

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08J 7/02

(45) 공고일자 1998년12월01일

(11) 등록번호 특0156951

(24) 등록일자 1998년07월27일

(21) 출원번호	특1994-702081	(65) 공개번호	특1994-703883
(22) 출원일자	1994년06월17일	(43) 공개일자	1994년12월12일
번역문제출일자	1994년06월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/10742	(87) 국제공개번호	WO 93/ 12161
(86) 국제출원일자	1992년12월17일	(87) 국제공개일자	1993년06월24일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 베냉 부르키나파소 카메룬 중앙아프리카 차드 콩고 가 봉 말리 모리타니 니제르 세네갈 토고 코트디부아르 기네 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 핀란드 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 말라위 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 러시아 수단 슬로바키아 우크라이 나 미국		
(30) 우선권주장	7/810,754	1991년12월18일	미국(US)
(73) 특허권자	쉐링 코포레이션 에릭 에스. 딕커		
(72) 발명자	미합중국 뉴 저지 07033 케닐워쓰 갠롭핑 힐 로오드 2000 미셸 에이. 드 크로스타 미합중국 펜실바니아 18017 베들레헴 호프웰 로오드 2081 아인드레데트 잭난단 미합중국 뉴 저지 07052 웨스트 오렌지 유니트 10 프로스펙트 애비뉴 454		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 출정표

(54) 탄성중합체성 제품으로부터 잔류 첨가제를 제거하는 방법

요약

탄성중합체성 제품을 여기에 함유된 프탈레이트 및/또는 다핵성 방향족 탄화수소(PAH)를 제거하기에 충분한 조건하에서 충분한 시간 동안 하나 이상의 초임계 유체와 접촉반응시킴을 포함하여 탄성중합체성 제품을 세정하는 방법을 기술하였다. 위와 같은 방법에 의해 제조된, 프탈레이트 및/또는 PAH함량이 감소된 탄성중합체성 제품도 또한 청구하였다. 프탈레이트 함량이 감소된 탄성중합체성 제품은 의학적 및 약제학적 용도가 요구되는 에어로졸과 같은 계량된 용량의 투여 기구내에서 가스켓(gasket), 밸브(valve), 시트(seat), 플랩(flap)또는 플러그(plug)로서 사용할 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

탄성중합체성 제품으로부터 잔류 첨가제를 제거하는 방법

[배경]

특정 탄성중합체성 제품, 즉 에어로졸 컨테이너(aerosol container)에 사용되는 가스켓(gasket), 밸브(valve) 및 시이트(seat)는 약제학적 활성 화합물, 즉 약제를 효율적으로 투여하기 위한 컨테이너의 일부로서 고안된다. 가격 및 편의상, 이러한 제품은 특히 요구되는 각종 독물학적, 화학적 및 물리적 조건을 충족시킬 수 있게 하는 성분들로 제형화된 탄성중합체성 고무 등과 같은 탄성중합체성 재료를 사용하여 제조한다. 예를 들어, 고무로 제조된 가스켓 및 밸브는 통상적으로 단량체, 중합체, 유기용매, 유기 가소제, 산화방지제, 오존균열방지제, 경화제, 가속화제, 안료, 점착제, 보강재 및 무기 충전제(예 : 카본 블랙)를 포함하는, 약6내지 12가지 성분들로 제형된다. 거의 모두 경화되거나 후처리된 제품은 본질적으로 위에서 언급한 성분들로부터 유도된 소량의 잔류 성분들을 함유할 것이다. 이들 고유의 잔류 성분들 또는 불순물은 제품의 성능상 필요하지 않으며, 제형중의 약제 또는 기타 부형제와 잠재적으로 상호작용하여 약제학적 투여도를 감소시킬 수 있다. 이러한 불순물들은 또한 컨테이너와 상호작용하여 예를 들어 노즐 오리피스를 차단함으로써 기능 장애를 야기시킬 수 있다.

에이.피가제트(A.Figazette)등의 논문[참조 : Analysis for Extractables From Nitrile Rubber Components in Metered Dose Inhalers, Pharmaceutical Analysis Department, Smithkline Beecham Pharmaceuticals, King of Prussia, Pennsylvania]이 심포지움[참조 : Regulatory Issues in Aerosol Drug Development, June 12-14, 1991 in Arlington Virginia by the University of Kentucky College of Pharmacy]에서 발표된 바 있다. 피가제트등은 약제학적 에어로졸이 계량된 용량의 흡입기중의 탄성중합체

성 밸브 어셈블리로부터의 침출물에 의해 오염되는 것이 대단히 심각한 문제인 것을 기술하였다. 저자들은 각종 공급기로부터 밸브내에서 다수의 추출물을 검출할 수 있다는 증거를 제시하였는데, 이는 침출 가능한 추출물이 보다 적은 보다 깨끗한 밸브 고무에 대한 필요성을 입증한다. 불순물종의 한 부류는 다핵성 방향족 탄화수소(PNA 또는 PAH)로서 공지되어 있다. 또 다른 부류의 불순물에는 가공중에 사용된 가스제로부터 유도된 프탈레이트를 포함하는 비-PAH로서 공지되어 있는 것이 있다. 현재, 고무 제품으로부터 PAH 및 비-PAH를 제거하는 통상의 방법에는 통상의 용매 또는 플루오로탄소 형태의 용매(예 : 프레온)를 사용하여 액체-고체 추출 및 환류시키는 방법이 포함된다. 그러나, 이러한 통상의 방법들로 보다 신규하고 환경적으로 보다 안전한 플루오로탄화수소 추진체(예 : HFC-134A, HFC-226a 및 HFC-227)를 사용하여 정제된 탄성중합체성 제품을 제조하기에는 아래와 같은 이유로 불만족스러운 것으로 생각되어진다.

우선, 이러한 통상의 방법은 보다 신규한 추진체의 폭발성으로 인해 방폭형 장치를 사용할 필요가 있는 특정 빌딩, 실내 및 장비에 대해 그리고 특정 취급 및 안전 예방에 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 그 다음, 상기한 통상의 방법은 제품의 외면을 일차적으로 세정한 다음 제품의 내부의 불순물을 제거해야 하는 추가의 단점이 있다. 프랑스공화국 특허 공보 제2638098호에는 이산화탄소와 같은 용매를 사용하는 초임계 유체 추출법을 이용한 미립물 또는 분말 재료에 대해 기술되어 있다. 이러한 미립물 및 분말은 계속해서 후처리된 제품으로 전환시킬 수 있다. 위의 특허 문헌은 초임계 유체를 사용해서 분말 및 미립물을 정제하는 방법을 교시하는 데에는 성공했으나, 탄성중합체성 제품을 정제하는 방법을 교시하는 데에는 실패했다.

특히 약제학적 용도 및 의학적 용도를 고도로 요구하는 탄성중합체성 제품을 내부에 함유된 불순물을 제거함으로써 세정하기 위한 개선된 방법을 제공할 필요가 있음은 명백하다. 또한, 관영 관리 요구조거[즉, 식품 의약품국(Food and Drug Administration)]의 요구조건에 부응하는 제품을 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 또한, 공지된 통상의 방법에 의한 것보다 직업적으로 및 환경적으로 안정하고, 보다 간단하고, 보다 신속하고, 더 저렴하게 탄성중합체성 제품을 세정하는 방법을 제공할 필요가 있다.

[발명의 요약]

본 발명은 탄성중합체성 제품을 이에 함유되어 있는 프탈레이트 및/또는 다핵성 방향족 탄화수소(PAH)를 제거하기에 충분한 시간 및 조건하에서 하나 이상의 초임계 유체와 접촉시킴을 포함하여 탄성중합체성 제품을 세정하는 방법을 제공한다. 프탈레이트로 선택되는 것에는 디부틸 프탈레이트 또는 디이소옥틸 프탈레이트가 포함된다. 초임계 유체로는 이산화탄소가 바람직하다.

본 발명은 또한 위의 방법에 의해 제조된, 프탈레이트 및/또는 PAH 함량이 감소된 탄성중합체성 제품을 제공한다. 탄성중합체성 제품은 고무, 바람직하게는 니트릴 고무로 제조하는 것이 바람직하다. 또한 탄성중합체성 제품은 추진체로서 클로로플루오로탄화수소 또는 플루오로탄화수소를 사용하는 계량된 용량의 투여 용기내에서 사용되는 것과 같은 고무 가스켓, 밸브, 시이트, 플랩(flap) 또는 플러그(plug)인 것이 바람직하다. 추진체는 클로로플루오로탄화수소(예 : PDP-11) 또는 플루오로탄화수소(예 : HFC-134A, HFC-226A 또는 HFC-227)일 수 있다.

본 발명의 첫 번째 잇점은 프탈레이트 및/또는 PAH 함량이 통상적인 방법에 의해 세정된 유사제품에 비해 상당히 작은, 의학적 또는 약제학적 용도를 위한 탄성중합체성 제품을 제공한다는 점이다.

본 발명의 두 번째 잇점은 통상의 방법에 비해 탄성중합체성 제품으로부터 프탈레이트 및/또는 PAH 불순물을 보다 간단하고 보다 신속하게 제거하는 방법을 제공한다는 것이다.

본 발명의 세 번째 잇점은 탄성중합체성 제품으로부터 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 다른 공지된 방법에 의한 것보다 저렴한 가격으로 제거하는 방법을 제공한다는 데 있다.

본 발명의 네 번째 잇점은 탄성중합체성 제품으로부터 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 통상의 방법에 비해 직업적으로 및 환경적으로 안전하게 제거하는 방법을 제공한다는 데 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 명세서 전반을 통하여 용어 정제 및 세정은 서로 상호교환가능한 것으로 사용한다.

문헌[참조 : Gessner G. Hawley, The Condensed Chemical Dictionary, 10th Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1981), 1135 pp.]에서 정의된 바와 같이, 피셔(Fisher)에 의해 1940년에 최초로 정의된 바 있는 용어 탄성중합체는 경화된 천연 고무의 특성과 유사한 특성, 즉, 최초 길이의 2배 이상으로 신장될 수 있고 이완되었을 때 거의 최초 길이로 매우 신속하게 수축될 수 있는 특성을 지니는 합성의 열경화성 고분자 중합체를 의미한다. 보다 잘 알려진 탄성중합체 중에는 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리클로로프렌(네오프렌), 니트릴 고무, 부탈고무(예 : 비할로겐화 고무, 염소화 고무 및 브롬화 고무), 폴리설파이드 고무(Thiokol), 시스-1, 4-폴리이소프렌, 에틸렌-프로필렌 삼원공중합체(EPDM 고무), 실리콘 고무 및 폴리우레탄 고무가 있다. 이는 황, 과산화물 또는 이와 유사한 시약과 가교결합 될 수 있다. 또한, 일반적으로 TPO 고무로 공지되어 있는, 열가소성의 비가교결합 폴리올레핀도 포함된다. 이의 신장 및 수축 특성은 열경화성 탄성 중합체의 특성과 상당히 다르나, 특정 기계 제품과 같은 특정 용도에 잘 적용된다.

또한, 상기의 문헌[참조 : The Condensed Chemical Dictionary]에서 정의된 바와 같이, 용어 고무는 변형 특성(신도 또는 항복 응력)이 독특하며, 효과면에서, 중합체를 열가소성에서 열경화성으로 변화시키는 황 또는 기타 가교결합제로 경화시킨 후의 탄성 회복율이 독특한 다수의 천연 또는 합성 고분자 중합체를 의미한다. 경화 재료의 항복 응력 또는 신장도는 수백 %에서 1,000%이상에 이르는 범위이다. 소위 영구 경화(permanent set)라 불리어지는 파단 후 변형률은 통상적으로 회복율로서 취급된다. 이는 천연 고무의 경우의 5 내지 10%에서 몇몇 합성탄성중합체의 경우의 50% 이상에 이르는 범위이며, 경화 상태 및 안료 부가 상태에 따라 상당히 가변적이다. 대표적인 고무에는 니트릴 고무 또는 네오프렌, GR-S고무, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔 및 폴리실록산이 포함된다.

용어 추진체는 컨테이너내의 함유물을 에어로졸 형태로 방출시키는데 사용되는 가압 기체 및 비가압 기체

모두를 의미하며, 프레온, 플루오로탄화수소, 탄화수소 기체(예 : 부탄 및 프로판), 이산화탄소(CO₂), 질소(N₂), 산소(O₂) 및 산화질소(N₂O)가 포함된다.

이러한 탄성중합체성 재료는 에어로졸 컨테이너, 분무기, 펌프 분무기, 적하관 및 기타 계량된 용량의 용기내에서 사용되는 예를 들어 고무 가스켓, 밸브, 시이트, 플랩, 마개 및 플러그와 같이 의학적 용도 또는 약제학적 용도로 사용하기 위한 제품을 제조하는데 유용할 수 있다. 이러한 재료의 또 다른 용도에는 바이알, 병, 침출기, 주사기, 혈액 수집 튜브 및 비경구 컨테이너를 포함하는데 사용되는 마개로서의 용도가 있다. 이러한 재료의 또 다른 용도에는 기체 크로마토그래피의 투입구와 같은 분석 장치내에서 사용되는 격막으로서의 용도가 있다. 다른 탄성중합체성 재료에는 예를 들어 심판(Heart valve), 지절(limb joint), 흉부 이식기, 정맥내 및 장내 튜브, 치아 보정기 및 약제학적 컨테이너와 같은 이식 기구용으로 사용되는 것이 있다. 예를 들어, 유아용 니플(nipple), 요지, 스포츠 경기내에서 사용되는 치아보호기, 스쿠버 다이빙용 마우스피스(mouthpiece), 공급튜브, 호흡기 관 및 온도계와 같이 마우스와 접촉하는 기구용으로도 사용할 수 있다.

초임계 추출용 기구는 온도 및 압력을 조절하는 챔버내에서 하우징(housing)되는, 바람직하게는 실린더형, 추출 셀로 만들어진이다. 하나 이상의 초임계 유체(즉, 추출 이동상)(예 : CO₂)를 압력 조절 장치를 통해 추출 셀로 펌핑하여 트랩으로서 제공되는 용기로의 배압을 유지시킨다. 초임계 유체가 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 함유하는 탄성중합체성 제품을 통해 통과함에 따라, 초임계 유체가 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 탄성중합체성 제품으로부터 제거함으로써, 프탈레이트 및/또는 PAH함량이 상당히 감소된 탄성중합체성 제품이 수득된다. 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 함유하는 초임계 유체가 챔버를 통과해나감에 따라, 유체는 트랩핑 용기를 통해 통과하거나 트랩핑 용기로 주입시킬 수 있는(버블링시킬 수 있는) 기체로 변형된다.

분석용 초임계 유체 추출법은 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌[참조 : Supercritical Fluid Extraction and Chromatography, edited by Bonnie A. Charpentier and Michael R. Sevenants, ACS Symposium Series 366, by B. Wright et al., in Chapter 3 : Analytical Supercritical Fluid Extraction Methodologies(1988)]에 있어서, 저자는 크로마토그래피 수치, 즉 XAD-2로부터, 이산화탄소를 325bar 및 50. C에서 7분 동안 사용하여 다수의 폴리사이클릭 방향족 탄화수소(PAH)를 표면 상에서 스파이킹(spiking)시킴으로써 추출하는 방법을 교시하고 있다. 그러나, 상기 참조 문헌은 탄성중합체성 제품의 제조시 포함되는 혼합, 가열 및 경화 단계를 수행한 결과로서 프탈레이트 및/또는 PAH가 탄성중합체 제품의 전체 매트릭스를 통해 적재되어 있는 탄성중합체 제품으로부터 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 제거하는 방법을 기술하는 데에는 실패했다.

탄성중합체성 제품은 이로부터 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 추출하는데 효과적인 조건하에서 하나 이상의 초임계 유체와 접촉시킬 수 있다. 제품을 초임계 유체와 접촉 반응시키는 단계는 약 상온 내지 탄성중합체 분해 온도, 예를 들어 약 25 내지 약 300. C, 바람직하게는 약 25 내지 약 50. C, 보다 바람직하게는 약 30내지 35. C의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 제품이 초임계 유체와 접촉 반응할 수 있는 압력은 약 5.1×10^6 pa(50atm) 내지 약 40.5×10^6 pa(400atm), 바람직하게는 약 10.1×10^6 pa 내지 약 40.5×10^6 pa(100 내지 약 400atm)의 범위일 수 있다. 탄성중합체성 제품은 프탈레이트 및/또는 PAH불순물을 목적하는 정도로 감소시키기에 충분한 시간동안 하나 이상의 초임계 유체와 접촉시켜야 한다. 바람직하게는, 접촉 반응은 한 시간 이상, 보다 바람직하게는 2시간 이상, 가장 바람직하게는 약 4시간 이상 동안 수행한다. 일반적으로, 초임계 유체와 더 오랫동안 접촉 반응시킬수록 프탈레이트 및/또는 PAH의 추출량이 더 많아진다.

본 발명 공정에서 사용된 초임계 유체는 미합중국 특허 제4,749,522호에 기술되어 있는 하나 이상의 것일 수 있다. 대표적인 추출(용매화) 이동상 성분은 원소상 기체(예 : 헬륨, 아르곤, 질소 등), 무기 화합물(예 : 암모니아, 이산화탄소, 산화질소, 물 등) 및 유기 화합물을 포함한다. 적합한 유기 화합물에는 C₁-C₅ 알칸(예 : 프로판 및 부탄), 알킬 할라이드(예 : 모노플루오로메탄, 사염화탄소, 클로로포름, 메틸렌 클로라이드), 방향족 화합물(예 : 크실렌, 톨루엔 및 벤젠), 지방족 화합물[예 : C₅-C₂₀ 알칸(예 : 헥산, 헵탄 및 옥탄) 및 C₁-C₁₀ 알콜(예 : 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 이소프로판올)], 에테르 또는 아세톤이 포함된다. 하나이상의 초임계 유체를 사용할 경우, 다량으로 사용된, 즉 용적 기준으로 50% 이상의 양으로 사용된 초임계 유체를 주요 용매로 고려할 수 있다. 세가지 이상의 초임계 유체를 사용할 경우, 주요 용매는 혼합물 중에서 가장 큰 비율을 차지할 것이다. 주요 초임계 유체의 용매화 특성을 보강하고 개질시킬 수 있는 보조 용매초임계유체는 주요 초임계 유체에 대해 소량으로, 일반적으로는 약 1 내지 50용적%미만, 바람직하게는 약 1 내지 약 10용적%의 양으로 사용한다. 본 발명에 사용된 보조 용매 초임계 유체는 주요 초임계 유체와 혼화가능해야 하며 또한 추출되는 다소량의 불순물을 적어도 부분적으로 용해시킬 수 있어야 한다. 초임계 유체와 함께 사용하기에 적합한 보조 용매에는 주요 초임계 유체로서 위에서 인용된 임의의 것 또는 이들의 혼합물이 포함된다.

본 발명의 방법에 의해 설정되는 제품내의 프탈레이트 및/또는 PAH함량을 감지하기 위한 하나의 대표적인 방법은 다음과 같다. 시험될 탄성중합체성 제품을 이를 사용할 환경과 매치되는 용매 또는 용액과 함께 특정 시간 동안 침지 또는 환류시킨다. 예를 들어, 에어로졸 중에서 사용되는 탄성중합체성 가스켓 및 봉합재는 예를 들어 Freon 11, Freon 12, HFC-134A, HFC-226A 또는 HFC-227과 같은 에어로졸 추진제 중에서 약 1 내지 약 3주 동안 침지시킬 수 있다. 침지 시간이 경과 된 후, 생성액(즉, 추진제 또는 이의 잔류물)중의 프탈레이트 및/또는 PAH의 양을 측정한다. 일반적으로, 생성액 중에서 발견되는 프탈레이트 및/또는 PAH의 양이 보다 적을수록 탄성중합체성 제품은 보다 순수해지거나 깨끗해진다. 이와 유사하게, 생성액 중에서 발견되는 프탈레이트 및/또는 PAH의 양이 커질수록 탄성중합체성 제품내의 프탈레이트 및/또는 PAH불순물의 함량도 커진다.

탄성중합체성 제품으로부터 추출할 수 있는 프탈레이트 불순물에는 일반식 C₆H₄(COOR)₂의 화합물[여기서, R은 C₁-C₁₂ 알킬(예 : 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 이

소옥틸, 데실 등)이다]이 포함된다. 본 발명의 방법에 의해 또한 제거될 수 있는 기타 비 PAH 불순물에는 2-머캅토벤조티아졸(2-MCBT), N-사이클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드(CBS), 니트로소아민, 잔류 올리고머 및 특정 가소제[예 : 왁스, 에스테르, 스테아레이트 및 프탈레이트(예 : 디옥틸 프탈레이트)]가 포함된다.

본 발명의 방법에 의해 탄성중합체성 제품으로부터 추출할 수 있는 PAH불순물에는 문헌[참조 : U.S., Environmental Protection Agency Method 8310-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, pp 8310-1 to 8310-13]에 기술되어 있는 아세나프텐, 아세나프틸렌, 안트라센, 벤조(a)안트라센, 벤조(a)피렌, 벤조(b)피렌, 벤조(e)피렌, 벤조(b)플루오란텐, 벤조(ghi)페릴렌, 크리센, 벤조(k)플루오란텐, 디벤즈(a,h)아크리딘, 디벤즈(a,j)아크리딘, 디벤조(a,h)안트라센, 디벤조(c,g)카바졸, 디벤조(a,e)피렌, 디벤조(a,h)피렌, 디벤조(a,i)피렌, 플루오란텐, 플루오렌, 인데노(1,2,3-cd)피렌, 3-메틸콜란트렌, 나프탈렌, 페린렌, 페난트렌, 피렌 또는 트리페닐렌이 포함된다.

침지 시간이 완료된 후, 생성액 중의 불순물을 액체 크로마토그래피, 모세관크로마토그래피, 기체 크로마토그래피 등과 같은 통상의 분석방법을 이용하여 분석할 수 있다. 생성액 중 불순물을 분석하기 위한 대표적인 방법에는 아래와 같은 방법이 있다. 초임계 유체 추출법(SFE)과 같은 기타 분석 방법은 특히 특정 불순물을 통상의 방법으로 만족스럽게 검출할 수 없을 경우, 용매 또는 추진체를 분석하는데 사용할 수 있다.

[분석공정 제1단계]

[프탈레이트의 분석]

가압 에어로졸 캔을 1시간 동안 냉각기에서 냉각시킨다. 여기에 함유된 프레온 추진체를 캔의 최상부를 가볍게 절개함으로써 각각의 캔 용기로부터 서서히 방출시킨다. 프레온 추진체를 완전히 제거한 후, 밸브 어셈블리를 제거하고 하소시킨다. 그 다음, 각각의 캔을 N-테트라데칸 7.3mg/mL를 함유하는 디클로로메탄 1mL로 세정하여 용적 지시제(즉, 내부 표준물)로서 제공한다. 그 다음, 생성된 디클로로메탄 추출물을 기체 크로마토그래피/질량 분광계를 이용하여 이에 주입하고 분석한다.

[분석공정 제2단계]

PAH를 분석하기 위한 형광 검출을 이용하는 액체 크로마토그래피

이러한 식품 의약품국(FDA)에 의해 비준된 공정은 고성능 액체 크로마토그래피 펌프, 자동-주입기, 안트라센의 최대 흡수가 250nm에서 이루어지고 최대 방출이 397nm에서 이루어지도록 고정된 형광 검출기(여과기 또는 단색광기)로 이루어진 유동 주입분석(FIA)계를 사용하거나 코닥 래턴 필터(Kodak Wrattan filter)제30번, 제34번 또는 제39번 또는 방출 여과기 및 차트 기록계의 상당물을 사용한다. 이동상은 유속이 1mL/분으로 고정된 아세토니트릴이다. 농도가 5 내지 500ppb의 범위인 일련의 표준물은 아세토니트릴 중의 안트라센을 사용하여 제조한다. 표준물로부터, 안트라센 표준물의 농도를 변화시킴에 따라 형광 검출기에 의해 발생하는 응답을 플롯팅함으로써 응답 곡선을 검지한다. 샘플, 가압 에어로졸 캔은 드라이 아이스/메탄올 욕 중에서 냉각시키고 캔의 최상부를 제거한다. 캔의 함유물과 밸브 어셈블리 및 공간(empty)을 세정한 물질을 용적 플라스크로 여과시킬 수 있다. 추진체를 증발시킨 후, 용적 플라스크를 아세토니트릴 또는 메틸렌 클로라이드를 포함하는 용적으로 희석시킨다. 생성액을 안트라센에 대해 FIA에서 분석하고 결과를 표준 응답 곡선과 비교하여 정량적으로 측정한다.

[분석공정 제3단계]

PAH를 분석하기 위한 기체 크로마토그래피

환경보호국(Environmental Protection Agency : EPA)공정에서는 내부 직경(I.D) 0.53mm×15m 치수의 PTE-5 QTM용용 실리카 모세관 컬럼 및 플레임 이온화 검출기(FID)로 이루어진 계를 이용한다. 캐리어 가스로서 헬륨을 10mL/분의 유속으로 사용한다. 일련의 19개의 표준물을 제조하는데, 각각의 표준물은 메틸렌 클로라이드 중의 특정 PAH를 1.2ng/μL의 농도로 함유한다. 컬럼 온도는 85. C로 증가시키고, 이 온도에서 4분 동안 유지시킨 다음, 15. C/분의 속도로 300. C까지 증가시키고 2시간 동안 유지시킨다. 샘플, 가압 에어로졸 캔을 드라이 아이스/메탄올 욕 중에서 냉각시키고, 캔의 최상부를 제거한다. 캔의 함유물과 밸브 어셈블리 및 공간을 세정한 물질을 용적 플라스크로 여과시킬 수 있다. 추진체를 증발시킨 후, 용적 플라스크를 아세토니트릴 또는 메틸렌 클로라이드를 포함하는 용적으로 희석시킨다. 생성액을 19개의 PAH 중의 임의의 것의 존재하에서 기체 크로마토그래피로 분석한다.

제품을 프탈레이트 및/또는 PAH가 세정된 상태로 보전하는 것이 매우 바람직하다. 따라서, 본 발명은 초임계 유체에 노출됨에 따라 용도가 손상되어지는 제품을 정제하는 방법을 제공하지는 못한다. 예를 들어, 초임계 유체에 대한 접착제를 함유하는 패치(patch)를 노출시키면 접착제가 용해되거나 제거됨으로써 패치가 비효과적이 된다.

프탈레이트 및/또는 불순물을 제거할 뿐만 아니라, 본 발명의 방법은 그 물리적 특성을 여전히 유지시키면서 프탈레이트 및/또는 PAH 함량이 상당히 감소된 탄성중합체성 제품을 제공한다는 잇점이 있다. 세정 후에 특정의 물리적 특성을 유지시키고 변화시키는 것이 제품의 적당한 기계적 기능에 유용하다. 예를 들어, 가스켓 또는 밸브 부재를 내구성(즉, 경도), 인장 강도 및 신도 또는 압축 영구 변형도에 대해 평가할 수 있다. 경도는 ASTM-D-1415-68(Part-68 ; 1973년 7월 ; International Hardness of Vulcanized Rubber 또는 ASTM D-2240-75)에 기술되어 있는 바와 같은 공정을 이용하여 목적하는 강도를 지닌 임의의 적합한 경도 시험기로 평가할 수 있다. 인장 강도 및 신도는 예를 들어 ASTM D-412-75와 같은 방법을 이용하여 임의의 적당한 인장시험기 및 변형 측정기로 평가할 수 있다. 압축 영구변형도는 ASTM D 395-78에 기술되어 있는 방법을 이용하여 임의의 적당한 압축 영구 변형 장치로 평가할 수 있다.

[실시예]

에어로졸용 고무밸브 부재를 세정하는 방법 :

프탈레이트 및 PAH의 제거

a) CO₂를 사용하여 초임계 유체를 세정하는 방법

10mL 용량의 스테인레스 강 셀 내에 니트릴 고무 밸브 부재 1g을 가한다. 초임계성 세정을 위한 작동조건은 하기와 같다 :

헤드 스페이스 충전제: 헬륨

제한 유속: 500mL/분

추출 이동상

(즉, 초임계 유체): 초임계 유체 등급의 CO₂

오븐 온도: 35°C

압력 프로그램:

- a. 2분 동안 10.1pa(즉, 100atm)
- b. 2분 동안 20.3pa(즉, 200atm)
- c. 2분 동안 22.8pa(즉, 225atm)
- d. 2분 동안 25.3pa(즉, 250atm)
- e. 2분 동안 27.9ps(즉, 275atm)
- f. 240분 동안 30.4pa(즉, 300atm)

총 추출 시간: 1, 2 또는 4시간

b) 프탈레이트 및 기타 불순물의 측정

각종 그룹의 니트릴 고무 밸브 부재를 프탈레이트 불순물에 대해 시험한다. 밸브 부재를 제조한 후 세정하지 않은 상태에서 수집된 한 그룹의 밸브 부재를 대조용으로 사용한다. 제2 그룹의 밸브 부재는 통상적으로 Freon P11내에서 72시간동안 환류시킨 다음 공기 건조시킴으로써 세정한다. 제3그룹의 밸브 부재는 위에서와 같이 CO₂를 사용하여 a)초임계 유체 세정법을 이용하여 세정한다. 각각의 그룹의 니트릴 고무 밸브 부재를 10mL용량의 에어로졸 캔테이너에 넣고 Freon 11 15g내에 침지시킨다. 캔테이너를 밀봉시키고 40°C에서 2주 동안 유지시킨다. 캔테이너를 개봉하고 프레온을 증발시킨다. 캔테이너내의 화학 잔류물을 적당한 분석방법을 이용하여 프탈레이트 불순물에 대해 분석한다.

[표 1]

에어로졸 분함물 및 가스켓용으로 사용된 비가공 고무, 통상적으로 세정된
고무 및 초임계 유체(SFE) 세정된 고무로부터의 추출물내에서 발견된 불순물
의 검정 결과

추출된 불순물	비가공 고무	통상적으로 세정된 고무	SFE-세정 고무		
			추출물내에서의 양(μg)		
			1시간	2시간	4시간
사이클로헥실 이소티오시아네이트	7	<0.1	26	1	0.1
2,6-디- <i>t</i> -부틸-4-메틸페놀	<0.1	<0.2	<0.1	0.2	<0.1
2-사아노에틸디메틸디티오 -카바메이트	67	0.1	71	4	0.2
디부틸 프탈레이트	8	0.7	6	<0.1	0.1
2,2-메틸렌-비스-(4-메틸 -3급-부틸 케놀)	6	7	3	12	6
옥타데카노산	22	11	27	12	3
카바모디티오산	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
에스테르 ^a					
미지시료 A	7	<0.1	0.4	<0.1	<0.1
미지시료 B	2	<0.1	1	<0.1	<0.1
미지시료 C	16	2	9	2	0.3
미지시료 D	7	11	2	47	0.8
디이소옥틸 프탈레이트	28	9	6	3	0.1
고비점 지방족 화합물	11	2	4	6	2
총 검출량(mg)	183	43	155.4	87.2	19.8

표 1에서의 결과는 시험된 세가지 고무 중에서, 4시간 SFE-세정 고무가 비가공된 고무(183mg) 및 통상적으로 세정된 고무(43mg)에 비해 최소량의 추출가능한 불순물(즉, 19.8mg)을 포함함을 입증한다. 또한, 4시간 SFE-세정 고무는 최소량의 프탈레이트를 포함한다. 예를 들어, 이 고무는 프레온 11로 용매 추출하는 방법에 의해 통상적으로 세정된 고무에 비해 각각 7배 및 90배 적은 양의 디부틸 프탈레이트 및 디이소옥틸 프탈레이트를 포함한다.

[표 2]

에어로졸 봉합물 및 가스켓용으로 사용된 비가공 고무로부터 제조된 초임계
유체(SFE) 세정 고무의 물리적 특성

	중량 변화	경도 변화	물리적 특성의 변화
비가공 고무	변화 없음	변화 없음	변화 없음
4시간 SFE-세정 고무	-4.0Xmg	변화 없음	변화 없음
2시간 SFE-세정 고무	-3.13mg	변화 없음	변화 없음
1시간 SFE-세정 고무	-2.29mg	변화 없음	변화 없음

표 2의 결과는 SFE 세정 고무가 고무 매트릭스로부터 불순물이 상당히 제거되었음을 반영하는 중량 손실을 유도함을 입증한다. 그러나, 이러한 상당한 중량손실에도 불구하고, SFE세정 고무의 경도 또는 물리적 특성에는 어떠한 변화도 관찰되지 않았다.

[표 3]

불순물의 검정: 에어로졸 봉합물 및 가스켓용으로 사용된 비가공 고무, 통
상적으로 세정된 고무로부터의 추출물내에서 발견되는 비휘발성 잔류물 및
총 다핵성 방향족 탄화수소 함량(안트라센 당량당)

	비휘발성 잔류물 (피이크 영역 수/고무(mg))	PAH 함량 (PAH(ppb)/고무(mg))
비가공 고무	2024	10
통상의 세정 고무	747	7
4시간 SFE-세정 고무	458	3
2시간 SFE-세정 고무	1443	15
1시간 SFE-세정 고무	13,774	13

표 3의 결과는 4시간 SFE세정 고무가 비가공 고무(즉, 7ppb/고무(mg)) 또는 통상적으로 세정된 고무(10ppb/고무(mg))에 비해 가장 적은 함량의 총 다핵성 방향족 탄화수소(즉, 3ppb/고무(mg))를 포함함을 입증한다. 이와 유사하게, 4시간 SFE 세정 고무는 시험관 총 고무중 최소량의 비휘발성 잔류물(즉, 458 영역수/고무(mg))을 포함한다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

탄성중합체성 제품에 함유된 프탈레이트 및/또는 다핵성 방향족 탄화수소(PAH)를 제거하기 위해 5.1×10^6 pa 내지 40.5×10^6 pa의 압력하에 25. C 내지 300. C의 온도에서 1시간 이상 동안 탄성중합체성 제품을 하나 이상의 초임계 유체와 접촉시킴을 포함하여 탄성중합체성 제품을 세정하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제거되는 프탈레이트가 디부틸 프탈레이트 또는 디이소옥틸프탈레이트인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 초임계 유체가 이산화탄소인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 제품을 초임계 유체와 약 4시간 이상동안 접촉시키는 방법.

청구항 5

프탈레이트 및/또는 PAH 함량이 프레온(Freon) P 11 속에서 72시간 동안 환류시킴으로써 통상적으로 세정된 대조가능한 탄성중합체성 제품에 비해 적은, 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리클로로프렌, 니트릴 고무, 부틸고무, 폴리설파이드 고무, 시스-1,4-폴리이소프렌, 에틸렌-프로필렌 삼원공중합체, 폴리우레탄 고무, 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 탄성중합체성 제품.

청구항 6

제5항에 있어서, 고무로 제조된 탄성중합체성 제품.

청구항 7

제6항에 있어서, 니트릴 고무로 제조된 탄성중합체성 제품.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 고무 밸브(valve), 시트(seat), 플랩(flap), 마개 또는 플러그(plug)인 탄성중합체성 제품.

청구항 9

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 계량된 용량의 투여 기구내의 고무 가스켓(gasket), 밸브, 시트, 플랩, 마개 또는 플러그인 탄성중합체성 제품.

청구항 10

제5항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 클로로플루오로탄화수소 또는 플루오로탄화수소 추진체를 함유하는 에어로졸 컨테이너(aerosol container)내에서 사용되는, 가스켓, 밸브, 시트, 플랩, 마개 또는 플러그인 탄성중합체성 제품.