(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월01일
(11) 등록번호 10-0855797
(24) 등록일자 2008년08월26일

(51) Int. Cl.
C08L 9/00 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7002644
(22) 출원일자 2004년02월23일
심사청구일자 2007년07월27일
번역문제출일자 2004년02월23일
(65) 공개번호 10-2004-0029437
(43) 공개일자 2004년04월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/025258
국제출원일자 2002년08월08일
(87) 국제공개번호 WO 2003/018685
국제공개일자 2003년03월06일
(30) 우선권주장
09/939,294 2001년08월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0 612 799 A
EP 0 417 552 A
US 5 310 497 A
전체 청구항 수 : 총 85 항

(73) 특허권자
백스터 인터내셔널 인코포레이티드
미국 일리노이주 60015 디어필드 원 백스터 파크 웨이
(72) 발명자
딩,유안-팽,새뮤얼
미국60048일리노이주리버티빌트레버서클1117
랄,비렌드라,케이.
미국60047일리노이주레이크취리히쏜데일레인1299
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

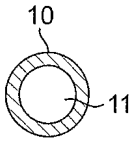
심사관 : 김종섭

(54) 폴리부타디엔 재료 중의 의료용 튜빙 성능 및 특성을향상시키기 위한 방법 및 공정

(57) 요 약

본 발명은 블렌드의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 의료용 제품을 제조하기 위한 중합체 블렌드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

링,마이클,티.,케이.

미국60061일리노이주버논힐스사이프러스포인트드라이브1672

메넌노,리차드,제이.

미국60050일리노이주맥켄리도체스터플레이스3726

오버하우스,마이클,케이.

미국52804
아이오와주데이븐포트더블유.헤이즈씨티.1316

우,레콘

미국60048일리노이주리버티빌샤리레인1013

코르빈,새러

미국60047일리노이주호쏜우즈스콰이어로드19

딜런,조지,피.

미국60060
일리노이주먼덜레인오를리언즈드라이브1335

페닝턴,데일

미국60020일리노이주폭스레이크호쏜레인38

퀸,츄안

미국60031일리노이주거니보울더스드라이브4938

라이언,패트릭,티.

미국60014일리노이주크리스탈레이크박스우드드라이브968

특허청구의 범위

청구항 1

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 융점을 갖는 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔

을 포함하는 의료용 제품을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 융점이 100 ℃ 미만인 블렌드.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 융점이 90 ℃ 미만인 블렌드.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 5

제1항에 있어서, 1중량% 내지 5중량%의 힌더드(hindered) 아민을 추가로 포함하는 블렌드.

청구항 6

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔

을 포함하며, 20% 이상의 젤 함량을 갖는, 의료용 제품 제조용 방사된 중합체 블렌드.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 융점이 100 ℃ 미만인 블렌드.

청구항 8

제6항에 있어서, 제1 융점이 90 ℃ 미만인 블렌드.

청구항 9

제6항에 있어서, 제1 1,2 폴리부타디엔이 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 10

제9항에 있어서, 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 11

제9항에 있어서, 제2 1,2 폴리부타디엔이 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 12

제11항에 있어서, 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 13

제6항에 있어서, 1중량% 내지 5중량%의 힌더드 아민을 추가로 포함하는 블렌드.

청구항 14

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 중합체 블렌드로 된 측벽을 포함하는 튜빙(tubing).

청구항 15

제14항에 있어서, 제1 융점이 100 ℃ 미만인 튜빙.

청구항 16

제14항에 있어서, 제1 융점이 90 ℃ 미만인 튜빙.

청구항 17

제14항에 있어서, 제1 1,2 폴리부타디엔이 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 18

제17항에 있어서, 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 19

제17항에 있어서, 제2 1,2 폴리부타디엔이 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 20

제19항에 있어서, 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 21

제14항에 있어서, 1중량% 내지 5중량%의 힌더드 아민을 추가로 포함하는 튜빙.

청구항 22

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 중합체 블렌드로 된 측벽을 포함하며, 15kGys 내지 45kGys의 멸균 방사선에 노출된 튜빙.

청구항 23

제22항에 있어서, 제1 융점이 100 ℃ 미만인 튜빙.

청구항 24

제22항에 있어서, 제1 융점이 90 ℃ 미만인 튜빙.

청구항 25

제22항에 있어서, 제1 1,2 폴리부타디엔이 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 26

제25항에 있어서, 제1 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 27

제25항에 있어서, 제2 1,2 폴리부타디엔이 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 28

제27항에 있어서, 제2 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 튜빙.

청구항 29

제22항에 있어서, 1중량% 내지 5중량%의 힌더드 아민을 추가로 포함하는 튜빙.

청구항 30

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔

을 포함하고, 15kGys 내지 45kGys의 멸균 방사선에 노출되고, 가시 입상 물질을 생성시키지 않으면서 24 시간 동안 의료용 주입 펌프에 의해 튜빙에 가해진 에너지에 반응하여 유체를 전달할 수 있는 튜빙.

청구항 31

제30항에 있어서, 튜빙이 원래의 횡단면 직경을 갖고, 5 lb 중량으로 10 초 동안 튜빙을 신장시킨 후에 원래의 횡단면 직경의 95%를 유지하는 튜빙.

청구항 32

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 중합체 블렌드로 된 제1층; 및

제1 층에 부착된 중합체 물질로 이루어지고, 제1 층에 대해 동심원형태로(concentrically) 배치된 제2층

을 포함하는 다층 구조의 튜빙.

청구항 33

제32항에 있어서, 제2 층이 폴리올레핀인 튜빙.

청구항 34

제33항에 있어서, 폴리올레핀이 올레핀을 중합하여 얻은 것인 튜빙.

청구항 35

제34항에 있어서, 올레핀이 시클릭 올레핀, 및 아시클릭 올레핀으로 구성된 군으로부터 선택된 것인 튜빙.

청구항 36

제34항에 있어서, 폴리올레핀이 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 37

제34항에 있어서, 폴리올레핀이 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 38

제34항에 있어서, 폴리올레핀이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 39

제38항에 있어서, 제2 층이 제1 층 주위로 동심원형태로 배치된 것인 튜빙.

청구항 40

제38항에 있어서, 제2 층이 제1 층 내부에 동심원형태로 배치된 것인 튜빙.

청구항 41

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 50% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 42

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 45% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 43

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 40% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 44

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 13% 내지 40%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 45

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 15% 내지 30%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 46

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 90 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 47

제40항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 91 ℃ 초과, 120 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 48

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 90℃ 미만의 제1 융점을 갖는 제1 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 91℃ 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔의 중합체 블렌드로 된 제1층; 및

제1 층에 부착된 중합성 물질로 이루어지고, 제1 층에 대해 동심원형태로 배치된 제2층

을 포함하는 다층 구조의 튜빙.

청구항 49

제48항에 있어서, 제2 층이 폴리올레핀인 튜빙.

청구항 50

제49항에 있어서, 폴리올레핀이 올레핀을 중합하여 얻은 것인 튜빙.

청구항 51

제50항에 있어서, 올레핀이 시클릭 올레핀 및 아시클릭 올레핀으로 구성된 군으로부터 선택된 것인 튜빙.

청구항 52

제50항에 있어서, 폴리올레핀이 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 53

제52항에 있어서, 1,2 폴리부타디엔이 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 54

제52항에 있어서, 1,2 폴리부타디엔이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 55

제54항에 있어서, 제2 층이 제1 층 주위로 동심원형태로 배치된 것인 튜빙.

청구항 56

제54항에 있어서, 제2 층이 제1 층 내부에 동심원형태로 배치된 것인 튜빙.

청구항 57

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 50% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 58

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 45% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 59

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 40% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 60

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 13% 내지 40%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 61

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 15% 내지 30%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 62

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 90 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 63

제54항에 있어서, 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 91 ℃ 초과, 120 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 64

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 중합체 블렌드로 된 제1층; 및

제1 층에 부착된 중합성 물질로 이루어지고, 제1 층에 대해 동심원형태로 배치된 제2층

을 포함하며, 15kGys 내지 45kGys의 멸균 방사선에 노출된 다층 구조의 튜빙.

청구항 65

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 90℃ 미만의 제1 융점을 갖는 제1 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 91℃ 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔의 중합체 블렌드로 된 제1층; 및

제1 층에 부착된 중합성 물질로 이루어지고, 제1 층에 대해 동심원형태로 배치된 제2층

을 포함하며, 15kGys 내지 45kGys의 멸균 방사선에 노출된 다층 구조의 튜빙.

