

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6731221号
(P6731221)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月8日(2020.7.8)

| | | |
|-------------------|------------------|------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| CO8L 23/10 | (2006.01) | CO8L 23/10 |
| CO8L 53/02 | (2006.01) | CO8L 53/02 |
| CO8L 35/00 | (2006.01) | CO8L 35/00 |
| CO8K 5/527 | (2006.01) | CO8K 5/527 |
| CO8K 5/17 | (2006.01) | CO8K 5/17 |

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-143002 (P2015-143002) | (73) 特許権者 | 000002093 |
| (22) 出願日 | 平成27年7月17日 (2015.7.17) | | 住友化学株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2017-25156 (P2017-25156A) | | 東京都中央区新川二丁目27番1号 |
| (43) 公開日 | 平成29年2月2日 (2017.2.2) | (74) 代理人 | 100088155 |
| 審査請求日 | 平成30年7月10日 (2018.7.10) | | 弁理士 長谷川 芳樹 |
| 前置審査 | | (74) 代理人 | 100128381 |
| | | | 弁理士 清水 義憲 |
| | | (74) 代理人 | 100124062 |
| | | | 弁理士 三上 敬史 |
| | | (74) 代理人 | 100140578 |
| | | | 弁理士 沖田 英樹 |
| | | (74) 代理人 | 100165526 |
| | | | 弁理士 阿部 寛 |
| | | (74) 代理人 | 100189452 |
| | | | 弁理士 吉住 和之 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物、及びこれを用いた医療用成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) プロピレン系重合体と、
- (B) スチレン系エラストマーと、
- (C) ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、
- (D) 芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤と、

を含有し、

前記プロピレン系重合体の含有量が、前記プロピレン系重合体及び前記スチレン系エラストマーの合計量に対して、90質量%以上99質量%以下であり、

前記スチレン系エラストマーの含有量が、前記プロピレン系重合体及び前記スチレン系エラストマーの合計量に対して、1質量%以上10質量%以下であり、

前記ヒンダードアミン光安定剤が、前記2級アミノ基を有する構成繰り返し単位を含む重合体である、

ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】

(E) ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有する、請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】

前記プロピレン系重合体におけるエチレンに由来する単量体単位の含有量が、前記プロピレン系重合体の質量を基準として、5質量%未満である。請求項1又は2に記載のポリ

プロピレン樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリプロピレン樹脂組成物からなる医療用成形体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の医療用成形体を有する外筒を備える、シリンジ。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の医療用成形体を有するハウジングを備える、ダイアライザー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物、及びこれを用いた医療用成形体に関する。医療用成形体は、例えばシリンジの外筒又はダイアライザーのハウジングとして用いることができる。

【背景技術】

【0002】

シリンジの外筒、及びダイアライザーのハウジングのような医療用成形体の樹脂材料として、一般に、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、ポリカーボネート（PC）のような材料が広く用いられてきた。しかし、より安価な材料であるポリプロピレン系重合体を含むポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体分野への適用も検討されている（例えば、特許文献 1、2）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009 - 82698 号公報

【特許文献 2】特開 2015 - 44979 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体に関して、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持することが望まれる。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一側面は、（A）プロピレン系重合体と、（B）スチレン系エラストマーと、（C）ヒンダードアミノ基として 2 級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、（D）芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤とを含有する、ポリプロピレン樹脂組成物に関する。プロピレン系重合体の含有量が、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、90 質量%以上 99 質量%以下であり、スチレン系エラストマーの含有量が、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、1 質量%以上 10 質量%以下である。

40

【0006】

このポリプロピレン樹脂組成物から得られる成形体は、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持することができる。

【0007】

ヒンダードアミン光安定剤は、2 級アミノ基を有する構成繰り返し単位を含む重合体であってもよい。係る重合体を用いることで、本発明の効果がより一層顕著に奏される。

【0008】

ポリプロピレン樹脂組成物は、（E）ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有していてもよい。ポリプロピレン樹脂組成物がヒドロキシルアミン化合物を含有することで、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機

50

械特性を維持することができるという点でより一層顕著な効果が得られる。

【0009】

プロピレン系重合体におけるエチレンに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、5質量%未満であってもよい。エチレンに由来する単量体単位の含有量が少ないと、放射線に対する耐性と、耐熱性とのバランスに優れた成形体がより得られやすい。

【0010】

別の側面において、本発明は、上記ポリプロピレン樹脂組成物からなる医療用成形体に関する。本発明の更に別の側面は、係る医療用成形体を有する外筒を備えるシリンジ、及び係る医療用成形体を有するハウジングを備えるダイライザーを提供する。

10

【発明の効果】

【0011】

ポリプロピレン樹脂組成物の医療用成形体に関して、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】シリンジの一実施形態を示す平面図である。

【図2】ダイライザーの一実施形態を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下に挙げる要素は、任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲に関して例示される上限値及び下限値を任意に組み合わせることができる。

