(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3625497号
(P3625497)
(45)発行日　平成17年3月2日(2005.3.2)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
A61L 31/00	A61L	31/00	C
A61J 1/10	C08L	23/02	
A61J 1/14	C08L	53/00	
C08L 23/02	A61J	1/00	331A
C08L 53/00	A61J	1/00	390M

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平6-221555
(22)出願日　平成6年9月16日(1994.9.16)
(65)公開番号　特開平8-84767
(43)公開日　平成8年4月2日(1996.4.2)
審査請求日　平成13年6月5日(2001.6.5)

(73)特許権者　000109543
テルモ株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４４番１号
(72)発明者　東雲　修身
静岡県富士宮市三園平８１８番地　テルモ株式会社内

審査官　安川　聡

(56)参考文献　特開平０４－３１４４５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１５８８６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０６８３６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３０８８４５（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】医療容器用基材

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリプロピレン、ポリブテン－１もしくはこれらを主成分とするコポリマー（Ａ）とブロック（ポリスチレン－ポリ－１，２－イソプレン）の水素添加物（Ｂ）との重合体組成物を形成層として含むことを特徴とする医療容器用基材。
【請求項２】
前記（Ａ）と前記（Ｂ）との重量割合は、４０：６０～９０：１０である請求項１に記載の医療容器用基材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は血液、医薬液等医療分野において扱われる液体を保存する容器、搬送するチューブ（連結管）等に適した医療容器用基材に関する。
【０００２】
【従来の技術】
採血、輸血、輸液等の医療分野において用いられる容器やチューブの材料には安全性・衛生性の他種々の性能が要求されるが、なかでも柔軟性、透明性、耐熱性（耐高圧蒸気滅菌性）およびこれらのバランスは重視される項目である。
【０００３】
上記用途のポリマー素材としては従来から軟質ポリ塩化ビニルおよびエチレン酢酸ビニル

コポリマー、低密度ポリエチレンの如きポリエチレン系ポリマーが代表例であるが、軟質ポリ塩化ビニルでは可塑剤の溶出、着色、廃棄処理などにおいて問題を生じることがある。

【０００４】

ポリエチレン系の場合は柔軟性、透明性と耐熱性とのバランスに欠ける。ポリエチレン系のうち低密度ポリエチレンの場合柔軟性、透明性が比較的よいが必然的に軟化点が低くなるので耐熱性が低下し、通常１００～１３０℃で行われる高圧蒸気滅菌に耐えられず、ブロッキング、失透（白化）、アバタ状のムラの発生、変形などを生じやすい。

【０００５】

耐熱性を上げる方法として化学架橋、放射線架橋等があるが、製造工程の複雑化は避けられない。

【０００６】

ポリプロピレンも医療容器に広く使われているポリマーであり、その良好な耐熱性はポリエチレンに対してはるかに有利であるが、高剛性であり（柔軟性に乏しく）、軟質化のためには単なる共重合だけでは不足である。

【０００７】

また、ポリブテン－１も比較的柔軟性があるポリオレフィンであるが、透明性に欠ける。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来技術の持つ上述の如き諸問題が解消された医療容器用基材を提供すべく、ポリプロピレンとポリブテン－１の改良に焦点をあて、検討を行った。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明者の検討で明らかになったのは特定構造のブロックコポリマーをポリプロピレンやポリブテン－１に配合することが、上記課題解決につながることであり、ポリプロピレン、ポリブテン－１もしくはこれらを主成分とするコポリマー（Ａ）とブロック（ポリスチレン－ポリ－１，２－イソプレン）もしくはその水素添加物（Ｂ）との重合体組成物を形成層として含む医療容器用基材を要旨とする本発明に至った。

【００１０】

すなわち、（Ａ）と（Ｂ）のポリマーは相溶性よく混和し、得られた重合体組成物は耐熱性が損なわれることなく透明性と柔軟性が向上するのである。

【００１１】

本発明における（Ａ）のうちポリプロピレンもしくはこれを主成分とするコポリマー（以下、ＰＰと称す）は通常の立体規則性構造のポリプロピレンすなわちアイソタクチックもしくはシンジオタクチックタイプの結晶性ポリマーを意味する。

