(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
A61J 1/05

(45) 공고일자 1999년04월01일
(11) 등록번호 특0186807
(24) 등록일자 1998년12월30일

(21) 출원번호 특1997-001984
(22) 출원일자 1997년01월24일
(65) 공개번호 특1997-058683
(43) 공개일자 1997년08월12일
(30) 우선권주장 08 / 594,068 1996년01월30일 미국

(73) 특허권자 벡톤, 디킨슨 앤드 컴퍼니
미국, 뉴저지 07417 - 1880, 프랭클린 레이크스, 1벡톤 드라이브
(72) 발명자 트로프샤 예레나 지이.
미국, 노스 캐롤라이나 27514, 채플 힐, 113 세라노 웨이
(74) 대리인 목돈상, 목영동

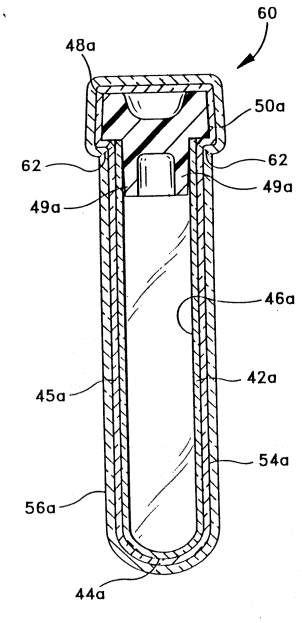
심사관 : 윤경애

(54) 채혈 튜브 조립체

요약

본 발명은 다층의 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 용기에 관한다. 상기 다층의 차단성 피복물은 기체가 용기내로 투과하여 들어오는 것을 효과적으로 차단시켜 주며 용기, 특히 진공 처리된 플라스틱 채혈 기구 (plastic evacuated blood collection tube) 의 저장 수명 (shelf - life) 을 연장시키는데에 유용하다.

대표도



명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 마개가 있는 전형적 채혈 튜브의 투시도이다.

도 2 는 도 1 의 2 - 2 선에 대한 종단면도이다.

도 3 은 마개가 없으며 다층의 차단성 피복물을 포함하는, 도 1 의 튜브와 유사한, 튜브 모양의 용기에 대한 종단면도이다.

도 4 는 마개가 있으며 다층의 차단성 피복물을 포함하는, 도 1 의 튜브와 유사한, 튜브 모양의 용기에 대한 종단면도이다.

도 5 는 본 발명의 다른 구체예를 나타내는 것으로서 마개가 있으며 마개 및 튜브 모두 다

층의 차단성 피복물로 싸여진, 도 1 의 튜브와 유사한, 마개가 있는 튜브에 대한 종단면도이다.

도 6 은 플래쉬 증발 장치 (flash evaporator apparatus) 를 부분 확대 단면도를 나타낸다.

도 7 은 플라스마 증착 시스템을 나타낸다.

도 8 은 기판상에 증착된 층을 나타내는 일반 개략도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 물 및 기체를 효과적으로 차단시켜주는 용기, 특히 플라스틱 채혈 튜브의 다층의 차단성 피복물에 관한다.

플라스틱 의료 용품을 사용하는데에 관한 관심이 증가되면서, 특히 중합체를 포함하는 물품의 차단성을 개선시킬 필요가 생기게 되었다.

차단성을 개선시키면 상당한 이익이 얻어질 이러한 의료 용품은 - 이에 한정되는 것은 아니지만 - 채집용, 특히 채혈 (blood collection) 용 튜브를 포함한다.

채혈 튜브는 의료 기구로서 사용될 수 있는 혹종의 수행 기준 (performance standard) 이 필요하다. 이러한 수행 기준에는 1 년동안 원래의 채혈 부피 (draw volume) 를 약 90 % 이상 유지시키는 능력, 복사 살균 가능성 및 테스트 및 분석을 방해하지 않는 능력이 포함된다.

따라서, 수행 기준에 효과적으로 부합되며 의료 용품에 사용하기 유용한 중합체를 포함하는 물품 특히 진공 처리된 채혈 튜브의 차단성을 개선시킬 필요가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이미 생성된 복합 재료 용기의 외표면 또는 내표면에 2이상의 차단성 재료를 포함하는 다층의 차단성 피복물이 배치되어 증착된 플라스틱 복합 재료 용기에 관한다. 바람직하게는, 상기 차단성 재료는 이미 생성된 복합 재료 용기의 외표면에 증착된 중합체 재료 (polymeric material) 인 제 1 층, 제 1 층상에 피복된 무기 재료인 제 2 층 및 제 2 층에 증착된 유기 재료인 제 3 층을 포함한다.

제 1 층인 프라이머 피복물 (primer coating) 은 바람직하게는 고도로 가교 결합된 아크릴레이트 중합체이다. 상기 피복물은 용기의 내부 표면 부분상, 외부 표면상 또는 양쪽 표면상에 형성될 수 있다.

차단성 피복물의 제 2 층은 바람직하게 SiOX (식중, X 는 1.0 - 약 2.5임) 와 같은 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이거나 ; 또는 알루미늄 옥사이드를 주로한 조성물이다. 가장 바람직하게는, 상기 제 2 층은 제 1 층상에 피복된 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이다.

차단성 피복물의 제 3 층은 바람직하게 폴리 (비닐리덴 클로라이드) (PVDC) 와 같은 유기 차단성 조성물이며, 가장 바람직하게는 상기 제 2 층상에 피복된다.

바람직하게는, 상기 프라이머 피복물은 본원에 참고용으로 합체되어 있는 U.S. 특허 제 4,490,774 호, 제 4,696,719 호, 제 4,647,818 호, 제 4,842,893 호, 제 4,954,371 호 및 제 5,032,461 호에 기술된 바와 같이 모노아크릴레이트 (즉, 이소보닐 아크릴레이트) 및 디아크릴레이트 단량체 (즉, 에폭시 디아크릴레이트 또는 우레탄 디아크릴레이트) 의 배합물이다. 프라이머 피복물은 전자 빔 또는 자외선 광원에 의하여 경화될 수 있다.

바람직하게는, 제 1 층은 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트의 혼합물 및 평균 분자량이 150 - 1000 이고 표준 온도 및 표준압에서 1 X 10-6 - 1 X 10-1 Torr 인 실질적으로 가교 결합된 성분으로 형성된다. 가징 바람직하게는, 상기 재료는 디아크릴레이트이다.

바람직하게는, 아크릴레이트 프라이머 피복물의 두께는 약 0.1 - 약 10 마이크론이며 가장 바람직하게는 약 0.1 - 약 5 마이크론이다.

제 1 층상에 증착된 제 2 층은 바람직하게는 SiOX 와 같은 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이다. 이러한 필름은 바람직하게는 휘발성 오르가노실리콘 화합물에서 얻어진다,

상기 프라이머 유기 피복물상에 증착된 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물은 조밀하고 증기 - 불투과성 피복물이다. 상기 실리콘 옥사이드를 주로한 층의 두께는 바람직하게는, 약 100 - 약 2,000 Å 이고 가장 바람직하게는 약 500 - 약 1,000 Å 이다. 5,000 Å 이상의 피복물은 부서질 수 있으므로 차단성 물질로서는 비효율적이다.

제 2 층상에 증착된 제 3 층은 바람직하게는 비닐리덴 클로라이드 - 메틸 메타크릴레이트 - 메타크릴레이트 아크릴산 중합체 (PVDC), 열 경화성 에폭시 피복물, 파릴렌 중합체 또는 폴리에스테르를 포함한다.

바람직하게, 상기 PVDC 층의 두께는 약 2 - 약 15 마이크론이며 가장 바람직하게는 약 3 - 약 5 마이크론이다.

프라이머 피복물을 용기에 증착시키는 방법은 바람직하게는 경화 가능한 단량체 성분이 용기의 표면상에 분자화, 증기화 및 응결되는 가열된 증발기 시스템에서 계량되는 진공 챔버 (vacuum chamber) 내에서 수행된다. 이후 용기의 표면상에 단량체를 증착시키고 전자 빔 경화 (electron beam curing) 와 같은 적당한 방법으로 경화시킬 수 있다. 상기 증착 및 경화 단계는 원하는 수 만큼의 층이 형성될 때까지 반복 수행될 수 있다.

실리콘 옥사이드를 주로한 필름을 증착시키는 방법은 다음과 같다.

(a) 용기상의 제 1 층을 제 1 산소 플라스마 피복물로 전처리시키는 단계 ; (b) 오르가노실리콘 화합물을 포함하는 기체 스트림을 조절 가능토록 플라스마내로 흘려보내는 단계 ; (c) 증착시키는 동안 압력을 약 500 마이크론 Hg 미만으로 유지시키면서 제 1 층상에 실리콘 옥사이드를 증착시키는 단계.

전처리 과정이 임의적인 것이라 하여도, 전처리 단계는 프라이머 피복물 및 제 2 층 사이의 부착성을 개선시킨다고 사료된다.

상기 오르가노실리콘 화합물은 바람직하게는 산소와 혼합되며 아르곤 또는 질소와 같은 비활성 기체 또는 헬륨과 혼합될 수도 있고 혼합되지 않을 수도 있으며 바람직하게는 증착시키는 동안, 제 1 층의 표면에 인접하여 최소한 플라스마의 일부만이라도 자기적으로, 가장 바람직하게는 균형이 잡히지 않은 (unbalanced) 마그네트론으로 제한시킨다.

상기 PVDC 층은 침액 (dipping) 또는 분무 (spraying) 시켜 제 2 층상에 증착된다.