20

【0014】

1. ポリプロピレン樹脂組成物

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、(A)プロピレン系重合体と、(B)スチレン系エラストマーと、(C)ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤と、(D)芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤とを含有する。

30

【0015】

(A)プロピレン系重合体

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、1種又は2種以上のプロピレン系重合体を含有する。プロピレン系重合体は、プロピレンに由来する単量体単位から主として構成される重合体である。プロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンとその他の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。プロピレン系重合体は結晶性を有していてもよい。

【0016】

プロピレン系重合体における、プロピレンに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、85質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。プロピレンに由来する単量体単位の含有量の上限は100質量%である。

40

【0017】

プロピレン系重合体を構成する共重合モノマーは、例えば、 α -オレフィンであってもよい。 α -オレフィンは、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンであってもよい。炭素数4~20の α -オレフィンの具体例としては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、及びデセン-1が挙げられる。炭素数4~20の α -オレフィンは、ブテン-1、ヘキセン-1、及びオクテン-1から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0018】

50

プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンの共重合体としては、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、及びプロピレン-エチレン-ヘキセン-1共重合体が挙げられる。プロピレン系重合体は、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、又はプロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体であってもよい。

【0019】

プロピレン系重合体における、共重合モノマーに由来する単量体単位の含有量は、プロピレン系重合体の質量を基準として、通常、0質量%以上15質量%未満であり、成形体の剛性及び耐熱性等の観点から、10質量%未満、又は5質量%未満であってもよい。この含有量は0.01質量%以上であってもよい。

10

【0020】

プロピレン系重合体の230℃におけるメルトフローレイト(MFR)は、0.5～500g/10分、10～100g/10分、22～80g/10分、又は25～50g/10分であってもよい。プロピレン系重合体が適切なメルトフローレイトを有していることにより、樹脂組成物を射出成形する場合に、良好な流動性が得られ易い。同様の観点から、プロピレン系重合体の極限粘度[η]が、0.5～4dl/g、1～3dl/g、又は1～2dl/gであってもよい。

【0021】

ポリプロピレン樹脂組成物におけるプロピレン系重合体の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、通常、90質量%以上99質量%以下である。これにより、放射線による滅菌後においても溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる、成形体を得ることができる。同様の観点から、プロピレン系重合体の含有量は、92質量%以上、又は94質量%以上であってもよいし、98質量%以下、又は97質量%以下であってもよい。

20

【0022】

プロピレン系重合体は、プロピレンを含むモノマーを、通常の方法で重合することにより製造できる。例えば、特開平7-216017号公報に記載のチタン原子及び電子供与性化合物を含む立体規則性重合用固体触媒の存在下、スラリー重合法、溶液重合法、オレフィンモノマーを媒体とする液相重合法、気相重合法による重合により、プロピレン系重合体を得ることができる。ここで用いられる電子供与性化合物の割合は、通常、固体触媒中に含まれるチタン原子1モルに対し0.01～500モルであり、0.01～100モル、又は0.01～50モルであってもよい。

30

【0023】

(B) スチレン系エラストマー

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、1種又は2種以上のスチレン系エラストマーを含有する。スチレン系エラストマーは、スチレンを単量体単位として含むエラストマーである。スチレン系エラストマーにおけるスチレンに由来する単量体単位の割合は、スチレン系エラストマーの全体質量を基準として、5質量%以上80質量%以下であってもよい。スチレン系エラストマーは、モノマーのアルカジエン等に由来する不飽和結合(通常、スチレンに由来するベンゼン環の不飽和結合は除く。)の一部又は全部が、水素添加により飽和結合に転化されている水素添加物であってもよい。水素添加により耐熱性が向上する傾向がある。

40

【0024】

スチレン系エラストマーは、例えば、ポリスチレンブロックと、炭素数2～10の α -オレフィン及び/又は炭素数4～10のアルカジエンに由来する単量体単位からなるポリオレフィンブロックとから構成されるブロック共重合体、又はその水素添加物であってもよい。プロピレン系重合体との相溶性及び耐衝撃性の観点から、ポリオレフィンブロックは、エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、及びブタジエンから選ばれる1種以上の α -オレフィン及び/又はアルカジエンを単量体単位として含んでいてもよい。

50

【0025】

スチレン系エラストマーは、ポリスチレンブロックとこれに結合したポリオレフィンブロックとからなるジブロックタイプの共重合体であってもよいし、両末端に配置されたポリスチレンブロックと、それらの間に配置されたポリオレフィンブロックとからなるトリブロックタイプの共重合体であってもよい。トリブロックタイプの共重合体は、成形体の耐衝撃性の向上に寄与することができる。

【0026】

スチレン系エラストマーとしてのブロック共重合体における、上記ポリオレフィンブロックの割合は、ブロック共重合体の質量を基準として、20質量%以上、60質量%以上、又は75質量%以上であってもよいし、95質量%以下であってもよい。スチレン系エラストマーが適切な割合のポリオレフィンブロックを含むことで、透明性、耐衝撃性、剛性、及びベタツキに関して良好な特性を有する成形体が得られ易い。

