



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 08 964 T2 2006.04.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 307 509 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 08 964.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/06467**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 945 262.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/094466**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **13.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.04.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 53/02 (2006.01)**

**C08L 23/10 (2006.01)**

**A61L 29/14 (2006.01)**

**A61L 29/04 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**00202025 07.06.2000 EP**

(73) Patentinhaber:

**KRATON Polymers Research B.V., Amsterdam, NL**

(74) Vertreter:

**Stolmár und Kollegen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**DE GROOT, Hendrik, B-1348 Ottignies, BE;  
VERVOORT, Maria, Freddy, B-1348 Ottignies, BE**

(54) Bezeichnung: **KNICKRESISTENTER MEDIZINISCHER SCHLAUCH**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft medizinische Schläuche, die bei Biegen knickresistent sind und einen kommerziell akzeptablen Grad der Transparenz aufweisen. Die Erfindung betrifft weiterhin Polymerzusammensetzungen, die zur Herstellung dieser medizinischen Schläuche verwendbar sind.

**[0002]** Medizinische Schläuche werden häufig aus weichmacherhaltigem PVC (Polyvinylchlorid) hergestellt. Jedoch sind zwei bedeutende Nachteile für die Verwendung von weichmacherhaltigem PVC die treibende Kraft für die Entwicklung von Alternativen. Erstens weist weichmacherhaltiges PVC eine unerwünschte Wirkung auf die Umwelt auf, die mit der Freisetzung von Dioxinen und Chlor bei der Verbrennung von PVC zusammenhängt. Zweitens kann sich die Wanderung toxischer Weichmacher, so genannte „Östrogen nachahmende Mittel“, aus weichmacherhaltigem PVC in den menschlichen Körper negativ auf die Gesundheit auswirken. Zusätzlich weist weichmacherhaltiges PVC eine unzureichende thermische Stabilität auf, um eine Hochdruckdampfsterilisation in einem Autoklaven zu gestatten.

**[0003]** Eine Alternative für das weichmacherhaltige PVC ist die Verwendung von Polymerzusammensetzungen, die Polypropylen und ein elastomeres Blockcopolymer enthalten. Diese Zusammensetzungen enthalten keine „Östrogen nachahmende Mittel“. Außerdem können die daraus hergestellten Erzeugnisse erhitzt/geschmolzen und noch einmal in einer neuen Anwendung verwendet werden. Zusätzlich weisen diese Zusammensetzungen eine verbesserte Temperaturbeständigkeit auf und können daher durch Hochdruckdampfsterilisation in einem Autoklaven sterilisiert werden. Knickresistente medizinische Schläuche, die aus einer Zusammensetzung hergestellt werden, die Polypropylen und ein elastomeres Blockcopolymer enthält, sind in dem U.S. Patent Nr. 3865776 beschrieben. Dieses Patent betrifft einen knickresistenten polymeren Schlauch und eine Zusammensetzung dafür. Die Zusammensetzung umfasst mindestens fünf Komponenten: ein Blockcopolymer mit mindestens zwei Monoalkenylarenpolymerblöcken und mindestens einem hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien mit einem Monoalkenylarengleichgewicht von 28–35 Gewichts-% und einem Molekulargewicht im Bereich von 20.000 bis 35.000; ein Blockcopolymer mit mindestens zwei Monoalkenylarenpolymerblöcken und mindestens einem hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien mit einem Monoalkenylarengleichgewicht von 26–35 Gewichts-% und einem Molekulargewicht im Bereich von 8.000 bis 155.000; eine Polypropylenkomponente; ein Mineralweißöl und eine Harzkomponente. Für die hydrierten Polymerblöcke aus konjugiertem Dien ist kein spezifischer Vinylgehalt erforderlich und es ist kein spezifischer Polypropylyltyp erforderlich. Mit der beschriebenen Zusammensetzung kann ein Schlauch mit einem Durchmesser von ungefähr 3/8 Inch (ungefähr 0,95 cm) hergestellt werden, der zu einem Kreis mit einem Umfang von ungefähr neun Inch (ungefähr 22,86 cm), ohne zu knicken gebogen werden kann. Obwohl mit der Zusammensetzung, entsprechend der Beschreibung in dem U.S. Patent Nr. 3865776, ein vernünftiger Grad an Knickresistenz erhalten werden kann, gibt es noch Raum für eine weitere Verbesserung. Weiterhin wäre es vorteilhaft, wenn knickresistente Schläuche aus einer Zusammensetzung hergestellt werden könnten, die weniger Komponenten enthält.

