点から、芳香族ポリエステルからなるエステル鎖であることが好ましく、ポリブチレンテレフタレートであることが特に好ましい。

【0021】

共重合樹脂(B1)の質量平均分子量(Mw)は特に限定されず、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることがより好ましい。Mwが 1×10^3 以上であれば、耐熱性が向上する。また、Mwが 5×10^6 以下であれば、混練時の流動性が向上する。

【0022】

共重合樹脂(B1)は、公知の方法により合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

共重合樹脂(B1)の市販品の具体例としては、例えば、脂肪族エーテル-ポリブチレンテレフタレート共重合樹脂であるハイトレル(東レデュポン社製)、ペルプレン(東洋紡社製)等が挙げられる。

【0023】

共重合樹脂(B2)は、脂肪族エーテル鎖とアミド鎖とを有する共重合樹脂である。

共重合樹脂(B2)の脂肪族エーテル鎖は、共重合樹脂(B1)と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

共重合樹脂(B2)のアミド鎖は、例えば、脂肪族ポリアミドからなるアミド鎖、芳香族ポリアミドからなるアミド鎖が挙げられる。

前記脂肪族ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610等が挙げられる。

【0024】

前記芳香族ポリアミドとしては、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとを縮合して得られるポリアミドが挙げられる。

芳香族ジアミンとしては、例えば、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン等が挙げられる。

【0025】

共重合樹脂(B2)のアミド鎖は、加工性、原料合成、伸び柔軟性の点から、脂肪族ポリアミドからなるアミド鎖であることが好ましく、ナイロン11又はナイロン12であることが特に好ましい。

【0026】

共重合樹脂(B2)の質量平均分子量(Mw)は特に限定されず、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることが好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることがより好ましい。Mwが 1×10^3 以上であれば、耐熱性が向上する。また、Mwが 5×10^6 以下であれば、混

10

20

30

40

50

練時の流動性が向上する。

【0027】

共重合樹脂(B2)は、公知の方法により合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。

共重合樹脂(B2)の市販品の具体例としては、例えば、PEBAX(Arkema社製)、UBESTA(宇部興産社製)等が挙げられる。

【0028】

本発明の熱可塑性樹脂組成物における樹脂(A)(質量： M_A)と共重合樹脂(B)(質量： M_B)の比(M_A/M_B)は、 $2/8 \sim 6/4$ であることが好ましく、 $3/7 \sim 5/5$ であることがより好ましい。

比(M_A/M_B)が $2/8$ 以上であれば、生分解性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られやすい。また、比(M_A/M_B)が $6/4$ 以下であれば、耐熱性、柔軟性及び耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られやすい。

【0029】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、生分解性、耐熱性、柔軟性、耐衝撃性等の特性を低下させすぎない範囲であれば、樹脂(A)及び共重合樹脂(B)以外の他の成分を含有していてもよい。

他の成分としては、例えば、着色剤、酸化防止剤、老化防止剤、無機粒子、有機粒子、滑剤等が挙げられる。

【0030】

以下、前述の熱可塑性樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、樹脂(A)と共重合樹脂(B)を混練することにより得ることができる。

混練方法は、樹脂(A)と共重合樹脂(B)を十分に混練することができる方法であればよく、公知の混練方法を用いることができる。混練方法の具体例としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機等を用いる熔融混練方法、水性溶媒や有機溶媒を用いる湿式混練方法が挙げられ、熔融混練方法が好ましい。

【0031】

熔融混練時の混練温度は、それぞれの使用樹脂のうち融点の高い方の樹脂の融点以上で、なおかつそれぞれの使用樹脂のうち熱分解温度の低い方の樹脂の熱分解温度以下の温度で混練することが好ましい。混練温度が融点未満であると熔融混練できず、また混練温度が熱分解温度を超えると、樹脂劣化が激しく、所望の物理特性を有する熱可塑性樹脂組成物が得られない。

