

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3554705号  
(P3554705)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 L 29/00

F I

A 6 1 L 29/00

W

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-510483 (P2000-510483)	(73) 特許権者	500332814
(86) (22) 出願日	平成10年9月4日(1998.9.4)		ボストン サイエントフィック リミテッド
(65) 公表番号	特表2001-515764 (P2001-515764A)		バルバドス国 セントマイケル ベイ ストリート ブッシュ ヒル ザ コーポレイト センター
(43) 公表日	平成13年9月25日(2001.9.25)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/018345	(74) 代理人	100068755
(87) 国際公開番号	W01999/012586		弁理士 恩田 博宣
(87) 国際公開日	平成11年3月18日(1999.3.18)	(72) 発明者	フェレーラ、デイビッド エイ.
審査請求日	平成13年12月6日(2001.12.6)		アメリカ合衆国 01720 マサチューセッツ州 アクトン セントラル ストリート 313
(31) 優先権主張番号	08/926, 905		
(32) 優先日	平成9年9月10日(1997.9.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマブレンドにて形成されるバルーン

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高分子材料の1以上の層を有する押出し成形したチューブ状パリソンから形成されるバルーンであって、前記層が融解する最低温度よりも低い高温にて圧力下で径方向に拡大させることにより形成されるバルーンにおいて、前記少なくとも1つの層の高分子材料は、

- a) サーモトロピック主鎖液晶ポリマ(LCP)と、
- b) 結晶性熱可塑性ポリマと、
- c) a) 及び b) のための少なくとも1種類の相溶化剤と、のポリマ溶融ブレンド生成物であることを特徴とするバルーン。

## 【請求項 2】

前記相溶化剤成分 c) は、マレイン酸にてグラフトしたスチレン - エチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、(メタ)アクリル酸アルキル - エチレン - (メタ)アクリル酸グリシジル重合体、コポリエステルエラストマー、エチレン性不飽和エステル共重合体、エチレンとカルボン酸またはその誘導体との共重合体、機能性単量体にてグラフトしたポリオレフィンまたはエチレン性不飽和エステル共重合体、エチレンとカルボン酸またはその誘導体との共重合体、エチレンと不飽和エステルとカルボン酸またはその誘導体とのターポリマ、イオノマー共重合体、及び、アクリルエラストマーからなる群から選択される要素を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のバルーン。

## 【請求項 3】

前記相溶化剤成分 c) は、エチレン - 無水マレイン酸共重合体、エチレン - アクリル酸メ

10

20

チル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル - 無水マレイン酸ターポリマ、エチレン - メチル - メタクリル酸ターポリマ、アクリルゴム、及び、エチレン - アクリル酸エチル - メタクリル酸グリシジルターポリマからなる群から選択される少なくとも1つの要素を含むことを特徴とする請求項1に記載のバルーン。

【請求項4】

前記結晶性熱可塑性ポリマ成分b)は、ポリエステル、及びポリアミドから選択されることを特徴とする請求項1に記載のバルーン。

【請求項5】

前記ポリエステルは、アルキレンフタレートポリエステル、アルキレンフタレートコポリエステル、アルキレンナフタレートポリエステル、アルキレンナフタレートコポリエステル、及びアルキレンフタレート/ナフタレートコポリエステルからなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載のバルーン。

10

【請求項6】

前記サーモトロピック主鎖液晶ポリマ成分a)は、ポリ(オキシベンゾイル - コ - ビスフェニルテレフタレート)またはポリ(オキシベンゾイル - コ - オキシナフトエート)であることを特徴とする請求項1に記載のバルーン。

【請求項7】

前記結晶性熱可塑性ポリマ成分b)はポリエチレンテレフタレートであり、前記相溶化剤成分c)は、エチレン - 無水マレイン酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル - 無水マレイン酸ターポリマ、エチレン - メチル - メタクリル酸ターポリマ、アクリルゴム、及びエチレン - アクリル酸エチル - メタクリル酸グリシジルターポリマからなる群から選択される少なくとも1つの要素を含むことを特徴とする請求項6に記載のバルーン。

20

【請求項8】

前記サーモトロピック主鎖液晶ポリマ成分a)は前記ポリマ溶融ブレンド生成物中に0.1 ~ 1.0重量%の量だけ用いられることと、前記結晶性熱可塑性ポリマ成分b)はポリマ溶融ブレンド生成物中に4.0 ~ 9.9重量%の量だけ用いられることと、前記相溶化剤成分c)はポリマ溶融ブレンド生成物中に0.1 ~ 3.0重量%の量だけ用いられることとを特徴とする請求項7に記載のバルーン。

【請求項9】

前記サーモトロピック主鎖液晶ポリマ成分a)は前記ポリマ溶融ブレンド生成物中に0.1 ~ 1.0重量%の量だけ用いられることと、前記結晶性熱可塑性ポリマ成分b)はポリマ溶融ブレンド生成物中に4.0 ~ 9.9重量%の量だけ用いられることと、前記相溶化剤成分c)はポリマ溶融ブレンド生成物中に0.1 ~ 3.0重量%の量だけ用いられることとを特徴とする請求項1に記載のバルーン。

30

【請求項10】

前記サーモトロピック主鎖液晶ポリマ成分a)は前記ポリマ溶融ブレンド生成物中に0.5 ~ 2重量%の量だけ用いられることと、前記結晶性熱可塑性ポリマ成分b)はポリマ溶融ブレンド生成物中に8.5 ~ 9.9重量%の量だけ用いられることと、前記相溶化剤成分c)はポリマ溶融ブレンド生成物中に1 ~ 1.0重量%の量だけ用いられることとを特徴とする請求項9に記載のバルーン。

40

【請求項11】

請求項1に記載の可膨張バルーンが取り付けられたカテーテル。

【請求項12】

請求項9に記載の可膨張バルーンが取り付けられたカテーテル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

カテーテルの末端に取り付けられたバルーンを有する装置は様々な医療処置において有用である。バルーン貯留部を使用して、造影用の放射線不透過性の液体などの生体適合性を

50

有する液体を体内の所定の部位に送達することが可能である。バルーンの径の拡大を利用して体内に留置されたステントを伸展、膨張させることが可能である。バルーンはまた、閉塞した血管を拡張してカテーテルが挿入された血管を拡張するために使用される。例としてバルーン血管形成術においては、遠隔点から極めて径が小さい血管内へとカテーテルを挿入し、バルーンの膨張によって狭窄部を開放または拡張する。こうした用途においては膨張特性を正確に予想することが可能な、壁の肉厚が極めて薄い、高強度かつ比較的不可撓性のバルーンが必要とされる。

#### 【0002】

目的とするバルーンの用途及びカテーテルが挿入される血管の径に応じて、バルーンの強度及び大きさに求められる条件は大幅に異なる。バルーン血管形成術ではこうしたバルーンに求められる条件は最も厳しい。バルーンは伸展させられていない状態において均一な肉厚の薄い壁を有するとともにその径は小さくしなければならないが、これはバルーンの壁及び腰部の厚さによってカテーテル末端の最小径が限定され、この方法によって治療することが可能な血管の最小径及び血管系へカテーテルを挿通する際の容易性が制限されるためである。バルーンによって狭窄部が押し広げられ、かつ狭窄部においてバルーンを膨張させるうえで必要とされる高い内圧によってバルーンが破裂しないためにバルーンには高い強度が求められる。膨張径の制御を行い、個々の病変を治療する際の必要に応じて術者がバルーンの径を変えることが可能であるためにバルーンには高い弾性が求められる。バルーン径の正確な制御を行うためにはバルーンの方法の弾性は比較的小さくしなければならない。バルーンの径は圧力の小さな変動によって大きく変動してはならない。

#### 【0003】

従来、PTAカテーテルバルーンは高分子材料を用いて製造されてきたが、こうしたバルーンは2つのグループに大別される。すなわち、a)非伸展性バルーン及び、b)伸展性バルーンである。

#### 【0004】

一般的に、非伸展性バルーンは呼び径にまで拡がった後、破裂に至るまで圧力を増大させてもこの径から若干(通常約5%以下)伸展、拡張するのみである。これについてはレビー(L e v y)に付与された米国再発行特許第R e 3 2 , 9 8 3号、ワン(W a n g)に付与された米国特許第5 , 1 9 5 , 9 6 9号、並びにワン(W a n g)に付与された米国特許第5 , 3 3 0 , 4 2 8号を参照されたい。これら3つの特許はいずれも2軸配向させられたポリエチレンテレフタレート(P E T)製バルーンについて述べている。これに対し、伸展性バルーンは一般的に呼び径にまで膨らんだ後、膨張圧がバルーンの方法強度を上回ってバルーンが破裂するまで圧力が増大させられるのにしたがって引き続き延伸、拡張し、呼び径から破裂に至るまでの全体の拡張率は5%よりも大きく一般には約80%よりも小さい。これについてはベッカー(B e c k e r)に付与された米国特許第4 , 1 5 4 , 2 4 4号、及びワン(W a n g)等に付与された米国特許第5 , 5 5 6 , 3 8 3号を参照されたい。

#### 【0005】

伸展率や最大許容圧といったバルーンの方法特性は、バルーンを形成するために使用されるポリマの種類及びバルーンが径方向に拡張させられる際の条件によって影響される。従来では、血管形成術用バルーンは高分子材料のパリソンをそのガラス転移温度よりも高い温度で径方向に拡張させることによって製造される。任意の与えられたバルーン方法材料に対し、バルーンの方法方向の拡張に関して選ばれた条件に応じて所定の範囲の伸展率が得られる。

#### 【0006】

これまでバルーンは広範な単独重合体及び共重合体材料を用いて製造されてきた。バルーンの方法特性は単一のポリマ層またはポリマ方法材料の複数の層によって与えられる。複数の構造ポリマ層を有するバルーンは、国際特許出願公開公報第W O 9 2 / 1 9 3 1 6号、米国特許第5 , 2 7 0 , 0 8 6号、及び米国特許第5 , 2 9 0 , 3 0 6号に述べられる共有押出し成形や、米国特許第5 , 5 1 2 , 0 5 1号、米国特許第5 , 5 8 7 , 1 2 5号、及び1996年3月6日に出願された同時係属中の米国特許出願第08 / 6 1 1 , 6 6 4号

10

20

30

40

50

、及び1997年3月6日に出願された国際特許出願第PCT/US97/04061号に述べられるようなチューブインチューブ法によって製造することが可能である。

【0007】

米国特許第5,270,086号では、引張り強度の大きなポリマの外側層と、高い溶融接着性を有する高伸展性ポリマの内側接着層とを有する多層バルーンの製造について提案されている。ここで外側層の材料として提案されている各種材料の中に「液晶ポリマ」がある。これは引張り層がPETであるバルーンの例において触れられているだけであり、こういった種類の液晶ポリマが好適であるか、有用なバルーンを製造するためにはこれらの液晶ポリマにどのような処理を行うか、といった点に関しては何らの情報も与えられていない。

10

【0008】

米国特許第5,306,246号では、結晶化可能なポリマと結晶構造を崩壊させる添加物とのブレンドにて形成されるバルーンが開示されており、こうした添加物としての液晶ポリマの使用について述べられている。

【0009】

各種の液晶ポリマが知られている。その内の1種類は、やや堅い複数の部分の端部と端部とが柔軟な部分によって連結された配向規則を有する主鎖LCPである。第2の種類のLCPは1本の完全に柔軟なポリマの全長に沿って堅い部分が短い柔軟な部分を介して結合させられた配向規則を有する側鎖LCPである。液晶に見られるネマチック、キラルネマチック、及びスメクチック相が主鎖及び側鎖LCPのいずれにおいても見出されている。ネマチックLCPは、堅い部分が好ましい方向に配向する傾向を有するLCPである。位置に関する規則性はなく、LCPの他の部分も方向や位置に関する規則性は示さない。キラルネマチック(またはコレステリック)LCPでは好ましい位置方向は一定ではなく、螺旋状に回転する。スメクチックLCPでは、モノマの堅い異方性部分が液晶相中で配向するのにしたがって層を形成する傾向がある。市販の液晶ポリマとしては、XYDER(登録商標)(Amoco社)やVECTRA(登録商標)(Hoechst Celanese社)などの全体または部分芳香族性ポリエステルまたはコポリエステルが含まれる。他の市販の液晶ポリマとしては、SUMIKASUPER(商標)及びEKONOL(商標)(住友化学)、DuPont HX(商標)及びDuPont ZENITE(商標)(E. I. DuPont de Nemours社)、RODRUN(商標)(ユニチカ)、及びGRANLAR(商標)(Grandmont社)などがある。

20

30

【0010】

液晶ポリマについて述べられた文献としては、米国特許第3,991,014号、同第4,067,852号、同第4,083,829号、同第4,130,545号、同第4,161,470号、同第4,318,842号、並びに同第4,468,364号がある。

【0011】

LCPポリマブレンドについては、米国特許第4,386,174号、同第4,433,083号、並びに同第4,438,236号に述べられている。米国特許第5,565,530号、国際特許出願公開公報第WO93/24574号並びに同第WO96/00752号には液晶ポリマの相溶化されたブレンドについて開示されている。

40

【0012】

発明者等による市販の液晶ポリマ及びこうしたポリマとPETとのドライブレンド(個々のポリマー成分を押し出機のホッパーに加えることにより押し出機にて製造したブレンド)の調査の結果、液晶ポリマは医療器具用のバルーンには容易には使用できないことが示された。生じた問題点として、押し出し成形したチューブ構造は非常に結晶性が高く、バルーンにブロー成形できない点、及び、押し出し成形したポリマは非常に脆く、チューブが取り扱い時に割れてしまう点がある。

【0013】

結晶化可能な熱可塑性樹脂ポリマと液晶ポリマとを相溶化させたブレンドを含む任意のポ

50

リマブレンドの、医療器具のバルーン構造における使用はこれまでのところ提案されていなかった。

【0014】

(発明の概要)

本発明に基づけば、可結晶化熱可塑性ポリマ、特にPETやPENなどの芳香族性2酸のポリエステルと液晶ポリマ(LCP)との特定の相溶化ブレンドは医療器具用バルーンの方法として適当であり、固有の性質が得られるという発見がなされた。

【0015】

本発明に基づけば有用であるLCPは、主鎖サーモトロピック液晶ポリマとして特徴付けることが可能であり、ネマチック、キラルネマチック、スメクチック相をとり得る。ここで用いる「サーモトロピック」とは、これらのLCPはLCPに作用する圧力やLCPの相対濃度の関数としてではなく、温度の関数として液晶相を呈することを指すものである。このようなLCPはまた、やや堅く、異方性を有し、高度に分極させることが可能なLCPとして特徴付けることも可能である。

10

【0016】

相溶化剤としては、それぞれがLCPと熱可塑性ポリマとに対する相溶性を与える少なくとも2つの異なる化学構造部分を有するブロック共重合体などの共重合体を使用することが可能である。相溶化剤としては更にLCP及び熱可塑性ポリマの両方または一方に対して反応する反応性ポリマを使用することが可能である。相溶化剤としては更にLCPと熱可塑性ポリマとの間の反応を促進する触媒を使用することが可能である。

20

【0017】

熱可塑性ポリマは、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート、及びこれらのコポリエステルから選択されることが好ましいが、ナイロンやポリアミドまたは他の物質を用いることも可能である。

【0018】

本発明に基づくバルーンは、直前に述べたようなLCPポリマブレンド生成物からなる小型のチューブすなわちパリソンを圧力下で径方向に拡大することを行うプロセスによって形成することが可能である。更にこのパリソンを、例としてHYTREL(登録商標)(Dupont社)及びARNITEL(登録商標)(DSM社)などのポリ(エステル-エステル)ブロック重合体、RITFLEX(登録商標)(Hoechst-Celene社)などのポリ(エステル-エステル)ブロック重合体、及びPEBAX(登録商標)(Atochem社)などのポリ(エステル-アミド)ブロック重合体といった比較的柔軟なエラストマーポリマとともに押し出し成形するか、こうしたポリマのコーティングを外側に有するように形成することが可能である。

30

【0019】

本発明はまた、比較的堅く比較的伸縮性のサーモトロピック主鎖LCPからなる小型のチューブすなわちパリソンを圧力下で径方向に拡大することにより形成されるバルーンである。バルーンは、ポリアルキレンナフタレートなどの比較的柔軟なエラストマーポリマにて外側をコーティングするか、こうしたポリマの層を外側に有するように形成することが可能である。このLCPはその主鎖内に比較的柔軟な要素または短い熱可塑性部分を有する。

40

【0020】

本発明のバルーンは血管形成術用カテーテルなどのカテーテルにおいて使用することが可能である。

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明のバルーンは単層バルーンまたは多層バルーンのいずれかとして構成することが可能である。好ましい一実施形態ではバルーンは相溶化したLCP/熱可塑性ポリエステルブレンド生成物の内側層とポリマまたはコポリマの外側層とからなる。

【0021】

図1を参照すると、本発明に基づく相溶化LCPポリマの層にて形成されたバルーン14

50

が末端に取り付けられた長尺状のチューブを備えるカテーテル10が示されている。

【0022】

図2を参照すると、本開示に基づく相溶化LCPポリマブレンド生成物の内側層22と、ポリ(エステル-エーテル)ブロック共重合体、ポリ(エステル-エステル)ブロック共重合体またはポリ(エステル-アミド)ブロック共重合体などの比較的柔らかいエラストマーポリマの外側層24とを有するカテーテルバルーン20が示されている。

【0023】

本発明のバルーンを形成するために使用されるポリマブレンド生成物に用いられるサーモトロピックLCPは、全体または部分芳香族性ポリエステルまたはオキシカルボン酸のコポリエステルを含む。オキシカルボン酸はジカルボン酸またはジオールであってもよい。特に好ましいコポリエステルはAmoco社が販売するXydar(登録商標)(ポリ(オキシベンゾイル-コ-ビスフェニル-テレフタレート))、及びVectra(登録商標)A-950(ポリ(オキシベンゾイル-コ-オキシナフトエート))がある。本発明において使用することが可能な他のサーモトロピック液晶ポリマとしては、Sumikasa super(商標)及びEkono1(商標)(住友化学)、DuPont Zenite(商標)HX(商標)、Rodrun(商標)(ユニチカ)、及びGranlar(商標)(Grandmont社)などがある。

10

【0024】

本発明において用いられるLCPは望ましくは250°C~320°Cの範囲の融点を有する。好ましくはLCPは250°C~280°Cの融点を有する。ポリマブレンド生成物に用いられる結晶化可能な熱可塑性ポリマは好ましくはポリエステルまたはポリアミドである。好ましい可結晶化熱可塑性ポリマはフタレート及びナフタレートポリエステル及びコポリエステルである。これらのポリマには、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンテレフタレート/イソフタレートコポリエステル、ポリエチレンナフタレートやポリブチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレート、及びポリアルキレンテレフタレート/ナフタレートコポリエステルが含まれる。市販のポリエステル及びコポリエステルとしては、コポリエステルT74型(Hoechst Celanese社)、Kodak(商標)A150(イーストマンコダック社)(Eastman Kodak)、Cleartuff(登録商標)8006などのポリエチレンテレフタレート単独重合体及び共重合体、及びCleartuff(登録商標)やTraytuff(登録商標)(シェル社)(Shell)の商標名で市販されている他のポリマ、及びSelar(登録商標)PT(デュポン社)(DuPont)が含まれる。PEN単独重合体及びPEN/PET共重合体としては、シェルケミカル(Shell Chemical)社から販売されているVitu(登録商標)SLX、イーストマンケミカル(Eastman Chemical)社から販売されているPEN単独重合体14991、及び帝人株式会社(日本、東京)から製品名TN8070, TN8060, TN8756T及びTN8880Nとして販売されている各種PEN単独重合体及び共重合体が含まれる。好適なポリアミドとしてはナイロン11及び12がある。

20

30

【0025】

相溶化剤としては、コポリエステルエラストマー、エチレン-無水マレイン酸共重合体などのエチレン性不飽和エステル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体などのエチレンとカルボン酸またはその誘導体との共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体などの、機能性単量体にてグラフトしたポリオレフィンまたはエチレン性不飽和エステル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-無水マレイン酸ターポリマなどの、エチレンとカルボン酸またはその誘導体との共重合体、エチレン-アクリル酸メチル-メタクリル酸ターポリマなどの、エチレンと不飽和エステルとカルボン酸またはその誘導体とのターポリマ、マレイン酸にてグラフトした、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、及びアクリルゴムなどのアクリルエラストマーが含まれる。例としてグリシジルアクリル酸メチルから誘導されるエポキシ官能基を有する同様なポリマ、特に(メ