**[0004]** Weitere Polymerzusammensetzungen, die Polypropylen und ein hydriertes elastomeres Blockcopolymer enthalten, sind aus dem japanischen Patent Nr. 10067894 bekannt. Dieses Patent beschreibt die Verwendung einer Zusammensetzung, die ein Polypropylenharz und ein hydriertes Blockcopolymer für medizinische Vorrichtungen enthält, um eine gute Flexibilität und Klarheit zu erhalten. Das Polypropylenharz kann ein Homopolypropylenpolymer, ein statistisches Polypropylenpolymer oder ein Blockpolypropylenpolymer sein. Das hydrierte Blockcopolymer enthält einen polyvinylaromatischen Block und einen polykonjugierten Dienblock, wobei der polykonjugierte Dienblock einen hohen Vinylgehalt aufweist. Es ist klar, dass der Begriff „Vinylgehalt“ eigentlich den Gehalt an konjugiertem Dien, das auf 1,2-Art polymerisiert ist, bedeutet.

**[0005]** Gemäß dem europäischen Patent Nr. 0623651 umfasst eine transparente und leicht verarbeitbare Zusammensetzung zur Verwendung in medizinischen Vorrichtungen hydriertes Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol- oder Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymer; statistisches Polypropylenpolymer, das als Comonomer Ethylen oder Butylen in Konzentrationen von 2 bis 8 Gewichts-% enthält; Weichmacheröl; und gegebenenfalls ein Antistatikum. Für den Polybutadien- oder Polyisoprenblock ist kein spezifischer Vinylgehalt erforderlich.

**[0006]** Das japanische Patent Nr. 10067894 und das europäische Patent Nr. 0623651 erwähnen nicht das Problem der Knickresistenz für medizinische Schläuche. Zusätzlich zu guter Flexibilität und Klarheit sollten medizinische Schläuche jedoch ebenfalls knickresistent sein. Während der Verwendung sollten medizinische Schläuche in der Lage sein, ohne zu knicken um Hindernisse herum gebogen werden zu können. Das Knicken betrifft mehr als lediglich die Flexibilität. Nicht alle flexiblen Schläuche verhalten sich beim Biegen gleich. Manche Schläuche können ohne zu knicken gebogen werden, während andere leicht knicken, wobei sich die Quer-

schnittsfläche des Schlauchs drastisch verringert. In medizinischen Schläuchen kann die Verringerung der Durchflussfläche eine starke Verringerung des Durchflusses lebenswichtiger Flüssigkeiten verursachen. Daher ist die Knickresistenz für medizinische Schläuche von wesentlicher Bedeutung.

**[0007]** Man geht davon aus, dass die Knickresistenz mit dem Aushalten einer zunehmenden Belastung bei zunehmender Dehnung zusammenhängt. Wenn ein Schlauch gebogen wird hängt das Knicken nicht mit der komprimierten Seite sondern mit der gedehnten Seite zusammen. Beim Biegen eines flexiblen Schlauchs erreicht man einen bestimmten Punkt, an dem eine weitere Dehnung ohne Widerstand stattfindet, der ebenfalls der Knickpunkt genannt wird und an dem das Knicken stattfindet. Eine umfassendere Erklärung für das Knicken kann in dem U.S. Patent Nr. 3865776 gefunden werden.

**[0008]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, medizinische Schläuche zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Knickresistenz aufweisen und noch einen kommerziell attraktiven Grad an Klarheit oder Transparenz aufweisen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung zur Verwendung in der Herstellung dieser knickresistenten medizinischen Schläuche zur Verfügung zu stellen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0009]** Die Aufgabe der Erfindung wird durch den folgenden medizinischen Schlauch gelöst: Knickresistenter medizinischer Schlauch, hergestellt aus einer Polymerzusammensetzung, umfassend:

- a) ein statistisches Polypropylenpolymer;
- b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst,

worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt von mindestens 50 % hat.

**[0010]** Die Erfindung stellt weiterhin die Verwendung der vorstehend erwähnten Polymerzusammensetzung zur Herstellung medizinischer Vorrichtungen mit Knickresistenz zur Verfügung.

**[0011]** Der Anmelder hat weiterhin festgestellt, dass bestimmte Polymerzusammensetzungen neu sind, und daher stellt die Erfindung ebenfalls eine Polymerzusammensetzung zur Verfügung, umfassend:

- a) ein statistisches Polypropylenpolymer;
- b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst,

worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt im Bereich von 60 bis 70 o hat.

#### Genaue Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Die erfindungsgemäßen knickresistenten medizinischen Schläuche können daher durch Verwendung einer spezifischen Polymerzusammensetzung erhalten werden, die ein statistisches Polypropylenpolymer und ein spezifisches Blockcopolymer umfasst.

**[0013]** Die Komponente a) der Polymerzusammensetzung ist ein statistisches Polypropylenpolymer oder eine Mischung von statistischen Polypropylenpolymeren. Unter einem statistischen Polypropylenpolymer versteht man ein Polymer, worin Propylenmonomere und ein oder mehrere Nicht-Propylenalkylencomonomere in einer statistischen zufälligen Art in dem Makromolekül vorhanden sind. Geeignete Beispiele für Comonomere sind Ethylen, 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 4-Methyl-1-pentylen, 2-Methylpropylen, 3-Methyl-1-pentylen und 5-Methyl-1-hexylen oder Mischungen dieser Comonomere. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen und 1-Butylen. Die Menge an enthaltenem Comonomer kann zwischen großen Bereichen variieren, sie liegt jedoch geeigneterweise im Bereich von 0,5–10 Gewichts-%, bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 Gewichts-% und bevorzugter im Bereich von 2 bis 5 Gewichts-%. Besonders bevorzugt ist das statistische Polypropylenpolymer ein statistisches Polypropylenpolymer, das von 2 bis 8 Gewichts-% Ethylen oder 1-Butylen enthält. Zur Verbesserung der Transparenz der Mischung kann das statistische Polypropylenpolymer weiterhin ein keimbildendes Mittel enthalten.

