



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 759 A5

⑤① Int. Cl. 4: A 61 M 5/18
A 61 M 5/315

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 7556/80

⑫② Anmeldungsdatum: 09.10.1980

⑫③ Priorität(en): 09.10.1979 JP 54-130178
18.07.1980 JP 55-98472

⑫④ Patent erteilt: 15.04.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1985

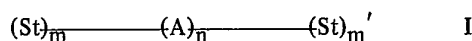
⑫⑦ Inhaber:
Terumo Corporation, Tokyo (JP)

⑫⑧ Erfinder:
Watanabe, Teruko, Meguro-ku/Tokyo (JP)
Ichikawa, Toshiiji, Suginam-ku/Tokyo (JP)

⑫⑨ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫⑤ **Spritze und Dichtung für diese Spritze.**

⑫⑦ Es wird eine Spritze beschrieben, die aus einem äusseren Zylinder und einer Dichtung besteht, die sich mindestens zu einem Teil mit der Innenwand des genannten äusseren Zylinders unter Druck stehend in gleitbarem Kontakt befindet, so dass dadurch eine wasserdichte Abdichtung erreicht wird. Die Dichtung besteht aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial, welches ein Block-copolymer enthält, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50'000 bis 200'000 aufweist und die allgemeine Formel I

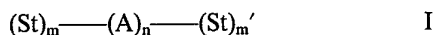


besitzt, wobei in dieser Formel die Symbole die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

Der in gleitfähigem Kontakt stehende Teil wird im Inneren des Zylinders auf einen Kompressionswert C (%) zusammengedrückt, und zwar liegt dieser Kompressionswert in einem vorgewählten Bereich, der ausgewählt wird entsprechend dem jeweiligen Innendurchmesser des Zylinders. Das Produkt der totalen Kontaktfläche S (mm²) bei einem Kompressionswert C (%) des mit der inneren Wand des Zylinders in Kontakt stehenden Teiles mit dem Kompressionswert C (%) ist 350 bis 900.

PATENTANSPRÜCHE

1. Spritze, bestehend aus einem äusseren Zylinder und einer Dichtung, die mindestens zu einem Teil mit der Innenwand des genannten äusseren Zylinders unter Druck stehend in gleitbarem Kontakt sich befindet, wodurch eine wasserdichte Abdichtung erreicht wird, und wobei diese Dichtung aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial aufgebaut ist, welches ein Blockcopolymer enthält, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50 000 bis 200 000 aufweist und die allgemeine Formel I



besitzt, wobei in dieser Formel

St eine Einheit ist, welche sich von Styrol ableitet,

A eine Einheit ist, welche sich von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 2–5 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen von diesen Einheiten ableitet, und

m, m' und n die Molprozentanteile der jeweiligen Einheiten bedeuten, wobei die Summe von m und m' 2 bis 20 Molprozent ausmachen, und wobei diese Spritze weiterhin eine Vorrichtung umfasst, um die genannte Dichtung innerhalb dieses äusseren Zylinders gleitend zu bewegen, wobei der genannte gleitbare kontaktierende Teil der Dichtung innerhalb des äusseren Zylinders mit einem Kompressionswert C (%) eines vorbestimmten Bereiches, der entsprechend dem jeweiligen Innendurchmesser des genannten äusseren Zylinders ausgewählt wird, zusammengedrückt wird, und wobei das Produkt (S × C) der totalen Kontaktfläche S (mm²) des genannten in gleitbarem Kontakt stehenden Teiles mit der inneren Wand des äusseren Zylinders unter dem genannten Kompressionswert C (%) einen Wert von 350 bis 900 aufweist, wobei der Wert von S (mm²) in Anwesenheit des genannten Kompressionswertes C (%) gemessen wird.

2. Spritze gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomermaterial zudem 5 bis 200 Gew.-Teile eines Harzes auf Polyolefinbasis enthält, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren.

3. Spritze gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtung aus einem zylindrischen Körper besteht, welcher eine erste Stirnfläche, eine zweite Stirnfläche und eine umfangsfläche aufweist, wobei ein konischer Kopfteil einen integralen Bestandteil der genannten ersten Stirnfläche des zylindrischen Körpers darstellt, und wobei dieser zylindrische Körper eine ringförmige Einkerbung in der genannten Umfangsfläche des zylindrischen Körpers aufweist, wobei durch diese Einkerbung zwei gleitbare Kontaktstellen zur Verfügung gestellt werden, welche flache Oberflächen aufweisen, welche jeweils durch einen Teil der genannten Umfangsoberfläche definiert sind.

4. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in gleitbarem Kontakt stehenden Teile der Dichtung trapezförmige Querschnittsflächen aufweisen.

5. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der in Kontakt stehenden Teile und die Seite der Einkerbung zueinander einen Winkel von 10 bis 30° ausbilden.

6. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol A eine Einheit ist, welche sich aus einer Kombination von Äthylen und Isobutylen, oder Isopren ableitet.

7. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Block-copolymer ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50 000 bis 150 000 aufweist.

8. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, da-

durch gekennzeichnet, dass das Block-copolymere eine Gesamtmenge von 2 bis 10 Mol-% an Styroleinheiten enthält.

9. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das im Elastomermaterial zusätzlich enthaltene, auf Polyolefinbasis bestehende Harz Polyäthylen, Polypropylen oder ein Äthylenpropylen-copolymer ist.

10. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das im Elastomermaterial zusätzlich vorhandene, auf Polyolefinbasis bestehende Harz in einer Menge von 10 bis 180 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren, enthalten ist.

11. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte Kompressionswert C (%) im Bereich von 0,6 bis 18,3% ausgewählt wird, entsprechend dem jeweiligen Innendurchmesser des äusseren Zylinders.

12. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 4,7 mm aufweist, und der Kompressionswert C (%) im Bereich von 3,9 bis 18,3% gewählt wird.

13. Spritze gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 6,5 mm aufweist und der Kompressionswert C (%) im Bereich von 2,8 bis 11,6% gewählt wird.

14. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 9,0 mm aufweist und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 2,0 bis 9,5% gewählt wird.

15. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 13,0 mm aufweist, und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 0,6 bis 6,8% ausgewählt wird.

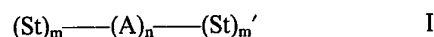
16. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 15,8 mm aufweist, und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 1,1 bis 5,7% ausgewählt wird.

17. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 20,1 mm aufweist, und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 1,0 bis 4,7% ausgewählt wird.

18. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 23,1 mm aufweist, und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 1,5 bis 6,3% ausgewählt wird.

19. Spritze nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere Zylinder einen Innendurchmesser von 29,1 mm aufweist, und dass der Kompressionswert C (%) im Bereich von 2,5 bis 6,3% ausgewählt wird.

20. Dichtung für eine Spritze nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial aufgebaut ist, welches ein Block-copolymer enthält, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50 000 bis 200 000 aufweist und die allgemeine Formel I



besitzt, wobei in dieser Formel

St eine Einheit ist, welche sich von Styrol ableitet,

A eine Einheit ist, welche sich von einem ungesättigten

Kohlenwasserstoff mit 2–5 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen von diesen Einheiten ableitet, und

m, m' und n die Molprozentanteile der jeweiligen Einheiten bedeuten, wobei die Summe von m und m' 2–20 Mol-% ausmachen.

21. Dichtung gemäss Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomermaterial zudem 5 bis 200 Gew.-Teile eines Harzes auf Polyolefinbasis, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Spritze, die aus einem äusseren Zylinder und einer Dichtung besteht und weiterhin eine Vorrichtung umfasst, um die Dichtung innerhalb des Zylinders gleitend zu bewegen. Diese Dichtung befindet sich mindestens zu einem Teil mit der Innenwand des genannten äusseren Zylinders unter Druck stehend in gleitbarem Kontakt, wodurch eine wasserdichte Abdichtung erreicht wird.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine Dichtung für diese Spritze. Diese Dichtung weist im Vergleich zu bisher üblichen entsprechenden Dichtungen eine verbesserte Gleitfähigkeit auf.

Eine Spritze besteht im allgemeinen aus einem äusseren Zylinder, einer Dichtung welche eingekapselt darin vorhanden ist um in gleitende Bewegungen versetzt zu werden, sowie aus einem Betätiger für die genannte gleitende Dichtung. Wichtige Eigenschaften welche für derartige Spritzen erfordert werden sind die Luftundurchlässigkeit, Wasserundurchlässigkeit und Gleitfähigkeit der Dichtung. Luft- und Wasserundurchlässigkeit wird erfordert um Leckagen bezüglich Flüssigkeit und Einführung von Luft zwischen der äusseren Oberfläche der Dichtung und der Innenwand des äusseren Zylinders zu verhindern, und zwar beim Beladen oder Entladen einer Flüssigkeit, welche sich innerhalb der Spritze befindet. Die Gleitfähigkeit ist wichtig für die Erleichterung der Beladung und Entladung der in der Spritze befindlichen Flüssigkeit. Zusätzlich zu diesen Erfordernissen sollte eine für medizinische Zwecke geeignete Spritze insbesondere nicht in nachteiliger Weise irgendwelche Medikamente oder Blutbestandteile beeinflussen, mit welchen sie in Kontakt kommt.

Die Dichtungen üblicher Spritzen bestehen nach dem Stand der Technik aus einem gummiartigen Material, wie zum Beispiel Naturgummi, Isoprengummi oder Styrol-butadiengummi, wobei diese Materialien mit Schwefel vulkanisiert werden. Diese Dichtungen werden innerhalb eines äusseren Zylinders aus Kunststoffmaterial eingeschlossen. Obwohl diese Art von konventionellen Dichtungen eine gute Luft- und Wasserundurchlässigkeit aufweist, zeigen die nach dem Stand der Technik bekannten Dichtungen keine gute Gleitfähigkeit innerhalb des äusseren Zylinders, selbst wenn Silikon sowohl auf die gesamte äussere Oberfläche der Dichtung als auch auf die Innenwand des äusseren Zylinders angewandt wird. Die Verwendung derartiger Dichtungen war dementsprechend bisher relativ unpraktisch. Darüber hinaus erfordert eine nach dem Stand der Technik hergestellte Dichtung eine relativ grosse Kraft am Anfang der Bewegung aus einer in Ruhelage befindlichen Position innerhalb des äusseren Zylinders heraus, d.h. die anfängliche Bewegung ist nur schwierig zu erreichen. Wenn dementsprechend der Versuch unternommen wird die Dichtung aus einer in Ruhelage befindlichen Position zu einer relativ nahe gelegenen Zielposition zu bewegen, so ist die erforderliche Kraft,

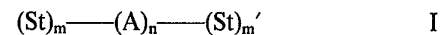
die nötig ist um diese Bewegung auszuführen, manchmal so gross, dass eine Bewegung entsteht, welche über die Zielposition hinaus reicht, d.h. man stellt eine ruckartige Bewegung fest. Dementsprechend ist es schwierig eine erwünschte Menge einer flüssigen Probe in korrekter Weise zu laden oder zu entladen.