가장 바람직하게, 플라스틱 집적 튜브인 기판상에 차단성 피복물을 증착시키는 방법은

(a) (i) 다가 아크릴레이트 또는 (ii) 모노아크릴레이트 및 다가 아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 경화 가능한 성분을 선택하는 단계 ;

(b) 상기 성분을 상기 챔버내로 플래쉬 증발시키는 단계 ;

(c) 필름의 제 1 층인 증발된 성분을 상기 용기의 외표면상에 응결시키는 단계 ;

(d) 상기 필름을 경화시키는 단계 ;

(e) 오르가노실리콘 성분을 증발시킨후 휘발된 오르가노실리콘 성분을 산화제 성분 또는 임의로 비활성 기체 성분과 혼합시켜 챔버의 외부에 기체 스트림을 형성시키는 단계 ;

(f) 챔버내 하나 이상의 기체 스트림 성분에서 글로우 방전 플라스마 (glow discharge plasma) 를 얻는 단계 ;

(g) 최소한 플라스마의 일부를 제한시키면서 기체 스트림을 플라스마내로 조절 가능토록 흘려보내는 단계 ;

(h) 상기 제 1 층에 인접하여 실리콘인 제 2 층을 증착시키는 단계 ;

(i) 상기 제 2 층상에 PVDC 인 제 3 층을 침액시키는 단계

를 포함한다.

임의적으로, 상기 용기 및/ 또는 제 1 층은 플레임 처리 또는 플라스마 산소 처리될 수 있거나 또는 코로나 방전 처리시킨후 다층의 피복물을 피복시킬 수 있다.

다층의 차단성 피복물 및 보호막층 (overcoating layer) 으로 피복된 플라스틱 튜브는 이전의 튜브 즉, 차단성 재료의 피복물 없이 중합체 조성물 및 이의 배합물을 포함하는 튜브 또는 옥사이드 피복물만을 포함하는 튜브보다 실질적으로 더 양호한 진공 보유력 (vacuum retention) 을 유지시킬 수 있으며, 부피 및 열기계적 무결상태 보존력 (thermomechanical integrity retention) 을 증가시킬 수 있다. 더욱이, 본 튜브는 유리 튜브보다 충격에 대하여 훨씬 더 잘 견딜 수 있다. 가장 주목할만한 사실은 다층성 피복물은 투명하다는 점과 충격 및 마멸에 대하여 실질적으로 내구성을 갖는다는 점이다.

가장 바람직하게, 본 발명의 용기는 채혈 장치이다. 본 채혈 장치는 진공 처리된 채혈 튜브 또는 진공 처리되지 않은 채혈 튜브일 수 있다. 상기 채혈 튜브는 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 나프탈레이트 또는 이들의 공중합체로 생성된다.

필요한 용기의 다층 차단성 피복물상에 인쇄가 가능할 수 있다. 예를 들어, 제품 구별, 바코드, 상표명, 회사 로고, 분류 번호, 유효 기간 및 기타 데이터 및 정보가 차단성 피복물상에 나타내어질 수 있다. 더욱이, 라벨에 정보를 추가로 기재하여 부착시키기 적당한 표면을 만들기 위해 차단성 피복물상에 매트 피니쉬 처리 또는 코로나 방전 처리시킬 수 있다. 더욱이, 예를 들어, 병원용 라벨로 쓰기 위하여 차단성 피복물상에 압력에 민감한 접착 라벨이 쓰일 수 있다.

바람직하게, 본 발명의 다층 차단성 피복물은 투명하거나 또는 무색일 수 있으며 이 피복물상에 인쇄도 가능하다.

본 발명의 방법의 다른 이점은 통상적으로 얇은 필름을 사용하여 왔던 종래의 증착 방법으로는 이룩해내지 못했던 3 차원적 물질의 기체 투과성을 감소시킨다는 것이다.

본 발명에서 유기 재료, 아크릴레이트는 조밀한 SiOX 차단성 재료의 완성을 위한 양호한 기판을 제공한다고 밝혀졌다.

고도로 가교 결합된 아크릴레이트층은 플라스틱 표면 및 SiOX 사이의 접착성을 개선시켜 전체적으로 피복된 시스템의 열기계적 안정성 (thermomechanical stability) 을 개선시킨다고 밝혀졌다. 더욱이, 아크릴레이트 프라이머 피복물은 평판화 (수평화) 층의 역할을 하여 중합체로 된 표면의 결함 및 입자를 덮어주어 증착된 무기 피복물의 밀도상의 결점을 감소시켜 준다. 아크릴레이트의 결합 형성력이 양호한 이유는 또한 아크릴레이트가 극성이며 극성이 개개의 SiOX 및 아크릴레이트 사이의 결합 형성력을 양호하게 해 주는 수단을 제공하기 때문이다. 더욱이, 폴리프로필렌을 포함하는 플라스틱 튜브 및 아크릴레이트 사이에 결합이 양호하게 형성된다고 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 폴리프로필렌 튜브의 차단성을 실질적으로 개선시키는 방법을 제공한다. 아크릴레이트 피복물 및 옥사이드 피복물의 접착성은 불꽃 처리 또는 산소 플라스마 처리와 같은 전처리 방법으로 실질적으로 더 개선될 수 있다. 따라서, 플라스틱 제품의 표면상에 아크릴레이트인 프라이머 피복물을 사용하여 얻어질 수 있는 실질적으로 개선된 SiOX 표면 피복물로 인하여 본 제품의 투과성은 상당히 감소된다.

상기 PVDC 층은 홈 (defects) 및 / 또는 요철 부분을 채우기 때문에 SiOX 층을 개선시킨다. 더욱이, 상기 PVDC 피복물은 SiOX 피복물의 내마모성 (resistance of abration) 을 개선시킨다.

본 발명의 다층 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 통상적으로 튜브내의 혈액에 대하여 행해지는 테스트 및 분석을 방해하지 않을 것이다. 이러한 테스트에는, 이들에 한정된 것은 아니지만, 통상의 화학 분석, 생물학적 비활성도, 혈액학, 혈액 화학, 혈액형 분류, 독성 분석 또는 치료약 효능 측정 및 체액과 관련된 다른 임상 테스트를 포함한다. 더욱이, 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 원심분리기와 같은 자동화된 기계에 사용될 수 있고 실질적으로 광학적 또는 기계적 및 기능적 특성에 변화를 주지 않는 살균 방법에서 일정 수준의 복사선에 노출될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 다른 특정 형태로 구체화 될 수 있는데, 설명부분에서 기술된 혹종의 특정 구체예에 한정되는 것은 아니며 단지 예시에 불과하다. 본 발명의 사상 및 범위내에서 업계의 숙련자들에 의하여 명확하고 용이하게 다른 변형이 가하여 질 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 후속된 청구항 및 균등 범위에 의하여 정해질 것이다.

유사한 참조 부분은 여러 단면을 통틀어 유사한 부분을 나타내는 도면에 관하여 언급하면, 도 1 및 도 2 는 개방 말단 (open end ; 16) 에서 폐쇄 말단 (closed end ; 18) 으로 뻗은 측벽 (11) 및 튜브내로 뻗어 있으면서 측벽의 내표면 (12) 을 압박하여 마개 (14) 가 제자리에 있도록 유지시키는 하단부가 환상 (環狀) 인 가장자리 즉 스커트 (skirt ; 15) 를 갖는 통상적인 채혈 튜브 (10) 를 나타낸다.

도 2 는 채혈 튜브내의 진공상태를 변화시키는 3 가지 메카니즘을 나타낸다 :

(A) 마개의 재료를 통하여 기체를 투과시킴 ; (B) 튜브를 통하여 기체를 투과시킴 ; 및 (C) 마개와 튜브의 접촉면에서 누출시킴.

따라서 실질적으로 기체를 투과 및 누출시키지 않는 경우, 진공 보유력 및 채혈 부피 보유력은 양호하다.

도 3 은 본 발명의 바람직한 구체예로서, 2 이상의 차단성 재료층으로 피복된 플라스틱 튜브를 나타낸다. 바람직한 구체예에는 실질적으로 도 1 및 도 2 의 구성 부분과 동일한 구성 부분들을 많이 포함한다. 따라서, 유사한 기능을 수행하는 유사한 구성 부분들은 도 3 의 구성 부분들과 구별하기 위하여 접미사 a 를 붙인 것을 제외하고 도 1 및 도 2 에서와 동일하게 번호가 메겨질 것이다.

이제 도 3 을 보면, 본 발명의 바람직한 구체예인 채집용 튜브 조립체 (20) 는 개방 말단 (16a) 에서 폐쇄 말단 (18a) 으로 뻗은 측벽 을 갖는 플라스틱 튜브 (10a) 을 포함한다. 차단성 피복물 (25) 은 개방 말단 (16a) 을 제외하고 튜브의 외표면을 거쳐 뻗어있다. 차단성 피복물 (25) 은 아크릴레이트 재료와 같은 중합체 재료인 제 1 층 (26), 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물과 같은 무기 재료인 제 2 층 (27) 및 PVDC 와 같은 유기성 보호층인 제 3 층 (28) 을 포함한다.

도 4 는 본 발명의 다른 구체예를 나타내는바, 여기서 채집용 튜브 조립체 (40) 는 튜브 (42) 의 개폐 말단 (41) 의 적소에 마개 (48) 를 포함한다. 볼 수 있는 바와 같이, 측벽 (43) 은 개방 말단 (41) 에서 폐쇄 말단 (44) 으로 뻗었으며 마개 (48) 는 튜브 (42) 의 상부 모서리를 거쳐 뻗은 환상 (環狀) 의 상단부를 갖는다. 마개 (48) 는 하단부가 환상 (環狀) 이며 마개 (48) 를 적소에 유지시키도록 튜브내로 뻗어 들어가 측벽 (43) 의 내표면 (46) 을 압축시키는 스커트 (skirt ; 49) 이다. 또한, 마개는 캐뉼러 (cannula) 를 꽂을 수 있는 격벽(52) 을 갖는다.

따라서, 사용자는 도 4 에서 나타낸바와 같은 용기에 샘플이 담겨져 있는채로 인계 받을 경우 즉, 튜브 (42) 내의 내용물을 일부 또는 전부를 빼내기 위하여 격벽 (52) 으로 캐뉼러를 삽입시켜 샘플에 대하여 다양한 테스트를 수행할 수 있다. 튜브를 실질적으로 길이 방향으로 덮고 있는 것은 다층의 차단성 피복물 (45) 이다. 다층의 차단성 피복물 (45) 은 실질적으로 튜브의 개방 말단 (41) 을 제외하고 튜브의 대부분을 감싸고 있다. 다층의 차단성 피복물 (45) 은 아크릴레이트와 같은 중합체 재료인 제 1 층 (54), 실리콘 옥사이드 재료와 같은 무기 재료인 제 2 층 (56) 및 PVDC 와 같은 유기 차단성 재료인 제 3 층 (57) 을 포함한다. 층 54 및 층 56 이 튜브에 증착된 후 진공 처리됨과 동시에 마개 (48) 로 튜브 입구

를 막는다는 점에서 도 4 는 도 3 의 구체예와 상이하다. 이와는 달리, 상기 다층의 차단성 피복물은 튜브가 진공 처리된 후에 증착될 수도 있다.

도 5 는 차단성 피복물 및 튜브의 추가적인 구체예를 나타낸다. 다른 구체예는 도 4 에 나타낸 방식과 유사한 방식으로 제조된다. 따라서, 도 5 의 구성 부분들과 구별하기 위하여 접미사 a 를 사용하였다는 점을 제외하고, 유사한 기능을 수행하는 유사한 구성 부분들은 도 4 의 구체예의 구성 부분들과 동일하게 번호가 매겨질 것이다.

도 5 에 관하여 언급하자면, 이는 다층의 차단성 피복물 (45a) 이 마개의 윗부분 (50a) 뿐만아니라 튜브의 바깥면 (42a) 에 증착되는 본 발명의 다른 구체예 (60) 이다. 다층의 차단성 피복물 (45a) 은 톱니 부분 (62) 인 튜브 및 마개의 접촉면을 포함한다. 상기 톱니 부분은 증명용의 것으로서 밀봉된 용기가 조작되었는지 안되었는지를 구별할 수 있도록 기록한다. 이러한 구체예는 예를 들어, 마개가 있는 용기의 밀봉에 유용할 수 있다. 일단 샘플을 튜브내에 넣으면, 마개를 제거시킬 수 없으므로 샘플을 조작할 수 없다. 추가적으로, 상기 톱니 부분은 증명용일 수 있으므로 상기 밀봉된 용기가 조작되었는지 안되었는지를 구별할 수 있는 것이다. 이러한 장치는 예를 들어, 약물 남용 테스트, 샘플 동정 및 품질 관리에 적당할 수 있다.

본 발명의 다른 구체예에서, 다층의 차단성 피복물 (45) 은 반복적으로 또는 순차적으로 튜브의 내표면 및 / 또는 외표면에 증착될 수 있다. 바람직하게는, 상기 피복물은 2 번 이상 증착될 수 있다.

이러한 튜브는 튜브의 내측벽에 부가제 또는 피복물 형태의 시약을 함유할 수 있다는 것이 당업자에게 이해될 것이다.

상기 다층의 차단성 피복물은 실질적으로 맑고 투명한 차단성 막을 형성한다. 따라서, 플라스틱 튜브에 상기 피복물을 증착시킬 경우, 2 이상의 차단성 재료를 포함하는 다층의 차단성 피복물을 갖는 플라스틱 튜브의 내용물은 실질적으로 관찰자의 눈에 보이므로 다층의 차단성 피복물을 통하여 튜브의 내용물을 확인할 수 있다.

다층의 차단성 피복물의 제 1 층은 아크릴레이트 단량체 또는 이들 단량체의 배합물을 침액 - 피복 (dip-coating), 롤 - 피복 (roll-coating) 또는 분무 처리시킨후 UV 경화 공정 (UV curing process) 에 의하여 튜브상에 형성될 수 있다.

상기 아크릴레이트 중합체 재료는 또한 본원에 참고 문헌으로 포함된 U.S. 특허 제 5,032,461 호에 기술된 바와 같은 증발법 및 경화 공정에 의하여 증착될 수 있다.

상기 아크릴레이트 증발법 및 경화 공정은 우선 아크릴레이트 단량체를 약 50 마이크론의 물방울로 세분한후 이를 가열된 표면에 뿜는 과정을 수반한다. 이로써 출발 단량체와 동일한 화학적 성질을 갖는 아크릴레이트 분자 증기를 생성시킬 수 있다.

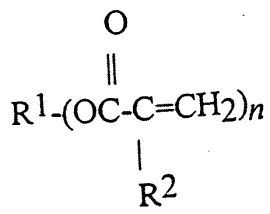
아크릴레이트는 거의 모든 바람직한 혹종의 화학물질로 유용하다. 이는 일반적으로 분자당 1, 2 또는 3 개의 아크릴레이트 그룹을 갖는다. 모노, 디 및 트리 아크릴레이트의 다양한 혼합물이 본 발명에 유용하다. 가장 바람직하게는 모노아크릴레이트 및 디아크릴레이트이다.

아크릴레이트는 가장 반응성있는 화학물질 종류 중의 하나를 형성한다. 이는 UV 또는 전자 빔에 노출될 경우 급속히 경화되어 가교 결합 구조를 형성한다. 이로써 피복물이 고온 및 마멸에 대하여 저항성을 갖도록 한다.

사용된 단량체 재료는 상대적으로 낮은 분자량을 가지는데, 150 - 1000 사이이며, 바람직하게는 200 - 300 의 범위에 있으며 증기압은 표준 온도 및 압력 (즉, 상대적으로 낮은 비점을 갖는 재료) 에서 약 1 X 10-6 - 1 X 10-1 Torr 이다. 증기압이 약 1 X 10-2 Torr 인 경우가 바람직하다. 다가 아크릴레이트가 특히 바람직하다. 사용된 단량체는 2 이상의 2중결합을 갖는다.(즉, 올레핀 그룹이 여러개 존재함) 본 발명에 사용된 고증기압 (high-vapor-pressure) 단량체는 낮은 온도에서 증발될 수 있으므로 가열 공정에 의하여 분해되지 않는다.(부서지지 않는다.) 미반응의 분해물질이 존재하지 않는다는 의미는 이러한 저분자량, 고증기압 단량체로부터 형성된 필름 성분의 휘발성의 정도가 감소하였다는 것이다. 결과적으로, 증착된 단량체 모두는 실질적으로 반응성을 가지며 광원에 노출되어 경화될 경우 일체성형 필름을 형성할 것이다. 이러한 특성들은 필름이 매우 얇더라도 실질적으로 연속된 피복물을 제공할 수 있도록 한다. 경화된 필름은 탁월한 접착성을 가지며 유기 용매 및 무기 염에 의한 화학적 피해를 입지 않는다.

이의 반응성, 물리적 성질 및 이러한 성분에서 형성된 경화된 필름의 특성으로 인하여, 단량체 재료로서 다가 아크릴레이트가 특히 유용한 것이다. 이러한 다가 아크릴레이트의 일반식은 다음과 같다.

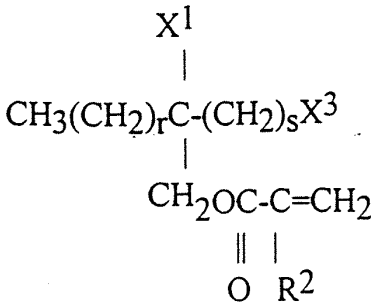
화학식 1



[상기 일반식중, R1 은 지방족, 지환족 또는 지방족 - 지환족인 혼합된 라디칼 ; R2 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 또는 펜틸 ; 및 n 은 2 - 4임.]

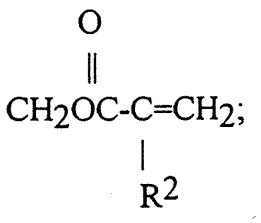
이러한 다가 아크릴레이트는 또한 하기식을 갖는 것들과 같은 다양한 모노아크릴레이트와 함께 사용될 수 있다.

화학식 2



[상기 일반식중, R2 는 상기 정의된 바와 같음 ; X1 은 H, 에폭시, 1,6-헥산디올, 트리프로필렌글리콜 또는 우레탄임 ; 및 r, s 는 1 - 18 임 ;

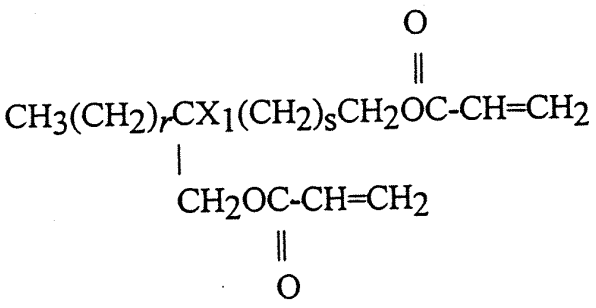
화학식 3



및 X3 은 CN 또는 COOR3 (R3 은 C1-4 인 알킬 라디칼임) ; X3 이 CN 또는 COOCH3 인 경우가 가장 많음.]

하기식의 디아크릴레이트가 특히 바람직하다 :

화학식 4



[상기 일반식중, X1, r 및 s 는 상기 정의된 바와 같음]

경화는 반응물 분자의 2중 결합을 끊음으로써 일어난다. 이는 적외선, 전자 빔, 자외선 복사 장치와 같은 에너지원에 의하여 가능하다.

도 6 은 아크릴레이트 피복 처리 공정을 나타낸 것이다. 아크릴레이트 단량체 (100) 는 절연성 증발기 (102) 를 통과한후 초음속 분무 장치 (104) 를 통과하여 진공 챔버 (106) 로 보내어진다. 상기 단량체 물방울은 초음속적으로 분자화되며 물방울은 드럼 (108) 에 장착된 회전 튜브 또는 필름상에서 응결된후 증발한다.

응결된 단량체 액은 전자 빔 총 (110) 에 의하여 복사 경화 (radiation cure) 된다.

다층의 차단성 피복물이며 무기 재료인 제 2 층은 본원에 참고용으로 합체되어 있는 U.S. 특허 제 4,698,256 호, 제 4,809,876 호, 제 4,992,298 호 및 제 5,055,318 호에 기술된 바와 같이 고주파 방전, 직진 또는 이중 이온빔 증착, 스퍼터링 (sputtering) 또는 플라스마로 강화된 화학 증기 증착에 의하여 증착될 수 있다.

예를 들어, 옥사이드 피복물을 증착시키는 방법은 미리 진공 처리시킨 챔버내에서 글로우 방전 플라스마를 생성시켰을 경우 가능하다. 상기 플라스마는 하나 이상의 기체 성분들에서 얻어지며, 바람직하게는 기체 스트림 그 자체에서 얻어진다. 제품을 플라스마내에, 바람직하게는 제한된 플라스마내에 방치시킨후 상기 기체 스트림을 플라스마내로 제어 가능하도록 흘려 보낸다. 실리콘 옥사이드를 주로한 필름은 원하는 두께만큼 기판상에 증착된다. 옥사이드 피복물의 두께는 약 100 - 약 10,000 Å 이다. 두께가 약 5,000 Å 미만인 경우는 충분한 차단성을 제공하지 못하며 약 5000 Å 보다 큰 두께를 갖는 경우에는 부서질 수 있으므로 효과적인 차단성을 감소시킬 수 있다. 가장 바람직하게는, 옥사이드 피복물의 두께는 약 1,000 - 약 3,000 Å 이다.

옥사이드 피복물을 증착시키는 다른 방법은 자석으로 플라스마를 제한시키는 것이다. 기판상에 실리콘 옥사이드를 주로한 필름을 증착시키는 자기적으로 강화된 방법은 바람직하게는 미리 진공 처리시킨 글로우 방전 챔버내에서 기체 스트림에 의하여 수행된다. 상기 기체 스트림은 바람직하게는 2 이상의 성분들을 포함한다 : 휘발성 오르가노실리콘 성분, 산소, 니트러스 옥사이드, 이산화탄소 또는 공기와 같은 산화제 성분을 포함하며 임의로 비활성 기체 성분을 포함할 수 있다.

플라스마 증착 방법에 사용되는 기체 스트림으로 유용한 적당한 오르가노실리콘 화합물들은 주의 온도 부근에서 액체 또는 기체이고 휘발화될 경우 약 0 - 약 150 ℃ 의 비점을 가지며 이 화합물들의 예에는 디메티실란, 트리메틸실란, 디에틸실란, 프로필실란, 페닐실란, 헥사메틸디실란, 1,1,2,2-테트라메틸디실란, 비스(트리메틸실란)메탄, 비스(디메틸실릴)메탄, 헥사메틸디실옥산, 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시실란, 에틸메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 디비닐테트라메틸디실옥산, 헥사메틸디실라잔, 디비닐헥사메틸트리실옥산, 트리비닐펜타메틸트리실옥사잔, 테트라에톡시실란 및 테트라메톡시실란을 포함한다.

이들중 바람직한 오르가노실리콘은 1,1,3,3-테트라메틸디실옥산, 트리메틸실란, 헥사메틸디실옥산, 비닐트리메틸실란, 메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 및 헥사메틸디실라잔이다. 이러한 바람직한 오르가노실리콘 화합물의 비점은 각각 71 ℃, 55.5 ℃, 102 ℃, 123 ℃ 및 127 ℃ 이다.

기체 스트림의 임의적인 비활성 기체는 바람직하게 헬륨, 아르곤 또는 질소이다.

휘발성 오르가노실리콘 성분들은 바람직하게는 산소 성분 및 비활성 기체 성분과 혼합된후 챔버내로 유입된다. 이와같이 혼합된 기체들의 양은 기체 스트림 성분들의 유속을 조절할 수 있도록 유속 제어기 (flow controller) 에 의하여 제어된다.

증착 챔버내에서 또는 상기 증착 챔버에서 제품을 꺼낸후, 증착된 필름의 두께를 측정하기 위한 업계에 공지된 다양한 방법들이 사용될 수 있다.

본 발명의 증착 방법은 바람직하게는 상대적으로 높은 전력 및 꽤 낮은 압력하에서 수행된다. 필름의 증착과정 동안, 챔버 압력은 약 500 밀리토르 (mTorr) 이하, 바람직하게는 약 43 - 약 490 밀리토르 사이의 압력으로 유지시켜야 한다. 시스템 압력이 낮으면 증

착 속도는 더 느려지는 반면에 시스템 압력이 더 높아지면 증착 속도는 더 빨라진다. 피복된 플라스틱 제품이 열에 민감한 경우, 열의 양을 최소화시키는데에 시스템 압력이 더 높을 필요가 있으며 폴리프로필렌 및 PET 와 같은 저 Tg 중합체 기판에서는 고온은 피해야 하므로 상기 기판은 증착과정 동안 외부로 노출된다. (Tg 는 각각 -10℃ 및 60 ℃ 임.)

기판은 증착 시스템에서 전기적으로 고립되며 (플라스마와 전기적으로 접촉하는 경우를 제외하고) 증착 과정동안 약 80 ℃ 미만의 온도로 유지된다. 즉, 기판은 조심스럽게 가열된다.

도 7 에 관하여 언급하자면, 실리콘 옥사이드를 주로한 필름을 증착시키는 시스템으로서, 플라스마가 형성되며 샘플 홀더 (172) 상에서 기판 또는 튜브 (171) 에 얇은 필름 재료를 증착시키는 폐쇄된 반응 챔버 (170) 를 포함한다. 상기 기판은 플라스틱과 같이 진공에 적합한 재료일 수 있다. 하나 이상의 기체들이 기체 공급 시스템 (173) 에 의하여 반응 챔버로 공급될 수 있다. 전기장은 전력 공급원 (174) 에 의하여 형성된다.

상기 반응 챔버는 플라스마 - 강화된 화학 증착법 (PECVD) 또는 플라스마 중합 공정에 적당한 형태일 수 있다. 더욱이, 반응 챔버를 변형시켜 하나 이상의 제품을 챔버내에서 동시에 옥사이드 층으로 피복시킬 수 있다.

챔버 압력은 밸브 (190) 를 통하여 챔버 (170) 에 연결시킨 기계적 펌프 (188) 로 조절될 수 있다.

피복된 튜브는 첫번째로 샘플 홀더 (172) 내의 챔버 (170) 에 장착된다. 챔버 압력을 기계적 펌프 (188) 로 약 5 mTorr 까지 강하시킨다. PECVD 및 플라스마 중합 공정에서의 챔버 작동 압력은 공정 기체, 산소 및 트리메틸 실란을 단량체 유입구 (176) 를 통하여 챔버내로 유입시켜 약 90 - 약 140 mTorr 로 유지된다.

얇은 필름을 튜브의 외표면상에 원하는 만큼의 균일한 두께로 증착시키거나 또는 상기 증착 과정을 일정한 시간 간격을 갖고 중단시켜 기판 및 / 또는 전극이 가열되는 것을 최소화시킬 수 있으며/ 또는 상기 제품에서 입자성 물질 (particulate matter) 을 물리적으로 분리시킨다.

자석 196 및 자석 198 은 전극 (200) 뒤에 장착시켜 튜브 주위의 플라스마 지역에 전기장 및 자기장을 적당히 조합시킨다.

본 시스템은 저주파수 작동에 적당하다. 주파수의 예로는 40 kHz 이다. 그러나, 몇 메가헤르쯔의 범위의 고주파수에서와 같이 더 높은 주파수에서 작동시킴으로써 얻어지는 이점도 있을 수 있다.

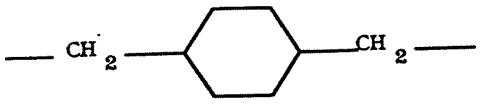
본원에 사용된 실리콘 옥사이드를 주로한 필름 또는 이의 배합물은 제품의 성질에 악영향을 끼치지 않는 종래의 부가제 및 성분들을 함유할 수 있다.

다층의 차단성 피복물인 제 3 층은 침액 - 피복 (dip-coating) 또는 롤 - 피복으로 제 2 층의 위에 형성될 수 있거나 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 또는 동종 - 중합체 (homo - polymer) 또는 공 - 중합체 (co - polymer) 의 수성 유탁액을 도포시킨후 공기 건조시켜 형성될 수 있다.

제 3 층은 바람직하게는 비닐리덴 클로라이드 - 아크릴로니트릴 - 메틸 메타크릴레이트 - 메틸 아크릴레이트 - 아크릴산 공중합체일 수 있으며 열 경화성 에폭시 피복물, 파릴렌 중합체, 또는 폴리에스테르일 수 있다.

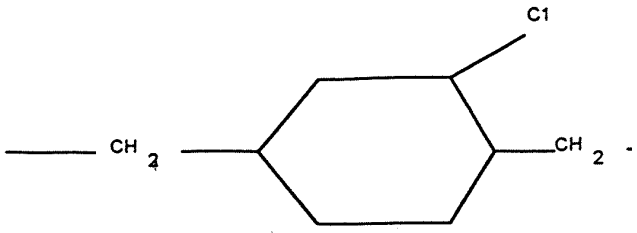
바람직하게는, 제 3 층은 파릴렌 중합체이다. 파릴렌은 Union Carbide Corporation 에 의하여 개발된 중합체 계열 멤버들의 일반명이다. 파릴렌 N 이라고 불리우는 상기 계열들의 기본 멤버는 폴리 - p - 엑실렌으로서 선형이며 결정성 재료이다. :

화학식 5



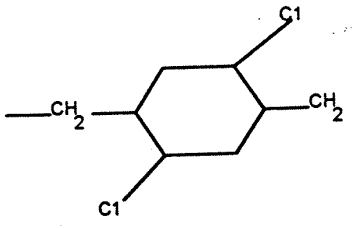
파릴렌 계통의 제 2 멤버인 파릴렌 C 는 파릴렌 N 과 동일한 단량체에서 생성될 수 있으며 다른 방향성 수소 하나와 염소 원자를 치환시켜 변형될 수 있다. :

화학식 6



파릴렌 계통의 제 3 멤버인 파릴렌 D 는 파릴렌 N 과 동일한 단량체에서 생성될 수 있으며 2 개의 방향성 수소와 염소 원자를 치환시켜 변형될 수 있다. :

화학식 7



가장 바람직하게는, 상기 중합체층은 비닐리덴 클로라이드 - 메틸 메타크릴레이트 - 메타크릴레이트 아크릴산 중합체 (PVDC) 이다. 상기 중합체는 DARAN 8600-C (W.R.Grace and Co. 의 상표) 이라는 상표로 GRACE, Organo Chemicals Division, Lexington, Mass 에 의하여 시판되고 있다.

상기 차단성 피복물의 제 3 층인 중합체 재료는 본원에 참고 문헌으로 포함되어 있는 U.S. 특허 제 3,342,754 호 및 제 3,300,332 호에 기술된 바와 같은 진공 도금과 유사한 방법으로 제 2 층에 증착된 파릴렌 중합체일 수 있다. 이와는 달리, 본원에 참고용으로 합체되어 있는 U.S. 특허 제 5,093,194 호 및 제 4,497,859 호에 기술된 바와 같이, 제 3 층은 침액 - 피복, 롤 - 피복 또는 수성 중합체 유탁액을 분무시킨후 피복물을 공기 건조시켜 제 2 층에 증착시킨 비닐리덴 클로라이드 - 아크릴로니트릴 - 메틸 메타크릴레이트 - 메틸 아크릴레이트 - 산 아크릴 중합체일 수 있다.

도 8 에 나타낸바와 같이, 아크릴레이트 피복물 (A) 및 옥사이드를 주로한 피복물 (B) 은 홈 또는 요철부위 (C) 를 가질 수 있다. 아크릴레이트 및 실리콘 옥사이드를 주로한 피복물만으로는 기판 (D) 을 완전히 덮을 수 없다고 사료된다. 따라서 제 3 피복물인 PVDC (E) 를 실리콘 옥사이드를 주로한 피복물위로 피복시켜 실질적으로 기판 표면위에 완전한 차단성 피복물을 생성시킬 수 있다.

본 발명의 방법에 의하여 차단성 피복물로 피복될 수 있는 기판이 많이 있다. 이러한 기판에는 - 이와같은 것들에 한정되는 것은 아니지만 - 포장재, 용기, 병, 단지, 튜브 및 의료 기구등이 있다.

다층의 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 통상적으로 튜브내 혈액에서 수행되는 테스트 및 분석을 방해하지는 않는다. 이러한 혈액에 대한 테스트에는 - 이에 한정되는 것은 아니지만 - 통상의 화학 분석, 생물학적 안정성, 혈액학, 혈액 화학, 혈액형, 독성 분석 또는 치료제 관찰 및 체액과 관련된 다른 임상 테스트 등을 포함한다. 더욱이, 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 원심분리와 같은 자동화된 기계에 사용될 수 있으며 살균 과정에서 광학적 또는 기계적 및 기능적 성질을 변화시키지 않고 혹종의 수준의 복사선에 노출시킬 수 있다.

다층의 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 1 년동안 원래의 채혈 부피 (draw volume) 를 약 90 % 이상 유지시킬 수 있다. 채혈 부피 보유력 (draw volume retention) 은 튜브내에 진공성 입자 (particle vacumn) 의 존재여부, 또는 압력이 강하되었는지 여부에 의존한다. 채혈 부피는 직접적으로 진공상태 (압력이 강하된 상태) 의 변화에 비례하여 변화된다. 따라서, 채혈 부피 보유력은 진공 보유력이 양호한 경우 양호하게 된다. 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 튜브는 튜브의 진공 보유력 및 채혈 부피 보유력을 유지 및 강화시키기 위하여 실질적으로 기체가 튜브 재료를 투과하는 것을 막아준다. 본 발명의 다층의 피복물이 없는 플라스틱 튜브는 3 - 4 개월 동안 채혈 부피를 약 90 % 정도 유지시킬 수 있다.

상기 다층의 차단성 피복물은 또한 플라스틱 채혈 튜브의 내표면에 피복되거나 증착될 경우, 상기 차단성 피복물은 혈액에 대하여 방수성을 가질 수 있으며 / 또는 응혈 활성제의 성질을 가질 수 있다.

본 발명에 의하여 플라스틱 복합 재료 용기가 진공 처리되었는지 또는 진공 처리되지 않았는지에는 차이가 없음을 이해하게 될 것이다. 본 용기의 외표면에 차단성 피복물이 존재하면 용기는 샘플을 완벽하게 저장시킬 수 있어서 사용자에게 오염시키지 않고 적소에 적당히 배치될 수 있다. 주목할 만한 사실은 용기상에 피복되거나 또는 증착된 차단성 피복물은 투명하며 마멸 및 긁힘에 저항한다는 사실이다.

본원에 사용된 차단성 피복물은 본 제품의 성질에 악영향을 끼치지 않는 종래의 부가제 및 성분을 포함할 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명의 어떠한 특정 구체예에 한정되지 않으며 오로지 예시적인 것에 불과하다.

실시예 1.

다층의 차단성 피복물로 플라스틱 기판 튜브를 피복시키는 방법.

Tripropylene Glycol Diacrylate (TPGDA) 가 증발기내로 도입된후 챔버내 약 343 ℃ 에서 기판상에 플래쉬 증발된후 응결되는 챔버에서 아크릴레이트 피복물을 폴리프로필렌 튜브 및 필름 (기판) 에 증착시켰다. 이후 상기 응결시킨 단량체 필름을 전자 빔 총 (electron beam gun) 으로 E - 빔 경화 (E - beam curation) 시켰다.

이후 아크릴레이트 피복물 (IBA : EDA) 로 피복된 기판을 동량의 마이크로 세제 (micro detergent) 및 탈염수 (DI) 용액을 포함하는 혼합물로 세척시켰다. 상기 기판을 탈염수로 세척시킨후 공기중에서 건조시켰다. 이후 세척된 기판을 피복될 때까지 실온의 진공상태에 방치시켰다.

이후 상기 세척된 기판을 진공 챔버내의 두 전극 사이의 중간쯤에 장착시킨 홀더에 부착시켰다. 상기 챔버를 밀폐시킨후 기계적 펌프를 사용하여 기본 압력을 약 5 mTorr 가 되도록 하였다.

전극의 배치는 내부 전기 용량에 적합하도록 티타늄 전극의 이면 (裏面)에서 영구 자석과 커플링되었다. 이러한 특이적 배치는 전자 및 반응성 기체 분자 사이의 충돌 가능성을 증가시키므로 전극사이의 글로우 (glow) 를 제한시키는 능력을 제공하였다. 자기장을 걸어줌으로써 나타난 결과는 전극에 전력을 증가시켜 주었을 때와 유사하였으나, 더 높은 충격 에너지 및 기판 열의 증가로 인한 불리한 점은 나타나지 않았다. 마그네트론 방전을 사용하면 낮은 압력하에서도 작동이 가능하였으며 실질적으로 중합체 증착 속도가 증가하였다.

트리메틸실란 (TMS) 및 산소의 혼합물을 포함하는 옥사이드 전구체 조성물은 전극의 가까이에 위치한 스테인리스강 관을 통하여 도입되었다. 상기 기체들을 도입 라인에서 혼합시킨후 챔버내로 도입시켰다. 유속은 스테인리스강 계량 밸브에 의하여 수동적으로 조절되었다. 전극에 전력을 공급시키는 데에 40 kHz 의 저주파수에서 작동되는 전력 공급원이 사용되었다. 중합체 기판상에 플라스마 중합시킨 TMS / 02 를 박막 증착시키는데에 사용된 시스템 매개 변수는 다음과 같았다 :

표면 전처리 :

TMS 유속 = 0 sccm

기본 압력 = 5 mTorr

산소 유속 = 10 sccm

시스템 압력 = 140 mTorr

전력 = 50 watts

시간 = 2 분

옥사이드 증착 :

TMS 유속 = 0.75 - 1.0 sccm

산소 유속 = 2.5 - 3.0 sccm

시스템 압력 = 90 - 100 mTorr

전력 = 30 watts

증착 시간 = 5 분

얇은 층의 필름을 증착시킨후, 반응기를 냉각시켰다. 이후 반응기를 열고 기판을 꺼냈다.

이후 물을 주성분으로 한 PVDC 공중합체 유탁액의 보호성 상부 피복물을 침액 피복시켜 증착시킨후 65 ℃ 에서 10 분 동안 경화시켰더니 최종 피복물 두께는 평균적으로 약 6 마이크론이었다.

실시예 2.

다층의 차단성 피복물로 플라스틱 기판을 피복시키는 방법.

이소보르닐 아크릴레이트 : 에폭시디아크릴레이트 (IBA : EDA) 가 60 : 40 의 비율로 혼합된 혼합물을 증발기내로 도입시키고 약 343 ℃ 의 챔버내에서 기판상에 플래쉬 증발시킨후 응결시켜 챔버내에서 아크릴레이트 피복물을 폴리프로필렌 튜브 및 필름 (기판) 에 피복시켰다. 이후 응결된 단량체 필름을 365 nm 의 화학 광선으로 UV 경화 시켰다.

이후 아크릴레이트 피복물 (IBA : EDA) 로 피복된 기판을 동량의 마이크로 세제 (micro detergent) 및 탈염수 (DI) 용액을 포함하는 혼합물로 세척시켰다. 상기 기판을 탈염수로 세척시킨후 공기중에서 건조시켰다. 이후 세척된 기판을 피복될 때까지 실온의 진공상태에 방치시켰다.

이후 상기 세척된 기판을 진공 챔버내의 두 전극 사이의 중간쯤에 장착시킨 홀더에 부착시켰다. 상기 챔버를 밀폐시킨후 기계적 펌프를 사용하여 기본 압력을 약 5 mTorr 가 되도록 하였다.

전극의 배치는 내부 전기 용량에 적합하도록 티타늄 전극의 이면 (裏面)에서 영구 자석과 커플링되었다. 이러한 특이적 배치는 전자 및 반응성 기체 분자 사이의 충돌 가능성을 증가시키므로 전극 사이의 글로우 (glow) 를 제한시키는 능력을 제공하였다. 자기장을 걸어줌으로써 나타난 결과는 전극에 전력을 증가시켜 주었을 때와 유사하였으나, 더 높은 충격 에너지 및 기판 열의 증가로 인한 불리한 점은 나타나지 않았다. 마그네트론 방전을 사용하면 낮은 압력하에서도 작동이 가능하였으며 실질적으로 중합체 증착 속도가 증가하였다.

트리메틸실란 (TMS) 및 산소의 혼합물을 포함하는 옥사이드 전구체 조성물은 전극의 가까이에 위치한 스테인리스강 관을 통하여 도입되었다. 상기 기체들을 도입 라인에서 혼합시킨후 챔버내로 도입시켰다. 유속은 스테인리스강 계량 밸브에 의하여 수동적으로 조절되었다. 전극에 전력을 공급시키는 데에 40 kHz 의 저주파수에서 작동되는 전력 공급원이 사용되었다. 중합체 기판상에 플라스마 중합시킨 TMS / 02 를 박막 증착시키는데에 사용된 시스템 매개 변수는 다음과 같았다 :

표면 전처리 :

TMS 유속 = 0 sccm

기본 압력 = 5 mTorr

산소 유속 = 10 sccm

시스템 압력 = 140 mTorr

전력 = 50 watts

시간 = 2 분

옥사이드 증착 :

TMS 유속 = 0.75 - 1.0 sccm

산소 유속 = 2.5 - 3.0 sccm

시스템 압력 = 90 - 100 mTorr

전력 = 30 watts

증착 시간 = 5 분

얇은 층의 필름을 증착시킨후, 반응기를 냉각시켰다. 이후 반응기를 열고 다층의 차단성 피복물로 피복된 기판을 꺼냈다.

이후 물을 주성분으로 한 PVDC 공중합체 유탁액의 보호성 상부 피복물을 침액 피복시켜 증착시킨후 65 ℃ 에서 10 분 동안 경화시켰더니 최종 피복물 두께는 평균적으로 약 6 마이크론이었다.

실시예 3.

다층의 차단성 피복물을 피복시킨 기판 및 피복시키지 않은 기판의 비교.

상기 실시예 1 및 실시예 2에 의하여 제조된 기판들 모두에 대하여 다음과 같이 옥사이드 피복물의 산소 투과도 (OTR) 를 측정하였다.

(i) 산소 투과도 (OTR) :

MOCON OX - TRAN 2/20 (MN 55428, Minneapolis, 7500 Boone Avenue 소재 Modern Controls, Inc. 에 의하여 시판되는) 를 사용하여 산소 투과도에 대한 필름 또는 판모양의 샘플이 테스트되었다. 상기 필름 샘플의 일면을 1 atm, 100 % 산소 대기에 노출시켰다. 산소가 샘플 필름을 투과하는 현상은 필름의 반대쪽에 있는 질소 담체 기체 스트림에 의하여 비말 동반 (entrainment) 되기 때문이며 이는 전기량 분석 센서에 의하여 감지되었다. 전기 시그널은 샘플을 통과하는 산소 투과량에 비례하여 발생된다. 30 ℃, 상대 습도 0 % 하에서 샘플을 테스트하였다. 샘플을 1 - 20 시간 동안 조절시킨후 산소 투과도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 cc/m2 - atm - day 의 단위로 나타내었다.

MOCON OX - TRAN 2/20 (MN 55428, Minneapolis, 7500 Boone Avenue 소재 Modern Controls, Inc.

에 의하여 시판되는) 를 사용하여 산소 투과도에 대한 튜브 샘플이 테스트되었다. 패키지 어댑터 (package adaptor) 는 튜브의 내부에 질소 담체 기체 (nitrogen carrier gas) 롤 플래쉬시킴과 동시에 튜브의 외부를 100 % 의 산소 대기에 파묻히게 하면서 튜브를 설치할 경우 사용된다. 이후 상기 튜브를 20 ℃, 상대 습도 50 % 하에서 테스트시켰다. 튜브를 2 - 14 일 동안 평형화시킨후 정상 상태 투과도를 측정하였다. 결과는 표 1 에 cc/m2 - atm - day 의 단위로 나타내었다.

[표 1]

샘플	아크릴레이트 피복물	SiO_x 피복물	PVDC 피복물	산소 전달 속도 (cc/m^2 - atm- day) 30℃, 0 % RH
PP 필름 (대조구 표본)	X	X		1500
PP 판, 75 mil.	X	O		37
PP 판 75 mil.	TPGDA	O		3.5
PP 판 (대조구 표본)	X	X		65
PP 튜브 (대조구 표본)	X	X		70
PP 튜브	IBA : DA	X		70
PP 튜브	X	O		46 - 60
PP 튜브	IBA : DA	O		4.3 - 6.4
PP 튜브	IBA : DA	O	O	2.5
PP 튜브	TPGDA	O	O	5

IBA : DA = 이소-노르보닐 : 에폭시디아크릴레이트 (60 : 40), UV 경화시켰음.

TPGDA = 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 E - 빔 경화됨.

옥사이드 피복물 = 1000 - 3000 Å (주사 전자 현미경으로 측정한 값)

PP = 폴리프로필렌

판 = 두께 75 mil.

필름 = 두께 2 mil.

튜브 = 명목상 벽의 두께 40 mil.

발명의 효과

본 발명은 이미 생성된 복합 재료 용기의 외표면 또는 내표면에 2이상의 차단성 재료를 포함하는 다층의 차단성 피복물이 배치되어 증착된 플라스틱 복합 재료 용기에 관한다. 바람직하게는, 상기 차단성 재료는 이미 생성된 복합 재료 용기의 외표면에 증착된 중합체 재료 (polymeric material) 인 제 1 층, 제 1 층상에 피복된 무기 재료인 제 2 층 및 제 2 층에 증착된 유기 재료인 제 3 층을 포함한다.

제 1 층인 프라이머 피복물 (primer coating) 은 바람직하게는 고도로 가교 결합된 아크릴레이트 중합체이다. 상기 피복물은 용기의 내부 표면 부분상, 외부 표면상 또는 양쪽 표면상에 형성될 수 있다.

차단성 피복물의 제 2 층은 바람직하게 SiOX (식중, X 는 1.0 - 약 2.5임) 와 같은 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이거나 ; 또는 알루미늄 옥사이드를 주로한 조성물이다. 가장 바람직하게는, 상기 제 2 층은 제 1 층상에 피복된 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이다.

차단성 피복물의 제 3 층은 바람직하게 폴리 (비닐리덴 클로라이드) (PVDC) 와 같은 유기 차단성 조성물이며, 가장 바람직하게는 상기 제 2 층상에 피복된다.

바람직하게는, 상기 프라이머 피복물은 모노아크릴레이트 (즉, 이소보닐 아크릴레이트) 및 디아크릴레이트 단량체 (즉, 에폭시 디아크릴레이트 또는 우레탄 디아크릴레이트) 의 배합물이다. 프라이머 피복물은 전자 빔 또는 자외선 광원에 의하여 경화될 수 있다.

바람직하게는, 제 1 층은 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴레이트의 혼합물 및 평균 분자량이 150 - 1000 이고 표준 온도 및 표준압에서 1 X 10-6 - 1 X 10-1 Torr 인 실질적으로 가교 결합된 성분으로 형성된다. 가징 바람직하게는, 상기 재료는 디아크릴레이트이다.

바람직하게는, 아크릴레이트 프라이머 피복물의 두께는 약 0.1 - 약 10 마이크론이며 가장 바람직하게는 약 0.1 - 약 5 마이크론이다.

제 1 층상에 증착된 제 2 층은 바람직하게는 SiOX 와 같은 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물이다. 이러한 필름은 바람직하게는 휘발성 오르가노실리콘 화합물에서 얻어진다,

상기 프라이머 유기 피복물상에 증착된 실리콘 옥사이드를 주로한 조성물은 조밀하고 증기 - 불투과성 피복물이다. 상기 실리콘 옥사이드를 주로한 층의 두께는 바람직하게는, 약 100

- 약 2,000 Å 이고 가장 바람직하게는 약 500 - 약 1,000 Å 이다. 5,000 Å 이상의 피복물은 부서질 수 있으므로 차단성 물질로서는 비효율적이다.

제 2 층상에 증착된 제 3 층은 바람직하게는 비닐리덴 클로라이드 - 메틸 메타크릴레이트 - 메타크릴레이트 아크릴산 중합체 (PVDC), 열 경화성 에폭시 피복물, 파릴렌 중합체 또는 폴리에스테르를 포함한다.

바람직하게, 상기 PVDC 층의 두께는 약 2 - 약 15 마이크론이며 가장 바람직하게는 약 3 - 약 5 마이크론이다.

프라이머 피복물을 용기에 증착시키는 방법은 바람직하게는 경화 가능한 단량체 성분이 용기의 표면상에 분자화, 증기화 및 응결되는 가열된 증발기 시스템에서 계량되는 진공 챔버 (vacuum chamber) 내에서 수행된다. 이후 용기의 표면상에 단량체를 증착시키고 전자 빔 경화 (electron beam curing) 와 같은 적당한 방법으로 경화시킬 수 있다. 상기 증착 및 경화 단계는 원하는 수 만큼의 층이 형성될 때까지 반복 수행될 수 있다.

실리콘 옥사이드를 주로한 필름을 증착시키는 방법은 다음과 같다.

(a) 용기상의 제 1 층을 제 1 산소 플라스마 피복물로 전처리시키는 단계 ; (b) 오르가노실리콘 화합물을 포함하는 기체 스트림을 조절 가능토록 플라스마내로 흘려보내는 단계 ; (c) 증착시키는 동안 압력을 약 500 마이크론 Hg 미만으로 유지시키면서 제 1 층상에 실리콘 옥사이드를 증착시키는 단계.

전처리 과정이 임의적인 것이라 하여도, 전처리 단계는 프라이머 피복물 및 제 2 층 사이의 부착성을 개선시킨다고 사료된다.

상기 오르가노실리콘 화합물은 바람직하게는 산소와 혼합되며 아르곤 또는 질소와 같은 비활성 기체 또는 헬륨과 혼합될 수도 있고 혼합되지 않을 수도 있으며 바람직하게는 증착시키는 동안, 제 1 층의 표면에 인접하여 최소한 플라스마의 일부만이라도 자기적으로, 가장 바람직하게는 균형이 잡히지 않은 (unbalanced) 마그네트론으로 제한시킨다.

상기 PVDC 층은 침액 (dipping) 또는 분무 (spraying) 시켜 제 2 층상에 증착된다.

가장 바람직하게, 플라스틱 집적 튜브인 기판상에 차단성 피복물을 증착시키는 방법은

(a) (i) 다가 아크릴레이트 또는 (ii) 모노아크릴레이트 및 다가 아크릴레이트의 혼합물을 포함하는 경화 가능한 성분을 선택하는 단계 ;

(b) 상기 성분을 상기 챔버내로 플래쉬 증발시키는 단계 ;

(c) 필름의 제 1 층인 증발된 성분을 상기 용기의 외표면상에 응결시키는 단계 ;

(d) 상기 필름을 경화시키는 단계 ;

(e) 오르가노실리콘 성분을 증발시킨후 휘발된 오르가노실리콘 성분을 산화제 성분 또는 임의로 비활성 기체 성분과 혼합시켜 챔버의 외부에 기체 스트림을 형성시키는 단계 ;

(f) 챔버내 하나 이상의 기체 스트림 성분에서 글로우 방전 플라스마 (glow discharge plasma) 를 얻는 단계 ;

(g) 최소한 플라스마의 일부를 제한시키면서 기체 스트림을 플라스마내로 조절 가능토록 흘려보내는 단계 ;

(h) 상기 제 1 층에 인접하여 실리콘인 제 2 층을 증착시키는 단계 ;

(i) 상기 제 2 층상에 PVDC 인 제 3 층을 침액시키는 단계

를 포함한다.

임의적으로, 상기 용기 및/ 또는 제 1 층은 플레임 처리 또는 플라스마 산소 처리될 수 있거나 또는 코로나 방전 처리시킨후 다층의 피복물을 피복시킬 수 있다.

다층의 차단성 피복물 및 보호막층 (overcoating layer) 으로 피복된 플라스틱 튜브는 이전의 튜브 즉, 차단성 재료의 피복물 없이 중합체 조성물 및 이의 배합물을 포함하는 튜브 또는 옥사이드 피복물만을 포함하는 튜브보다 실질적으로 더 양호한 진공 보유력 (vacuum retention) 을 유지시킬 수 있으며, 부피 및 열기계적 무결상태 보존력 (thermomechanical integrity retention) 을 증가시킬 수 있다. 더욱이, 본 튜브는 유리 튜브보다 충격에 대하여 훨씬 더 잘 견딜 수 있다. 가장 주목할만한 사실은 다층성 피복물은 투명하다는 점과 충격 및 마멸에 대하여 실질적으로 내구성을 갖는다는 점이다.

가장 바람직하게, 본 발명의 용기는 채혈 장치이다. 본 채혈 장치는 진공 처리된 채혈 튜브 또는 진공 처리되지 않은 채혈 튜브일 수 있다. 상기 채혈 튜브는 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 나프탈레이트 또는 이들의 공중합체로 생성된다.

필요한 용기의 다층 차단성 피복물상에 인쇄가 가능할 수 있다. 예를 들어, 제품 구별, 바코드, 상표명, 회사 로고, 분류 번호, 유효 기간 및 기타 데이터 및 정보가 차단성 피복물상에 나타내어질 수 있다. 더욱이, 라벨에 정보를 추가로 기재하여 부착시키기 적당한 표면을 만들기 위해 차단성 피복물상에 매트 피니쉬 처리 또는 코로나 방전 처리시킬 수 있다. 더욱이, 예를 들어, 병원용 라벨로 쓰기 위하여 차단성 피복물상에 압력에 민감한 접착 라벨이 쓰일 수 있다.

바람직하게, 본 발명의 다층 차단성 피복물은 투명하거나 또는 무색일 수 있으며 이 피복물 상에 인쇄도 가능하다.

본 발명의 방법의 다른 이점은 통상적으로 얇은 필름을 사용하여 왔던 종래의 증착 방법으로는 이룩해내지 못했던 3 차원적 물질의 기체 투과성을 감소시킨다는 것이다.

본 발명에서 유기 재료, 아크릴레이트는 조밀한 SiOX 차단성 재료의 완성을 위한 양호한 기판을 제공한다고 밝혀졌다.

고도로 가교 결합된 아크릴레이트층은 플라스틱 표면 및 SiOX 사이의 접착성을 개선시켜 전체적으로 피복된 시스템의 열기계적 안정성 (thermomechanical stability) 을 개선시킨다고 밝혀졌다. 더욱이, 아크릴레이트 프라이머 피복물은 평판화 (수평화) 층의 역할을 하여 중합체로 된 표면의 결함 및 입자를 덮어주어 증착된 무기 피복물의 밀도상의 결점을 감소시켜 준다. 아크릴레이트의 결합 형성력이 양호한 이유는 또한 아크릴레이트가 극성이며 극성이 개개의 SiOX 및 아크릴레이트 사이의 결합 형성력을 양호하게 해 주는 수단을 제공하기 때문이다. 더욱이, 폴리프로필렌을 포함하는 플라스틱 튜브 및 아크릴레이트 사이에 결합이 양호하게 형성된다고 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 폴리프로필렌 튜브의 차단성을 실질적으로 개선시키는 방법을 제공한다. 아크릴레이트 피복물 및 옥사이드 피복물의 접착성은 불꽃 처리 또는 산소 플라스마 처리와 같은 전처리 방법으로 실질적으로 더 개선될 수 있다. 따라서, 플라스틱 제품의 표면상에 아크릴레이트인 프라이머 피복물을 사용하여 얻어질 수 있는 실질적으로 개선된 SiOX 표면 피복물로 인하여 본 제품의 투과성은 상당히 감소된다.

상기 PVDC 층은 홈 (defects) 및 / 또는 요철 부분을 채우기 때문에 SiOX 층을 개선시킨다. 더욱이, 상기 PVDC 피복물은 SiOX 피복물의 내마모성 (resistance of abration) 을 개선시킨다.

본 발명의 다층 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 통상적으로 튜브내의 혈액에 대하여 행해지는 테스트 및 분석을 방해하지 않을 것이다. 이러한 테스트에는, 이들에 한정된 것은 아니지만, 통상의 화학 분석, 생물학적 비활성도, 혈액학, 혈액 화학, 혈액형 분류, 독성 분석 또는 치료약 효능 측정 및 체액과 관련된 다른 임상 테스트를 포함한다. 더욱이, 차단성 피복물로 피복된 플라스틱 채혈 튜브는 원심분리기와 같은 자동화된 기계에 사용될 수 있고 실질적으로 광학적 또는 기계적 및 기능적 특성에 변화를 주지 않는 살균 방법에서 일정 수준의 복사선에 노출될 수 있다.

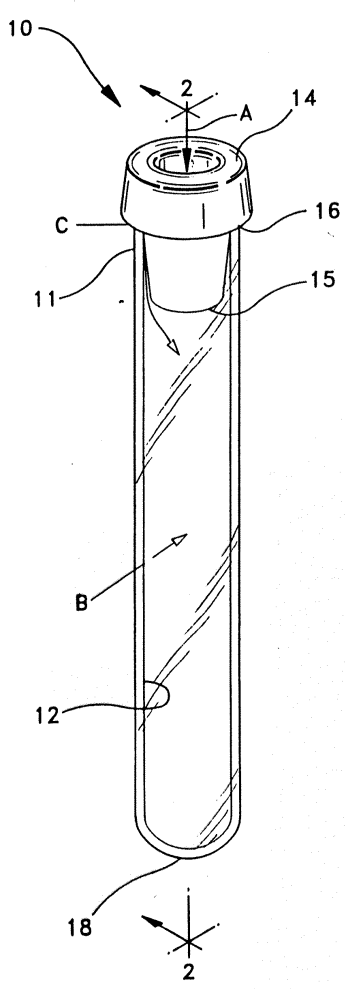
(57) 청구의 범위

청구항 1

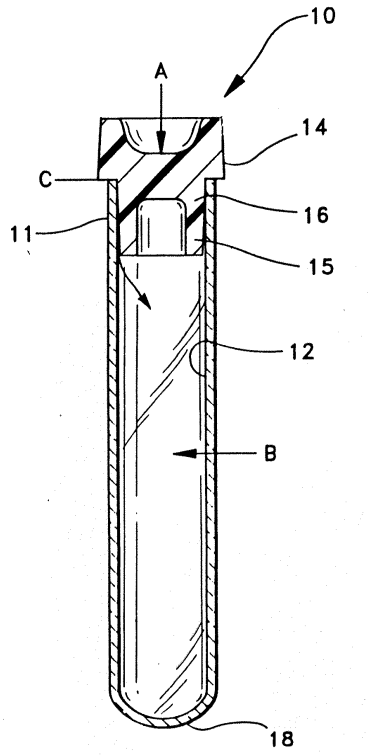
샘플 조립체로서 개방 말단, 폐쇄 말단, 내표면 및 외표면을 갖는 플라스틱 용기 ; 및 상기 용기의 외표면과 연결되었으며 상기 용기의 외표면 대부분에 걸쳐 뻗어있는 다층의 차단성 피복물로서, 제 1 층은 아크릴레이트 프라이머 피복물 재료를 포함하며, 상기 제 1 층상의 제 2 층은 메탈 옥사이드를 포함하며 상기 제 2 층상의 제 3 층은 유기 재료를 포함하는 다층의 차단성 피복물을 포함하는 샘플 조립체.

도면

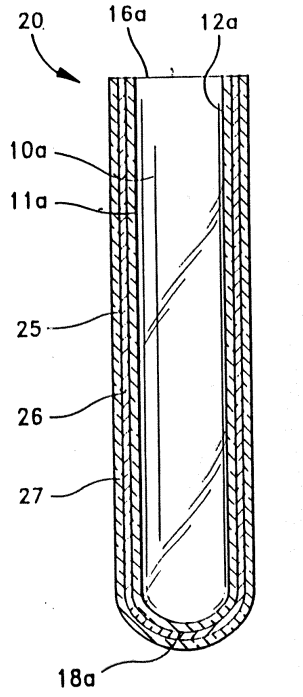
도면1



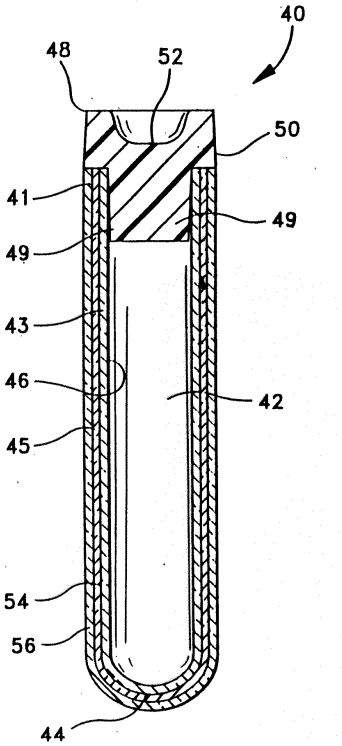
도면2



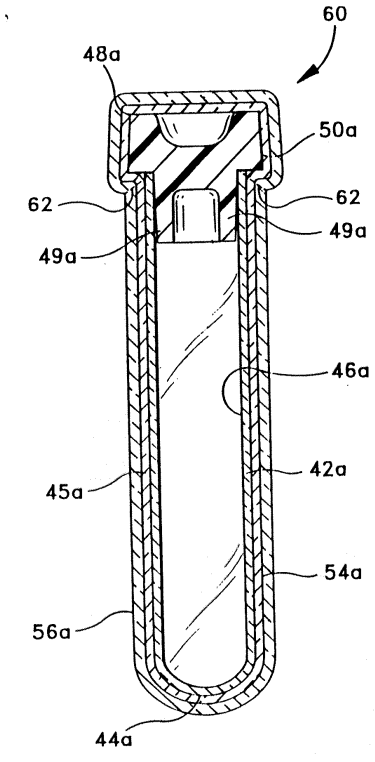
도면3



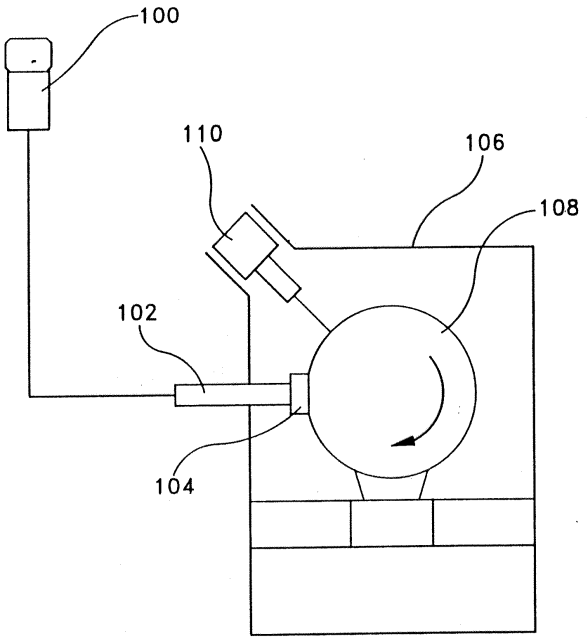
도면4


40
48
52
50
41
49
49
43
46
42
45
54
56
44

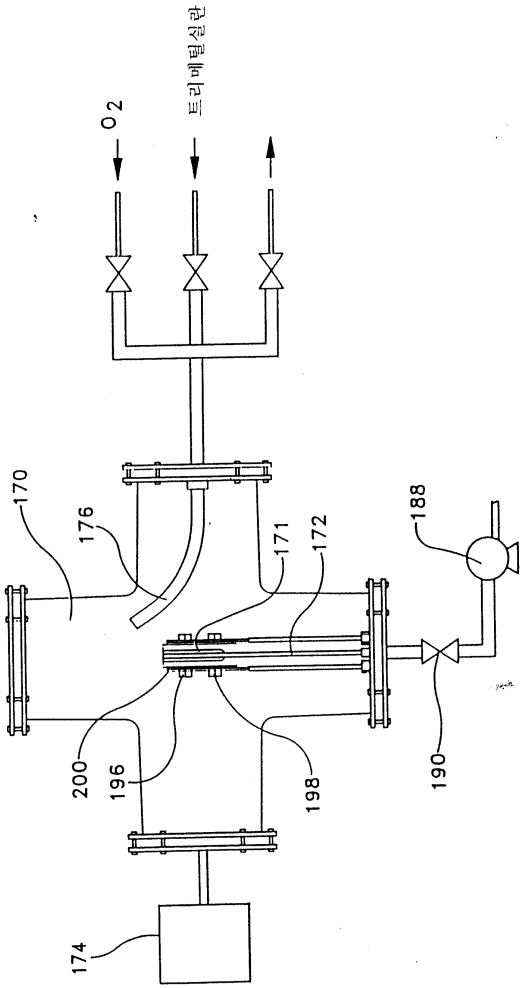
도면5


60
48a
50a
62
62
49a
49a
46a
42a
45a
54a
56a
44a

도면6


100
110
106
108
102
104

도면7


O2
트리메틸실란
170
176
171
172
188
200
196
198
190
174

도면8