10

【0027】

スチレン系エラストマーのメルトフローレイト(MFR: 230、2.16kg)は1~50g/10分であってもよい。MFRが高いと耐衝撃性の改良効果が低下する傾向、及び過度のベタツキが生じやすい傾向がある。MFRが低いと樹脂組成物中へのスチレン系エラストマーの分散性が低下するため、成形体の透明性が低下する可能性がある。

【0028】

ポリプロピレン樹脂組成物における、スチレン系エラストマーの含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量に対して、通常、1質量%以上10質量%以下である。これにより、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できる成形体を得ることができる。同様の観点から、スチレン系エラストマーの含有量は、2質量%以上、又は3質量%以上であってもよく、6質量%以下、又は8質量%以下であってもよい。

20

【0029】

スチレン系エラストマーは、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合などの通常の方法で製造することができる。スチレン系エラストマーは、市販品として入手することもできる。市販品の例としては、クレイトンポリマー社製商品名「クレイトン」、旭化成社製商品名「タフテック」、クラレ製商品名「セプトン」、「ハイブラー」、及びJSR社製商品名「ダイナロン」が挙げられる。

30

【0030】

(C) ヒンダードアミン光安定剤

一実施形態に係るポリプロピレン樹脂組成物は、ヒンダードアミノ基として2級アミノ基を有する1種又は2種以上のヒンダードアミン光安定剤を含有する。

【0031】

ヒンダードアミン光安定剤が有する2級アミノ基の酸解離定数(pKa)は、8未満、又は7以下であってもよい。これにより、放射線による滅菌後における溶出物抑制の点で、より優れた効果が得られる。酸解離定数(pKa)は、滴定法によって求められる値である。

【0032】

ヒンダードアミン光安定剤の分子量は、1000以上であってもよい。ヒンダードアミン光安定剤の分子量が大きいと、放射線に対する耐性、及び成形体からの溶出物抑制の点で有利である。同様の観点から、ヒンダードアミン光安定剤の分子量は、1500以上、又は2000以上であってもよい。ヒンダードアミン光安定剤の分子量の上限は、特に制限されないが、例えば10000以下であってもよい。ここでの分子量は、重量平均分子量である。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって求められる標準ポリスチレン換算値であってもよい。

40

【0033】

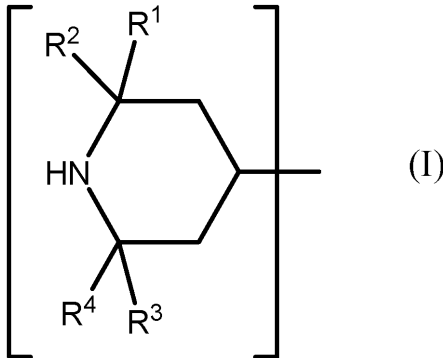
ヒンダードアミン光安定剤は、例えば下記式(I)で表される2,2,6,6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する。R¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれ独立に炭素

50

数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。R¹、R²、R³ 及び R⁴ がメチル基であってもよい。放射線に対する耐性の観点から、式 (I) の 2, 2, 6, 6 - テトラアルキル - 4 - ピペリジル基は、酸素原子又は窒素原子と結合していてもよい。

【0034】

【化1】

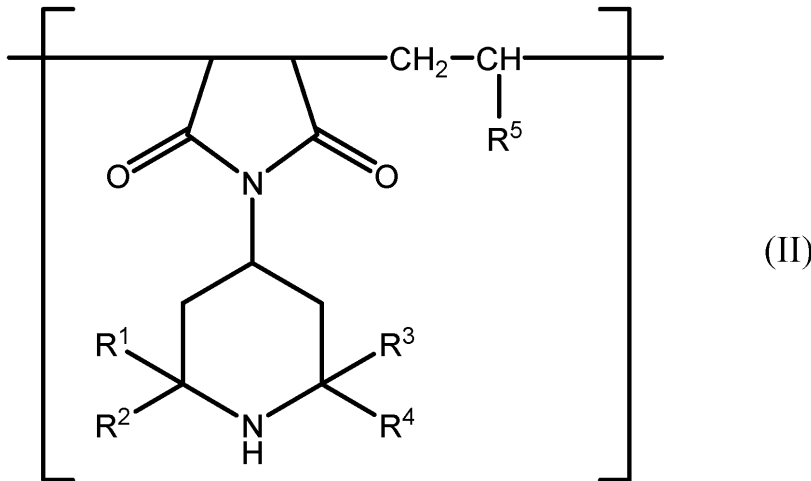


10

【0035】

ヒンダードアミン光安定剤は、2級アミノ基を有する構成繰り返し単位を含む重合体であってもよい。2級アミノ基を有する構成繰り返し単位は、例えば下記式 (II) で表される2価の構成単位であってもよい。