【００１２】

これらは適宜選択されるが、柔軟性の点でコポリマー特にランダム性に富むコポリマーが有利である。

【００１３】

コモノマーとしてはエチレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、デセン－１、ドデセン－１、４－メチルペンテン－１など炭素原子数２～１２のα－オレフィン類が良く、コモノマー量３～４０モル％、より好ましくは５～３０モル％程度が適当である。特に好ましいＰＰ（Ａ）は曲げ弾性率（ＪＩＳＫ７２０３）が９，０００ｋｇ／ｃｍ^2　以下でビカット軟化点（ＪＩＳＫ７２０６）が１００℃以上のものであり、柔軟性、透明性および耐熱性のバランスの点から好適である。

【００１４】

そしてＰＰ（Ａ）は成形性、成形物の力学的性質などを考慮すると、温度２３０℃、荷重２，１６０ｇにおけるＭＦＲ（メルトフローレイト）が０．３～２０、より好ましくは０．５～１０であるのがよい。

【００１５】

また、（Ａ）のうちポリブテン－１もしくはこれを主成分とするコポリマー（以下ＰＢ－１と称す）はいわゆるアイソタクチックポリブテン－１もしくはこれを主成分とするコポリマーを意味し、通常公知の方法で製造される結晶性ポリマーである。

【００１６】

コポリマーの場合コモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ペンテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、４－メチルペンテン－１などのαオレフィン類がよい。これらはＰＢ－１の柔軟性、透明性などの改良のために導入されるが耐熱性、成形性や組成物の性質を考えると、コモノマーの導入量は１０モル以下、より好ましくは５モル％以下程度に抑えるのがよい。

【００１７】

さらに成形性や製品の力学的性質を考慮すると、ＰＢ－１は温度１９０℃、荷重２，１６０ｇにおけるＭＦＲが０．２～３０、より好ましくは０．５～２５のものがよい。

【００１８】

なお、ＰＰとＰＢ－１は任意の混合割合において相溶性、混和性に優れるので、（Ａ）はこれら両方の成分から構成されていてもさしつかえない。

【００１９】

次に、ブロック（ポリスチレン、ポリ－１，２－イソプレン）もしくはその水素添加物（Ｂ）はポリスチレンとポリ－１，２－イソプレンとのブロックコポリマーもしくはその水素添加物であるのはもちろんであるが、ポリスチレン－ポリ－１，２－イソプレン－ポリスチレン（以下ＳＩＳと称す）もしくはその水素添加物（以下水添ＳＩＳと称す）の如きトリブロックタイプのコポリマーが好ましく用いられる。

【００２０】

これらは通常公知の方法で製造されるが、ＰＰあるいはＰＢ－１との相溶性、柔軟性や透明性の付与効果、成形性、力学的性質などを考慮すると、ＳＩＳもしくは水添ＳＩＳ中のポリスチレン含量が１０～５０重量％、より好ましくは１５～４０重量％であって、温度１７０℃、荷重１０ｋｇにおけるＭＦＲが０．１～３０、より好ましくは０．３～２０であることがよい。

【００２１】

なお、ポリイソプレン部もしくは水添ポリイソプレン部は必ずしも全部が１，２－結合体である必要はなく、５０％程度以上が１，２－結合体であればよい（残りは主として１，４－結合体）。

【００２２】

また，水添ＳＩＳの場合その「水添度」は５０％以上、より好ましくは６０％以上であるのがよい。

【００２３】

また、ＰＰもしくはＰＢ－１（Ａ）とブロックコポリマー（Ｂ）との重合体組成物の組成は、透明性、柔軟性、耐熱性、成形性、力学的性質などを考慮すると、（Ａ）や（Ｂ）の種類・性質によって異なるが、一般には（Ａ）と（Ｂ）との重量割合が好ましくは４０：６０～９０：１０、より好ましくは４５：５５～８５：１５であるがよい。ホモＰＰの場合は剛性が高いので（Ｂ）の割合は比較的多くするのが通常である。

【００２４】

冒頭に記載した如く、本発明の医療容器用基材は（Ａ）と（Ｂ）との重合体組成物を成形層として含む。

【００２５】

ここで、「形成層として含む」とは、▲１▼容器（シート）が該重合体組成物のみからなる場合と、▲２▼容器が該重合体組成物を少なくとも一層とし他のポリマーを少なくも一層とする多層体からなる場合があるという意味であり、▲２▼は容器の力学的性質（強度、耐ピンホール性など）、ガス透過性（酸素、炭酸ガス、水蒸気などの）、成形性、熱シール性などを調節・改良するために採用される。