청구항 66

제65항에 있어서, 제2 층이 폴리올레핀인 튜빙.

청구항 67

제66항에 있어서, 폴리올레핀이 올레핀을 중합하여 얻은 것인 튜빙.

청구항 68

제67항에 있어서, 올레핀이 시클릭 올레핀 및 아시클릭 올레핀으로 구성된 군으로부터 선택된 것인 튜빙.

청구항 69

제66항에 있어서, 폴리올레핀이 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 70

제66항에 있어서, 폴리올레핀이 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 것인 튜빙.

청구항 71

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 50% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 72

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 45% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 73

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 40% 미만의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 74

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 13% 내지 40%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 75

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 15% 내지 30%의 결정도를 갖는 것인 튜빙.

청구항 76

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 90 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 77

제70항에 있어서, 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이 91 ℃ 초과, 120 ℃ 미만의 융점을 갖는 것인 튜빙.

청구항 78

제1 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 90℃ 미만의 제1 융점을 갖는 제1 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔; 및 제1 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 91℃ 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔의 제1 중합체 블렌드로 된 제1층; 및

제2 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제3 융점을 갖는 제3 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔; 및 제2 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제3 융점보다 높은 제4 융점을 갖는 제4 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 제2 중합체 블렌드로 이루어지고, 제1 층 내에 동심원형태로 배치되고 부착된 중합성 물질로 이루어진 제2 층

을 포함하며, 15kGys 내지 45kGys의 멸균 방사선에 노출된 주입 펌프용 다층 구조의 튜빙.

청구항 79

제78항에 있어서, 튜빙이 원래의 횡단면 직경을 갖고, 5 lb 중량으로 10 초 동안 튜빙을 신장시킨 후에 원래의 횡단면 직경의 95%를 유지하는 튜빙.

청구항 80

제79항에 있어서, 제3 융점이 90 ℃ 미만인 튜빙.

청구항 81

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔의 블렌드를 제공하는 단계;

블렌드를 튜빙으로 압출하는 단계; 및

튜빙을 가열하여 튜빙이 시간에 따라 결정화하는 경향을 감소시키는 단계

를 포함하는 튜빙의 제조 방법.

청구항 82

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및

블렌드의 중량을 기준으로 1중량% 내지 99중량%의, 제1 융점과 상이한 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔

을 포함하며, 제1 및 제2 1,2 폴리부타디엔이 가교된 것인 의료용 용품을 제조하기 위한 중합체 블렌드.

청구항 83

제82항에 있어서, 제1 1,2 폴리부타디엔이 신디오택틱인 블렌드.

청구항 84

제82항에 있어서, 제1 1,2 폴리부타디엔이 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 85

제82항에 있어서, 제1 및 제2 1,2 폴리부타디엔이 각각 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 블렌드.

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

명 세 서

기 술 분 야

<1> 관련출원:

<2> 해당되지 않음.

<3> 관련출원에 대한 상호 참조:

<4> 해당되지 않음.

<5> 기술 분야

<6> 본 발명은 폴리올레핀 배합물에 관한 것으로, 보다 특히 폴리부타디엔 중합체 및 폴리부타디엔 함유 중합체 블렌드로부터 의료용 제품을 제조하는 것에 관한 것이다. 본 발명은 또한 펌프 튜빙 용도를 위한 성능 및 특성을 향상시키기 위한 폴리부타디엔 재료의 처리에 관한 것이다.

배 경 기 술

<7> 유효 물질(beneficial agents)이 용기중에서 모집되고, 가공되고, 저장되며, 환자로의 주입에 의한 튜브를 통하여 수송되어 궁극적으로 전달되는 의학 분야에 있어서, 폴리염화비닐과 같은 현재 사용되는 재료의 단점을 갖지 않는 용기 및 튜빙을 제조하는에 유용한 물질을 개발하려는 최근의 경향이 있다. 이들 신규 튜빙용 재료는 튜빙이 복강 투석 및 I.V. 투여 세트, 혈액 모집 및 분리 장치, 혈액 수송 장치 등에 사용될 수 있도록 고유의 특성 조합을 지녀야 한다. 이들 특성 중에서도, 재료는 환경적으로 상용성이고, 충분한 항복 강도 및 유연성을 갖고, 저분자량 첨가제의 양이 적고, 양호한 치수 안정성을 가지며, 의학적, 제약학적, 영양학적 및 기타 치료 용액과 상용성이어야 한다.

<8> 많은 용도의 의료용 튜빙에 대하여, 튜빙 중의 유체를 시각적으로 검사하기 위하여 튜빙이 광학적으로 투명한 것이 바람직하다. 광학적으로 투명한 튜빙은 예를 들어, I.V. 투여 세트, 복강 투석 투여 세트 및 어떤 이유로든 광학적 투명도가 요구되는 수 많은 기타 튜빙-함유 의료 장치에 사용될 수 있다. 기타 적용(예를 들면 광감성 화합물 및 광감성 유체의 전달)시에는 튜빙이 가시광선 및 자외선 차단제 또는 필터를 제공할 것을 필요로 한다. 차단제는 필요에 의해 튜빙을 다소 불투명하게 한다. 그러한 튜빙에 대해서는, 튜빙을 통하여 흐르는 유체 중의 기포를 볼 수 있기에 충분한 충분한 화학적 투명도를 갖는 동시에 가시광선 및 UV 광선으로부터의 필요한 차폐를 제공하는 것이 바람직하다.

<9> 또한, 상당한 양의 의료용 튜빙이 매립 방식 및 소각 방식으로 폐기되기 때문에 환경적으로 상용적인 것이 요구된다. 또한, 제조시에 발생하는 조각이 원재료에 포함되어 기타 유용한 제품으로 제조될 수 있도록 가소적으로 재생가능한 제품을 사용하면 유용하다.

<10> 소각에 의해 폐기되는 튜빙에 대해서는, 환경적으로 유해하거나, 자극적이거나 부식성일 수 있는 무기산과 같은 부산물을 형성하지 않거나 최소화하는 재료를 사용하는 것이 필요하다. 예를 들어, PVC는 소각시에 반대할 만한 양의 염화수소 (또는 물과 접촉할 경우 염산)을 발생시킬 수 있다.

<11> 의료용 또는 투석 용액과 상용성이기 위해서는, 튜빙 재료가 가소제, 안정화제 등의 저분자량 첨가제를 갖지 않거나 최소한의 함량을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 성분들은 투석 또는 치료 용액으로 추출되어 재료와 접촉할 수 있다. 첨가제는 용액과 반응하거나 또는 용액을 비효율적으로 만들 수 있다.

<12> 폴리염화비닐 ("PVC")은 상기 요건의 대부분을 만족시키기 때문에 의료용 튜빙을 제조하는데 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나, PVC 그 자체가 딱딱한 중합체이므로, PVC를 유연하게 하기 위해서는 가소제로 알려진 저분자량 성분이 첨가되어야 한다. 상기한 바와 같이, 가소제는 튜빙으로부터 빠져나와 튜빙을 통과하는 유체로 누출되어 유체를 오염시킬 수 있다. 이러한 이유 및 PVC 소각시의 난점들 때문에 PVC 의료용 튜빙을 대체하려는 필요성이 있다.

<13> PVC와 관련된 불리한 점이 없이 의료용 용기 및 튜빙의 많은 요구사항을 만족시키는 폴리올레핀이 개발되어 왔다. 폴리올레핀은 접촉하는 유체 및 내용물에 대해 최소한의 추출가능성을 가지고 있기 때문에 의학적 적용에 전형적으로 상용성이 있다. 대부분의 폴리올레핀은 소각시에 해로운 분해물을 생성하지 않고 대부분의 경우 가소적으로 재생될 수 있어서, 환경적으로 건전하다. 많은 폴리올레핀이 비용면에서 효율적인 재료이므로 PVC에 대한 경제적인 대체물이 될 수 있다. 그러나, PVC의 바람직한 장점들을 폴리올레핀으로 대신하기 위해서는 극복해야 할 장애물이 많다.

