



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010914A3

NUMERO DE DEPOT : 09700126

Classif. Internat. : B32B A61L

Date de délivrance le : 02 Mars 1999

---

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Février 1997 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)  
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

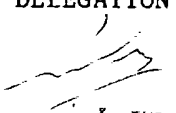
représenté(e)s par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : TUBE COMPRENANT AU MOINS 3 COUCHES.

INVENTEUR(S) : Karsten Petrus J.A., Havikshoek 27, NL-1602 DL Enkhuizen (NL)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 02 Mars 1999  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
L. WUYTS  
CONSEILLER

Tube comprenant au moins 3 couches

La présente invention concerne un tube multicouche, pouvant notamment être avantageusement utilisé dans des applications médicales, dont les exigences sont très élevées.

5 Plusieurs polymères spécifiques ont déjà été proposé pour satisfaire ces exigences. Ainsi, par exemple, on a déjà proposé d'utiliser des copolyesteréthers fabriqués à partir de poly(tétraméthylène oxyde)glycol, d'acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et de 1,4-cyclohexane-diméthanol. La fabrication de tels copolymères (appelés "PCCE" ci-après) est notamment décrite dans le brevet US 4349469.

10 Les exigences imposées aux tubes à usage médical sont notamment des exigences de souplesse, d'atotoxicité ("medical grade"), de transparence et de soudabilité haute-fréquence (HF). La fabrication de tels tubes pose dès lors des problèmes très spécifiques, ce qui fait que des polymères convenant par exemple à la fabrication de films ne conviennent pas forcément à la fabrication de tubes.

15 Ainsi, les PCCE, qui conviennent à la fabrication de films, se prêtent mal à la fabrication de tubes en raison de leur cristallisation rapide, qui affecte négativement la transparence et la souplesse. Un refroidissement brusque (trempe) peut certes contribuer à atténuer ces problèmes, mais cette solution n'est efficace que pour des épaisseurs extrêmement faibles, par exemple de moins de  
20 200 µm. Une trempe ne constituerait ainsi une solution satisfaisante que dans la fabrication de tubes extrêmement minces, mais n'est pas suffisante à elle seule lorsqu'on envisage de fabriquer des tubes à usage médical, qui ont généralement une épaisseur d'au moins 500 µm. En outre, les PCCE sont relativement peu polaires, et se prêtent donc mal au soudage HF.

25 La présente invention vise à remédier à ces problèmes, et à fournir un tube qui soit souple, transparent, soudable HF et atoxique.

Plus précisément, la présente invention concerne un tube comprenant :  
(a) une couche intérieure essentiellement constituée d'un copolyester obtenu à partir d'au moins un poly(alkylène oxyde)glycol, d'acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et de 1,4-cyclohexane-diméthanol ;  
30 (b) une couche intermédiaire essentiellement constituée de copolymère éthylène-acétate de vinyle et/ou d'un copolymère comprenant au moins un bloc de

polyamide et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde) ;  
(c) une couche extérieure essentiellement constituée d'un copolyester obtenu à partir d'au moins un poly(alkylène oxyde)glycol, d'acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et de 1,4-cyclohexane-diméthanol.

5           Avantageusement, la couche intérieure (a) présente une épaisseur n'excédant pas 300  $\mu\text{m}$ , et de préférence pas 200  $\mu\text{m}$ , ce qui lui permet de conserver une souplesse et une transparence satisfaisantes. Son épaisseur est par ailleurs généralement d'au moins 50  $\mu\text{m}$ .

10           Le polymère constitutif de la couche (a) est un copolyester comprenant un ou plusieurs blocs de type polyéther (poly(alkylène oxyde)), qui peuvent être obtenus par la polymérisation préalable de composés du type alkylène glycol (par exemple tétraméthylène glycol) ou éther cyclique (par exemple tétrahydrofurane), et qui sont ensuite copolymérisés avec les constituants susmentionnés sous la forme de poly(alkylène oxyde)glycols. Le poly(alkylène oxyde) du copolyester de la couche (a) peut être de tout type connu, par exemple du poly(propylène oxyde) 15 ou du poly(tétraméthylène oxyde). On préfère que le poly(alkylène oxyde) du copolyester de la couche (a) soit du poly(tétraméthylène oxyde). Outre les trois réactifs de départ susmentionnés (poly(alkylène oxyde)glycol, acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et 1,4-cyclohexane-diméthanol), le copolyester de la 20 couche (a) peut également être synthétisé en présence d'une quantité modérée d'un ou plusieurs agents de branchement tels que par exemple des triacides ou des trialcools, permettant d'obtenir des chaînes polymériques ramifiées. La couche (a) peut naturellement comprendre plusieurs copolyesters de ce type.

25           L'épaisseur de la couche intermédiaire (b) peut être ajustée en fonction des exigences spécifiques de résistance mécanique, de souplesse, de transparence, de soudabilité, etc. du tube. De bons résultats ont été obtenus en donnant à la couche (b) une épaisseur de 100 à 600  $\mu\text{m}$ . Si toutefois la couche (b) est constituée de copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), il est préférable de limiter son épaisseur à 300  $\mu\text{m}$ , ceci afin d'éviter d'éventuels problèmes en cas de 30 stérilisation à la vapeur. On notera que le choix du polymère constitutif de la couche intérieure n'est pas trivial ; ainsi, des essais d'extrusion de tubes tricouches PCCE/PVC/PCCE ont conduit à une sévère dégradation du PVC constitutif de la couche intermédiaire.