【化2】



20

30

【0036】

式 (II) 中の R¹、R²、R³ 及び R⁴ は式 (I) 中の R¹、R²、R³ 及び R⁴ と同義である。R⁵ は炭素数 10 ~ 30 のアルキル基を示す。R⁵ は炭素数 14 ~ 28、炭素数 16 ~ 26、又は炭素数 18 ~ 22 のアルキル基であってもよい。このアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状、又はこれらの組み合わせのいずれの構造を有していてもよい。R⁵ は直鎖状のアルキル基であってもよい。

【0037】

放射線による滅菌後における溶出物抑制及び良好な機械特性維持の観点から、ポリプロピレン樹脂組成物におけるヒンダードアミン光安定剤の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.001質量%以上、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよく、1質量%以下、0.5質量%以下、又は0.3質量%以下であってもよい。

40

【0038】

ポリプロピレン樹脂組成物は、以上挙げた2級アミノ基を有するヒンダードアミン光安定剤以外の光安定剤を更に含有してもよい。

【0039】

(D) 造核剤

50

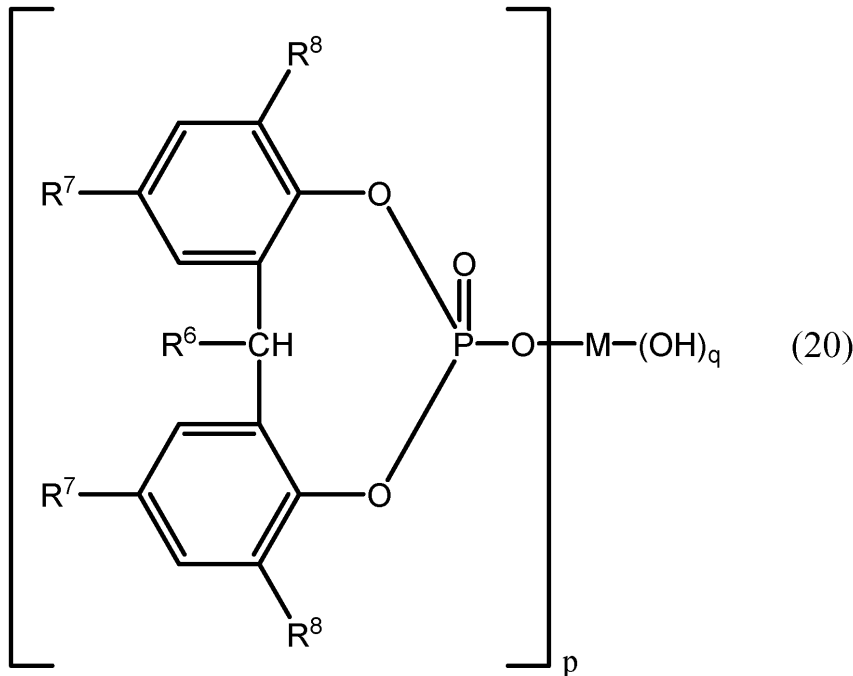
ポリプロピレン樹脂組成物は、1種又は2種以上の芳香族リン酸エステル金属塩を含む造核剤を含有する。造核剤は、通常、粒子の形態を有している。芳香族リン酸エステル金属塩は、芳香族リン酸エステルと金属とから形成される塩であり、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、又はアルミニウム塩であってもよい。アルカリ金属塩の例としては、リチウム塩、ナトリウム塩、及びカリウム塩が挙げられる。アルカリ土類金属塩の例としては、ベリリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩、及びバリウム塩が挙げられる。耐抽出性に優れるという効果の観点から、芳香族リン酸エステル金属塩は、アルミニウム塩、リチウム塩、又はナトリウム塩であってもよく、リチウム塩であってもよい。

【0040】

芳香族リン酸エステル金属塩は、例えば下記式(20)で表される。

【0041】

【化3】



【0042】

式(20)中、 R^6 は水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数3~12のシクロアルキル基、炭素原子数6~12のアリール基又は炭素原子数7~12のアラルキル基を示し、Mはアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、又はアルミニウム原子を示す。Mがアルカリ金属原子であるとき、pは1で、qは0であり、Mがアルカリ土類金属原子であるとき、pは2で、qは0であり、Mがアルミニウム原子であるとき、pは1又は2で、qは3-pである。

【0043】

R^6 で示される炭素原子数1~4のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、及びiso-ブチル基が挙げられる。 R^7 又は R^8 で示される炭素原子数1~12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、tert-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、iso-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、iso-ノニル基、デシル基、iso-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、及びtert-ドデシル基が挙げられる。 R^7 及び R^8 が共にtert-ブチル基であってもよい。

【0044】

10

20

30

40

50

Mで表されるアルカリ金属原子の例としては、リチウム、ナトリウム、及びカリウムが挙げられる。Mで表されるアルカリ土類金属原子の例としては、ベリリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムが挙げられる。