Zusätzlich werden bei einer üblichen Spritze des oben beschriebenen Typs Zusätze, wie zum Beispiel Schwefel, ein Vulkanisationsbeschleuniger und ein Füllstoff, dem Gummimaterial bei der Herstellung zugefügt. Dementsprechend können beim In-Kontakt-Kommen der Dichtung mit Blut oder Medikamenten, wie zum Beispiel Injektionslösungen, bei der Verwendung die Zusatzstoffe in das Blut oder die Medikamente eluiert werden. Dementsprechend stellen die Dichtungen, welche nach dem Stand der Technik hergestellt werden, Probleme bei der medizinischen Verwendung auf. Darüber hinaus war bisher, wenn die üblichen Dichtungen hergestellt werden, indem man ein Formgebungsverfahren anwendet bei welchem ein Vulkanisationsschritt zur Umwandlung eines Kunststoffmaterials in ein elastisches Material auftritt, die Produktivität entsprechend unterlegen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, eine Spritze mit einer Dichtung zur Verfügung zu stellen, die bezüglich ihrer Gleitfähigkeit bisher bekannten derartigen Spritzen überlegen ist und die auch eine sehr gute Luftundurchlässigkeit und Wasserundurchlässigkeit besitzt.

Überraschenderweise zeigt es sich, dass die angestrebten Ziele mit einer Spritze erreicht werden können, deren Dichtung aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial aufgebaut ist, welches ein weiter unten noch genau definiertes Block-copolymer enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Spritze, bestehend aus einem äusseren Zylinder und einer Dichtung, die mindestens zu einem Teil mit der Innenwand des genannten äusseren Zylinders unter Druck stehend in gleitbarem Kontakt sich befindet, wodurch eine wasserdichte Abdichtung erreicht wird, und wobei diese Dichtung aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial aufgebaut ist, welches ein Block-copolymer enthält, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50 000 bis 200 000 aufweist, und die allgemeine Formel I



besitzt, wobei in dieser Formel

St eine Einheit ist, die sich von Styrol ableitet,

A eine Einheit ist, welche sich von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 2–5 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen von diesen Einheiten ableitet, und

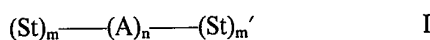
m, m' und n die Molprozentanteile der jeweiligen Einheiten bedeuten, wobei die Summe von m und m' 2 bis 20 Molprozent ausmachen,

und wobei diese Spritze weiterhin eine Vorrichtung umfasst, um die genannte Dichtung innerhalb dieses äusseren Zylinders gleitend zu bewegen, wobei der genannte gleitbare kontaktierende Teil der Dichtung innerhalb des äusseren Zylinders mit einem Kompressionswert C (%) eines vorbestimmten Bereiches, der entsprechend dem jeweiligen Innendurchmesser des genannten äusseren Zylinders ausgewählt wird, zusammengedrückt wird, und wobei das Produkt (S × C) der totalen Kontaktfläche S (mm²) des genannten in gleitbarem Kontakt stehenden Teiles mit der inneren Wand des äusseren Zylinders unter dem genannten Kompressionswert C (%) einen Wert von 350 bis 900 aufweist, wobei der Wert von S (mm²) in Anwesenheit des genannten Kompressionswertes C (%) gemessen wird.

Die Beziehung zwischen der Luft- und Wasserundurchlässigkeit und der Gleitfähigkeit ist eine derartige, dass in

dem Falle dass eine Eigenschaft gut ist, die andere notwendigerweise schlecht ist. Unabhängig von dieser Tatsache muss die Dichtung jedoch beide Charakteristiken erfüllen. Die vorliegende Erfindung zeigt jedoch, dass der Kompressionswert (er wird weiter unten definiert) der Dichtung innerhalb des äusseren Zylinders und die totale Fläche des Kontaktes zwischen der Dichtung und der Innenwand des äusseren Zylinders im zusammengedrückten Zustand in vorwiegendem Masse die Luft- und Wasserundurchlässigkeit und die Gleitfähigkeit beeinflusst. Es hat sich nun herausgestellt, dass unter Berücksichtigung des Einflusses der Flüssigkeit auf die Dichtung und unter Beachtung der Einfachheit der Herstellung einer derartigen Dichtung eine gegenüber dem Stand der Technik bezüglich der Luft- und Wasserundurchlässigkeit und Gleitfähigkeit verbesserte Dichtung hergestellt werden kann, indem man als Dichtungsmaterial ein Elastomermaterial anwendet, welches ein Block-copolymer der oben erwähnten allgemeinen Formel enthält, und wenn dies erwünscht ist, eine bestimmte Menge eines Harzes auf Polyolefinbasis, welches mit dem obigen Material vermischt ist, indem man die obige Beziehung zwischen den oben erwähnten Kompressionsdruck und der totalen Kontaktfläche einhält, wie dies weiter unten näher beschrieben wird. Die vorliegende Erfindung zeigt dementsprechend unerwartete und neuartige Vorteile.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Dichtung für die erfindungsgemässe Spritze. Diese Dichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem färbaren thermoplastischen Elastomermaterial aufgebaut ist, welches ein Block-copolymer enthält, das ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 50 000 bis 200 000 aufweist und die allgemeine Formel I



besitzt, wobei in dieser Formel

St eine Einheit ist, die sich von Styrol ableitet,

A eine Einheit ist, welche sich von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 2-5 Kohlenstoffatomen oder Kombination von diesen Einheiten ableitet, und

m, m' und n die Molprozentanteile der jeweiligen Einheiten bedeuten, wobei die Summe von m und m' 20-20 Mol-% ausmachen.

Die Erfindung sei nun anhand von bevorzugten Ausführungsformen und anhand der Zeichnung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine teilweise aufgeschnitten dargestellte Seitenansicht einer erfindungsgemässen Spritze.

Fig. 2 zeigt eine halb angeschnittene Seitenansicht einer in einer erfindungsgemässen Spritze angewandten Dichtung.

Fig. 3 zeigt ein Diagramm der Charakteristiken einer erfindungsgemässen Spritze.