【００２６】

「他のポリマー」としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコールコポリマーなどが挙げられるが、本発明の趣旨を生かすためには、これらのポリマーの層をできるだけ薄くするのがよいのはもちろんである。

【００２７】

また、医療容器用基材の用途に要求される柔軟性、透明性、強度、ガスバリアー性あるいは単層体（▲１▼の場合）が多層体（▲２▼の場合）によって異なる。

【００２８】

一般にシートでは全体の厚さが、好ましくは０．０８～１ｍｍ、より好ましくは０．１０～０．８ｍｍ程度がよく、▲２▼の場合は該重合体組成物層が少なくとも０．０５ｍｍを占めるのがよい。

【００２９】

チューブでは全体の厚さが好ましくは０．５～３．０ｍｍ、より好ましくは０．８～２．０ｍｍが良く、▲２▼の場合は該重合体組成物層が少なくとも０．３ｍｍを占めるのがよい。

【００３０】

本発明において医療容器とは赤血球、血小板、血漿などの血液成分、生理食塩水、電解質液、デキストラン製剤、マンニトール製剤、糖類製剤、アミノ酸製剤、脂肪乳剤などの輸液を収容保存・搬送する容器やチューブを意味するが、かような製品は通常公知の方法で得られる。

【００３１】

容器の場合は、単層用もしくは多層用のＴダイあるいはサーキュラーダイを介して押出し（溶融温度はポリマーの組合せによって異なるが、好ましくは１６０～２５０℃、より好ましくは１８０～２３０℃の範囲がよい）、得られたフラット状のシート、パリソンなどについて、ブロー、延伸、サーモフォーミング、裁断、融着（シール）などの手法を適宜活用して所定の形状・形態に加工すればよい。

【００３２】

シートは無延伸物、延伸物いずれでもよい。

【００３３】

本発明の趣旨を損なわない範囲で、（Ｂ）以外の軟化用ポリマー（スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、非晶性のアタクチックポリプロピレンなど）を添加すること、シート間のブロッキングを防ぐために容器の内面や外面を粗面化することなどもあり得る。

【００３４】

チューブの製造は通常の単層押出しあるいは多層押出しで行われる。

【００３５】

【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。（実施例１～７、比較例１、２）

（１）実験方法

▲１▼原料ポリマーの準備：使用した原料ポリマーを表１に示す。なお原料ポリマーは全てペレット状である。

【００３６】

【表１】

原料記号	内　容
(A_1)	曲げ弾性率：７，０００ｋｇ／ｃｍ^2、ビカット軟化点：１２８℃、ＭＦＲ：２．０のアイソタクチック型ポリプロプレン系コポリマー
(A_2)	曲げ弾性率：２，５００ｋｇ／ｃｍ^2、融点：１２８℃、ＭＦＲ：２．０のアイソタクチック型ホモポリブテン－１
(B_1)	スチレン含量：２０重量％、ポリイソプレン中の１，２－結合量：７０％、ＭＦＲ：１０のＳＩＳ
(B_2)	スチレン含量：３０重量％、ポリイソプレン中の１，２－結合量：６５％、ＭＦＲ：１２のＳＩＳ
(B_3)	スチレン含量：２０重量％、ポリイソプレン中の１，２－結合量：６０％のＳＩＳのポリイソプレン部を完全水添して得た水添ＳＩＳ、ＭＦＲ：３．２

（注）各ポリマーのＭＦＲの測定条件は本文中に記載

【００３７】

▲２▼重合体組成物の調製：表１のポリマー群から適宜選択し、２軸溶融混合押出機に供給し、１６０～２１０℃で混練して押出されたストランドを冷水・カッティング・乾燥してペレット状の重合体組成物を得た。表２に組成を示す。

【００３８】

【表２】

組成物	内　容
(C_1)	A_1とB_1との重合体組成物(重量比 80:20)
(C_2)	A_1とB_1との重合体組成物(重量比 65:35)
(C_3)	A_1とB_1との重合体組成物(重量比 40:60)
(C_4)	A_1とB_3との重合体組成物(重量比 70:30)
(C_5)	A_1とB_3との重合体組成物(重量比 60:40)
(C_6)	A_2とB_2との重合体組成物(重量比 80:20)
(C_7)	A_2とB_2との重合体組成物(重量比 65:35)

【００３９】

▲３▼シートの作製：表１および表２のポリマーもしくは重合体組成物を用い、単層用もしくは多層用のＴダイから１７０～２１０℃でシート状物を押出し、２０℃に保たれたキャスティングローラーで冷却後、トリミングして厚さ０．３２ｍｍ、幅２３０ｍｍのシートを６ｍ／分の速度で捲き取った。

【００４０】

▲４▼重金属および溶出物試験：日本薬局方一般試験法「輸液用プラスチック容器試験法」に準じて、▲２▼で得られたシートについて試験を行った。

【００４１】

▲５▼容器の作製：▲２▼で得られたシートを１５０ｍｍ×２５０ｍｍの大きさに裁断し、これを２枚重ねて熱シールしてバッグを作製し、生理食塩水５００ｍｌを入れて密封した。

【００４２】

▲６▼高圧蒸気滅菌テスト：▲４▼の薬液入り容器をレトルト型高圧蒸気滅菌に入れ、温度１１０℃、ゲージ圧１．８ｋｇ／ｃｍ^2　、時間４０分の条件で高圧蒸気滅菌を行い、滅菌後室温まで冷却し、３昼夜放置した。

【００４３】
▲７▼容器表面の評価：▲５▼で得られたサンプリングについて、肉眼にて表面の状況を観察した。
【００４４】
▲８▼柔軟性の評価：▲５▼で得られたサンプルについて、容器シートの一部を切り取りＪＩＳＫ　７１１３に準じてシートの引張弾性率を測定した。
【００４５】
▲９▼透明性の評価：▲５▼で得られたサンプルについて容器シートの一部を切り取り島津ダブルビーム型自記分光光度計ＵＶ－３００を用いて、波長４５０ｎｍにおける水中透過率を測定した。
【００４６】
（２）実験結果
▲１▼シートの作製：シートの押出し成形は順調でいずれの組成においても、異物、発泡、ブロッキングなどは観察されず、均一なシートが得られた。
【００４７】
▲２▼重金属および溶出物試験結果：いずれの組成においても重金属および溶出物は日本薬局方「輸液用プラスチック容器試験法」に適合することが確認された。
【００４８】
▲３▼容器表面観察結果：いずれの組成においても高圧蒸気滅菌後の容器表面に異常は観察されなかった。
【００４９】
▲４▼柔軟性および透明性：表３に実施例および比較例の各構成における柔軟性および透明性の測定結果を示す。表３からも明らかなようにＰＰもしくはＰＢ－１（Ａ）と、ＳＩＳもしくは水添ＳＩＳ（Ｂ）との重合体組成物を層として含む容器シートは、他例と比較しても、柔軟性と透明性に優れることが確認された。
【００５０】
【表３】

例番号	シートの組成 厚さ（ｍｍ）	容器(シート)の性質	
		透過率 (%)	弾性率 (kg/cm^2)
実施例１	（C_1）０．３２	８６	２,３００
実施例２	（C_2）０．３２	９０	１,６００
実施例３	（C_4）０．３２	８８	２,０００
実施例４	（C_5）０．３２	９１	１,４００
実施例５	（C_6）０．３２	８５	１,６００
実施例６	外層(A_1)0.05／内層(C_3)0.29	９１	１,３００
実施例７	外層(A_1)0.03／内層(C_7)0.29	９０	１,２００
比較例１	（A_1）０．３２	７７	６,２００
比較例２	（B_1）０．３２	７０	２,３００

(注)実施例６および７において内層とは薬液と接触する側（容器の内壁側）を意味する。

【００５１】
【発明の効果】
以上記載した如く、本発明の医療容器用基材はＰＰもしくはＰＢ－１（Ａ）と特定のブロックコポリマー（Ｂ）との重合体組成物の持つ透明性、柔軟性、耐熱性、衛生性などを巧

みに利用して生じたものであり、生産性にも優れているので、その工業的価値は高い。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
A61L 15/00-33/18
C08L 1/00-101/16
A61J 1/00
CA/MEDLINE/BIOSIS/EMBASE(STN)
JSTPlus/JMEDPlus(JOIS)