【0045】

式(20)で示され、Mがアルミニウム原子である芳香族リン酸エステルA1塩の具体例としては、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジエチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジエチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4-iso-プロピル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、及びヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4-iso-プロピル-6-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]が挙げられる。これらの中から、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]、又はヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]を選択してもよいし、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]を選択してもよい。これらを1種で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0046】

芳香族リン酸エステル金属塩は、市販品として入手することが可能である。市販品としては、例えば、ヒドロキシアルミニウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート]と炭素数8~20の脂肪族モノカルボン酸リチウム塩の混合物(株式会社ADEKA製、商品名:アデカスタブNA21)が挙げられる。

【0047】

放射線による滅菌後における溶出物抑制の観点から、ポリプロピレン樹脂組成物における芳香族リン酸エステル金属塩の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.001質量%以上、0.005質量%以上、0.01質量%以上、又は0.05質量%以上であってもよく、1質量%以下、0.995質量%以下、0.8質量%以下、又は0.5質量%以下であってもよい。

【0048】

(E)ヒドロキシルアミン化合物

ポリプロピレン樹脂組成物は、ヒドロキシルアミノ基を有するヒドロキシルアミン化合物を更に含有していてもよい。ヒドロキシルアミン化合物としては、例えばN,N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン(HO-N(C₁₈H₃₇)₂)のようなN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンが挙げられる。

【0049】

ポリプロピレン樹脂組成物におけるヒドロキシルアミン化合物の含有量は、プロピレン系重合体及びスチレン系エラストマーの合計量を基準として、0.01質量%以上、又は0.05質量%以上であってもよく、0.5質量%以下、又は0.3質量%以下であって

10

20

30

40

50

もよい。

【 0 0 5 0 】

(その他の成分)

ポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、酸化防止剤、中和剤、耐侯剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、及び銅害防止剤から選ばれる他の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 5 1 】

(樹脂組成物の製造)

ポリプロピレン樹脂組成物は、例えば、プロピレン系重合体、スチレン系エラストマー、ヒンダードアミン光安定剤、芳香族リン酸エステル金属塩、及び必要によりその他の成分を、通常の方法によって熔融混練して得ることができる。製造されるポリプロピレン樹脂組成物は、成形用のペレットの形態を有していてもよい。例えば、原料をタンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等の混合機を用いて混合して混合物を調製し、これを一軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー等を用いて均一に熔融混練する方法により、ペレット化されたポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。

10

【 0 0 5 2 】

2. 成形体

上述のポリプロピレン樹脂組成物を成形して得られる成形体は、線等の放射線滅菌、電子線滅菌、高圧蒸気滅菌等の滅菌処理に対して優れた耐性を有することから、使用時に各種薬剤と接触する医療用成形体として有用である。医療用成形体の例は、シリンジの外筒、及びダイアライザーのハウジングを含む。シリンジは、ディスポーザブルシリンジであってよいし、予め充填された薬液を含むプレフィルドシリンジであってよい。

20

【 0 0 5 3 】

図1は、シリンジの一実施形態を示す平面図である。図1に示すシリンジ10は、外筒11と、押し子13と、押し子13の先端に装着されたガスケット15とを備える。外筒11は、先端に形成された口部11aと、開口を形成している基端部11bとを有しており、基端部11bの開口から押し子13が外筒11内に挿入されている。

【 0 0 5 4 】

外筒11は、ポリプロピレン樹脂組成物の成形体である。外筒11の肉厚、サイズ等は、通常の範囲で適宜設定される。押し子13、及びガスケット15は、シリンジの分野で通常使用されているものから選択することができる。

30

【 0 0 5 5 】

図2は、ダイアライザーの一実施形態を示す平面図である。図2に示すダイアライザー20は、筒状のハウジング21と、ハウジング21の長手方向に沿って引き揃えられながらハウジング21内に収容された複数の中空糸膜25と、ハウジング21の両端に装着されたヘッダー22, 23とを備える。ハウジング21は、一方の端部に設けられた透析液出口21aと、他方の端部に設けられた透析液入口21bとを有している。一方のヘッダー22は血液流入口22aを有しており、他方のヘッダー23は血液流出口23aを有している。

【 0 0 5 6 】

ハウジング21は、ポリプロピレン樹脂組成物の成形体である。ダイアライザー20の使用時に、ハウジング21の内部は透析液入口21bから導入される透析液で満たされる。ハウジング21の肉厚、サイズ等は、通常の範囲で適宜設定される。中空糸膜25、ヘッダー22, 24は、透析用のダイアライザーの分野で通常使用されているものから選択することができる。

40

【実施例】

【 0 0 5 7 】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 8 】

50

1. 原料

実施例及び比較例では、以下の原料を使用した。

(A) プロピレン系重合体

特開平7-216017号公報の実施例1に記載の方法によって、 α -オレフィン重合用の固体重合触媒を準備した。この固体重合触媒の存在下で、プロピレン及びエチレンを気相重合することによって、パウダー状のプロピレン-エチレン共重合体を得た。得られたプロピレン-エチレン共重合体の特性を後述する方法によって測定したところ、メルトフローレイトは25g/10分で、エチレンに由来する単量体単位の含有量は2.5質量%で、融点は144.1であった。