**[0014]** Das statistische Polypropylenpolymer sollte eine Schmelzflussrate im Bereich von 1 bis 100 dg/min, vorzugsweise zwischen 10 und 13 dg/min aufweisen. Die Schmelzflussrate wird gemäß der ASTM D1238 ge-

messen.

**[0015]** Die Komponente b) der Polymerzusammensetzung ist ein Blockcopolymer oder eine Mischung von Blockcopolymeren. Das Blockcopolymer (die Blockcopolymere) kann (können) entweder linear, mit einer Formel  $(A-B)_n-A$  oder  $(A-B)_m$ , oder verzweigt mit einer Formel  $(A-B)_pX$ , sein. In diesen Formeln steht A für einen monovinylaromatischen Polymerblock; B steht für einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien; X steht für ein Kupplungsmittel; n ist 1 oder größer, vorzugsweise von 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1; m ist größer als 1, vorzugsweise von 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2; und p ist größer als 1, vorzugsweise von 2 bis 10, bevorzugter von 2 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 4. Die Komponente b) umfasst vorzugsweise ein lineares Triblockcopolymer (ABA). Die Komponente b) kann weiterhin eine gewisse Menge an Diblock (AB) in dem Maß enthalten, so dass es nicht die Eigenschaften der Blockcopolymerkomponente als Ganzes stört. Die Menge an Diblockcopolymer sollte kleiner als 50 Gewichts-% und geeigneter kleiner als 30 Gewichts-%, besonders geeignet kleiner als 15 Gewichts-%, bezogen auf die gesamte Blockcopolymerkomponente, sein. Die Komponente b) enthält vorzugsweise kein oder im Wesentlichen kein Diblockcopolymer.

**[0016]** Das hergestellte Blockcopolymer kann eine sich verjüngende Blockstruktur aufweisen. Jeder Block sollte überwiegend nur eine Komponente, A oder B, enthalten. Das Vorhandensein einer anderen als der vorherrschenden Komponente sollte weniger als 5 Gewichts-%, bevorzugter weniger als 2 Gewichts-% ausmachen. Besonders bevorzugt enthält jeder Block nur eine oder im Wesentlichen nur eine Komponente, das heißt A oder B.

**[0017]** Die Blockcopolymere, die in der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung verwendbar sind, können durch jedes aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, einschließlich des gut bekannten vollständig sequentiellen Polymerisationsverfahrens, gegebenenfalls im Kombination mit einer Reinitiiierung, und des Kupplungsverfahrens, wie zum Beispiel in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,231,635; 3,251,905; 3,390,207; 3,598,887 und 4,219,627 und der EP 0413294 A2, 0387671 B1, 0636654 A1, WO 04/22931 erläutert ist. Das Blockcopolymer kann daher zum Beispiel hergestellt werden, indem mindestens zwei Diblockcopolymermolekülen AB aneinander gekuppelt werden.

**[0018]** Das Kupplungsmittel kann jedes aus dem Stand der Technik bekannte di- oder polyfunktionelle Kupplungsmittel, zum Beispiel Dibromethan, Siliziumtetrachlorid, Diethyladipat, Divinylbenzol, Dimethyldichlorsilan, Methylchlorosilan, sein. Besonders bevorzugt ist für einen solchen Herstellungsweg die Verwendung von nicht Halogen enthaltenden Kupplungsmitteln, zum Beispiel gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Diglycidylether von Bisphenol A.

**[0019]** Geeignete vinylaromatische Verbindungen umfassen solche mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und umfassen Styrol, o-Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol und Vinylxylool oder Mischungen davon. Bevorzugte monovinylaromatische Verbindungen sind Styrol, alpha-Methylstyrol und para-Methylstyrol, wobei Styrol besonders bevorzugt ist. Obwohl das mittlere Molekulargewicht der vinylaromatischen Polymerblöcke nicht eingeschränkt ist, liegt das Molekulargewichtszahlenmittel vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 2,500 bis 20.000.