<14> 관심의 대상이 특정 폴리올레핀의 하나는, 메탈로센 촉매, 바나듐 촉매 등과 같은 단일-자리 촉매를 사용하여 수득하는 에틸렌 및 올레핀 공중합체이다. 이러한 부류의 공중합체 중에서, 약 0.915 g/cc 미만의 밀도를 지닌 것들이 이들의 바람직한 탄성도의 모듈러스 및 기타 물리적 특성 때문에 가장 바람직하다. 단일 자리 촉매를 사용하여 수득한 이들 공중합체는 초-저점도 폴리에틸렌 (m-ULDPE)으로 지칭된다. m-ULDPE 공중합체는 전통적인 폴리올레핀에 비하여 보다 양호한 투명도 및 부드러움, 낮은 수준의 추출물질을 가지며, 또한 보다 적은 첨가제를 갖는다. 이는 대부분 좁은 분자량 분포 및 좁은 조성 분포를 갖는 m-ULDPE에 기인한다. m-ULDPE는 새

롭게 상업화된 수지로서, 최근에는 식품 및 몇몇 의학 용도에 사용되어 왔다. 의료용 튜빙을 제조하는 m-ULDPE 수지의 용도는 공동 양도된 U.S. 특허 제5,741,452호의 주제이며, 상기 문헌은 본원에 참고로 인용되어 그 일부가 된다.

<15> '452 특허는 의료용 튜빙과 같은 가요성 성분 및 드립 챔버(drip chambers)와 같은 반-가요성 성분을 제조하는 폴리부타디엔 또는 다양한 등급의 폴리부타디엔의 블렌드를 개시하지는 않는다. 본 발명자들은 상기 가요성 및 반-가요성 성분들을 제조하는데 폴리부타디엔을 사용하여 유망한 결과를 얻었다.

<16> 일본 공개 특허 출원 평2[1990]-305834호는 100 중량부의 폴리부타디엔 중에 0.01-2 중량부의 힌더드(hindered) 아민을 함유하는 방사선-내성 폴리부타디엔 조성물을 개시한다. 상기 일본 특허 출원은 폴리부타디엔으로서 90% 이상의 1,2- 결합을 함유하는 신디오택틱(syndiotactic) 1,2-폴리부타디엔을 사용하는 것을 개시하는데, 이는 부드러움 및 강도를 둘 다 가지기 때문이다. 바람직하게는 결정도는 15 내지 30%의 범위이다. 상기 일본 특허 출원은 또한 폴리부타디엔으로부터 의료 장치를 성형하고, 상기 의료 장치를 방사선에 노출시켜 멸균하는 것을 개시한다. 그러한 의료 장치는 예를 들어, 튜빙, 시린지, 시린지 니들 용 니들 베이스, 수혈/혈액 수혈 세트, 혈액 샘플링 기구, 및 수혈되려는 유체를 함유하는 수혈 팩을 포함한다. 상기 일본 특허 출원은 폴리부타디엔 수지의 블렌드를 사용하여 의료용 제품을 제조하거나, 용매 결합 기법을 사용하여 이로부터 제조된 제품을 조립하거나, 또는 열처리를 사용하여 펌프 용도의 의료용 튜빙과 같은 폴리부타디엔으로 제조된 의료용 제품의 성능을 향상시키는 것을 개시하지는 않는다.

<17> 발명의 요약

<18> 본 발명은 블렌드의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 99중량%의, 제1 융점을 갖는 제1 1,2 폴리부타디엔; 및 블렌드의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 99중량%의, 제1 융점 보다 높은 제2 융점을 갖는 제2 1,2 폴리부타디엔을 포함하는 의료용 제품을 제조하기 위한 중합체 블렌드에 관한 것이다.

<19> 도면의 간단한 설명

<20> 하기의 설명 및 첨부되는 도면으로부터 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 기타 목적, 특징 및 잇점이 자명할 것이다. 도면에서:

<21> 도 1은 단층 튜빙의 횡단면도이고;

<22> 도 2는 다층 튜빙의 횡단면도이고;

<23> 도 3은 이중 루멘 튜빙의 평면도이고;

<24> 도 4는 복강 투석 투여 세트의 평면도이고;

<25> 도 5는 I.V. 투여 세트의 평면도이며;

<26> 도 6은 드립 챔버의 평면도이다.

발명의 상세한 설명

<27> 본 발명이 도면에 나타낸 많은 상이한 형태의 실시태양을 가능하게 하고, 본 발명의 바람직한 실시태양이 도면에 나타나 있고 본원에서 상세히 기술되지만, 본 발명의 개시내용이 본 발명의 원리를 예시하는 것이며 본 발명의 넓은 측면을 개시된 실시태양으로 한정하려는 것이 아니라는 것을 유의해야 한다.

<28> 본 발명은 튜빙, 드립 챔버 등과 같은 의료용 제품을 제조하기 위한 중합체 및 중합체 블렌드를 함유하는 비-PVC를 제공한다.

<29> I. 1차 중합체

<30> 상기 장치를 제조하는데 1차적인 관심이 되는 중합체는 1,3-부타디엔의 1,2- 및 1,4-부가 생성물(이들을 폴리부타디엔으로 총칭할 것이다)이다. 본 발명의 보다 바람직한 형태에서, 중합체는 1,3 부타디엔의 1,2-부가 생성물(이들을 1,2 폴리부타디엔으로 총칭할 것이다)이다. 본 발명의 보다 바람직한 형태에서, 관심의 대상이 되는 중합체는 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 및 더욱 더 바람직하게는 저 결정도, 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔이다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 저 결정도, 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔은 50% 미만, 보다 바람직하게는 약 45% 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 40% 미만의 결정도를 가질 것이며, 더 더욱 바람직하게는 결정도는 약 13% 내지 약 40%, 및 가장 바람직하게는 약 15중량% 내지 약 30%일 것이다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 저 결정도,

신디오택틱 1,2 폴리부타디엔은 ASTM D 3418에 따라 측정된 융점이 약 70 ℃ 내지 약 120 ℃이다. 적합한 수지는 JSR (저팬 신테틱 러버(Japan Synthetic Rubber))사로부터 등급 지정: JSR RB810, JSR RB 820, 및 JSR RB 830으로 판매되는 것들을 포함한다.

<31> JSR 폴리부타디엔 등급은 하기 표에 제시된 성질을 갖는 것으로 보고된다:

<32>

폴리부타디엔	300% 인장 모듈러스 (psi)	밀도 (g/cc)	융점 (℃)
JSR RB810	566	0.901	71
JSR RB820	886	0.906	95
JSR RB830	1130	0.909	105

<33> II. 1차 중합체를 함유하는 블렌드

<34> 본 발명은 상기 폴리부타디엔 수지를 포함하는 다성분 중합체 블렌드를 제공한다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 폴리부타디엔 수지는 블렌드의 50중량% 이상을 차지한다. 특히 적합한 중합체 블렌드의 하나는 제1 융점을 갖는 제1 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔 및 제1 융점 보다 낮은 제2 융점을 갖는 제2 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔을 포함한다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 제1 융점은 약 90 ℃ 보다 높을 것이다. 또한, 본 발명의 바람직한 형태에서, 제1 융점은 약 120 ℃ 보다 낮을 것이고, 더욱 바람직하게는 약 110 ℃ 보다 낮을 것이고, 및 더욱 더 바람직하게는 약 105 ℃ 보다 낮을 것이다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 형태에서, 제1 융점은 약 90 ℃ 보다 높고, 보다 바람직하게는 약 91 ℃ 내지 약 120 ℃일 것이다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 제2 융점은 91 ℃ 미만일 것이다.

<35> 또한 본 발명의 바람직한 형태, 2-성분 중합체 블렌드에서, 제1 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔은 블렌드의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 99 중량%, 보다 바람직하게는 약 40중량% 내지 약 70중량% 및 더욱 더 보다 바람직하게는 약 45중량% 내지 약 65중량%으로 존재하는 한편, 제2 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔은 블렌드의 중량을 기준으로 약 99 중량% 내지 1 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 30중량% 내지 약 60 중량% 및 더 더욱 바람직하게는 약 35중량% 내지 약 55 중량%로 존재한다.