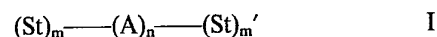
Nachfolgend wird nun eine Ausführungsform einer erfindungsgemässen Spritze anhand der beiliegenden Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung bedeuten gleiche Referenznummern ähnliche Teile oder Anteile.

Wie in Fig. 1 dargestellt, weist eine Spritze 10 einen äusseren Zylinder 12 auf, welcher an seinem Vorderende einen kegelförmigen Bereich 14 aufweist, welcher mit einer Düse 16 zum Anschluss einer Injektionskanüle ausgerüstet ist. Ein elliptischer Flansch 18, welcher als Fingerauflage ausgebildet ist um den Spritzenstempel mit den Fingern nieder zu Drücken ist am Hinterende des äusseren Zylinders 12 ausgebildet. Obwohl der äussere Zylinder aus irgendeinem geeigneten harten Material hergestellt werden kann, wird er vorzugsweise aus einem transparenten Material hergestellt. Insbesondere wenn die Spritze als Einwegspritze verwendet werden soll, dann besteht dieser Zylinder vorzugsweise aus ei-

nem transparenten Kunststoffmaterial, wie zum Beispiel Polypropylen.

Der äusseren Zylinder 12 kapselt eine Dichtung 20 ein, welche innerhalb des äusseren Zylinders 12 mittels des Stempels 36 bewegt werden kann.

Es hat sich nun bezüglich der Nachforschungen über Material und Form der Dichtung herausgestellt, dass eine Dichtung welche eine gute Formbarkeit aufweist eine ausgezeichnete Gleitfähigkeit und Wasser- und Luftundurchlässigkeit aufweist, und für die Massenproduktion geeignet ist, erhalten werden kann, indem man ein thermoplastisches Elastomermaterial anwendet, welches ein Block-copolymer der allgemeinen Formel I



enthält.

In der obigen Formel (I) bedeutet A eine Einheit, die sich von einem ungesättigtem Kohlenwasserstoff mit 2-5 Kohlenstoffatomen oder einer Kombination derartiger Einheiten ableitet. Beispiele für derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Butadien und Isopren. Isopren und Kombinationen von Äthylen mit Isobutylen sind insbesondere bevorzugt.

Das Gewichtsmittel des Block-copolymeren muss, wie bereits erwähnt wurde, im Bereich von 50 000 bis 200 000 liegen. Vorzugsweise liegt das Gewichtsmittel im Bereich von 50 000 bis 150 000. Wenn nämlich das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes unterhalb von 50 000 oder oberhalb von 200 000 liegt, wird die Spritzgussformgebung verschlechtert.

Wie bereits beschrieben, bedeuten in der Formel (I) m, m' und n die Molprozentanteile der jeweiligen Einheiten, und die Werte erfüllen die Gleichung:

$$[(m + m') / (m + m' + n)] \times 10 = 2 \text{ bis } 20 \text{ Mol-\%}.$$

Die Summe der Styroleinheiten (St) in beiden Endbereichen des Moleküls umfasst 2 bis 20 Mol-% des Block-copolymeren, und dementsprechend ist das totale Molekulargewicht der Styroleinheiten im Bereich von etwa 1000 bis etwa 40 000. Wenn der Prozentsatz an Styroleinheiten (m + m') unterhalb 2 Mol-% ist, wird die Widerstandsfähigkeit unerwünschterweise beeinflusst, und wenn der Anteil 20 Mol-% übersteigt wird das Material zu hart um in geeigneter Weise verwendet zu werden. Der totale Molprozentanteil an Styroleinheiten liegt dementsprechend vorzugsweise zwischen 2 und 10%.

Das Block-copolymer der Formel (I) kann nach irgendeiner üblichen Verfahrensweise hergestellt werden. Ein Alkyl-lithium, wie zum Beispiel Butyl-lithium, und Styrol werden zu einem inerten Lösungsmittel, zum Beispiel einem Alkan, zugesetzt und die Mischung wird bei Zimmertemperatur bis zu einer Temperatur von 65 °C gehalten, wodurch man ein Styrolpolymer erhält, welches an einem Ende eine endständige Lithiumgruppe aufweist. Durch Zusatz von einem oder mehreren Monomeren, welche den Block A in der Formel (I) ergeben, zu diesem Reaktionssystem wird ein reaktionsfähiges Block-copolymer der Formel (St)_m—A—Li erhalten. Wenn zu dieser Mischung Styrol zugefügt wird, wird ein Block-copolymer der Formel (I) erhalten. Wenn Butadien oder eine Kombination aus Butadien mit anderen Monomeren, usw., angewandt wird um den Block A zu erhalten, ist es bevorzugt dass die ungesättigten Bindungen, welche im Block A anwesend sind, hydriert werden. Eine derartige Hydrierung kann ausgeführt werden, indem man beispielsweise das Verfahren anwendet welches in der japanischen Patentschrift Nr. 48-3555 beschrieben wird. Entsprechend diesem Verfahren wird das Block-copolymer

in Gegenwart einer Reaktionsmischung aus einer Kobalt oder Nickelverbindung mit einem Alkylaluminium bei einer Temperatur von unterhalb 125 °C und in Anwesenheit eines Druckes von weniger als 70 kg/cm² hydriert. Anschliessend wird eine vorbestimmte Menge einer Lewis-Base oder ein Alkohol zugefügt, und es wird die endgültige Hydrierung ausgeführt.

Manchmal weist das Bloc-copolymer der Formel (I) noch immer nicht die erwünschten Eigenschaften für ein Dichtungsmaterial auf. Um derartige Unzulänglichkeiten zu kompensieren ist es bevorzugt ein Harz auf Polyolefinbasis zuzusetzen. Das Harz auf Polyolefinbasis wird in einer Menge von 5–200 Gew.-Teilen, und vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 180 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren der Formel (I), zugefügt. Das Harz auf Polyolefinbasis, das angewandt werden soll, kann Polyäthylen, Polypropylen, ein Äthylen-propylen-copolymer und/oder ein chloriertes Polyäthylen sein. Darüber hinaus kann ein flüssiges Paraffin zugesetzt werden, um eine gewünschte Weichheit zu verleihen. Es ist weiterhin möglich ein Antioxidans, wie zum Beispiel Dibutylhydroxytoluol, zuzufügen. Das Elastomer das so erhalten wird ist weiss bis farblos und kann mit verschiedenen Färbemitteln, wie zum Beispiel Russ-schwarz und rotem Eisenoxid, gefärbt werden. Dementsprechend können Dichtungen voneinander unterschieden werden, indem man die Dichtungen mit verschiedenen Durchmessern mit verschiedenen Farben einfärbt. Darüber hinaus kann, da dieses Elastomermaterial elastisch und thermoplastisch bei üblichen Temperaturen ist, geschmolzen und verformt werden, und zwar vorzugsweise durch Spritzgussverfahren, wodurch man so die erwünschte Dichtung für einen Zylinder herstellt, und man einen Formgebungszyklus von etwa 7–20 Sekunden erreicht.

Eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Dichtungen, wie sie in Spritzen verwendet werden, sei nun vom Standpunkt der Formgebung her näher beschrieben.

Eine bisher übliche Dichtung aus vulkanisiertem Gummi ist bezüglich ihrer Gleitfähigkeit nicht zufriedenstellen, und insbesondere bezüglich der Anfangsbeweglichkeit, wie dies bereits weiter oben festgehalten wurde. Bei dieser Art von bisher üblichen Dichtungen ist der Teil, welcher in gleitfähigem Kontakt mit der Innenwand des äusseren Zylinders steht, in Form eines relativ scharfen Höckers vorhanden, welcher relativ leicht deformierbar ist. Bezüglich dieses Problems hat sich nun herausgestellt, dass die zusätzliche Kraft, welche zur Deformierung dieses Höckers erforderlich ist, teilweise dazu beiträgt die unzureichende Gleitfähigkeit bisher üblicher Dichtungen zu bewirken. Nach verschiedenen Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, dass die Gleitfähigkeit verbessert wird, indem man die obere Oberfläche des gleitfähigen kontaktierenden Teiles der Dichtung flach ausgestaltet. Auf dieser Basis wurde weiterhin das Verhältnis von der Komprimierbarkeit der Dichtung und der Kontaktfläche zwischen der Dichtung und der Innenwand des äusseren Zylinders untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass eine Dichtung welche bezüglich der Gleitfähigkeit und der Luft- und Wasserundurchlässigkeit verbessert ist, erhalten werden kann, indem man die Bedingungen erfüllt dass der gleitfähige, in Kontakt stehende Teil mit einem Kompressionswert C (%) zusammengedrückt wird, wobei dieser in einem vorbestimmten Bereich liegt und entsprechen dem jeweiligen Innendurchmesser des äusseren Zylinders ausgewählt wird, und wobei das Produkt (S × C) der totalen Kontaktfläche S (mm²) des gleitfähigen, in Kontakt stehenden Teiles der Dichtung mit der Innenwand des äusseren Zylinders unter dem genannten Kompressionswert C (%) etwa 350 bis etwa 900 beträgt, und wobei der Wert von S (mm²) bei dem genannten Kompressionswert gemessen wird.

Die so erhaltene Dichtung weist einen zylindrischen Körper 22 auf, wie dies in Fig. 2 gezeigt ist. Ebenso weist die Dichtung einen konischen Kopfteil 24 auf, welcher einen integralen Bestandteil der vorderen Endfläche des Formkörpers 22 darstellt, wobei diese Stirnfläche der untere Teil des konischen Kopfteiles ist. Dieser konische Kopfteil passt in den konischen Anteil 14 des äusseren Zylinders 12. Die Ringkerbe 26 ist an der Umfangsfläche des Körpers 22 angeordnet, wodurch sich zwei Rippen 28 und 30 ausbilden, welche flache Oberflächen aufweisen, welche durch die Umfangsfläche des Formkörpers 22 bestimmt werden. Diese ringförmigen Rippen 28 und 30 stellen die gleitfähigen, in Kontakt stehenden Teile der Dichtung dar, welche mit der Innenwand des äusseren Zylinders 12 unter Kompressionsbedingungen in Kontakt stehen. Ein Hohlraum 34 erstreckt sich von der anderen Stirnfläche 32 des Formkörpers 22 in das Innere des Formkörpers 22. In diesem Hohlraum 34 wird der Stempel 36 eingeführt und fixiert, welcher einen kreuzförmigen Querschnitt aufweist (s. Fig. 1). Ein scheibenförmiger Teil 38, mit welchem man mit den Fingern drücken kann, ist am Hinterende des Stempels 36 ausgebildet. Der Stempel 36 weist eine verminderte Breite auf, und zwar beginnend von etwa 1/3 seiner achsialen Länge im Abstand vom Hinterende, und die Breitenverminderung erstreckt sich in Richtung zum Scheibenteil 38, wodurch man einen in der Breite verminderten Teil 40 erhält. Dieser Teil 40 weist eine mattierte Oberfläche auf und eine höhere Materialdicke für leichtere Handhabung.

In der vorliegenden Erfindung wird der Kompressionswert C (%) im Verhältnis vom freien äusseren Durchmesser der gleitfähigen kontaktierenden Teile 28 und 30 der Dichtung 20 (Aussendurchmesser R im nicht zusammengedrückten Zustand) und dem Innendurchmesser r des äusseren Zylinders 12 wie folgt definiert:

$$C(\%) = \frac{R - r}{R} \times 100$$

Die totale Kontaktfläche S (mm²) kann erhalten werden durch die Breiten d₁ (mm) und d₂ (mm) der gleitfähigen kontaktierenden Teile 28 und 30 innerhalb des äusseren Zylinders 12 und durch den Innendurchmesser r des äusseren Zylinders wie folgt:

$$S(\text{mm}^2) = 2\pi r(d_1 + d_2)$$

Das Produkt von S und C soll das Produkt der absoluten Werte jedes Faktors darstellen, und es liegt im Bereich von etwa 350 bis etwa 900. Wenn dieses Produkt unterhalb etwa 350 liegt, wird die Luftundurchlässigkeit verschlechtert, und wenn es über 900 liegt wird die Gleitfähigkeit vermindert.

Es sei hier festgestellt, dass der Kompressionswert C (%) in jedem Fall sich ändert entsprechend dem Innendurchmesser des jeweiligen äusseren Zylinders, der angewandt wird, und dass das Produkt des Kompressionswertes C (%), wie er entsprechend dem Innendurchmesser des äusseren Zylinders bestimmt wird, mit der entsprechenden totalen Kontaktfläche S (mm²) einen Wert von etwa 350 bis etwa 900 aufweisen muss.

Das Verhältnis zwischen dem Innendurchmesser des äusseren Zylinders und dem Kompressionswert C (%) ist in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle I

Spritzen- fassungsver- mögen	Innendurchmesser des äusseren Zylinders, durchschnittlich (mm)	Kompressionswert C (%)	
		allg. Bereich	bevorzugter Bereich
1 cc	4,7	3,9–18,3	6,0–15,3
	6,5	2,8–11,6	6,8– 9,1
2,5 cc	9,0	2,0– 9,5	3,3– 7,7
5 cc	13,0	0,6– 6,8	1,9– 5,5
10 cc	15,8	1,1– 5,7	2,0– 4,5
20 cc	20,15	1,0– 4,7	1,7– 3,8
30 cc	23,1	1,5– 6,3	2,1– 5,5
50 cc	29,1	2,5– 6,3	3,0– 5,7

Wieder unter Bezugnahme auf Fig. 2 hat es sich herausgestellt, dass die Gleitfähigkeit der Dichtung insbesondere von der Deformierbarkeit des in gleitfähigem Kontakt stehenden Teiles 28 am Vorderende abhängt. Um dementsprechend zu verhindern, dass der in gleitfähigem Kontakt stehende Teil 28 sich deformiert wird die Ringkerbe 26 so ausgestaltet, dass sie sich langsam konisch von der äusseren Oberfläche des in gleitfähigem Kontakt stehenden Teiles 28 entfernt. Dies verbessert die Gleitfähigkeit. Der konische Winkel θ beträgt im allgemeinen 10 bis 30° und vorzugsweise 15 bis 25°. Unter Anwendung dieser konischen Abschrägung erhält der in gleitfähigem Kontakt stehende Teil 28 eine trapezoide Querschnittsfläche, welche ihre Grundkante auf der Umfangslinie der Grundlinie der Kerbe 26 aufweist.

Für die Verwendung der erfindungsgemässen Spritze für medizinische Zwecke wird die Spritze mit der Dichtung innerhalb des äusseren Zylinders angeordnet, sterilisiert indem man Äthylenoxidgas bei einer Temperatur von etwa 60° bis etwa 65°C während etwa 6 bis etwa 8 Stunden anwendet. Nach der Sterilisation verändern sich die Kompressionswerte aufgrund der permanenten Aushärtung des erfindungsgemässen Elastomermaterials. Die Werte bleiben jedoch innerhalb des Bereiches, welcher in der Tabelle 1 angegeben sind. Mit anderen Worten gesagt, selbst wenn der Kompressionswert der Dichtung vor der Sterilisation nicht innerhalb des Bereiches liegt, wie er in Tabelle 2 gezeigt ist, und zwar unter Berücksichtigung der erwarteten Permanenten Aushärtung, ist es ausreichend dass er innerhalb des in Tabelle 1 gezeigten Bereiches liegt, nachdem die Sterilisation ausgeführt wurde. Die Sterilisation kann ebenso durch Bestrahlung mit Gammastrahlen ausgeführt werden.

Es wurden viele erfindungsgemässe Spritzen und auch Vergleichsproben hergestellt, und das Verhältnis des Produktes von Kompressionswert C (%) und totaler Kontaktfläche S (mm²) im Vergleich zur Gleitwiderstandskraft wurde gemessen. Die Resultate sind in der Fig. 3 dargestellt. Die

Wasserundurchlässigkeit jeder Spritze wurde ebenso nach folgender Verfahrensweise bestimmt. Bei jeder Spritze wurde der in gleitfähigem Kontakt stehende Teil 28 der Dichtung in eine Position gebracht, die 2 mm entfernt von der Schulter 42 des äusseren Zylinders 12 lag, weiterhin in zentraler Position des äusseren Zylinders 12, und schliesslich beim maximalen kalibrierten Wert des äusseren Zylinders 12. Etwa 1–2 cm³ Wasser wurden in den Zwischenraum zwischen den äusseren Zylinder 12 und die Dichtung 20 eingefüllt. Sodann wurde Luft durch die Düse 16 mit einem Druck von 2,5 kg/cm² im Falle der Spritzen mit 50, 30 oder 20 cm³ Inhalt; 3,0 kg/cm² für Spritzen von 10 cm³ Inhalt; 3,5 kg/cm² für Spritzen von 5 cm³ Inhalt; 4,0 kg/cm² für Spritzen von 2,5 cm³ Inhalt; und 5,0 kg/cm² für Spritzen mit 1 cm³ Inhalt eingeblasen. Es wurde beobachtet ob Wasser in den Zwischenraum zwischen den in gleitfähigem Kontakt stehenden Teilen 28 und 30 eindringt. Es stellt sich heraus, dass Wasser eindrang wenn das Produkt von S x C unterhalb 350 war, und dass Wasser nicht eindrang, wenn das Produkt von S x C 350 oder mehr betrug. Es ist aus diesen Resultaten ersichtlich, dass eine verbesserte Luftundurchlässigkeit und Gleitfähigkeit erhalten werden kann, wenn das Produkt aus Kompressionswert C (%) und total in Kontakt stehender Fläche S (mm²) etwa 350 bis etwa 900 beträgt.

Die Erfindung sei nun anhand von bevorzugten Ausführungsformen, welche in den Beispielen erläutert sind, näher beschrieben.

Beispiel

Es wurden 10 erfindungsgemässe Spritzen der Form wie sie in den Fig. 1 und 2 dargestellt ist, hergestellt, und zwar von jedem Fassungsvermögen wie es in der Tabelle 2 angegeben ist. Die anfängliche Kraft zur Bewirkung einer Bewegung und der Gleitwiderstandwert wurden bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurde die Kraft zur anfänglichen Bewirkung einer Bewegung, sowie der Gleitwiderstandwert für handelsübliche Spritzen bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 2 dargestellt. In der Tabelle 2 sind sowohl die Kraft zur anfänglichen Bewirkung einer Bewegung wie auch der Gleitwiderstandwert als ihre Mittelwerte dargestellt. Der äussere Zylinder wurde aus Polypropylen hergestellt, und die erfindungsgemässe Dichtung wurde durch Spritzgussverfahren eines Elastomermaterials A hergestellt, welches 150 Gew.-Teile Äthylen-propylen-copolymer, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren der Formel (I), enthielt, und aus einem Elastomermaterial B, welches 20 Gew.-Teile eines Äthylenpropylen-copolymeren, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Block-copolymeren der Formel (I), enthielt, wobei man eine Zylindertemperatur von 200–210°C und eine Spritzgusszeit von 6 Sekunden und eine Abkühlungszeit von 10 Sekunden anwandte.

Tabelle 2

Spritzenfassungsvermögen:	5 cm ³		10 cm ³		20 cm ³	
Messwert	Stand d. Technik	erfind.-gemäss	Stand d. Technik	erfind.-gemäss	Stand d. Technik	erfind.-gemäss
Innendurchmesser d. äusseren Zylinders (mm)	13,0	13,0	14,8	15,8	20,15	20,15
Kompressionswert C (%)	3,7	4,4	3,3	3,7	1,2	3,1
Kontaktbreite (d ₁ + d ₂) (mm)	1,10	2,40	1,50	2,80	2,15	3,65
Totale Kontaktfläche S (mm ²)	44,92	104,05	69,27	138,98	136,10	231,10
C x S	166,20	457,82	228,59	514,23	163,32	716,41
Auslösekraft (Kraft z. Einleitung einer Beweg.) (g)	682	148	880	242	550	304
Gleitwiderstand (g)	220	67	220	110	286	198

Die Resultate der Elutionsanalyse, welche ausgeführt wurde gemäss dem Gummistoppel-flüssigkeits-transporttest (Liquid-transportation rubber stopper test method) in der neunten verbesserten Auflage der Japanese Pharmacopeia sind in der Tabelle 3 zusammen mit den Resultaten dargestellt, welche mit üblichen Dichtungen erhalten wurden. Die erfindungsgemässen Dichtungen zeigten keine negativen Resultate im Hämolysetest und im Zellvergiftungstest.

Tabelle 3

Testwerte	Erfindungsgemäss A*	B*	Stand der Technik	Standard- werte
Δ pH	0,15	0,13	1,29	< 1,0
Δ Verbrauch an Permangansäure	0,25	0,75	7,65	< 2,0
Blasenbildung	innerh. 1 Min.	innerh. 1 Min.	innerh. 3 Min.	innerh. 3 Min.
Absorption von Ultraviolett- Strahlen	220 nm 0,02	220 nm 0,04	230 nm 0,59 310 nm 2,59	< 0,2 < 0,2
Schwer- metall- gehalt	Zn Pb Cd	ND* ND* ND*	0,725 ppm ND*	< 0,5 ppm < 1,0 ppm

A bedeutet das Elastomermaterial A.

B bedeutet das Elastomermaterial B.

ND bedeutet, dass die Nachweisgrenze nicht erreicht wurde.

Aus den obigen Resultaten ist ersichtlich, dass die Gleitfähigkeit der erfindungsgemässen Dichtungen wesentlich den üblichen Dichtungen überlegen ist, unabhängig von der Tatsache ob der Vergleichsversuch mit Spritzen der gleichen Fassungsvermögen oder verschiedener Fassungsvermögen ausgeführt wurde. Die erfindungsgemässe Dichtung der erfindungsgemässen Spritzen ergeben eine wesentlich geringere Elution und sind für medizinische Zwecke sicherer als konventionelle Dichtungen für Spritzen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: weil die erfindungsgemässen Dichtungen eine verbesserte Luftundurchlässigkeit und Gleitfähigkeit in einer erfindungsgemässen Spritze aufweisen, daher ihre Handhabung leicht ist. Darüber hinaus sei festgehalten, dass bei den erfindungsgemässen Spritzen aufgrund der guten Auslösekraft (Kraft die notwendig ist um eine Bewegung hervorzurufen) das ruckartige Bewegungen, wie es bei üblichen Dichtungen auftritt, nicht beobachtet wird. Dementsprechend ist es möglich eine vorbestimmte Menge an flüssiger Probe genau mit einer erfindungsgemässen Spritze zu laden und abzugeben.