(B) スチレン系エラストマー

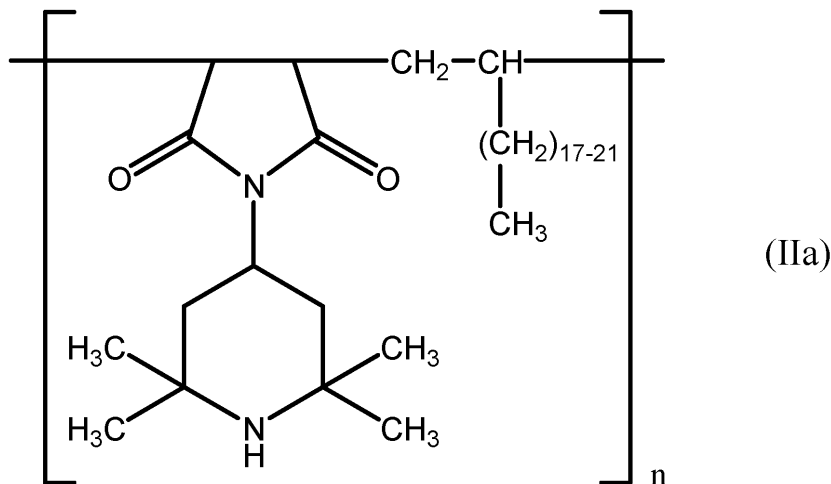
・スチレン-イソプレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物(ハイブラー7311F、クラレ(株)製、スチレンに由来する単量体単位の含有量:12質量%)

(C) ヒンダードアミン光安定剤

・N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)マレイン酸イミド及び α -オレフィン(C20-24)の共重合体(式(IIa)(nは2以上の整数を示す。))で表される共重合体、Uvinul5050H、BASFジャパン株式会社製、分子量:3500、pKa:7.0)

【0059】

【化4】



(IIa)

【0060】

(D) 造核剤

芳香族リン酸エステル金属塩

・ヒドロキシアリミニウム-ビス[2,2-メチレン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート](式(20a)で表される化合物)と炭素数8~20の脂肪族モノカルボン酸リチウム塩の混合物(ADEKASTAB NA-21、株式会社ADEKA製)

【0061】

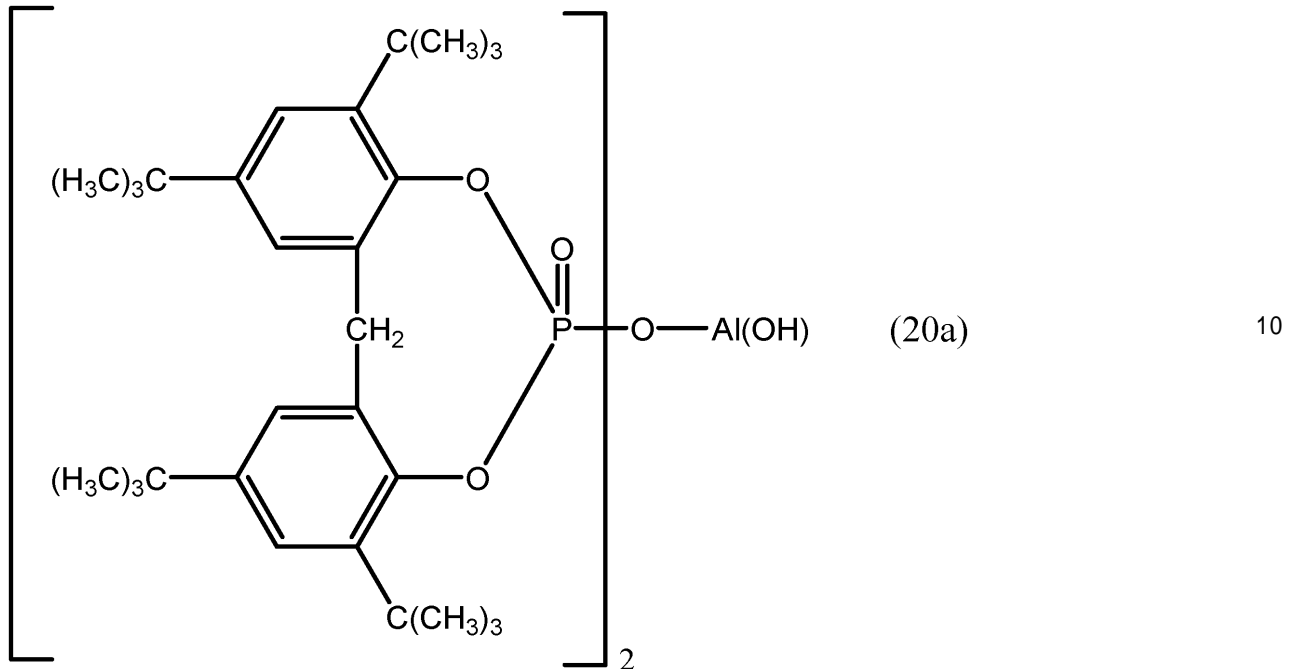
10

20

30

40

【化5】



【0062】

ソルビトール系

・ 1, 2, 3 - トリデオキシ - 4, 6 : 5, 7 - ビス - [(4 - プロピルフェニル) メチレン] - ノニトール (Millad NX8000 J、ミリケンケミカル社製)