**[0020]** Geeignete konjugierte Diene umfassen diejenigen mit von 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und 1,3-Hexadien. Mischungen derartiger Diene können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte konjugierte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Von diesen wird 1,3-Butadien besonders bevorzugt, weil es zu einer Polymerzusammensetzung mit vorteilhaften Niedrigtemperatureigenschaften, wie zum Beispiel zu einer guten Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, führt. Zum Beispiel wird eine Polymerzusammensetzung, die Polystyrol hydriertes Polyisopren – Polystyrol und ein statistisches Polypropylenpolymer in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 umfasst, unterhalb von 10 °C brüchig, wohingegen eine ähnliche Polymerzusammensetzung mit hydriertem Polybutadien als konjugierten Dienblock sogar bei Temperaturen unterhalb von -25 °C einen ausreichenden Grad an Flexibilität behält. Häufig erfordern medizinische Schläuche und die in ihnen enthaltenen Produkte eine Lagerung bei niedrigen Temperaturen. In diesen Fällen sind die Niedrigtemperatureigenschaften der Polymerzusammensetzung von wesentlicher Bedeutung. Weiterhin wird Butadien aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt, da die Kosten für die Beschaffung von Butadien geringer als die für Isopren sind.

**[0021]** Der Polymerblock aus konjugiertem Dien sollte einen Vinylgehalt vor der Hydrierung von mindestens 50 % aufweisen, das heißt, der Polymerblock aus konjugiertem Dien sollte einen Vinylgehalt vor der Hydrierung von 50 % oder mehr aufweisen. Der optimale Vinylgehalt kann mit dem verwendeten konjugierten Dien und der Menge an hydriertem Blockcopolymer, das in der Zusammensetzung verwendet wird, variieren. Der

(die) Polybutadienblock(blöcke) weist (weisen) einen Vinylgehalt vor der Hydrierung von vorzugsweise mindestens 60 % und bevorzugter von mindestens 65 % auf. Aus Kostengründen wird eine Erhöhung des Vinylgehalts auf über 70 % nicht bevorzugt. Der Anmelder hat festgestellt, dass eine weitere Erhöhung des Vinylgehalts die Knickresistenz oder die Transparenz nicht in einem solchen Maße erhöht, dass die höheren Kosten, die zum Erhalten dieses erhöhten Vinylgehalts verursacht werden, gerechtfertigt werden können. Der Vinylgehalt des (der) konjugierten Dienblocks (Dienblöcke) beträgt daher vorzugsweise weniger als 70 %.

**[0022]** Techniken zur Kontrolle des Vinylgehalts des Anteils an konjugiertem Dien sind gut bekannt und können die Verwendung polarer Verbindungen, wie zum Beispiel Ether, Amine und andere Lewisbasen und insbesondere diejenigen betreffen, die aus der Gruppe, bestehend aus Dialkylethern von Glycolen ausgewählt sind. Besonders bevorzugte Modifikatoren sind aus Dialkylether von Ethylenglycol, der dieselben oder unterschiedliche endständige Alkoxygruppen enthält und gegebenenfalls einen Alkylsubstituenten auf dem Ethylenradikal trägt, wie zum Beispiel Monoglycoether, Dieglycoether, Diethoxyethan, 1,2-Diethoxypropan, 1-Ethoxy-2,2-tert-butoxyethan, von denen 1,2-Diethoxypropan besonders bevorzugt ist, ausgewählt.

**[0023]** Obwohl das mittlere Molekulargewicht der konjugierten Dienblöcke nicht eingeschränkt ist, liegt das Molekulargewichtszahlenmittel vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 10.000 bis 150.000.

**[0024]** Die Molekulargewichtszahlenmittel, auf die in dieser Beschreibung Bezug genommen wird, und die Ansprüche für die Komponente b) oder die Bestandteile der Komponente b) werden mit Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Poly(styrol)-Kalibrierungsstandards (gemäß ASTM 3536) gemessen.

**[0025]** GPC ist ein gut bekanntes Verfahren, bei dem Polymere entsprechend der Molekülgröße getrennt werden, wobei das größte Molekül zuerst eluiert. Der Chromatograph wird unter Verwendung handelsüblicher Polystyrolmolekulargewichtsstandards kalibriert. Das Molekulargewicht anderer (Block)polymere wird als Styrol äquivalentes Molekulargewicht ausgedrückt.

**[0026]** Nach Herstellung kann die Hydrierung des Blockcopolymers unter Verwendung jeder der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ausgeführt werden. Die Hydrierung wird vorzugsweise eine selektive Hydrierung sein, die unter Verwendung eines Verfahrens ausgeführt wird, wie zum Beispiel diejenigen, die in den U.S. Patenten mit den Nummern 3,494,942; 3,634,549; 3,670,054; 3,700,633 und Re 27,145 gelehrt werden, auf deren Offenbarungsgehalte hier vollumfänglich Bezug genommen wird. Besonders bevorzugt wird die selektive Hydrierung unter Verwendung eines der in dem U.S. Patent Nr. 3,700,633 gelehrt Verfahren ausgeführt. Diese Hydrierungsverfahren betreffen die Verwendung eines geeigneten Katalysators, insbesondere eines Katalysators oder eines Katalysatorvorläufers, der eine Metallverbindung mit einem Metall der Eisengruppe umfasst. Bei den in den vorstehenden Patentschriften beschriebenen Verfahren wird der Katalysator durch Kombinieren eines Metalls der Eisengruppe, insbesondere einer Nickel- oder Cobaltverbindung, mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Aluminiumalkyl, hergestellt. Die bevorzugten Metallverbindungen mit einem Metall der Eisengruppe sind Carboxylate und Alkoxide.