<36> 물론 본 발명은 2-성분 블렌드에 다른 추가의 성분을 첨가하는 것을 고려하며, 본 발명의 바람직한 형태에서 추가의 성분은 폴리올레핀으로부터 선택될 것이다. 용어 "폴리올레핀"은 올레핀을 중합화시켜 얻은 중합체를 의미한다. 용어 "올레핀"은 이중 결합에 의해 연결된 한 쌍 이상의 탄소 원자를 갖는 임의의 불포화 탄화수소를 의미한다. 올레핀은 다음을 포함하는 것으로 의도된다: (1) 각각 시클릭 (폐환) 또는 개방-사슬 그룹의 일부를 형성하는 탄소 사이에 이중결합이 위치한 시클릭 및 아시클릭 (지방족) 올레핀, 및 (2) 분자당 이중 결합의 수가 각각 1, 2, 3, 또는 기타 다른 수인 모노올레핀, 디올레핀, 트리올레핀 등. 폴리올레핀은 호모중합체 및 공중합체를 포함한다. 폴리올레핀은, 몇 가지만 언급한다면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리부타디엔 (특별히 상기한 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔), 노르보넨/에틸렌 공중합체 등을 포함한다.

<37> 추가의 가공 보조제가 첨가될 수 있다는 것도 고려된다. 특히, 약 1중량% 내지 약 5중량%의 보존제를 첨가하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 상기 보존제는 힌더드 아민으로부터 선택된다. 상기 힌더드 아민은 문헌 [Plastics Additives and Modifiers Handbook]에 열거되어 있으며, 상기 문헌은 그 전체가 본원에 참고로 인용되어 그 일부가 된다. 특히 적합한 힌더드 아민의 하나는 시바 가이기(Ciba Geigy)로부터 상표명 티누빈(Tinuvin) 770으로 판매된다.

<38> 본 발명의 바람직한 형태에서, 블렌드의 성분은 굴절율이 동일 내지 약 0.08 미만으로 상이하고, 보다 바람직하게는 동일 내지 약 0.04 미만으로 상이하며, 가장 바람직하게는 동일 내지 약 0.01 미만으로 상이하다. 또한, 본 발명의 바람직한 형태에서, 블렌드의 성분은 밀도가 동일 내지 약 0.008 g/cc 미만으로 상이하고, 보다 바람직하게는 동일 내지 약 0.004 g/cc 미만으로 상이하고 가장 바람직하게는 동일 내지 약 0.002 g/cc 미만으로 상이하다.

<39> IV. 중합체 블렌드 성분의 블렌딩

<40> 본 발명의 블렌드는 개별적으로 제공되어, 표준 밴버리(Banburry) 형 믹서, 트윈 스크류 형 믹서, 또는 싱글 스크류형 믹서를 사용하여 텀블 블렌딩에 의해 블렌드 될 수 있다. 원하는 성분이 블렌드되고, 압출되고, 펠릿화될 수 있다는 것도 고려된다. 또한 차례로 연결된 일련의 반응기를 사용하여 원하는 수지의 블렌드를 제조하는 것도 고려된다.

<41> 후자의 기술된 공정에 대한 본 발명의 바람직한 형태에서, 블렌드 중의 각각의 중합체에 대한 반응기가 제공된다. 단량체 및 촉매가 제1 반응기에 첨가된다. 반응 조건, 특히 압력, 온도, 및 체류 시간은 각 반응기내에서 생성되는 생성물을 양이 특정 한계 내에 있고, 생성물이 특정한 특성을 갖도록 제어된다. 각각의 반응기에 사용되는 촉매는 단일-자리 촉매 또는 단일-자리 촉매의 블렌드 또는 단일-자리 촉매와 기타 타입의 촉매의 블렌드이다.

<42> 제1 반응 단계에서, 단량체 및 촉매가 제1 반응기에 첨가된다. 반응 조건, 특히 압력, 온도, 및 체류 시간은 제1 반응기 내에서 제어된다. 제1 반응기로부터의 반응된 및 비반응된 성분을 제2 반응기로 이송한다. 제1 반응기에서와 같이, 반응기 내의 조건을 조절하여 원하는 등급의 수지를 제조한다. 제2 반응기로 부터의 반응된 및 미반응된 성분을 제3 반응기로 이송하여 제3 등급을 제조한다.

<43> 상이한 분자량의 수지의 블렌드를 생산하기 위한 중합화에 대한 다단계 공정의 사용은 잘 알려져 있다. 예를 들어, 본원에 참고로 포함된, U.S. 특허 제4,336,352호는 상이한 3종의 폴리에틸렌으로 이루어진 폴리에틸렌 조성물을 개시한다. 본 발명은 일련의 2 이상의 반응기를 사용하여 하나 이상의 형태의 폴리부타디엔을 제조하거나 또는 폴리부타디엔을 기타 폴리올레핀 및 특히 폴리에틸렌과 혼합하는 것을 고려한다. 본 발명의 한 바람직한 형태에서, 일련의 두개의 반응기가 사용된다. 0.905- 0.915g/cc의 밀도를 갖는 제1 단계 폴리부타디엔이 중합되고 상기 부분의 최종 제품에 대한 비율은 1-50%이다. 다음의 중합화 단계에서는, 0.904-0.895g/cc의 밀도를 갖는 폴리부타디엔이 생성되고, 상기 부분의 최종 제품에 대한 비율은 1-50%이다. 상기 공정에 추가의 단계가 추가될 수 있고, 처음 두 단계 중 하나가 에틸렌을 첨가하는 것으로 치환될 수 있다는 것이 고려된다.

<44> V. 방사선 노출

<45> 본 발명의 바람직한 형태에서 중합체 블렌드 및 이로부터 제조된 제품(하기에서 논의됨)은 멸균 용량의 방사선에 노출된다. 허용되는 방사선 처리는, 예를 들어, 블렌드 또는 제품을 전자 비임 방사선 또는 감마 방사선에 노출시키는 것을 포함한다. 멸균 방사선은 전형적으로 가교 결합 중합에 대해 사용되는 것 보다 훨씬 낮은 방사선 용량에서 사용된다. 그러한 멸균 방사선의 전형적인 양은 약 25kGys 정도의 수준이나, 때로는 15kGys 정도로 낮을 수 있다.

<46> 어떤 경우에는, 필요하지는 않지만, 블렌드 또는 그로부터 제조된 제품을 방사선 멸균에 노출시키면, 블렌드 또는 제품 중의 젤 함량이 측정가능하게 변화된다. 젤 함량은 블렌드 또는 제품의 중량에 대한 불용성분의 중량을 가리킨다. 상기 정의는 가교-결합된 중합체 물질이 가용성이 아니라는 널리 인정된 원리에 기초한 것이다.

<47> 폴리부타디엔 물질에 대하여, 젤 함량 20% 보다 높고, 보다 바람직하게는 약 40% 보다 높으며, 또는 임의의 범위 또는 그 범위의 조합이 의학 펌프 튜빙 용도에서 기계적 강도를 증가시키고, 사용시간을 증가시킬 수 있다.

<48> VI. 튜빙 성능을 향상시키는 열처리

<49> 본 발명에서, 본 발명자들은 적절한 열처리가 의학 용도, 특별히 의료용 펌프 튜빙 용도의 폴리부타디엔 재료의 성능을 유리하게 향상시키는 효과를 가질 것이라는 것을 발견하였다. 단일 또는 2 이상의 저 결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔 수지의 블렌드로 제조된 단층 또는 다층 튜빙은 열 처리되어 펌프 튜빙 용도를 위한 성능을 향상시킬 수 있다.

<50> 펌프 튜빙 용도에 대하여, 튜빙 재료가 시간에 걸쳐서 물리적 특성이 최소한 변화하고, 낮고 안정적인 탄성 모듈러스를 가지고, 인장 특성이 강한 것이 바람직하다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 반결정성 물질에 대해서는, 탄성 모듈러스는 통상적으로 튜빙 압출 후에 시간에 따라 증가한다. 상기 튜빙을 열처리하면 통상적으로 결정도 뿐 아니라 탄성 모듈러스도 증가시켜 튜빙을 펌프 용도에 사용하기에 너무 강성(Stiff)으로 만든다.

<51> 본 발명에서, 본 발명자들은 보다 높은 기계적 강도의 잇점을 가지도록 비교적 높은 탄성 모듈러스를 지닌 1,2 폴리부타디엔 물질로부터 펌프 튜빙을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 신디오택틱 배합물을 튜빙으로 압출한 후, 그 결정도가 시간에 따라 증가하면서 탄성 모듈러스는 시간에 따라 증가할 것이고, 이는 튜빙이 펌프 용도에 점점 덜 적합하도록 만든다. 그러나, 본 발명자들은 압출 후의 튜빙에 조심스럽게 제어된 열처리를 함으로써, 열처리 후에 시간에 따라 재료의 결정화도가 여전히 증가하더라도 튜빙이 안정화되어 시간에 따른 탄성 모듈러스의 변화가 최소화되거나 정지된다는 것을 발견하였다.

<52> 매우 놀랍게도, 상기 제어된 열처리 후에, 탄성 모듈러스가 안정적이고 원하는 수준으로 낮아졌다. 보다 놀랍게도, 튜빙 재료가 압출 후 시간에 따라 상이한 수준으로 강직되더라도, 제어된 열처리는 탄성 모듈러스를 안정적인 수준으로 감소시킬 수 있으며, 이 수준으로 유지된다. 초기에 강성이고 단단한 튜빙 재료의 탄성 모듈러

스를 낮추고 안정화시키는 능력은 보다 강직된 튜빙의 향상된 내구성 및 탄성도가 탄성도의 감소에 따라 손실되지 않기 때문에 펌프 튜빙 용도에 유리하다. 가장 놀랍게도, 열처리 후에, 1,2 폴리부타디엔 재료의 인장 성질은 본질적으로 변화된다. 처리전의 재료는 응력-변형 곡선 상의 변형점(kink point)에서 명백한 바와 같은 뚜렷한 인장 항복점을 갖는다. 열처리 후에는 인장곡선이 응력-변형 곡선상의 변형점과 같은 뚜렷한 항복점이 없는 매끈한 곡선이 된다. 열처리된 곡선의 인장 곡선은 가요성 가소화된 폴리염화비닐 재료과 유사하게 거동한다.

<53> 열처리 공정은 튜빙을 약 45 ℃ 내지 약 95 ℃ 및 보다 바람직하게는 약 50 ℃ 내지 약 90 ℃ 및 가장 바람직하게는 60 ℃ 내지 약 90 ℃으로 가열하는 단계를 포함한다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 열은 오븐, 및 보다 바람직하게는 감소된 산소 농도 환경에서 제공된다. 튜빙은 오븐 내에 약 2 분 내지 약 360 분 또는 오븐의 온도 및 재료 배합물 중의 안정화제의 양에 따라 그 이상으로 위치되어야 한다. 실시예의 데이터는 상기 폴리부타디엔으로 제조된 튜빙이 시간에 따라 탄성도의 모듈러스가 증가하는 경향이 있다는 것을 나타낸다(일 3=2900 psi, 일 31 및 그 이상에서는 4900 psi 초과) (실시예 2 참조). 동일한 재료로 제조된 튜빙이 다양한 초기 탄성도의 모듈러스 (2900 psi 내지 5000 psi)를 갖는 열처리 공정의 대상이 된다면, 튜빙이 실질적으로 동일한 탄성도의 모듈러스 (1850 psi 내지 2210 psi) (실시예 3 참조)를 갖게 된다. 또한, 열처리 후의 튜빙은 펌프에 사용되는 튜빙에 적합한 보다 낮은 탄성도의 모듈러스를 가지며, 시간이 지나도 상기 감소된 탄성도의 모듈러스를 유지한다. 따라서, 비-열처리된 튜빙의 탄성도의 모듈러스가 증가되는 경향이 감소되거나 거의 완전히 제거된다.

<54> 하기 실시예 4 및 5는 원하는 결과를 달성하기 위하여 오븐의 온도 및 오븐 내에서의 시간과 관련한 넓은 열처리 윈도우가 있을 수 있다는 것을 보여준다. 실시예 4 및 5는 또한 튜빙이 γ 방사선에 의해 멸균되었는지와 무관하게 상기 열처리 안정화 효과가 있다는 것을 보여준다. γ 조사된 튜빙은, 상응하는 비-조사된 튜빙에 걸쳐서 약간 증가된 탄성도의 모듈러스를 나타낸다; 그러나, 비-조사된 및 조사된 튜빙은 둘 다 시간에 따라 안정한 탄성도의 모듈러스를 나타낸다.

<55> VII. 의료 장치

<56> 개별적인 1차 중합체 및 이를 함유하는 블렌드는 단층 튜빙(도 1), 다층 튜빙 (도 2), 이중 루멘 튜빙 (도 3), 복강 투석 투여 세트 (도 4), I.V. 투여 세트 (도 5) 및 드립 챔버 (도 6)로 제작될 수 있다

<57> A. 튜빙

<58> 본 발명의 튜빙은 하기의 물리적 특성을 가져야 한다: 약 20,000 psi 미만, 보다 바람직하게는 약 10,000 psi 미만 및 가장 바람직하게는 약 5,000 psi 미만의 탄성도의 모듈러스, ASTM D1003에 따라 측정되었을 때 약 25% 미만의 내부 헤이즈를 가지고, 약 100 ft/분 보다 큰 통과 속도, 보다 바람직하게는 약 200 ft/분 보다 큰 통과 속도, 더욱 더 바람직하게는 약 250 ft/분 보다 큰 통과 속도 및 가장 바람직하게는 약 300 ft/분 이상의 통과 속도에서 제조될 수 있고; 약 400 psi 내지 약 1500 psi 및 보다 바람직하게는 약 600 psi 내지 약 800 psi의 항복 강도를 가지며, 및 항복 곡선 주위의 인장 곡선이 매끈해야 하고(실시예 6에 나타낸 바와 같이), 튜빙을 현저히 손상시키지 않으면서 전형적으로 약 5 lbs의 폐쇄력으로 의료용 튜빙 클램프에 반복적으로 사용할 수 있고, 강성의 성분에 용매 결합할 수 있다.

<59> 도 1에 나타낸 단층 튜빙(10)은 상기 다성분 중합체 블렌드의 하나로 제조된 측벽 (11)을 갖는다. 본 발명의 바람직한 형태에서 블렌드로 제조된 튜빙은 상기 기술한 방법에 따라 방사선에 노출된다.

<60> 도 2에 나타낸 다층 튜빙(20)은 바람직하게는 서로 동심원형태로(concentrically) 마운트된 두 층을 가지지만 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 추가의 층을 가질 수 있다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 다층 튜빙(20)은 제1 층 (22) 및 제2 층 (24)를 갖는다. 제1 층 (22) 또는 제2 층 (24) 중 적어도 하나가 상기 1,2 폴리부타디엔 중 하나를 50% 이상 함유할 것이다, 본 발명의 한 실시태양에서, 제1 층 (12) 또는 제2 층 (14)중 어느 하나가 상기 1.2 폴리부타디엔중 하나를 적어도 50%이상 함유하고 다른 층은 폴리올레핀이 될것이다.

<61> 본 발명의 보다 바람직한 형태에서, 제1 층 (22) 및 제2 층 (24)는 각각 상기 1,2 폴리부타디엔 중 하나를 50% 이상 함유할 것이다. 하나의 그러한 실시태양은 제1 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 제1 층 (22) 및 제2 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔인 제2 층 (24)을 포함한다. 제1 및 제2 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔은 동일한 등급, 상이한 등급, 또는 폴리부타디엔의 블렌드일 수 있다.

<62> 본 발명의 더욱 더 바람직한 형태에서, 제1 층 (22) 또는 제2 층 (24) 중 하나는 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔의 2-성분 블렌드일 것이다. 다른 한 층은 폴리올레핀, 단일 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디

엔, 또는 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔을 50% 이상 함유하는 블렌드일 수 있다. 제1 층 (12) 및 제2 층 (14)는 상기 1,2 폴리부타디엔으로부터 선택되는 단일 중합체, 또는 상기 폴리부타디엔 함유 블렌드로부터 선택될 수 있다.

<63> 본 발명의 한 바람직한 형태에서 제1 층 (22) (외부)은 약 90 ℃ 보다 높은 융점을 갖는 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔, 또는 약 90 ℃ 보다 높은 (보다 바람직하게는 약 91 ℃ 내지 약 120 ℃) 융점을 갖는 제1 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔 및 약 90 ℃ 미만의 융점을 갖는 제2 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔을 함유하는 2-성분 블렌드이다. 제2 층 (24) (내부)는 약 90 ℃ 보다 높은 융점을 갖는 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔 및 약 90 ℃ 미만의 융점을 갖는 저-결정도 신디오택틱 1,2 폴리부타디엔의 블렌드일 것이다. 상기 블렌드 중의 성분의 상대적인 양은 상기 섹션 II에 열거되어 있다.