(E) 酸化防止剤

・ N, N - ジオクタデシルヒドロキシルアミン 50 質量% と トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) フォスファイト 50 質量% の混合物 (Irgastab FS301、BASF ジャパン株式会社製)

(中和剤)

・ マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシド・カーボネート (DHT - 4 C、協和化学工業株式会社製)

【0063】

2. 試験方法

(1) プロピレン系重合体における単量体単位の含有量

プロピレン系重合体 (プロピレン - エチレンランダム共重合体) の IR スペクトルを測定した。得られた IR スペクトルデータから、エチレンに由来する単量体単位の含有量 (単位 : 質量%) を、高分子分析ハンドブック (1995 年、紀伊国屋書店発行) の第 616 頁に記載されている「 (i) ランダム共重合体に関する方法」に従って求めた。

【0064】

次いで、エチレンに由来する単量体単位の含有量を下記式に代入して、プロピレン系重合体におけるプロピレンに由来する単量体単位の含有量を算出した。

プロピレンに由来する単量体単位の含有量 (質量%) = 100 (質量%) - エチレンに由来する単量体単位の含有量 (質量%)

【0065】

(2) メルトフローレイト (MFR、単位 : g / 10 分)

JIS K 7210 の条件 14 の方法に従って、温度 230、荷重 21.18 N の条件でメルトフローレイトを測定した。

【0066】

(3) 融点 (単位 :)

示差走査熱量計 (TA Instruments 社製 DSC Q100 V9.9 Build 303) を用いて、ISO 11357 - 3 : 98 に基づいてプロピレン系重合体の融点を測定した。

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

(4) ポリプロピレン樹脂組成物の評価

(4 - 1) 溶出物試験用ペレットの作成

表 1 に記載した組成 (質量部) の原料を、ヘンシェルミキサーを用い、窒素雰囲気下にてドライブレンドした。得られた混合物を、二軸混練押出機 (株式会社テクノベル製、スクリー径 2 0 m m) によって、窒素雰囲気下、2 1 0 で溶融混練し、ポリプロピレン樹脂組成物の溶出物試験用のペレットを得た。

【 0 0 6 8 】

(4 - 2) 引張試験用試験片の作成

表 1 に記載した組成 (質量部) の原料を、ヘンシェルミキサーを用い、窒素雰囲気下にてドライブレンドした。得られた混合物を、単軸押出造粒機 (田辺プラスチック機械株式会社製、スクリー径 4 0 m m 、 V S 4 0 - 2 8 型) によって、窒素雰囲気下、2 1 0 で溶融混練して、ポリプロピレン樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを I S 1 0 0 E N - 3 A 型射出成型機 (東芝機械製株式会社製) を用いて、成形温度 2 2 0 、金型温度 5 0 で射出成形して、引張試験用の試験片 (A D T M D 6 3 8 T y p e 1、厚み 3 . 2 m m) を得た。

10

【 0 0 6 9 】

(5) ガンマ線照射

溶出物試験用のペレット、及び引張試験用の試験片に対して、空気雰囲気下、室温にてガンマ線を照射した。溶出物試験用のペレットには 2 5 k G y、引張試験用の試験片には 5 0 k G y の平均線量でガンマ線を照射した。

20

【 0 0 7 0 】

(6) 溶出物試験

(6 - 1) 試験液の調整

2 5 k G y のガンマ線を照射したペレット 3 0 g を超純水で洗った後、室温で乾燥した。乾燥後のペレットを硬質ガラス製容器に入れ、超純水 3 0 0 m L を加え、密栓した。ペレット及び超純水が入った硬質ガラス製容器を、高圧蒸気滅菌器を用いて 1 2 1 で 1 時間加熱した後、室温になるまで放置した。放置後の容器内の液を試験液とした。超純水のみを入れた硬質ガラス製容器も同時に処理して、空試験液を準備した。

【 0 0 7 1 】

(6 - 2) 紫外吸収スペクトル測定

第一六改正日本薬局方 2.7.02 プラスチック製医薬品容器試験法 1.2 溶出物試験の「(i v) 紫外吸収スペクトル」に記載の試験方法に基づいて、試験液及び対照のための空試験液の紫外吸収スペクトルを測定し、波長 2 2 0 ~ 2 4 0 n m の区間および 2 4 1 ~ 3 5 0 n m の区間のそれぞれの区間の最大吸光度を記録した。