**[0027]** Das Blockcopolymer wird vorzugsweise selektiv hydriert, wodurch mindestens 80 Prozent, bevorzugter mehr als 98 Prozent und besonders bevorzugt mehr als 99 % der ursprünglichen Ungesättigkeit in dem Polymerblock aus konjugiertem Dien umgewandelt (hydriert) wird. Vorzugsweise wird weniger als 10 Prozent und besonders bevorzugt weniger als 2 Prozent der ursprünglichen Ungesättigkeit in den vinylaromatischen Polymerblöcken hydriert, um maximale Vorteile von der Hydrierung zu erhalten.

**[0028]** Das gesamte Molekulargewichtszahlenmittel des hydrierten Blockcopolymers liegt vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 15.000 bis 200.000 und bevorzugter innerhalb des Bereichs von 50.000 bis 150.000 für lineare Copolymere und innerhalb des Bereichs von 50.000 bis 200.000 für verzweigte Blockcopolymere.

**[0029]** Der vinylaromatische Gehalt des (gesamten) Blockcopolymers sollte im Bereich von 10 bis 40 Gewichts-% liegen und liegt vorzugsweise im Bereich von 10–25 Gewichts-%. Falls der vinylaromatische Gehalt 40 Gewichts-% überschreitet, ist die Schmelzviskosität eines Blockcopolymers zu hoch und es wird schwierig sein, das Blockcopolymer einheitlich mit dem Polypropylen zu mischen. Falls der vinylaromatische Gehalt weniger als 10 Gewichts-% beträgt, ist die mechanische Festigkeit des Blockcopolymers ungenügend.

**[0030]** Das Gewichtsverhältnis zwischen der Komponente a) der Polymerzusammensetzung, das heißt das (die) statistische(n) Polypropylencopolymer(e), und der Komponente b) der Polymerzusammensetzung, das heißt das (die) Blockcopolymer(e), liegt vorzugsweise im Bereich von 80:20 bis 30:70 und liegt bevorzugter im

Bereich von 60:40 bis 50:50.

**[0031]** Die Polymerzusammensetzung kann ebenfalls, gegebenenfalls verschiedene Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Antioxidantien, Ultraviolettabsorber, Lichtstabilisatoren oder Farbmittel enthalten. Die Menge dieser in der Polymerzusammensetzung vorhandenen Zusatzstoffe beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile statistisches Polypropylen und Blockcopolymer. Medizinische Öle werden häufig als Weichmacher verwendet. Die Menge an medizinischem Öl, das in einer Polymerzusammensetzung vorhanden ist, beträgt vorzugsweise nicht mehr als 50 Gewichtsteile, bevorzugter nicht mehr als 25 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile statistisches Polypropylen und Blockcopolymer. Besonders bevorzugt enthält die Polymerzusammensetzung kein oder nur wenig medizinisches Öl.

**[0032]** Die Polymerzusammensetzung kann unter Verwendung von Knetmaschinen, wie zum Beispiel ein Einschneckenextruder, ein Doppelschneckenextruder, ein Banbury-Mischer oder eine Trommel, hergestellt werden. Die knickresistenten medizinischen Schläuche können aus der erhaltenen Polymerzusammensetzung durch beliebige Verfahren, wie zum Beispiel Spritzgussverfahren oder Strangpressen hergestellt werden. Die erhaltenen knickresistenten medizinischen Schläuche weisen eine ausgezeichnete Knickresistenz auf, während sie noch immer eine kommerziell attraktive Transparenz aufweisen. Geeignete innere Durchmesser für die erhaltenen knickresistenten medizinischen Schläuche liegen im Bereich von 0,1 bis 2,0 cm, geeigneter im Bereich von 0,3 bis 1,0 cm. Geeignete Wanddicken des medizinischen Schlauchs liegen im Bereich von 0,1 bis 5 mm. Beispiele für medizinische Schläuche umfassen Harnschläuche, Gaszufuhrschläuche, Blutschläuche und Infusionsschläuche.

**[0033]** Die Polymerzusammensetzung, entsprechend der vorstehenden Beschreibung, kann weiterhin vorteilhaft in der Herstellung von medizinischen Vorrichtungen, die Knickresistenz aufweisen und andere als medizinische Schläuche sind, wie zum Beispiel knickresistente Verbindungsstücke zwischen medizinischen Schläuchen, Katheter oder (Blut-)Taschen verwendet werden.

**[0034]** Bestimmte Polymerzusammensetzungen, die in der Herstellung knickresistenter medizinischer Schläuche verwendbar sind, sind neu und daher stellt die Erfindung ebenfalls eine Polymerzusammensetzung bereit, umfassend:

- a) ein statistisches Polypropylenpolymer;
- b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst,

worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt im Bereich von 60 bis 70 % hat.