【0032】

湿式混練方法を用いる場合についても、樹脂(A)と共重合樹脂(B)を十分に混練することができれば各種条件は特に限定されず、溶媒の量、混練温度等を適宜選択して混練すればよい。

【0033】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、用途に応じた成形品とすることにより、医療製品、機械部品、自動車部品、電気・電子部品等における特に柔軟性が必要な用途に好適に用いることができる。

【0034】

以上説明した本発明の熱可塑性樹脂組成物は、樹脂(A)により生分解性が付与されており、かつ共重合樹脂(B)により耐熱性、柔軟性及び耐衝撃性が付与されている。また、ポリブチレンサクシネートを架橋していないため、熱加工によって所望の形状を有する成形品を得ることが容易である。

【0035】

[医療製品]

本発明の医療製品は、前述の熱可塑性樹脂組成物を用いた製品である。

医療製品としては、例えば、カテーテル、内視鏡用処置具チューブ、内視鏡可撓管等の

10

20

30

40

50

医療用チューブ、内視鏡操作部等の内視鏡用部材等が挙げられ、特に柔軟性を必要とする医療用チューブが好適である。

本発明の医療製品の製造方法は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いる以外は、公知の製造方法を適用することができる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

[評価方法]

本実施例で用いた樹脂(A)、共重合樹脂(B)、及び得られた樹脂組成物について、曲げ弾性率(単位:MPa)、融点、アイゾット衝撃強度(単位:kJ/m²)、ピカット軟化点(単位:)を測定した。

【0037】

(曲げ弾性率)

曲げ弾性率は、ASTM D790に準拠した方法で測定した。

(融点)

融点は、ASTM D3418に準拠した方法で測定した。

(アイゾット衝撃強度)

アイゾット衝撃強度は、ASTM D256に準拠した方法(20、ノッチ付)で測定した。

(ピカット軟化点)

ピカット軟化点は、JIS K7206に準拠した方法(荷重10N)で測定した。

【0038】

[実施例1]

樹脂(A)として、曲げ弾性率300MPa、融点90、アイゾット衝撃強度35kJ/m²、ピカット軟化点70の樹脂A1(ポリブチレンサクシネート樹脂、商品名:GSPla、三菱化学社製)を用いた。また、共重合樹脂(B)として、共重合樹脂(B1)である、曲げ弾性率95MPa、融点190、アイゾット衝撃強度NB(Not Break)、ピカット軟化点166の樹脂B1-1(脂肪族エーテル-ポリブチレンテレフタレート共重合樹脂、商品名:ペルプレン、東洋紡社製)を用いた。

前記樹脂A1(30質量部)と前記樹脂B1-1(70質量部)とを、二軸押出機を用いて、パレル温度200(先端部樹脂温度210)、回転数300rpmで溶融混練して樹脂組成物を得た。

【0039】

[実施例2]

樹脂(A)と共重合樹脂(B1)の混合比率を50:50とした以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0040】

[実施例3]

共重合樹脂(B)として、共重合樹脂(B1)である、曲げ弾性率70MPa、融点180、アイゾット衝撃強度NB(Not Break)、ピカット軟化点127の樹脂B1-2(脂肪族エーテル-ポリブチレンテレフタレート共重合樹脂、商品名:ハイトレル4047、東レデュボン社製)を用い、樹脂A1と樹脂B1-2との混合比率を50:50とした以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0041】

[実施例4]

共重合樹脂(B)として、共重合樹脂(B1)である、曲げ弾性率108MPa、融点199、アイゾット衝撃強度NB(Not Break)、ピカット軟化点160の樹脂B1-3(脂肪族エーテル-ポリブチレンテレフタレート共重合樹脂、商品名:ハイトレル4767、東レデュボン社製)を用い、樹脂A1と樹脂B1-3との混合比率を5

10

20

30

40

50

0 : 5 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 2 】

[実施例 5]