30

【 0 0 7 2 】

(7) 引張破断伸び

5 0 k G y のガンマ線を照射した試験片について、A S T M D 6 3 8 に基づいて、引張速度 5 0 m m / 分、測定温度 2 3 の条件で引張試験を行い、引張破断伸びを測定した。これを初期の引張破断伸びとした。

40

【 0 0 7 3 】

5 0 k G y のガンマ線を照射した試験片を、状態調整のために 6 0 で 1 週間、又は 6 0 で 2 週間、放置した。その後、上記と同様の方法で引張破断伸びを測定し、6 0 1 週間促進試験後の引張破断伸び、及び 6 0 2 週間促進試験後の引張破断伸びを求めた。引張破断伸び保持率を下記式により算出した。

引張破断伸び保持率 (%) = { (促進試験後の引張破断伸び) / (初期の引張破断伸び) } × 1 0 0

【 0 0 7 4 】

【表 1】

| | | 実施例 1 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|------------------------------|--|-------|-------|-------|
| プロピレン系重合体 | プロピレン-エチレンランダム共重合体 | 98 | 100 | 98 |
| スチレン系エラストマー | スチレン-イソプレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物ハイブラー7311F | 2 | | 2 |
| ヒンダードアミン光安定剤 | 式(10)の共重合体 Uvinul5050H | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 酸化防止剤 | ヒドロキシルアミン化合物 / フォスファイト系 Irgastab FS301 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 造核剤 | 芳香族リン酸エステル AI 塩 ADEKASTAB NA-21 | 0.2 | 0.2 | - |
| | ソルビトール系 Millad NX8000J | - | - | 0.2 |
| 中和剤 | DHT-4C | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 溶出物試験 (ガンマ線 25kGy 照射) | 紫外吸収スペクトル 220-240nm 最大吸光度 | 0.041 | 0.041 | 0.054 |
| | 紫外吸収スペクトル 241-350nm 最大吸光度 | 0.024 | 0.026 | 0.043 |
| 引張破断伸び(%) (ガンマ線 50kGy 照射) | 初期 | 178 | 171 | - |
| | 60°C1 週間促進試験後 | 174 | 80 | - |
| | 60°C2 週間促進試験後 | 140 | 28 | - |
| 引張破断伸び保持率(%) (ガンマ線 50kGy 照射) | 60°C1 週間促進試験後 | 98 | 47 | - |
| | 60°C2 週間促進試験後 | 79 | 16 | - |

10

20

【0075】

実施例 1 の溶出物試験では、紫外線吸収スペクトルの最大吸光度が小さいことから、ガンマ線照射後のペレットからの溶出物が少ないことが確認された。また、実施例 1 のポリプロピレン樹脂組成物は、ガンマ線照射後にも引張破断伸びの大きな低下を示さなかった。これらの結果から、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の成形体は、放射線による滅菌後においても、溶出物の少なさ、及び良好な機械特性を維持できることが確認された。

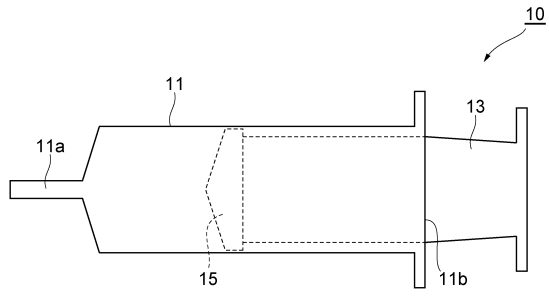
30

【符号の説明】

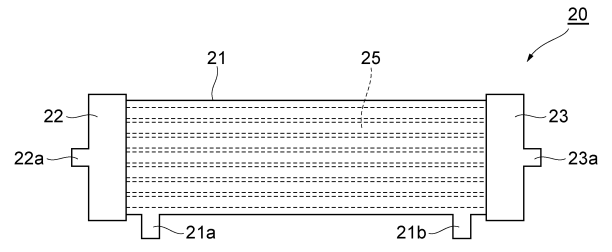
【0076】

10...シリンジ、11...外筒、11a...口部、11b...基端部、13...押し子、15...ガスケット、20...ダイライザー、21...ハウジング、21a...透析液出口、21b...透析液入口、22, 23...ヘッダー、22a...血液流入口、23a...血液流出口、25...中空糸膜。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

| | | | | | |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|-------|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| A 6 1 L | 31/00 | (2006.01) | A 6 1 L | 31/00 | |
| A 6 1 M | 5/31 | (2006.01) | A 6 1 M | 5/31 | 5 3 0 |
| A 6 1 M | 1/00 | (2006.01) | A 6 1 M | 1/00 | |

(72)発明者 片山 新悟
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 特開平09-087446(JP,A)
特開2012-201793(JP,A)
特開2015-127405(JP,A)
特開2013-173923(JP,A)
特開2015-044979(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L
C 0 8 K