**[0035]** Obwohl das konjugierte Dien jedes der vorstehend erwähnten konjugierten Diene sein kann, werden Isopren oder Butadien bevorzugt und Butadien wird aus den hier vorstehend erwähnten Gründen besonders bevorzugt. Für eine Polymerzusammensetzung, die in dem Polymerblock (den Polymerblöcken) aus konjugiertem Dien Butadien umfasst, wird ein Vinylgehalt vor der Hydrierung im Bereich von 65 bis 70 % bevorzugt. Weitere Vorzüge für die Polymerzusammensetzung sind so, wie sie vorstehend beschrieben sind.

**[0036]** Die Erfindung wird nun anhand folgender nicht einschränkender Beispiele erläutert.

#### Beispiele 1–5 und Vergleichsbeispiele A und B

**[0037]** Die Polymerzusammensetzungen 1–5 und A und B wurden durch Mischen von statistischem Polypropylenpolymer (PP) (Montell Qualität EP2X29GK) mit verschiedenen Polystyrol-hydrierten Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymeren, die in dem Vinylgehalt in dem Polybutadienblock vor der Hydrierung variieren, in einem Gewichtsverhältnis von 70:30 hergestellt. Die Polystyrol-hydrierten Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymeren wiesen ein Molekulargewicht von ungefähr 100.000, entsprechend der Bestimmung durch GPC, auf, waren bis zu einem Grad von mehr als 99 % hydriert und enthielten ungefähr 20 Gewichts-% Styrol. Die Endzusammensetzung wurde durch Hochdruckdampfsterilisation in einem Autoklaven bei 120 °C während 2 Stunden sterilisiert. Von diesen Zusammensetzungen wurde die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) der Polystyrol-hydrierten Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymeren vor dem Mischen mit dem Polypropylenpolymer; die T<sub>g</sub> der resultierenden Zusammensetzung; die Transparenz der Zusammensetzung und das Knicken eines aus der Zusammensetzung hergestellten Schlauchs bestimmt. Die T<sub>g</sub>s wurden durch DMA (dynamisch mechanische Analyse) mit einem Rheometrics RDS-2, unter Erhitzen mit 10 °C/min, Frequenz 10 Hz, Verformung 1 mit rechteckigen Proben bestimmt. Die Transparenz wurde visuell mit spritzgegossenen Testplatten und mit extru-

dierten Schläuchen 1 Stunde nach dem Sterilisationstest bei 120 °C während 2 Stunden bestimmt. Die Knickresistenz wurde mit einem spritzgegossenen Schlauch, der einem Außendurchmesser von 7 mm und einem Innendurchmesser von 5 mm aufwies, gemessen. Das Knicken des Schlauchs wurde durch den Handtest, der in dem U.S. Patent Nr. 3865776 beschrieben ist, bestimmt. Der beschriebene Handtest besteht aus dem Zusammenbringen der Enden eines flexiblen Schlauchs mit geeigneter Länge und dem parallelen Verkürzen der gebildeten Schleife bis ein Knicken auftritt und dem Messen des äußeren Umfangs des Schleifenteils des Schlauchs. Der angegebene Wert stellt den Umfang des Schleifenteils des Schlauchs dar, bei dem ein Knicken beginnt.

**[0038]** Ergebnisse der Tests können in Tabelle 1 gefunden werden.

#### Beispiel 6

**[0039]** Die Polymerzusammensetzung 6 wurde durch Mischen von statistischem Polypropylenpolymer (Montell Qualität EP2X29GK) mit einem hydrierten Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymer (Kuraray Qualität HVS-03), das in dem Polyisoprenblock einen Vinylgehalt vor der Hydrierung von ungefähr 50 % aufwies, in einem Gewichtsverhältnis von 70:30 hergestellt. Ergebnisse der Tests können in Tabelle 1 gefunden werden.

#### Vergleichsbeispiel C

**[0040]** Die Polymerzusammensetzung für das Vergleichsbeispiel C wurde durch Mischen von statistischem Polypropylenpolymer (Montell Qualität EP2X29GK) mit einem Polystyrol-hydrierten statistischen Polybutadien/Styrol-Polystyrol-Blockcopolymer, das in dem Mittelblock einen Vinylgehalt von ungefähr 50 % und einen Gesamtstyrolgehalt von 40 Gewichts-%, wovon 20 Gewichts-% in dem Mittelblock enthalten sind, aufwies, in einem Gewichtsverhältnis von 70:30 hergestellt. Ergebnisse der Tests können in Tabelle 1 gefunden werden.