Da die Dichtung, die in den erfindungsgemässen Spritzen angewandt wird, aus einem thermoplastischen Elastomermaterial besteht, welches keinen Schwefel enthält, wird auch kein Schwefel in die Chemikalien oder das Blut abgegeben, welche mit der Dichtung in Kontakt kommen. Dementsprechend entstehen auch keine Schwefeloxidgase bei der Verbrennung der Dichtung nach der Verwendung. Da die

Dichtung keine Schwermetalle, wie zum Beispiel Zink, enthält wird auch keine Elution derartiger Materialien festgestellt. Es ist kein freier Schwefel und auch kein Metall anwesend, welches mit der chemischen Lösung reagieren könnte.

Darüber hinaus ist hervorzuheben, dass aufgrund der Tatsache, dass die Dichtungen für die erfindungsgemässen Spritzen durch Spritzgussverfahren hergestellt werden können, die Dimensionsstabilität ausgezeichnet ist. Die erfindungsgemässe Dichtung wird aus thermoplastischem Elastomermaterial hergestellt, welches ausgezeichnete Fliesseigenschaften aufweist im Vergleich mit vulkanisiertem Gummiarten, welche bei den bisher üblichen Dichtungen angewandt wurden, und dementsprechend ist die Formveränderung des geformten Körpers nur klein.

Weiterhin sei festgehalten, dass aufgrund dessen dass die erfindungsgemässen Dichtungen aus einem thermoplastischen Elastomermaterial hergestellt werden, welches spritzgussfähig ist, die Eigenschaften des Materiales die gleichen sind, und zwar vor und nach der Formgebung, im Unterschied zum Material von bisher üblichen Dichtungen, welches vor der Formgebung plastisch ist und elastisch nach der Formgebung. Dementsprechend ist es möglich eine Dichtung mit erwünschten Eigenschaften zu erhalten, indem man in geeigneter Weise Materialien mit den geeigneten Eigenschaften auswählt.

Wie bereits beschrieben, zeigen die erfindungsgemässen Dichtungen eine negative Reaktion gegenüber der Hämolyse, und dementsprechend können sie in sicherer Weise für medizinische Injektionen und für die Blutentnahme angewandt werden. Darüber hinaus sei festgehalten, dass das thermoplastische Material, welches für die Herstellung der Dichtungen verwendet wird, wärmebeständig ist, so dass es leicht die Bestrahlung mit Gammastrahlung und die Temperaturen für die Sterilisation mit Äthylenoxid, den Transport und die Lagerung übersteht.

Da die erfindungsgemässen Dichtungen durch Spritzguss hergestellt werden können, ist deren Herstellungszeit drastisch verkürzt im Vergleich mit der Herstellung üblicher Dichtungen, bei welchen der Vulkanisationsschritt angewandt wird. Bei den erfindungsgemässen Dichtungen ist die Entfernbarkeit aus der Form gut, was die Massenproduktion erleichtert. Der Schritt für die Entfernung der Grate kann ebenso eliminiert werden, wodurch man eine ökonomisch günstige Herstellungsart erreicht. Darüber hinaus können die im Zulaufstrom und in den Belüftungslöchern enthaltenen thermoplastischen Elastomermaterialien nach der Formgebung einer Dichtung beim Spritzguss einer anderen Dichtung mit den gleichen Eigenschaften wieder verwendet werden. Dementsprechend wird das Rohmaterial wirksam und ökonomisch ausgenutzt.

Weiterhin sei festgehalten, dass aufgrund der Tatsache, dass die erfindungsgemässen Dichtungen eine ausgezeichnete Gleitfähigkeit aufweisen, es nicht notwendig ist eine Beschichtung mit Silikonöl anzuwenden. Um eine noch bessere Gleitfähigkeit zu erreichen, ist es ausreichend eine geeignete Menge an Silikonöl dem thermoplastischen Elastomermaterial für das Spritzgussverfahren zuzusetzen, und ein Beschichtungsschritt ist nicht erforderlich.

FIG. 1

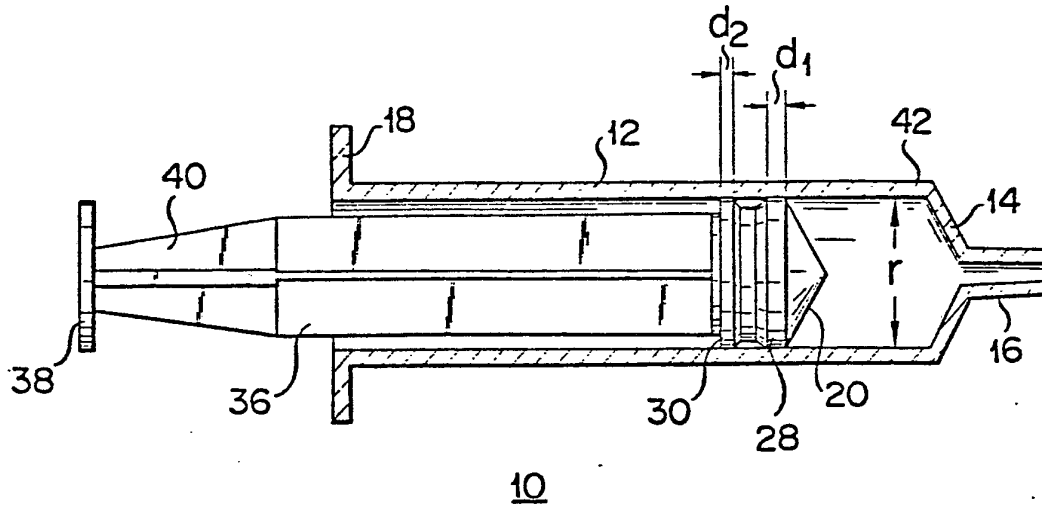


FIG. 2