共重合樹脂 (B) として、共重合樹脂 (B 2) である、曲げ弾性率 8 4 M P a、融点 1 6 5、アイゾット衝撃強度 NB (N o t B r e a k)、ピカット軟化点 1 3 2 の樹脂 B 2 - 1 (脂肪族エーテル - ナイロン 1 1 共重合樹脂、商品名 : P E B A X 4 0 3 3、東洋紡社製) を用い、樹脂 A 1 と樹脂 B 2 - 1 との混合比率を 5 0 : 5 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 3 】

[実施例 6]

共重合樹脂 (B) として、共重合樹脂 (B 2) である、曲げ弾性率 7 8 M P a、融点 1 4 7、アイゾット衝撃強度 NB (N o t B r e a k)、ピカット軟化点 の樹脂 B 2 - 2 (脂肪族エーテル - ナイロン 1 1 共重合樹脂、商品名 : P E B A X 1 2 0 5、東洋紡社製) を用い、樹脂 A 1 と樹脂 B 2 - 2 との混合比率を 5 0 : 5 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

【 0 0 4 4 】

[比較例 1 ~ 4]

前記樹脂 A 1 (比較例 1)、前記樹脂 B 1 - 1 (比較例 2)、樹脂 B 1 - 2 (比較例 3)、樹脂 B 1 - 3 (比較例 4) を、それぞれ単独で 1 0 0 質量部用いて樹脂組成物とした。

【 0 0 4 5 】

[比較例 5]

共重合樹脂 (B) の代わりにナイロン 1 1 (商品名 : リルサン、A v k e m a 社製) を用い、樹脂 A 1 とナイロン 1 1 の混合比率を 5 0 : 5 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 5 で得られた樹脂組成物について、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、ピカット軟化点を測定した結果を表 1 に示す。ただし、表 1 中の「 NB 」は、樹脂組成物が破壊されなかったことを意味する。

【 0 0 4 6 】

10

20

【表 1】

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
樹脂(A)	30	50	50	50	50	50	100	-	-	-	50
樹脂(B)	70	50	-	-	-	-	-	100	-	-	-
樹脂B1-1	-	-	50	-	-	-	-	-	100	-	-
樹脂B1-2	-	-	-	50	-	-	-	-	-	100	-
樹脂B1-3	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	100
樹脂B2-1	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
樹脂B2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他の樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
機械強度	112	145	141	163	182	139	300	95	70	108	700
曲げ弾性率 (MPa)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	35	NB	NB	NB	NB
アイゾット衝撃強度 (J/m ²)	145	111	109	134	107	98	58	166	127	160	161
ピカット軟化点 (°C,荷重10N)											

10

20

30

40

【0047】

表 1 に示すように、樹脂 (A) 及び共重合樹脂 (B) を含有する実施例 1 ~ 6 の樹脂組成物は、曲げ弾性率が高くなりすぎることがなく優れた柔軟性を有していた。また、ピカット軟化点も高く十分な耐熱性を有しており、耐衝撃性も優れていた。

【0048】

一方、樹脂 (A) のみの比較例 1 の樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が低く耐衝撃性

50

が劣っており、柔軟性も低く耐熱性にも劣っていた。また、比較例 2 ~ 4 の樹脂組成物は、十分な柔軟性、耐衝撃性及び耐熱性を有しているものの、樹脂 (A) が含有されていないため生分解性を有さない。

また、共重合樹脂 (B) の代わりにナイロン 11 を用いた比較例 5 の樹脂組成物は、曲げ弾性率が高く柔軟性が著しく劣っていた。

フロントページの続き

- (72)発明者 飯塚 武史
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内
- (72)発明者 上岡 弘和
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内
- (72)発明者 小国 康平
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内
- (72)発明者 木田 武志
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2009-108276(JP,A)
特開2008-101101(JP,A)
特開2007-039658(JP,A)
特開2002-363391(JP,A)
特開2006-219649(JP,A)
特開2006-233204(JP,A)
特開2005-036179(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L