Tabelle 1: Variation des Vinylgehalts in dem Polymerblock aus konjugiertem Dien des Blockcopolymer

Beispiel	Vinylgehalt des Polymerblocks aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung	Tg des Blockcopolymer (°C)	Tg der Zusammensetzung des Blockcopolymer und PP (°C)	Transparenz der Zusammensetzung	Knicken des Schlauchs (cm)
A	40	-52	-52/0	mäßig	17-19
B	45	-51	-51/0	mäßig	17-19
1	60	-48	-48/0	gut	15-17
2	65	-47	-42/0	hoch	13-15
3	69	-45	-38/0	ausgezeichnet	13-15
4	73	-43	-34/0	ausgezeichnet	13-15
5	78	-38	-26/0	ausgezeichnet	13-15
6 (Kuraray)	50	-18	0 (einzelner Peak)	ausgezeichnet	13-15
C (S-EB/S-S)	50	-35	-35/0	nicht transparent	13-15

[0041] Aus den Ergebnissen in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass für eine gute Transparenz und Knickresistenz der Polymerzusammensetzung, die ein Polystyrol-hydriertes Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer umfasst, ein Vinylgehalt in dem Polybutadienblock vor der Hydrierung von mindestens 50 % benötigt wird. Beispiel 2 zeigt, dass bei einer Erhöhung des Vinylgehalts auf 65 % die Knickresistenz weiter verbessert wird. Die Beispiele 3, 4 und 5 zeigen, dass Vinylgehalte von mehr als 69 die Knickresistenz oder die Transparenz nicht weiter verbessern. Beispiel 6 zeigt, dass eine gute Knickresistenz ebenfalls mit einer Polymerzusammensetzung erhalten werden kann, die ein hydriertes Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymer mit einem Vinylge-

halt von 50 % in dem Polyisoprenblock vor der Hydrierung umfasst. Wie jedoch durch die Tgs gezeigt wird, weist die Zusammensetzung, die dieses hydrierte Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol-Blockcopolymer umfasst, einen schlechteren Temperaturbereich für die Verwendung auf. Aufgrund der sehr hohen Tg wird die Mischung unterhalb von 10 °C brüchig.

**[0042]** Das Vergleichsbeispiel C zeigt, dass obwohl mit einem Polystyrol-statistisches Polybutadien/Styrol-Polystyrol-Blockcopolymer eine gute Knickresistenz erhalten werden kann, die Transparenz einer derartigen Zusammensetzung nicht akzeptabel ist.

#### Beispiele 7–11 und Vergleichsbeispiel D

**[0043]** Das in Beispiel 3 verwendete Polystyrol-hydrierte Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer mit einem Vinylgehalt von 69 % wurde mit statistischem Polypropylenpolymer (Montell Qualität EP2X29GK) in mehreren Gewichtsverhältnissen gemischt. Die Tg des Blockcopolymers und der resultierenden Polymerzusammensetzung, die Transparenz und die Knickresistenz wurden getestet. In einem Vergleichsbeispiel wurde ebenfalls das reine statistische Polypropylenpolymer ohne jegliches Blockcopolymer getestet. Die Ergebnisse können in Tabelle 2 gefunden werden. Wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich ist, verbessern sich sowohl die Transparenz als auch die Knickresistenz bei Mischen mit dem Blockcopolymer und innerhalb eines großen Bereichs an Gewichtsverhältnissen von statistischem Polypropylenpolymer/Blockcopolymer können gute Ergebnisse erhalten werden.

#### Vergleichsbeispiel E

**[0044]** Das in Beispiel 1 verwendete Polystyrol-hydrierte Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer mit einem Vinylgehalt von 40 % wurde mit statistischem Polypropylenpolymer (Montell Qualität EP2X29GK) in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 gemischt. Die Tg des Blockcopolymers und der resultierenden Polymerzusammensetzung, die Transparenz und die Knickresistenz wurden getestet. Die Ergebnisse können in Tabelle 2 gefunden werden. Wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich ist, ist die Transparenz der Zusammensetzung nicht akzeptabel.

Tabelle 2: Auswirkung des Mischverhältnisses von statistischem Polypropylenpolymer (PP)/Blockcopolymer

Beispiel	Verhältnis PP/Blockcopolymer	Tg des Blockco- polymers (°C)	Tg der Zusammenset- zung des Blockco- polymers und PP (°C)	Transparenz der Zusammen- setzung	Knicken des Schlauchs (cm)
D	100/0	-	0	mäßig	21-23
9	70/30	-45	-38/0	ausgezeichnet	13-15
10	60/40	-45	-36/0	ausgezeichnet	11-13
11	50/50	-45	-34/0	ausgezeichnet	10-11
12	40/60	-45	-30/0	ausgezeichnet	9-10
13	30/70	-45	-25/0	ausgezeichnet	7-9
E	50/50	-52	-50/0	mäßig	14-15

Beispiele 12, 13 und Vergleichbeispiel F

**[0045]** In den Beispielen 12 und 13 wurde das in Beispiel 3 verwendete Polystyrol-hydrierte Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer mit einem Vinylgehalt von 69 % mit zwei verschiedenen statistischen Polypropylenpolymeren (Montell Qualität EP2X29GK und Montell Qualität PLZ 886) in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 gemischt. Das Polypropylenpolymer der Montell Qualität EP2X29GK enthält ebenfalls ein keimbildendes Mittel, wohingegen das Polypropylenpolymer der Montell Qualität PLZ 886 dies nicht enthält.