35           Lorsque la couche (b) est constituée de copolymère éthylène-acétate de vinyle, il est avantageux que la teneur de celui-ci en acétate de vinyle soit de l'ordre de 10 à 40 % en poids.

Lorsque la couche (b) est constituée de copolymère (couramment appelé "polyester block amide", ou en abrégé "PEBA") comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde), il est avantageux que ce dernier soit un bloc de poly(tétraméthylène oxyde). Dans ce cas, de bons résultats ont par ailleurs été obtenus en utilisant spécifiquement un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide 12 et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde). La couche (b) peut naturellement comprendre plusieurs polymères de ces types.

L'épaisseur de la couche (c) est de préférence de 50 à 400  $\mu\text{m}$ . La couche extérieure étant plus facile à refroidir que la couche intérieure, ceci autorise en effet des épaisseurs supérieures. Selon une variante avantageuse, le poly(alkylène oxyde) du copolyester de la couche (c) est du poly(tétraméthylène oxyde). La couche (c) peut naturellement comprendre plusieurs polymères du type décrit ci-dessus.

Outre les polymères susdéfinis, les couches (a), (b) et/ou (c) peuvent encore comprendre des quantités modérées d'un ou plusieurs additifs usuels, tels qu'antioxydants, stabilisants, pigments, etc., pour autant que cela ne nuise pas aux propriétés finales du tube.

Outre les couches (a), (b) et (c), le tube peut encore contenir une ou plusieurs autres couches, pour autant qu'elles ne nuisent pas aux propriétés souhaitées. En particulier, afin d'optimiser l'adhérence mutuelle des différentes couches susmentionnées, on peut éventuellement leur interposer une ou plusieurs couches d'adhésifs. En vue de se passer de tels adhésifs, une variante avantageuse consiste ce que la couche (b) soit essentiellement constituée d'un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde), et en ce que le même poly(alkylène oxyde) soit utilisé dans les polymères constitutifs des couches (a), (b) et (c).

De très bons résultats ont été obtenus avec des tubes dans lesquels les 3 couches (a), (b) et (c) présentent les épaisseurs suivantes : (a) de 50 à 300  $\mu\text{m}$ , (b) de 100 à 600  $\mu\text{m}$ , (c) de 50 à 400  $\mu\text{m}$ .

Le tube de l'invention est avantageusement fabriqué par un procédé de coextrusion. De préférence, immédiatement après l'extrusion du tube, on le soumet à un refroidissement rapide (trempe) en vue d'en améliorer la flexibilité et la transparence.

Le tube de l'invention peut naturellement être utilisé dans des applications autres que médicales.

Il se prête toutefois particulièrement bien à des utilisations dans le domaine médical. Sa bonne soudabilité HF permet de le souder aisément à des récipients souples tels que des poches destinées à contenir du sang ou d'autres liquides à usage médical. A cette fin, la présente invention concerne également un dispositif  
5 de distribution de produits à usage médical - en particulier une poche à sang - comprenant au moins une poche souple à base de matière thermoplastique à laquelle est soudée au moins un tube tel que décrit ci-dessus. Le soudage est avantagement effectué par soudage HF. L'invention concerne également un  
10 procédé de fabrication d'un tel dispositif de distribution, impliquant une étape de soudage HF.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Tube comprenant :

- (a) une couche intérieure essentiellement constituée d'un copolyester obtenu à partir d'au moins un poly(alkylène oxyde)glycol, d'acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et de 1,4-cyclohexane-diméthanol ;
- 5 (b) une couche intermédiaire essentiellement constituée de copolymère éthylène-acétate de vinyle et/ou d'un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde) ;
- 10 (c) une couche extérieure essentiellement constituée d'un copolyester obtenu à partir d'au moins un poly(alkylène oxyde)glycol, d'acide 1,4-cyclohexane-dicarboxylique et de 1,4-cyclohexane-diméthanol.

2 - Tube selon la revendication 1, dans lequel le poly(alkylène oxyde) du copolyester de la couche (a) est du poly(tétraméthylène oxyde).

15 3 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche (b) est essentiellement constituée d'un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc de poly(tétraméthylène oxyde).

4 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche (b) est essentiellement constituée d'un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide 12 et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde).

20 5 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le poly(alkylène oxyde) du copolyester de la couche (c) est du poly(tétraméthylène oxyde).

25 6 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche (b) est essentiellement constituée d'un copolymère comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc de poly(alkylène oxyde), et dans lequel le même poly(alkylène oxyde) est utilisé dans les polymères constitutifs des couches (a), (b) et (c).

7 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche (a) présente une épaisseur de 50 à 300 µm.

30 8 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche

(b) présente une épaisseur de 100 à 600  $\mu\text{m}$ .

9 - Tube selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche  
(c) présente une épaisseur de 50 à 400  $\mu\text{m}$ .

5 10 - Dispositif de distribution de produits à usage médical comprenant au  
moins une poche souple à base de matière thermoplastique à laquelle est soudée  
au moins un tube selon l'une des revendications précédentes.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 6456  
BE 9700126

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	US 5 532 053 A (MUELLER WALTER B) * colonne 1, ligne 59 - colonne 4, ligne 32 *  -----	1-10	B32B27/08 B32B1/08 A61L29/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B32B A61L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 octobre 1997		Ibarrola Torres, O	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C4g)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6456  
BE 9700126

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-10-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5532053 A	02-07-96	CA 2143543 A	02-09-95
		EP 0748282 A	18-12-96
		WO 9523696 A	08-09-95
-----			