<64> B. 펌프 상용성 튜빙

<65> 주입 펌프, 특별히 튜빙의 측벽에 에너지를 가하는 펌프에 사용되는 튜빙에 대해서는, 튜빙이 10% 보다 큰 유속 변화 없이, 보다 바람직하게는 5% 보다 큰 유속 변화 없이, 24 시간 주기 동안 의학 주입 펌프에 의해 튜빙으로 가해지는 에너지에 반응하여 유체를 전달할 수 있는 것이 바람직하다.

<66> 또한, 펌프 상용성 튜빙에 대해서는 원래의 횡단면 직경을 가지고, 5 lb 중량으로 10 초 동안 신장 시킨 후 원래의 횡단면 직경의 95%를 유지하는 것도 바람직하다.

<67> C. 드립 챔버

<68> 본 발명 또한, 섹션 I 및 II에서 상기한 바와 같은 1차 중합체 및 블렌드로부터 도 6에 나타낸 드립 챔버 (40)을 제조하는 것을 고려한다. 드립 챔버는 단층 구조 또는 다층 구조를 가질 수 있다. 본 발명의 바람직한 형태에서, 드립 챔버는 본 발명의 블렌드의 하나의 단층 구조일 수 있다. 드립 챔버 (40)은 바람직하게는 사출성형 방법으로 제조될 수 있으나, 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 당분야에 공지된 기타 중합체 가공 기법으로부터 제조될 수 있다.

<69> D. 용매 결합

<70> 용어 "용매 결합(solvent binding)"은 1차 중합체 또는 상기 블렌드 중 하나조 제조된 제품 중 하나가 용매에 노출되어 용융, 용해 또는 팽윤되어, 다른 중합체 성분에 부착하여 영구적인 결합을 형성하는 것을 의미한다.

<71> 적합한 용매는 전형적으로 약 20$(MPa)^{1/2}$ 미만, 보다 바람직하게는 약 19 $(MPa)^{1/2}$ 미만, 가장 바람직하게는 약 18 $(MPa)^{1/2}$ 미만의 용해도 파라미터를 갖는 것들을 포함하며, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소의 혼합물, 방향족 탄화수소의 혼합물 및 방향족 및 지방족 탄화수소의 혼합물을 포함하나 이로 한정되는 것은 아니다. 적합한 지방족 탄화수소는 치환된 및 비치환된 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 데칼린, 등을 포함한다. 적합한 방향족 탄화수소는 자일렌, 테트랄린, 톨루엔, 및 큐멘과 같은 치환된 및 비치환된 방향족 탄화수소 용매를 포함한다. 적합한 탄화수소 치환체는 1-12 탄소를 갖는 지방족 치환체를 포함하며, 프로필, 에틸, 부틸, 헥실, 3차 부틸, 이소부틸 및 이들의 조합을 포함한다. 용어 "지방족 탄화수소" 및 "방향족 탄화수소"는 탄소 및 수소 원자만을 포함하는 화합물을 의미한다. 적합한 용매는 약 200 g/mole 미만, 보다 바람직하게는 약 180 g/mole 미만 및 가장 바람직하게는 약 140 g/mole 미만의 분자량을 가질 것이다.

<72> 용어 "강성(rigid) 성분"은 복강 투석 또는 I.V. 투여 세트에 통상적으로 사용되는 연결기 또는 기타 장치로서, 전형적으로 약 30,000 psi 보다 큰 탄성도의 모듈러스를 갖는다. 강성 성분 제조에 적합한 중합체는 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 시클릭 올레핀 함유 중합체 및 브릿지된 폴리시클릭 올레핀 함유 중합체의 호모중합체 및 공중합체를 포함한다. 적합한 시클릭 올레핀 함유 중합체 및 브릿지된 폴리시클릭 올레핀 함유 중합체는 U.S. 특허 출원 제09/393,912, 09/393,052, 및 09/393,051호에 기재되어 있으며, 이들은 본원에 참고로 포함되어 그 일부가 된다.

<73> 본 발명은 용매 결합 기법을 사용하여 주입 세트의 성분을 의료용 조립체로서 조립하는 방법을 제공한다. 용매 결합기법은 섹션 I 및 II에 기재된 폴리부타디엔 블렌드 세트로부터 제조된 별개의 제품을 함께 연결하는데 사용될 수 있다. 한 예는, 폴리부타디엔 블렌드 튜빙을 폴리부타디엔 드립 챔버에 연결하는 것이 될 것이다.

<74> 본 발명은 또한, 상기 섹션 I 및 II에서 제시된 1차 중합체 및 블렌드 로부터 제조된 제품과 COC 함유 중합체 및 중합체 블렌드와의 용매 결합을 제공한다. COC 함유 중합체는 순수한 COC 또는 COC 수지와 기타 COC 수지와의 블렌드일 수 있다. 적합한 COC 함유 중합체 블렌드는 상기 블렌드 중의 COC 및 폴리부타디엔의 중량의 상대

량에도 불구하고 COC와 폴리부타디엔의 임의의 블렌드를 포함한다. COC/ULDPE 블렌드 와 같은 기타 적합한 COC 블렌드는 블렌드의 중량을 기준으로. 바람직하게는 COC 약 30중량% 이상, 및 보다 바람직하게는 약 50% 보다 높은 COC 함량을 갖는다.

<75> 용매 결합 방법은: (1) 섹션 I 및 II에 기재된 중합체 또는 중합체 블렌드의 제1 제품을 제공하는 단계; (2) (a) 섹션 I 및 II에 기재된 폴리부타디엔 및 폴리부타디엔 함유 블렌드, (b) COC/폴리부타디엔 블렌드, 및 (c) COC가 블렌드 중량의 약 30중량% 이상으로 존재하는 COC/기타 중합체 블렌드로 구성된 군으로부터 선택된 재료로 제2 제품을 제공하는 단계; (3) 제1 제품 또는 제2 제품 중 하나에 용매를 가하여 계면 영역을 정의하는 단계; 및 (4) 제1 제품을 제2 제품에 계면 영역을 따라 결합시키는 단계를 포함한다.

<76> 적합한 용매는 전형적으로 약 20$(MPa)^{1/2}$ 미만, 보다 바람직하게는 약 19 $(MPa)^{1/2}$ 미만, 가장 바람직하게는 약 18 $(MPa)^{1/2}$ 미만의 용해도 파라미터를 갖는 것들을 포함하며, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소의 혼합물, 방향족 탄화수소의 혼합물 및 방향족 및 지방족 탄화수소의 혼합물을 포함하나 이로 한정되는 것은 아니다. 적합한 지방족 탄화수소는 치환된 및 비치환된 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 데칼린 등을 포함한다. 적합한 방향족 탄화수소는 자일렌, 테트랄린, 톨루엔, 및 큐멘과 같은 치환된 및 비치환된 방향족 탄화수소 용매를 포함한다. 적합한 탄화수소 치환체는 1-12 탄소를 갖는 지방족 치환체를 포함하며, 프로필, 에틸, 부틸, 헥실, 3차 부틸, 이소부틸 및 이들의 조합을 포함한다. 용어 "지방족 탄화수소" 및 "방향족 탄화수소"는 탄소 및 수소 원자만을 포함하는 화합물을 의미한다. 적합한 용매는 또한 약 200 g/mole 미만, 보다 바람직하게는 약 180 g/mole 미만 및 가장 바람직하게는 약 140 g/mole 미만의 분자량을 가질 것이다.

<77> 튜빙이 결합될 영역 (계면 영역)에서 또는 튜빙 외부의 전체영역을 따라 텍스쳐 처리되거나, 프로스팅되거나 거칠게 처리된 외부 표면을 제공하여 용매 결합을 개선시키는 것도 바람직하다.

<78> 하기는 본 발명의 비-제한적인 실시예이며 하기의 청구범위의 범주를 한정하는 것으로 사용되어서는 안된다.

<79> 실시예

<80> 실시예-1 펌프 정확도

<81> JSR RB810, JSR RB820, 및 상기 두 물질의 블렌드로부터 제조된 펌프 튜빙을 싱글 스크류 압출기를 사용하여 압출하였다. 펌프 유속 정확도 테스트는 백스터 플로-가드(Flo-Gard) 6201 기계적 펌프 및 컬리그(Colleague) 기계적 펌프를 사용하여 수행되었다. 첫 번째 시간 내지 24번째 시간에서의 누적 유속의 변화의 백분율을 표 1에 나타내었다.

표 1

<82>

재료 타입	배합물 RB810/RB820	펌프 타입	1~24시간의 변화
PVC/ PL1847	--	플로-가드 6201	-2.90%
폴리부타디엔	100/0	플로-가드 6201	-2.63%
폴리부타디엔	70/30	플로-가드 6201	-2.98%
폴리부타디엔	60/40	플로-가드 6201	-3.11%
PVC/ PL1847	--	컬리그	-0.40%
폴리부타디엔	100/0	컬리그	-1.42%
폴리부타디엔	70/30	컬리그	-1.15%
폴리부타디엔	60/40	컬리그	0.73%

<83> 실시예-2 폴리부타디엔 튜빙의 강성도(stiffness)에 대한 에이징 효과

<84> JSR RB820 폴리부타디엔으로 제조된 튜빙을 압출하여, 50일의 기간 동안 20 in/분 속도에서 인장 모듈러스에 대해 시험되었다. 인장 모듈러스를 표 2에 나타내었다.

표 2

<85> 튜빙 압출 후 다양한 날에 측정한 RB820 튜빙의 인장 모듈러스

시간(일)	모듈러스(psi)
3	2900
15	3200
21	4100
23	4400
31	4900
43	4950
55	5000

<86> 실시예-3 튜빙 강성도에 대한 열처리 효과

<87> 압출 후 2 내지 23 일 동안 주위 조건에서 에이징된 RB820 튜빙을 80 ℃에서 10 분 내지 60 분 동안 열처리하고, 주위 조건에서 46일까지 에이징 시켰다. 튜빙 모듈러스가 초기의 높고 상이한 모듈러스에 비하여 일정한 보다 낮은 수준으로 감소하였으며, 열처리 후에 안정하게 유지될 것이라는 것이 밝혀졌다. 표 3은 압출 후, 열처리 전의 시간, 80℃에서의 열처리 시간, 열처리 후의 에이징 시간의 함수로서 튜빙 모듈러스를 나타낸 것이다.

표 3

T1(일)	T2(분)	T3(일)	모듈러스(psi)
2	60	2	1850
10	60	4	2130
10	60	46	2270
23	10	1	2090
23	30	1	2100
23	30	9	2160
23	30	35	2210

<88> T1: 압출후 열처리전 주위온도에서의 에이징 시간
T2: 열 80 ℃에서의 열처리 시간
T3: 열처리후의 에이징 시간

<89> 실시예-4. 튜빙 강성도에 대한 열처리 효과

<90> RB810 및 RB820의 50/50 블렌드로 제조된 튜빙을 압출하고 주위 조건에서 약 6 개월 동안 에이징시킨 후, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 10 분 내지 120 분 동안 열처리하고, 이어서, 주위 조건에서 22 일까지 에이징시켰다. 튜빙의 모듈러스가 초기의 높고 상이한 모듈러스에 비하여 일정한 보다 낮은 수준으로 감소하였으며, 열처리 후에 안정하게 유지될 것이라는 것이 밝혀졌다. 표 4는 열처리 온도, 열처리 시간, 및 열처리 후의 에이징 시간의 함수로서 튜빙 모듈러스를 나타낸 것이다.

표 4

온도(℃)	T2(분)	T3(일)	모듈러스(psi)
대조구(가열 없음)			2200
60	60	1	1110
60	120	4	1220
60	120	12	1230
60	120	22	1230
70	10	4	1170
70	10	12	1150
70	10	22	1200
70	30	4	1150
80	10	4	1200
80	30	4	1270
80	30	12	1250
80	30	22	1240

<91> T2: 열처리 시간
T3: 열처리 후의 에이징 시간

<92> 실시예-5 방사선 멸균된 폴리부타디엔 튜빙의 강성도에 대한 열처리 효과

<93> RB810 및 RB820의 50/50 블렌드로 제조된 튜빙을 압출하여 주위 조건에서 약 6 개월 동안 에이징시키고, 약 25 kGy에서 γ 멸균시키고, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 10 분 내지 120 분 동안 열처리 한 후, 주위 조건에서 22 일 동안 에이징시켰다. 튜빙의 모듈러스가 초기의 높고 상이한 모듈러스에 비하여 일정한 보다 낮은 수준으로 역시 감소하였으며, 열처리 후에 안정하게 유지되었다는 것이 밝혀졌다. 표 5는 열처리 온도, 열처리 시간, 및 열처리 후의 에이징 시간의 함수로서 튜빙 모듈러스를 나타낸 것이다.

표 5

<94>

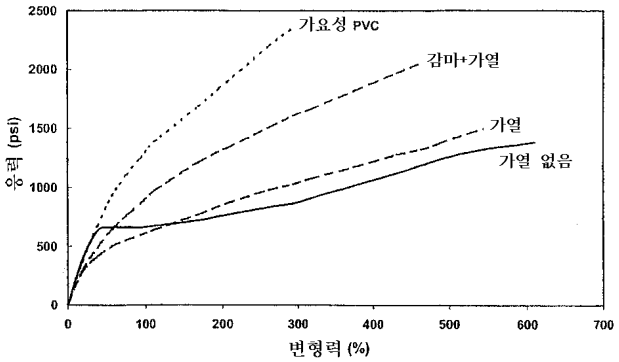
온도(℃)	T2(분)	T3(일)	모듈러스(psi)
대조군(열처리 없음)			2336
60	60	4	1530
60	120	4	1530
60	120	12	1520
60	120	22	1600
70	10	4	1430
70	10	12	1450
70	10	22	1470
70	30	4	1450
80	10	4	1460
80	30	4	1400
80	30	12	1480
80	30	22	1540

T2: 열처리 시간

T3: 열처리후 에이징 시간

1.2 폴리부타디엔 및 가요성 PVC의 인장곡선

<95>



<96> 실시예-6. 1,2 폴리부타디엔 인장 곡선에 대한 열처리 효과

<97> 실시예 5의 RB810 및 RB820 1,2 폴리부타디엔의 50/50 블렌드로 제조된 튜빙을 인장 시험하고, 가요성 의료용 PVC 튜빙과 비교하였다. 도 X는 PVC 튜빙, 70 ℃에서 10 분 동안의 열처리가 있는 경우와 없는 경우의 가요성 폴리부타디엔 튜빙, 및 방사선 멸균 및 열처리를 둘 다 갖는 폴리부타디엔 튜빙의 곡선을 나타낸다. 도-X는 열처리가 응력-변형 곡선으로부터 변형점으로 나타낸 뚜렷한 항복 현상을 제거할 수 있고, 재료를 보다 가요성 PVC와 유사하게 만들 수 있다는 것을 나타낸다. 열처리는 또한 방사선 멸균된 폴리부타디엔의 응력-변형 곡선을 가교성 PVC 튜빙에 가깝에 보다 이동시킨다. 이들 변화는 폴리부타디엔 튜빙이 변형되는 경향이 줄어들고 보타 탄성적이 됨으로써 펌퍼 튜빙 용도에 보자 적합하게 된다.

<98> 실시예-7 시클릭-올레핀 공중합체에 대한 폴리부타디엔의 용매 결합

<99> RB810 및 RB820으로부터 제조된 튜빙을 시클릭 올레핀 공중합체(등급명 토파즈(Topas) 8007, 티코나(Ticona) 제조)로부터 사출 성형된 Y-부위에 결합시켰다. 폴리부타디엔 튜빙은 외부 직경이 약 0.14 인치이고 벽 두께가 약 0.019 인치 였다. 튜빙의 외부 직경이 y-부위 성분의 내부 직경에 결합되는 것이었다. 결합에 사용된 용매는 알드리치 케미칼 사로부터 구입가능한 데칼린이었다. 표 6은 시클릭-올레핀 공중합체로 제조한 y-부위에 대한 폴리부타디엔 튜빙의 용매 결합 강도를 요약한 것이다. 결합강도는 강하였다. 튜빙표면을 거칠게 하면 결합강도가 더욱 향상되었다.

표 6

<100>

배합물 RB810/RB820	튜빙 표면	용매 결합 강도 (lb 힘)
100/0	매끈함	7.95
60/40	매끈함	7.5
60/40	거칠음	10.8
50/50	매끈함	8.4
50/50	거칠음	11.2
0/100	매끈함	10.4

<101> 실시예-8. 시클릭-올레핀 공중합체에 대한 폴리부타디엔의 용매 결합

<102> B810 및 RB820으로부터 제조된 튜빙을 시클릭 올레핀 공중합체(등급명 토파즈(Topas) 8007, 티코나(Ticona) 제조)로부터 사출 성형된 Y-부위에 결합시켰다. 폴리부타디엔 튜빙은 외부 직경이 약 0.14 인치이고 벽 두께가 약 0.019 인치 였다. 튜빙의 외부 직경이 y-부위 성분의 내부 직경에 결합되는 것이었다. 결합에 사용된 용매는 알드리치 케미칼 사로부터 구입가능한 시클로헥산, 데칼린 또는 테트랄린이었다. 표 7은 시클릭-올레핀 공중합체로 제조한 y-부위에 대한 폴리부타디엔 튜빙의 용매 결합을 요약한 것이다. 상기 모든 용매가 폴리부타디엔이 시클릭-올레핀 공중합체에 잘 결합시킬 수 있었다.

표 7

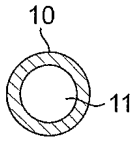
<103>

배합물 RB810/RB820	용매	용매 결합 강도 (lb 힘)
20/80	시클로헥산	5.5
20/80	데칼린	7.7
20/80	테트랄린	7.2
30/70	시클로헥산	7.4
30/70	데칼린	10.1
30/70	테트랄린	10.7
60/40	시클로헥산	6.8
60/40	데칼린	11
60/40	테트랄린	8.2

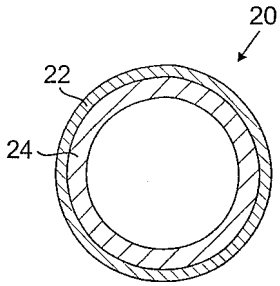
<104> 특정한 실시태양이 예시되고 기술되었지만, 본 발명의 진의를 벗어나지 않고서도 수 많은 변형이 가능하며, 보호 범위는 첨구되는 청구범위의 범주에 의해서만 제한된다.

도면

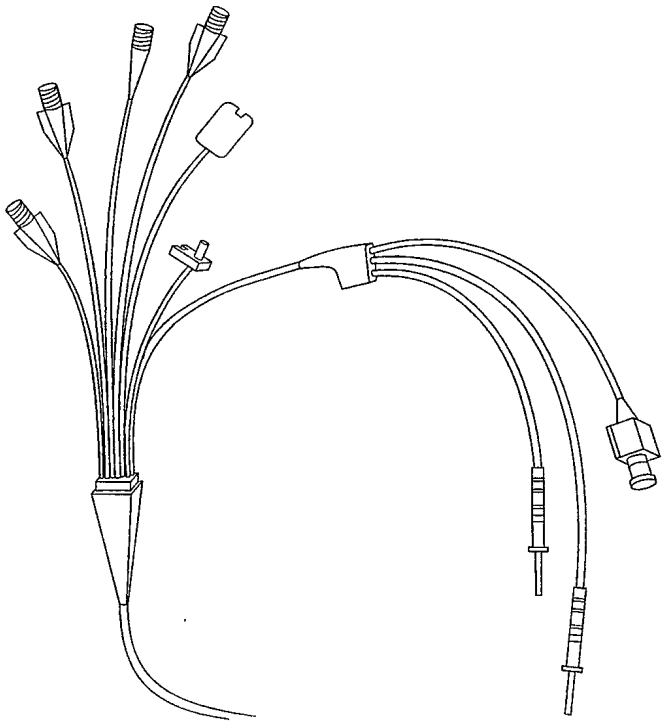
도면1



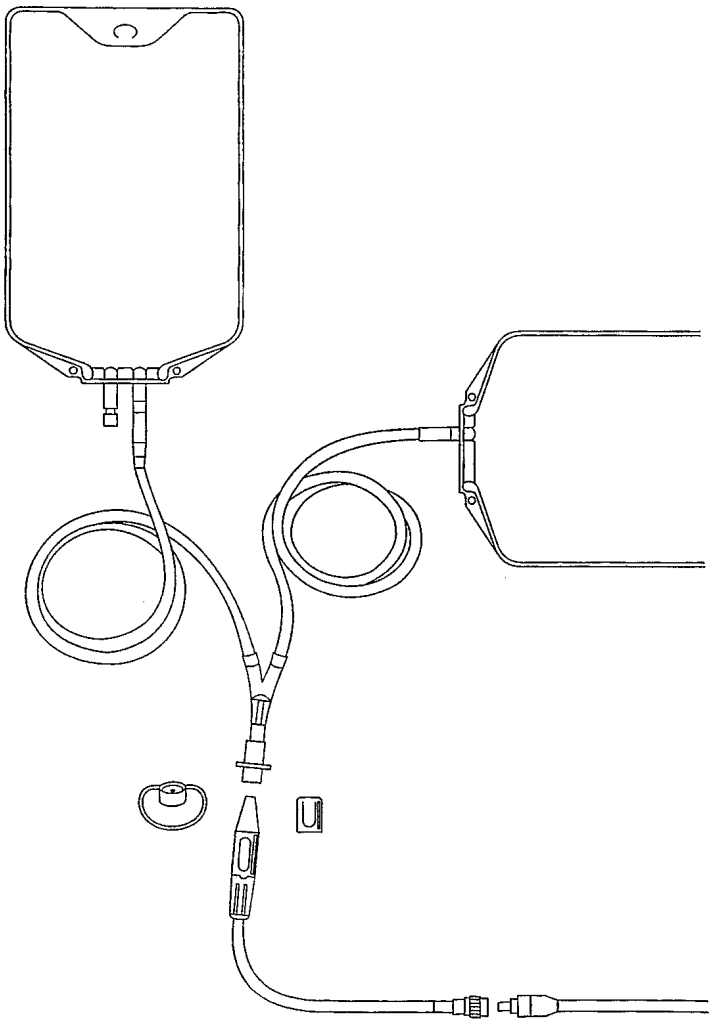
도면2



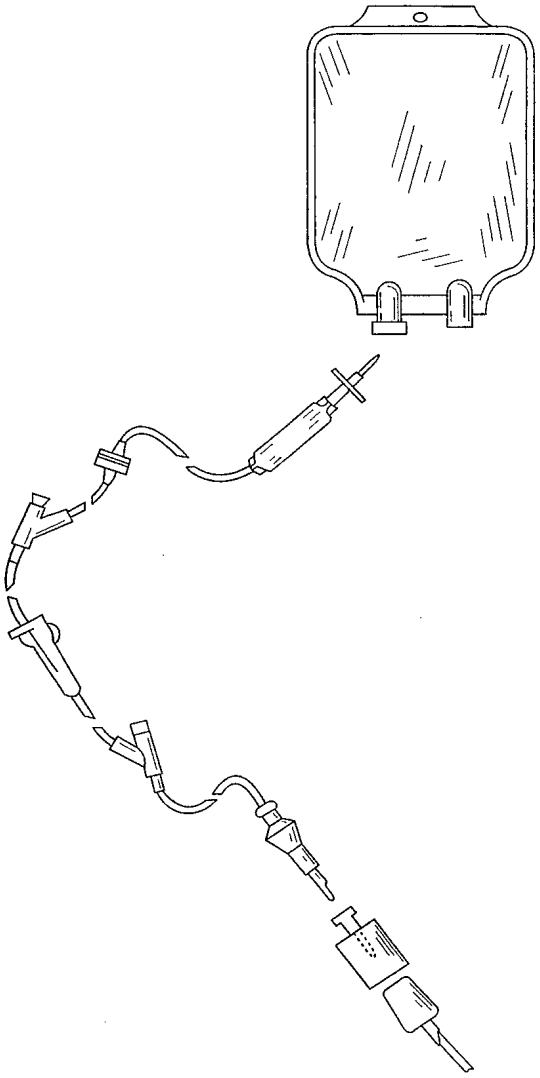
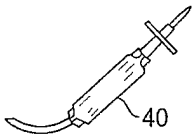
도면3



도면4



도면5



도면6