**[0046]** Als Vergleichsbeispiel wurde das in Beispiel 3 verwendete Polystyrol-hydrierte Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymer mit einem Vinylgehalt von 69 % mit einem nicht statistischen weichen Polypropylenpolymer (Adflex F200) in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 gemischt. Ergebnisse der Tests können in Tabelle 3 gefunden werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die auf EP2X29GK (Montell) basierende Zusammensetzung gegenüber der auf PLZ886 (Montell) basierenden Zusammensetzung eine verbesserte Transparenz aufweist, weil EP2X29GK ein keimbildendes Mittel enthält. Die Verwendung eines nicht statistischen weichen Polypropylens führt zu einer nicht akzeptablen geringen Transparenz und zu einer nicht messbaren Knickresistenz.

**[0047]** Die Zusammensetzungen 1–14 und A–E, jedoch nicht Zusammensetzung F, waren in der Lage die Sterilisation bei 121 °C während 2 Stunden ohne, dass eine Deformation auftrat, auszuhalten und wiesen innerhalb 1 Stunde nach der Sterilisation eine vollständige Wiederherstellung der Transparenz auf. Aufgrund der während der Sterilisation auftretenden Deformation war die Knickresistenz der Adflex F200 enthaltenden Zusammensetzung (Beispiel F) nicht messbar.

**[0048]** Die Ergebnisse können in Tabelle 3 gefunden werden.

Tabelle 3: Wirkung des PP-Typs

Beispiel	Polypropylenpolymer	Tg des Blockcopolymers (°C)	Tg der Zusammensetzung des Blockcopolymers und PP (°C)	Transparenz der Zusammensetzung	Knicken des Schlauchs (cm)
12	EP 2x29 GK (Montell)	-45	-34/0	ausgezeichnet	10-11
13	PLZ 886 (Montell)	-45	-32/0	sehr hoch	10-11
F	Adflex F200 (weiches PP, Montell)	-45	-25 (einzelner Peak)	nicht transparent	nicht messbar

Beispiel 14

**[0049]** Zu 50 Gewichtsteilen Polypropylen (EP2x29GK) und 33,3 Gewichtsteilen des in Beispiel 3 verwendeten Polystyrolhydrierten Polybutadien-Polystyrol-Blockcopolymers mit einem Vinylgehalt von 69 % wurden 16,7 Gewichtsteilen eines medizinischen Öls (Primol 352, FDA und medizinisch genehmigtes Öl) gegeben. Es wurde festgestellt, dass die Zusammensetzung eine Tg von -40/-10, eine ausgezeichnete Transparenz aufwies und Knicken des Schlauchs bei 10-11 cm stattfand. Diese Ergebnisse zeigen, dass medizinische Öle zu

der Polymerzusammensetzung gegeben werden können, während immer noch eine ausgezeichnete Transparenz und Knickresistenz erhalten werden kann.

### Patentansprüche

1. Knickresistenter medizinischer Schlauch, hergestellt aus einer Polymerzusammensetzung, umfassend
  - a) ein statistisches Polypropylencopolymer;
  - b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst, worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt von mindestens 50 % hat.
2. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach Anspruch 1, worin das statistische Polypropylencopolymer in der Polymerzusammensetzung von 0.5 bis 10 Gew.-% Ethylen oder Butylen enthält.
3. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach Anspruch 1 oder 2, worin das Blockcopolymer in der Polymerzusammensetzung ein lineares Dreiblockcopolymer mit der Struktur ABA umfasst, worin A für einen monovinyларomatischen Polymerblock und B für einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien steht.
4. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das(die) hydrierte(n) Polymer(en) aus konjugiertem Dien in der Polymerzusammensetzung Polybutadien ist.
5. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach Anspruch 4, worin der (die) Polybutadienblock(-blöcke) des Blockcopolymeren in der Polymerzusammensetzung vor der Hydrierung einen Vinylgehalt im Bereich von 60 bis 70 % haben.
6. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Gewichtsverhältnis zwischen dem statistischen Polypropylencopolymer und Blockcopolymer in der Polymerzusammensetzung von 80 : 20 bis 30 : 70 variiert.
7. Knickresistenter medizinischer Schlauch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin zu der Polymerzusammensetzung ein medizinisches Öl hinzugefügt ist.
8. Verwendung einer Polymerzusammensetzung, umfassend
  - a) ein statistisches Polypropylencopolymer;
  - b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst, worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt von mindestens 50 % hat, für die Herstellung von medizinischen Vorrichtungen, die Knickresistenz aufweisen.
9. Polymerzusammensetzung, umfassend
  - a) ein statistisches Polypropylencopolymer;
  - b) ein Blockcopolymer, das mindestens zwei vinylaromatische Polymerblöcke und mindestens einen hydrierten Polymerblock aus konjugiertem Dien umfasst, worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien vor der Hydrierung einen Vinylgehalt im Bereich von 60 bis 70 % hat.
10. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 9, worin der hydrierte Polymerblock aus konjugiertem Dien des Blockcopolymeren ein Polybutadienblock ist, der vor der Hydrierung einen Vinylgehalt im Bereich von 65 bis 70 % hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen