



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0139308
 (43) 공개일자 2011년12월28일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08K 3/30</i> (2006.01) <i>C08G 65/00</i> (2006.01)
 <i>A61L 27/18</i> (2006.01) <i>A61L 27/44</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7026438</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년04월16일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년11월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/050631</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/122326
 국제공개일자 2010년10월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 0906823.0 2009년04월21일 영국(GB)</p> | <p>(71) 출원인
 인비비오 리미티드
 영국 에프와이5 4큐디 랭커셔 손튼 클레버리 힐하
 우스 인터네셔널 빅트렉스 테크놀로지 센터</p> <p>(72) 발명자
 발렌타인, 크레이그
 영국 에프와이5 4큐디 랭커셔 손튼 클레버리 힐하
 우스 인터네셔널 테크놀로지 센터 인비비오 리미
 티드</p> <p>엘트레이, 앤드류
 영국 랭커셔 비비5 2피에프 아크링톤 맨체스터 로
 드 187</p> <p>카트라이트, 케이트
 영국 에프와이5 4큐디 랭커셔 손튼 클레버리 힐하
 우스 인터네셔널 테크놀로지 센터 인비비오 리미
 티드</p> <p>(74) 대리인
 특허법인무한</p> |
|---|---|

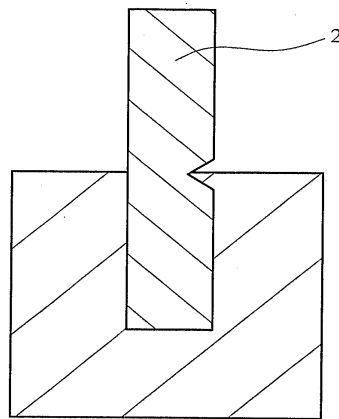
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 바륨 설페이트를 포함하는 고분자 물질

(57) 요약

폴리아릴에테르케톤 및/또는 폴리아릴에테르술폰의 충격 강도를 증가시키기 위한 바륨 설페이트의 용도는 바륨 설페이트와 고분자 물질의 조제하는 단계 및 제조된 조성물에 물을 포함하는 단계를 포함한다. 상기 물질은 이 식가능한 인공 기관에 사용될 수 있다.

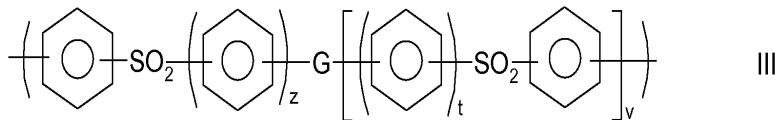
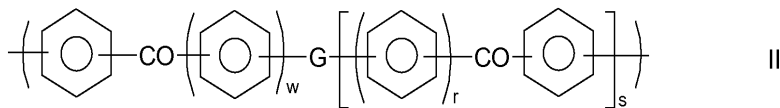
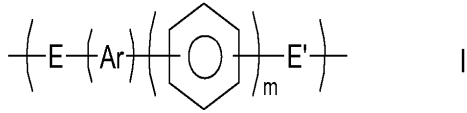
대표도 - 도1



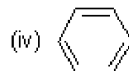
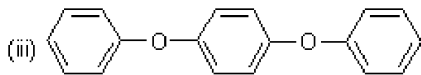
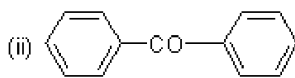
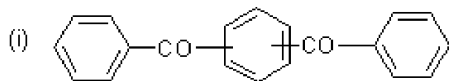
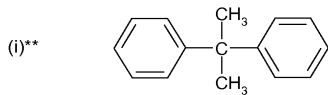
특허청구의 범위

청구항 1

이하 식I의 부위(moiety) 및/또는 이하 식II의 부위 및/또는 이하 식III의 부위를 갖는 고분자 물질의 충격 강도(impact strength)를 증가시키기 위한 바륨 설페이트(barium sulphate)의 용도(use):



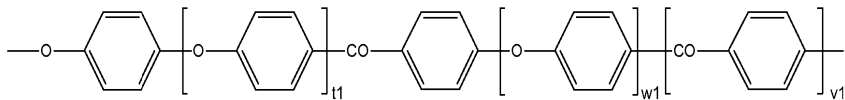
[식 중, m,r,s,t,v,w 및 z는 각각 0 또는 양의 정수를 나타내고, E 및 E'는 각각 산소 또는 황원자 또는 직접 결합(direct link)을 나타내고, G는 산소 또는 황원자, 직접 결합(direct link) 또는 -O-Ph-O- 부위를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타내고, Ar은 근접한 부위에 하나 이상의 페닐 부위를 통해 결합되는 이하 부위 (i)**, (i) 내지 (iv) 중 하나로부터 선택됨]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 물질은 이하 식의 반복 단위를 포함하는, 용도.



[식 중, t_1 , 및 w_1 는 각각 0 또는 1을 나타내고, v_1 은 0, 1 또는 2를 나타냄]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

c_1 은 1이고, v_1 은 0이고, w_1 은 0인, 용도.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 고분자 물질은 노치드 아이조드 충격 강도(ISO180에 따라, 0.25mm 노치로 컷팅되고(타입 A), 23°C에서 시험된 표본 80mm x 10mm x 4mm)가 적어도 4KJm^{-2} 인, 용도.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 바륨 설페이트는 D_{10} 입자 사이즈가 0.1 내지 1.0의 범위이고; D_{50} 입자 사이즈가 0.5 내지 2의 범위이고, D_{90} 입자 사이즈가 1.0 내지 5의 범위인, 용도.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고분자 물질의 중량%에 대한 바륨 설페이트의 중량%는 0.04 내지 0.4인, 용도.

청구항 7

제6항에 있어서,

바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 포함하는 조성물 중 바륨 설페이트의 중량%는 적어도 10중량%인, 용도.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 바륨 설페이트는 상기 고분자 물질의 노치드 아이조드 충격 강도를 적어도 10KJm^{-2} 증가시키는데 사용되는, 용도.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키는 바륨 설페이트 및 물의 용도를 포함하는 용도.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 바륨 설페이트에 대한 물의 중량%비는 0.01 내지 0.2의 범위인, 용도.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 포함하는 조성물 중 물의 중량%는 1중량% 이하인, 용도.

청구항 12

수분 및/또는 습윤 환경에서 사용될 수 있는 부분(part)을 제조하는데 사용되는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키기 위한 바륨 설페이트의 용도.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키는 방법으로:

상기 방법은 상기 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

조성물에 함유되는 물의 레벨을 증가시키기 위해 조성물을 처리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 부분의 충격 강도를 증가시키는 방법으로:

상기 방법은 부분에 함유되는 물의 레벨을 증가시키기 위해 부분을 처리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 포함하는 상기 부분에서 물의 중량%는 0.10중량% 내지 1중량%이고; 상기 부분에서 바륨 설페이트의 중량%는 10중량% 내지 30중량%이고; 상기 부분에서 상기 고분자 물질의 중량%는 적어도 40중량%인, 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,
상기 부분의 처리는 활성 처리(active treatment)를 포함하는, 방법.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 부분(part).

청구항 19

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 고분자 물질, 바륨 설페이트 및 물을 포함하는, 부분.

청구항 20

제19항에 있어서,
이식 가능한 인공 기관(implantable prosthesis)인, 부분.

청구항 21

제18항 내지 제20항에 따른 부분, 또는 제1항 내지 제16항에 따라 그 충격 강도가 증가하는 부분을 포함하는 패키지(package).

청구항 22

이식 가능한 인공 기관의 제조에 있어서, 제1항 내지 제11항에 정의된 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물의 용도.

청구항 23

이식 가능한 인공 기관을 제조하는 방법으로:

- (i) 제1항 내지 제11항에 정의된 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물을 선택하는 단계;
- (ii) 부분 또는 상기 부분의 전구체를 정의(define)하기 위한 상기 조성물의 용융 프로세싱(melt processing) 단계를 포함하는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 물질에 관한 것이고, 특히 그것에 한정되는 것은 아니지만, 개선된 노치드 아이조드 충격 강도(Notched Izod Impact Strength)를 갖는 고분자 물질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 노치드 아이조드 충격 강도(NIIS)는 ISO180에 따라 평가되고, 도 1에 나타난 표본 2는 수직 캔틸레버 빔(vertical cantilevered beam)과 같이 유지되어 있고, 펜듈럼(pendulum)에 의해 파괴되었다. 충격은 표본의

노치드측(notched side)에 발생한다.

[0003] NIIS 시험은 상기 고안의 부분으로서 노치(또는 노치와 유사한 형태)를 갖는, 고분자 물질로 이루어진 부분의 강도를 평가하는데 사용될 수 있거나 부분에 노치(또는 노치와 유사한 형태)를 생성할 수 있는, 손상에 의한 부분의 강도에 영향을 평가하는데 사용될 수 있다.

[0004] 정형외과용 임플란트 분야에 있어서, 노치 감도(notch sensitivity)는, 일부 경우에 있어서, 임플란트 파괴의 잠재적 원인이다. 예컨대, 동적 안정화 로드는 제조시 프리-노치드(pre-notched)되거나 수술 절차 동안 노치드 될 수 있다. 노치드 영역은 가능한 파괴점(failure point)으로 확인되었다. 마찬가지로, 고관절에 있어서, 노칭 및 골절의 위험을 야기할 수 있는 이식(implantation)에 있어서, 비구컵 충격(acetabular cup impingement)의 가능성이 있다. 일반적으로, 노치 감도는 스포츠 의학 용도(예컨대, 봉합 앵커(suture anchor) 및 스크류(screw)), 외상(예컨대, 플레이트(plates), 네일(nails) 및 스크류) 및 정형외과(예컨대, 비구컵(acetabular cups), 대퇴골두(femoral heads) 및 상완골두(humeral heads))에 중요할 수 있다.

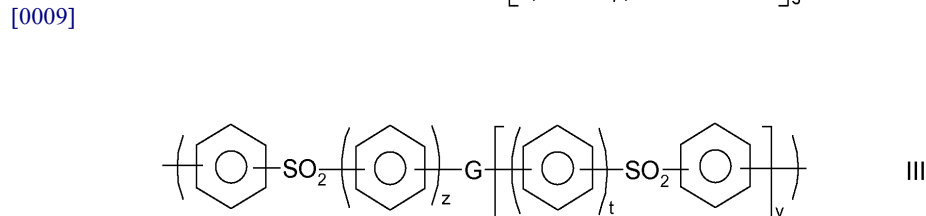
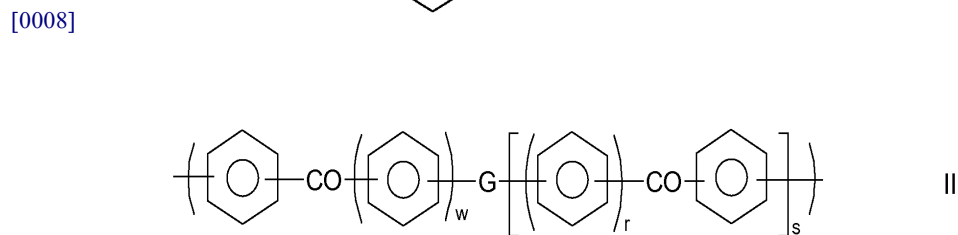
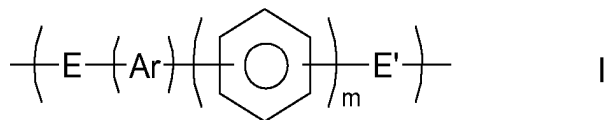
[0005] 다수의 비의학적 용도에 있어서, 특히 부분이 손상되어 노치가 나타날 위험이 있는 경우에 NIIS는 중요하다.

발명의 내용

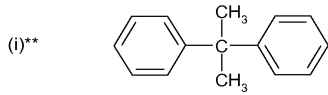
과제의 해결 수단

[0006] 상기 기재된 문제를 다루는 것이 본 발명의 목적이다.

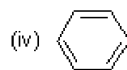
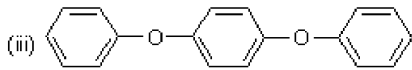
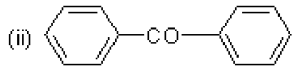
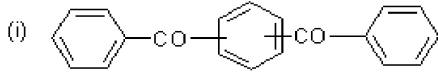
[0007] 본 발명의 제1 실시형태에 따라서, 이하 식I의 부위 및/또는 이하 식II의 부위 및/또는 이하 식III의 부위를 갖는, 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키기 위한 바륨 설페이트의 용도를 제공한다.



[0011] m,r,s,t,v,w 및 z는 각각 0 또는 양의 정수를 나타내고, E 및 E'는 각각 산소 또는 황원자 또는 직접 결합(direct link)을 나타내고, G는 산소 또는 황원자, 직접 결합(direct link) 또는 -O-Ph-O- 부위를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타내고, Ar은 근접한 부위에 하나 이상의 페닐 부위를 통해 결합되는 이하 부위 (i)** , (i) 내지 (iv) 중 하나로부터 선택되었다.



[0012]



[0013]

[0014] 본 명세서에 달리 언급하지 않으면, 페닐 부위는 결합되는 부위에 1,4-, 결합을 갖는다.

[0015] (i)에 있어서, 중간 페닐(middle phenyl)은 1,4- 또는 1,3-치환될 수 있다. 바람직하게는 1,4-치환되었다.

[0016] 상기 고분자 물질은 식 I의 반복단위의 하나 이상의 다른 형태; 식 II의 반복단위의 하나 이상의 다른 형태; 식 III의 반복단위의 하나 이상의 다른 형태를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 그러나 식 I, II 및/또는 III의 반복단위의 하나의 형태만이 제공된다.

[0017] 상기 부위 I, II 및 III은 적합한 반복 단위이다. 고분자 물질에 있어서, 단위 I, II 및/또는 III은 서로 적합하게 결합되었다-즉, 단위 I, II 및 III 사이에 결합되는 다른 원자 또는 기는 없다.

[0018] 단위 I, II 및 III에서 페닐 부위는 치환되지 않는 것이 바람직하다. 상기 페닐 부위는 교차 결합(cross-linked)되지 않는 것이 바람직하다.

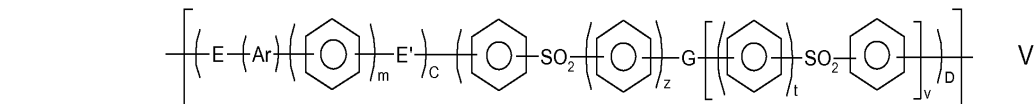
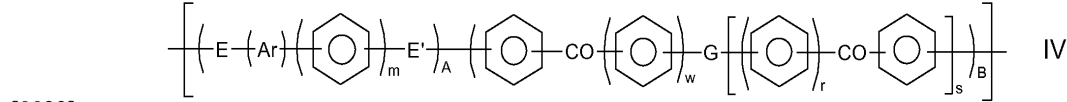
[0019] w 및/또는 z는 0보다 크고, 각각의 페닐렌 부위는 식 II 및/또는 III의 반복단위에서 다른 부위와 독립적으로 1,4- 또는 1,3-결합을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 페닐렌 부위는 1,4-결합을 가진다.

[0020] 바람직하게는, 고분자 물질의 고분자 쇄는 -S- 부위를 포함하지 않는다. 바람직하게는, G는 직접 결합을 나타낸다.

[0021] 적합하게, "a"는 상기 고분자 물질에서 식 I의 단위의 몰%를 나타내고, 적합하게, 각각의 단위 I는 동일하며; "b"는 상기 고분자 물질에서 식 II의 단위의 몰%를 나타내고, 적합하게 각각의 단위 II는 동일하며; 또한 "c"는 상기 고분자 물질에서 식 III의 단위의 몰%를 나타내고, 적합하게 각각의 단위 III은 동일하다. 바람직하게는, a는 45-100의 범위이고, 더욱 바람직하게는 45-55의 범위이고, 특히 48-52의 범위이다. 바람직하게, b와 c의 합은 0-55의 범위이고, 더욱 바람직하게는 45-55의 범위이고, 특히 48-52의 범위이다. 바람직하게는, b와 c의 합에 대한 a의 비율은 0.9 내지 1.1의 범위이고, 더욱 바람직하게는 약 1이다. 적합하게, a, b 및 c의 합은 적

어도 90이고, 바람직하게는 적어도 95이고, 더욱 바람직하게는 적어도 99이고, 특히 약 100이다. 바람직하게는, 상기 고분자 물질은 필수적으로 부위 I, II 및/또는 III로 이루어진다.

[0022] 상기 고분자 물질은 이하 일반식IV의 반복단위를 갖는 동종 중합체 또는 이하 일반식V의 반복단위를 갖는 동종 중합체 또는 IV 및/또는 V의 적어도 2개의 다른 단위의 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다.

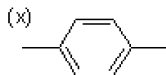
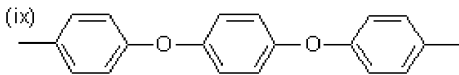
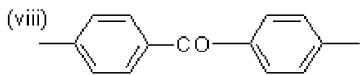
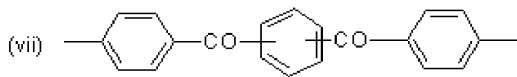
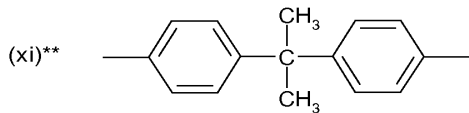


[0025] A, B, C 및 D는 각각 0 또는 1이고, E, E', G, Ar, m, r, s, t, v, w 및 z는 여기에 기재된 바와 같다.

[0026] 바람직하게, m은 0-3의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0-2이고, 특히 0-1이다. 바람직하게, r은 0-3의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0-2이고, 특히 0-1이다. 바람직하게, t는 0-3의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0-2이고, 특히 0-1이다. 바람직하게, s는 0 또는 1이다. 바람직하게, v는 0 또는 1이다. 바람직하게, w는 0 또는 1이다. 바람직하게, z는 0 또는 1이다.

[0027] 바람직하게, 상기 고분자 물질은 일반식 IV의 반복단위를 갖는 동종 중합체이다.

[0028] 바람직하게 Ar은 이하 부위 (xi)** 및 (vii) 내지 (x)로부터 선택된다.



[0029]

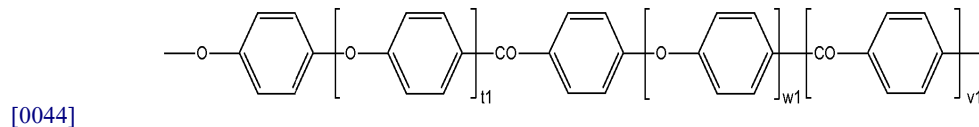
- [0030] (vii)에 있어서, 중간 페닐은 1,4- 또는 1,3-치환될 수 있다. 바람직하게는 1,4-치환되었다.
- [0031] 적합한 부위 Ar은 부위 (i), (ii), (iii) 및 (iv)이고, 물론 부위 (i), (ii) 및 (iv)가 바람직하다. 다른 바람직한 부위 Ar은 부위 (vii), (viii), (ix) 및 (x)이고, 물론 부위 (vii), (viii) 및 (x)가 특히 바람직하다.
- [0032] 고분자 물질의 특히 바람직한 종류(class)는 케톤 및/또는 에테르 부위와 함께 페닐 부위로 필수적으로 이루어지는 중합체(또는 공중합체)이다. 즉, 바람직한 종류에 있어서, 상기 고분자 물질은 페닐 이외에 -S-, -SO₂- 또는 방향족기를 포함하는 반복단위를 포함하지 않는다. 기재된 형태의 바람직한 고분자 물질은 이하를 포함한다:
- [0033] (a) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, Ar은 부위(iv)를 나타내고, E 및 E'는 산소원자를 나타내고, m은 0을 나타내고, w는 1을 나타내고, G는 직접결합을 나타내고, s는 0을 나타내고, A와 B는 1을 나타낸다(즉, 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)).
- [0034] (b) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, E는 산소원자를 나타내고, E'는 직접결합을 나타내고, Ar은 식(i)의 부위를 나타내고, m은 0을 나타내고, A는 1을 나타내고, B는 0을 나타낸다(즉, 폴리에테르케톤(polyetherketone)).
- [0035] (c) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, E는 산소원자를 나타내고, Ar은 부위 (i)를 나타내고, m은 0을 나타내고, E'는 직접결합을 나타내고, A는 1을 나타내고, B는 0을 나타낸다(즉, 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone)).
- [0036] (d) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, Ar은 부위(i)를 나타내고, E 및 E'는 산소원자를 나타내고, G는 직접결합을 나타내고, m은 0을 나타내고, w는 1을 나타내고, r은 0을 나타내고, s는 1을 나타내고, A와 B는 1을 나타낸다(즉, 폴리에테르케톤에테르케톤케톤(polyetherketoneetherketoneketone)).
- [0037] (e) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, Ar은 부위(iv)를 나타내고, E 및 E'는 산소원자를 나타내고, G는 직접결합을 나타내고, m은 0을 나타내고, w는 0을 나타내고, s, r, A 및 B는 1을 나타낸다(즉, 폴리에테르에테르케톤케톤(polyetheretherketoneketone)).
- [0038] (f) 식 IV의 단위로 필수적으로 이루어진 고분자 물질로, Ar은 부위(iv)를 나타내고, E 및 E'는 산소원자를 나타내고, m은 1을 나타내고, w는 1을 나타내고, A는 1을 나타내고, B는 1을 나타내고, r과 s는 0을 나타내고, G는 직접결합을 나타낸다(즉, 폴리에테르-디페닐-에테르-페닐-케톤-페닐-(polyether-diphenyl-ether-phenylketone-phenyl-)).
- [0039] 상기 고분자 물질은 비정질(amorphous) 또는 반정질(semi-crystalline)일 수 있다. 상기 고분자 물질은 반정질이 바람직하다. 중합체에서 결정도(crystallinity)의 레벨 및 범위는 예컨대 Blundell 및 Osborn (Polymer 24, 953, 1983)에 기재된 바와 같은 광각 X선 회절(광각 X선 산란(Wide Angle X-ray Scattering) 또는 WAXS라고도 함)에 의해 측정되는 것이 바람직하다. 또한, 결정도는 DSC(Differential Scanning Calerimetry)에 의해 평가될 수 있다.
- [0040] 상기 고분자 물질에서 결정도의 레벨은 적어도 1%, 적합하게는 적어도 3%, 바람직하게는 적어도 5%이고, 더욱 바람직하게는 적어도 10%일 수 있다. 특히 바람직한 실시형태에 있어서, 결정도는 30% 이상이고, 더욱 바람직

하계는 40% 이상이고, 특히 45% 이상일 수 있다.

[0041] 상기 고분자 물질(결정질인 경우)의 Tm(melting endotherm)의 주요 피크는 적어도 300°C일 수 있다.

[0042] 상기 고분자 물질은 상기 정의된 단위 (a) 내지 (f) 중 하나로 필수적으로 이루어진다.

[0043] 상기 고분자 물질은 바람직하게는 식(XX)의 반복단위로 이루어지고, 더욱 바람직하게는 식(XX)의 반복단위로 필수적으로 이루어진다.



[0045] t1 및 w1은 각각 0 또는 1을 나타내고, v1은 0, 1 또는 2를 나타낸다. 바람직한 고분자 물질은 t1=1, v1=0 및 w1=0; t1=0, v1=0 및 w1=0; t1=0, w1=1, v1=2; 또는 t1=0, v1=1 및 w1=0인 상기 반복단위를 갖는다. 더욱 바람직하게는 t1=1, v1=0 및 w1=0; 또는 t1=0, v1=0 및 w1=0을 갖는다. 가장 바람직하게는 t1=1, v1=0 및 w1=0을 갖는다.

[0046] 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 고분자 물질은 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르케톤에테르케톤케톤(polyetherketoneetherketoneketone) 및 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone)으로부터 선택된다. 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 고분자 물질은 폴리에테르케톤 및 폴리에테르에테르케톤으로부터 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 고분자 물질은 폴리에테르에테르케톤이다.

[0047] 상기 고분자 물질은 적어도 4KJm^{-2} , 바람직하게는 적어도 5KJm^{-2} , 더욱 바람직하게는 적어도 6KJm^{-2} 의 노치드 아이조드 충격 강도(ISO180을 따라 23°C에서 시험된, 표본 $80\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$, 커트 0.25mm 노치(A 형태))(이후 NIIS라고 함)를 가질 수 있다. 상술한 바와 같이 측정된, 상기 노치드 아이조드 충격 강도는 10KJm^{-2} 이하이고, 적당하게는 8KJm^{-2} 이하일 수 있다.

[0048] 이후에 언급되는 NIIS는 달리 말하지 않으면 상술된 바와 같이 측정된다.

[0049] 상기 고분자 물질은 적어도 0.06 kNsm^{-2} 의 용해점도(MV)를 갖는 것이 적합하고, 적어도 0.085 kNsm^{-2} 의 MV를 갖는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 적어도 0.12 kNsm^{-2} , 특히 적어도 0.14 kNsm^{-2} 의 MV를 갖는다.

[0050] MV는 $0.5 \times 3.175\text{mm}$ 의 텅스텐 카바이드 다이를 사용하여 전단속도(shear rate) 1000s^{-1} , 400°C에서 모세관 유동 측정법 작동을 사용하여 측정되는 것이 적합하다.

[0051] 상기 고분자 물질은 1.00 kNsm^{-2} 이하의 MV를 가질 수 있고, 바람직하게는 0.5 kNsm^{-2} 이하이다.

- [0052] 상기 고분자 물질은 0.09 내지 0.5 kNsm⁻²의 범위, 바람직하게는 0.14 내지 0.5 kNsm⁻²의 범위에서 MV를 가질 수 있다.
- [0053] 상기 고분자 물질은 적어도 20 MPa, 바람직하게는 적어도 60 MPa, 더욱 바람직하게는 적어도 80 MPa에서 50mm/minute의 속도로 23℃에서 시험되는 ISO527(표본 1b 형태)에 따라 측정된, 인장강도를 가질 수 있다. 인장 강도는 80-110 MPa의 범위, 더욱 바람직하게는 80-100 MPa의 범위이다.
- [0054] 상기 고분자 물질은 적어도 50 MPa, 바람직하게는 적어도 100 MPa, 더욱 바람직하게는 적어도 145 MPa의 ISO178 (2mm/minute의 속도로 3점 밴드(three-point-bend)에서 시험된, 80mm×10mm×4mm 표본)에 따라 측정된, 휨 강도를 가질 수 있다. 휨 강도는 145-180MPa의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 145-164 MPa의 범위이다.
- [0055] 상기 고분자 물질은 적어도 1 GPa, 적합하게는 적어도 2 GPa, 바람직하게는 적어도 3 GPa, 더욱 바람직하게는 적어도 3.5 GPa의 ISO178 (2mm/minute의 속도로 23℃에서 3점 밴드(three-point-bend)에서 시험된, 80mm×10mm×4mm 표본)에 따라 측정된, 휨 강도를 가질 수 있다. 휨 탄성률(flexural modulus)은 3.5-4.5 GPa의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3.5-4.1 GPa의 범위이다.
- [0056] 의심의 여지를 없애기 위해, 상기 고분자 물질의 상기 특성은 그 자체가 중합성 물질을 말한다(the aforesaid characteristics of said polymeric material refer to polymeric material per se (ie unfilled)).
- [0057] 상기 고분자 물질은 비정질 또는 반정질일 수 있다. 바람직하게는 반정질이다.
- [0058] 중합체에서 결정도(crystallinity)의 레벨 및 범위는 예컨대 Blundell 및 Osborn (Polymer 24, 953, 1983)에 기재된 바와 같은 광각 X선 회절(광각 X선 산란(Wide Angle X-ray Scattering) 또는 WAXS라고도 함)에 의해 측정되는 것이 바람직하다. 또한, 결정도는 DSC(Differential Scanning Calerimetry)에 의해 평가될 수 있다.
- [0059] 상기 고분자 물질에서 결정도의 레벨은 적어도 1%, 적합하게는 적어도 3%, 바람직하게는 적어도 5%이고, 더욱 바람직하게는 적어도 10%일 수 있다. 특히 바람직한 실시형태에 있어서, 결정도는 25% 이상일 수 있다.
- [0060] 상기 고분자 물질(결정질인 경우)의 Tm(melting endotherm)의 주요 피크는 적어도 300℃일 수 있다.
- [0061] 상기 바륨 설페이트는 D₁₀ 입자 사이즈가 0.1 내지 1.0 μ m의 범위이고; D₅₀ 입자 사이즈가 0.5 μ m 내지 2 μ m이고, D₉₀ 입자 사이즈가 1.0 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. D₁₀은 0.1 내지 0.6 μ m, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 μ m의 범위일 수 있다. D₅₀은 0.7 내지 1.5 μ m, 바람직하게는 0.8 내지 1.3 μ m의 범위일 수 있다. D₉₀은 1.5 내지 3 μ m, 바람직하게는 2.0 내지 2.5 μ m의 범위일 수 있다.
- [0062] 상기 고분자 물질의 중량%(wt%)에 대한 바륨 설페이트의 중량%의 비율은 0.04 이상일 수 있고, 적합하게는 0.07 이상이고, 바람직하게는 0.10 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.13 이상이고, 특히 0.16 이상이다. 일부 경우에 있어서, 상기 비율은 0.20 또는 0.22 이상일 수 있다. 상기 비율은 0.4 이하이거나, 0.3 이하일 수 있다.

- [0063] 상기 바륨 설페이트는 고분자 물질, 적합하게는 바륨 설페이트와 친밀히 혼합되는 것이 바람직하고, 고분자 물질은 실질적으로 동종의 혼합물로 정의한다.
- [0064] 바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 포함하는 조성물에서 바륨 설페이트의 중량%(wt%)는 적어도 5중량%, 적합하게는 적어도 8중량%, 바람직하게는 적어도 10중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 13중량%, 특히 적어도 16중량% 일 수 있다. 상기 바륨 설페이트의 중량%는 30중량% 이하 또는 25중량% 이하일 수 있다. 바륨 설페이트(및, 이후 기재된 바와 같이 선택적으로 물)를 포함하는 조성물에서 상기 고분자 물질의 중량%는 적어도 40중량%, 바람직하게는 적어도 45중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 50중량%일 수 있다. 일부 경우에 있어서, 상기 조성물의 99중량% 이상이 바륨 설페이트 및 상기 중합성 물질로 필수적으로 이루어질 수 있다. 다른 경우에 있어서, 상기 조성물은 하나 이상의 필러(filler), 예컨대 탄소 섬유(carbon fibre)를 포함할 수 있다. 조성물은 35중량% 또는 30중량%까지 탄소 섬유를 포함할 수 있다. 탄소 섬유가 포함되는 경우에, 상기 조성물은 탄소 섬유를 25-36중량% 포함하는 것이 적합하다.
- [0065] 상기 바륨 설페이트는 ISO180에 따라 측정된, 상기 고분자 물질의 NIIS를 적어도 10 KJm^{-2} , 적당하게는 적어도 20 KJm^{-2} , 바람직하게는 적어도 30 KJm^{-2} , 더욱 바람직하게는 적어도 40 KJm^{-2} 로 증가시키는데 사용될 수 있다. 상기 NIIS는 60 KJm^{-2} 이하로 증가될 수 있다.
- [0066] 기재된 바와 같이 바륨 설페이트를 포함하지 않는 동일한 조성물의 NIIS에 대한 기재된 바와 같이 바륨 설페이트를 포함하는 조성물의 NIIS의 비율은 적어도 2, 적합하게는 적어도 4, 바람직하게는 적어도 6, 보다 바람직하게는 적어도 8일 수 있다. 상기 비율은 15 이하 또는 11 이하일 수 있다.
- [0067] 상기 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물의 NIIS는 조성물이 물을 포함하는 경우에 증가된다. 따라서, 본 발명은 제1 실시형태에 따라 기재된 바와 같이 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키기 위해 바륨 설페이트 및 물의 사용을 확장한다.
- [0068] 바륨 설페이트에 대한 물의 중량%의 비율은 0.01 내지 0.2의 범위, 바람직하게는 0.02 내지 0.15의 범위일 수 있다. 상기 비율은 0.10 이하, 바람직하게는 0.05 이하, 더욱 바람직하게는 0.04 이하가 적합하다.
- [0069] 바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 또한 포함하는 조성물에서 물의 중량%는 적어도 0.10중량%, 바람직하게는 적어도 0.2중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 0.30중량%, 특히 적어도 0.40중량%일 수 있다. 물의 중량%는 1중량% 이하, 0.8중량% 이하, 0.6중량% 이하일 수 있다. 물의 중량%는 0.3 내지 0.7중량%, 적합하게는 0.4 내지 0.6중량%의 범위일 수 있다.
- [0070] 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 상기 조성물은 임의의 바람직한 형태, 예컨대 스톡 형태(stock shape), 필름 또는 섬유로 제공될 수 있다.
- [0071] 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 상기 조성물의 NIIS는 물이 존재하거나 하지 않음에 따라 가역적으로 된다는 것이 발견되었다. 충격 강도의 증가로부터 이익을 얻기 위해서, 수분 및/또는 습윤 환경에 사용되는 상기 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물로부터 제조된 부분(part)이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 수분 및/또는 습윤 환경에서 사용하기 위한 부분(part)을 만드는데 사용되는 제1 실시형태에 따른 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키기 위해 바륨 설페이트의 사용을 확대한다. 상기 환경은 액체 상태에 물을 포함할 수 있다. 액체 상태 중 물은 사용되는 부분과 접촉될 수 있다. 상기 환경은 물 및/또는 수증기의 원료를 실질적으로 둘러쌀 수 있고, 적합하게 포함한다. 상기 환경은 인간 또는 동물체(특히 전자(former))를 포함할 수

있고, 바람직하게는 인체의 내부 영역을 포함한다. 상기 부분은 이식될 수 있다.

- [0072] 본 발명의 제2 실시형태에 따라서, 제1 실시형태에 따라 기재된 고분자 물질의 충격 강도를 증가시키는 방법을 제공하고, 상기 방법은 상기 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0073] 상기 조성물, 고분자 물질, 바륨 설페이트, 충격 강도 및 제1 실시형태의 본 발명의 다른 특징은 필요한 부분을 약간 수정하여 제2 실시형태의 발명에 적용될 수 있다.
- [0074] 상기 방법은 상기 고분자 물질을 선택하고, 고분자 물질을 바륨 설페이트와 용융-배합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 방법은 함유되는 물의 레벨을 증가시키기 위해 조성물을 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 제3 실시형태에 따라서, 제1 실시형태에 따라 기재된 바와 같이 고분자 물질 및 바륨 설페이트를 포함하는 부분의 충격 강도를 증가시키는 방법을 제공하고, 상기 방법은 함유된 물의 레벨을 증가시키기 위한 부분을 처리하는 단계를 포함한다.
- [0077] 상기 부분은 상기 처리 후 제1 및 제2 실시형태에 따라 기재된 조성물의 특성을 가질 수 있다.
- [0078] 바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질을 포함하는 상기 부분에서 물의 중량%는 적어도 0.10중량%, 바람직하게는 적어도 0.20중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 0.30중량%, 특히 적어도 0.40중량%일 수 있다. 물의 중량%는 1중량% 이하, 0.8중량% 이하, 0.6중량% 이하일 수 있다. 물의 중량%는 0.3 내지 0.7중량%의 범위, 적합하게는 0.4 내지 0.6중량%의 범위일 수 있다.
- [0079] 상기 부분에서 바륨 설페이트의 중량%는 적어도 5중량%, 적합하게는 적어도 8중량%, 바람직하게는 적어도 10중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 13중량%, 특히 적어도 16중량%일 수 있다. 상기 바륨 설페이트의 중량%는 30중량% 이하 또는 25중량% 이하일 수 있다.
- [0080] 상기 부분에서 상기 고분자 물질의 중량%는 적어도 40중량%일 수 있다. 일부 경우에 있어서, 상기 부분의 99중량% 이상은 필수적으로 바륨 설페이트 및 상기 고분자 물질로 구성될 수 있다. 다른 경우에 있어서, 상기 부분은 하나 이상의 다른 필러, 예컨대 탄소 섬유를 포함할 수 있다. 부분은 35중량% 또는 30중량%까지 탄소 섬유를 포함할 수 있다. 탄소 섬유가 포함되는 경우에, 상기 부분은 적합하게는 25-35중량%의 탄소 섬유를 포함한다.
- [0081] 상기 부분의 처리는 활성 처리(active treatment)를 수반한다. 40℃ 이상, 적합하게는 60℃ 이상, 바람직하게는 80℃ 이상의 온도에서의 처리를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 부분은 스팀(steam)으로 처리될 수 있다. 상기 부분은 주위 압력 이상의 압력, 예컨대 2bar 또는 4bar 하에서 처리될 수 있다. 처리는 오토클레이브와 관련될 수 있고, 및/또는 스팀 살균과 관련될 수 있다.
- [0082] 본 발명은 제3 실시형태의 방법으로 제조된 부분을 확대한다.

- [0083] 본 발명의 제4 실시형태에 따라서, 제1 실시형태에 따라 기재된 바와 같은 고분자 물질 및 바륨 실페이트를 포함하는 조성물로부터 제조되는 부분이 제공된다.
- [0084] 바람직하게, 상기 부분은 NIIS를 증가시키기 위해 처리된다. 상기 부분은 제2 또는 제3 실시형태의 방법으로 처리될 수 있다.
- [0085] 상기 부분은 목적으로 하는 용도의 위치로부터 간격을 두거나, 및/또는 분리되는 것이 바람직하다. 상기 부분은 사용하려고 하는 환경의 외부가 바람직하다. 예컨대, 상기 부분이 인간 또는 동물체(바람직하게)에서 이식을 위한 것이라면, 상기 부분은 신체의 외부일 수 있지만, 적합하게는 행해지는 처리 덕분에 충격 강도 및/또는 여기에 기재된 부분의 다른 특성을 증가시킨다(if the part is for implantation in a human or animal body (as is preferred) the part may be outside the body but suitably has increased impact strength by virtue of the treatment to which it has been subjected and/or other features of the part described herein).
- [0086] 상기 부분은 인체에 이식을 위한 이식 가능한 부분, 예컨대 정형외과용 임플란트와 같은 이식가능한 인공 기관이 바람직하다. 역동적 안정화 로드(dynamic stabilisation rod)이거나, 인공 기관 고관절에 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 부분은 50중량% 이상의 상기 고분자 물질(바람직하게는 폴리에테르에테르케톤), 적어도 8중량%의 바륨 실페이트(바람직하게는 적어도 10중량% 또는 적어도 13중량%) 및 적어도 0.3중량%의 물(바람직하게는 적어도 0.45중량%)을 포함할 수 있다. 특히 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 부분은 적어도 55중량%의 폴리에테르에테르케톤, 적어도 10중량%의 바륨 실페이트 및 적어도 0.4중량%의 물을 포함한다. 상기 부분은 0 내지 34.6중량%의 다른 필러(filler), 예컨대 탄소 섬유를 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 제5 실시형태에 따라서, 적합하게는 살균되고, 제4 실시형태에 따른 부분 또는 제3 실시형태에 따라 충격 강도가 증가된 부분을 포함하는 패키지(package)를 제공한다.
- [0089] 상기 부분은 공기가 제거됨으로써 패키지에 배열될 수 있다. 예컨대, 금속(예컨대, 알루미늄)계 용기(lined receptacle)에서 진공 패키징(vacuum packed)될 수 있다.
- [0090] 제6 실시형태에 따라서, 제1 실시형태에 따른 고분자 물질 및 이식가능한 인공 기관, 예컨대 정형외과용 임플란트의 제조에서 바륨 실페이트를 포함하는 조성물의 사용이 제공된다.
- [0091] 제7 실시형태에 따라서, 이하를 포함하는 이식가능한 인공 기관, 예컨대 정형외과용 임플란트를 제조하는 방법을 제공한다:
- [0092] (i) 제1 실시형태에 따른 상기 고분자 물질 및 바륨 실페이트를 포함하는 조성물을 선택하는 단계;
- [0093] (ii) 부분 또는 상기 부분의 전구체를 분명히 하기 위해 상기 조성물을 용융 처리, 예컨대 압출(extruding) 또는 사출 성형(injection moulding)하는 단계.
- [0094] 상기 부분의 충격 강도는 제2 또는 제3 실시형태에 따라 기재된 바와 같이 증가될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 임의의 실시형태의 임의의 특징 또는 여기에 기재된 실시형태는 임의의 다른 발명의 임의의 실시형태

의 임의의 특징 또는 여기에 기재된 실시형태와 필요한 부분만 수정하여 조합될 수 있다.

[0096] 본 발명의 특정 실시형태는 실시예의 방법에 의해 설명될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097] 이하 물질은 이후에 언급된다.

[0098] PEEK-OPTIMA LT1 (상표)-Invivio Limited, Thornton, Cleveleys, UK 제품의 MV가 0.46KNsm^{-2} 인 폴리에테르에테르케톤의 이식가능한 그레이트(implantable grade).

[0099] 바륨 설페이트-그레이트 101750, X선 진단에서 엑스트라 퓨어.

[0100] 폴리에테르에테르케톤의 특성에 대한 바륨 설페이트의 영향은 이하 실시예에 기재된 바와 같은 실험의 범위에서 조사되었다.

실시예 1-폴리에테르에테르케톤/바륨 설페이트 조성물을 제조하는 일반적인 절차

[0102] 바륨 설페이트를 압출 컴파운딩 처리(extrusion compounding process)를 통해 PEEK-OPTIMA에 첨가했다. 실시예를 거쳐, 바륨 설페이트는 중량 측정에 의해 측정될 수 있고, 이중 압출기(twin screw extruder)로 사이드 피더(side feeder)를 통해 공급될 수 있어, 중합체 내에 필러의 균일한 분산을 제공하기 위해 친밀히 혼합되고 가소화된(plasticized) 중합체 용융물과 혼합된다. 일반적으로 필러는 화합물의 바람직한 기계적 특성에 따라 폴리머의 60중량%까지 첨가될 수 있다. 다이를 통한 이 혼합물의 압출은 차가운 스트랜드(strands) 또는 레이스(laces)를 생성하고, 이어지는 공정을 위해 제조시 작은 과립(granules)으로 잘게 절삭되기 전에 고화시켰다.

실시예 2-복합체의 시험편을 제조하는 일반적인 절차

[0104] 실시예 1에서 제조된 화합물을 인장 강도, 휨 강도 및 노치드 아이조드 충격 시험 각각에 대해 ISO 527-2 (시료ジオ메트리(geometry) 1B), ISO 178, 및 ISO 180의 요구에 따라, 시험편을 제조하기 위해 사출 성형했다.

실시예 3-20-시험편의 제조 및 시험

[0106] 시험편을 PEEK-OPTIMA LT1 및 바륨 설페이트 4중량% 내지 20중량%를 함유하는 실시예 1 및 2에 기재된 바와 같이 제조하고, 표 1에 기재된 바와 같이 다른 범위의 처리를 행했다.

[0107] 각각의 시험편을 노치드 아이조드 충격 강도에 대해 ISO180에 따라 시험했다. 인장 특성, 휨 특성에 대한 ISO572-2, ISO178 및 노치드 아이조드 충격 강도에 대한 ISO180(ISO572-2, ISO178 and for tensile properties, flexural properties and ISO180 for notched IZOD impact strength.). 결과를 표 2에 나타냈다.

표 1

전처리	바름 셀퍼이트의 양	
	4%wt	20%wt
A) 몰딩(As moulded)	실시예 3	실시예 12
B) 60일 자연 에이징 (밀폐 용기)	실시예 4	실시예 13
C) 60일 자연 에이징 (개방 용기)	실시예 5	실시예 14
D) 60일 자연 에이징과 200kGy 감마	실시예 6	실시예 15
E) 60일 자연 에이징과 200kGy 감마와 산소 에이징(5bar에서 40일)	실시예 7	실시예 16
F) 60일 자연 에이징과 200kGy 감마와 산소 에이징(5bar에서 40일)과 염분 흡수(90°C에서 3개월)하여 10년 생체 내에서 시뮬레이트	실시예 8	실시예 17
F) 60일 자연 에이징과 산소 에이징(5bar에서 40일)과 스팀 살균(3사이클)과 염분 흡수(90°C에서 3개월)	실시예 9	실시예 18
G) 60일 자연 에이징과 3 스팀 사이클(134°C)	실시예 10	실시예 19
G) 60일 자연 에이징과 3 EtO 사이클	실시예 11	실시예 20

[0108]

표 2

실시예	노치드 아이조드 충격 KJ/m ²
3	7.97
4	7.2
5	10.71
6	11.73
7	7.86
8	11.63
9	9.01
10	9.7
11	10.58
12	7.7
13	6.13
14	19.15
15	20.36
16	16
17	48.03
18	26.34
19	53.99
20	20.76

[0109]

[0110] 실시예 21-25-건식(dried) 및 "습식(wet)" 시험편의 비교

[0111] 시험편을 4 내지 20중량%로 변화하는 다른 필러 로딩(loadings)으로 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조하고, 2개의 다른 조건 하에서 ISO180에 따라 노치드 아이조드 충격 강도를 평가했다-첫째로, 72시간 동안 120°C에서 오븐에서 건조한 후; 둘째로, 134°C에서 20분 동안 스팀으로 살균한 후, 15시간 수분을 흡수시킨 후 134°C에서 20분 동안 스팀에서 더 살균했다. 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

실시예	바륨 셀페이트의 양 wt%	노치드 아이조드 충격 KJ/m ²	
		건조후	살균/흡수/살균후
21	4	5.08	5.6
22	6	4.36	6.75
23	10	3.82	7.58
24	15	3.74	8.6
25	20	4.17	16.54

[0112]

[0113] 실시예 26-순환 시험(Cyclical Testing)

[0114] 4중량% 및 20중량%의 바륨 셀페이트를 포함하는 각각의 시험편을 제조하고, 순환 시험으로 시험했다.

[0115] 첫째로, 4중량%의 바륨 셀페이트 시험편을 성형 후 시험했다; 그 후 72시간 동안 120°C에서 건조하고 재시험(re-tested)했다; 그 후 134°C에서 20분 동안 스팀에서 살균하고 재시험했다; 마지막으로 재건조(re-dried)하고 재시험했다. 결과를 표 4에 나타냈다.

표 4

실시예	바륨 셀페이트의 양(wt%)	시험을 착수한 시점	노치드 아이조드 충격 KJ/m ²
26	4	몰딩후	7.97
27	4	초기 건조후	6.74
28	4	살균후	9.64
29	4	재건조후	4.64
30	20	몰딩후	7.7
31	20	초기 건조후	5.37
32	20	살균후	29.8
33	20	재건조후	5.79

[0116]

[0117] 고찰

[0118] 폴리아릴에테르케톤에 바륨 셀페이트 및 물의 도입에 따른 충격 강도의 효과는 많은 산업적 이용을 가질 수 있다. 습윤한 환경에서 사용되는 부분을 제조하기 위해 특히 유용할 수 있으므로, 물의 최적량(약 0.15중량%로

밑어짐)은 폴리아릴에테르케톤 및 바륨 설페이트를 포함하는 조성물 내에 유지될 수 있다. 적합하게 습윤한 환경은 인체에서 발견되고, 결과적으로 부분은 폴리아릴에테르케톤 및 바륨 설페이트로부터 제조되고, 선택적으로 다른 필러는 전 처리(pre-conditioned)되어 물을, 예컨대 0.15중량% 함유하고, 이식된다. 이식되는 경우에, 물의 레벨은 유지되어, 충격 강도가 놀랍게 개선된다. 또한, 다른 특성, 예컨대 폴리아릴에테르케톤의 다른 기계적 특성은 바륨 설페이트 및/또는 물의 도입에 의해 결정적으로 영향받지 않는다는 것을 발견했다. 또한, 폴리아릴에테르케톤을 화학적으로 변화되지 않는다.

도면

도면1