40

50

タ) アクリル酸アルキル - エチレン - (メタ) アクリル酸グリシジルポリマ、も有用に使用することが可能である。イオノマー共重合体を相溶化剤として使用することも可能である。好適な相溶化剤の具体例としては、コポリエステルエラストマーである Hytrell (商標) HTR - 6108 (デュポン) (DuPont社)、エチレン - 無水マレイン酸共重合体である Polybond (商標) 3009 (BP Chemicals社)、エチレン - アクリル酸メチル共重合体である SP2205 (Chevron社)、無水マレイン酸にてグラフトしたエチレン - アクリル酸メチル共重合体である DS1328/60 (Chevron社)、エチレン - アクリル酸メチル - 無水マレイン酸ターポリマである Lotader (商標) 2400、エチレン - アクリル酸メチル - マレイン酸ターポリマである Escor (商標) ATX - 320、Escor (商標) ATX - 325、または Escor (商標) XV - 11.04、アクリルゴムである Vamac (商標) G1、及びエチレン - アクリル酸エチル - メタクリル酸グリシジルターポリマである Lotader (商標) AX8660 が含まれる。

10

**【0026】**

本発明に基づけば熱可塑性樹脂に LCP をブレンドする多くの方法がある。LCP ブレンドは LCP、熱可塑性樹脂、及び相溶化剤の3成分系とすることが可能である。異なる LCP、異なる熱可塑性樹脂、及び異なる相溶化剤の複数の組み合わせからなる系はやはり本発明の範囲に包含されるものである。相溶化剤は LCP と熱可塑性ポリマとの間の任意の界面を改変し、LCP と熱可塑性ポリマとの結着を促進するように構成されている。相溶化剤としてはブロック共重合体を用いることが可能である。このブロック共重合体においては、各ブロックは異なる化学構造を有し、ブロックの内の少なくとも一部は LCP の化学構造に似た化学構造を有し、ブロックの内の少なくとも一部は熱可塑性ポリマの化学構造に似た化学構造を有する。相溶化剤としては、LCP の鎖の端と熱可塑性ポリマの鎖の端とに対して反応するカップリング剤、または LCP の鎖と熱可塑性ポリマの鎖との間のカップリング反応を引き起こす触媒を用いることも可能である。相溶化されたブレンドとしては、ポリアゾメチン液晶ポリマと、ポリアミドなどの熱可塑性ポリマと、液晶ポリマまたは熱可塑性ポリマの少なくとも一方に対して相溶性または反応性を示す少なくとも1個の官能基を有する - カプロラクタムなどの相溶化剤とのブレンドを用いることが可能である。こうしたブレンドは、ここにその全体を援用する米国特許第 5,565,530 号に述べられている。

20

30

**【0027】**

本発明において使用することが可能なポリマブレンド生成物の1つとして、PET、全芳香族性 LCP コポリエステル、及び、例えば Escor (商標) ATX - 320、Escor (商標) ATX - 325、または Escor (商標) XV - 11.04 などのエチレン - アクリル酸メチル - アクリル酸ターポリマ相溶化剤からなるものがある。別の好適なポリマブレンド生成物として、PET、全芳香族性 LCP コポリエステル、及び、Polybond (商標) 3009 などのエチレン - 無水マレイン酸共重合体相溶化剤からなるものがある。更なる別の好適なポリマブレンド生成物として、PET、全芳香族性 LCP コポリエステル、及び、DS (商標) 1328/60 などの無水マレイン酸相溶化剤にてグラフトしたエチレン - アクリル酸メチル共重合体または Hytrell (商標) HTR 6108 などのコポリエステルエラストマーからなるものがある。

40

**【0028】**

PET、LCP、及び、好ましくは上記に列挙したものの中から選択される少なくとも2種類の相溶化剤からなるポリマブレンド生成物を本発明を実施するうえで好適に使用することも可能である。特に、LCP が Vectra (登録商標) である場合、無水マレイン酸にてグラフトしたエチレン - アクリル酸メチル共重合体としての DS (商標) 1328/60、及び、エチレン - 無水マレイン酸共重合体としての Polybond (商標) 3009 を使用することが可能である。また、やはり LCP が Vectra (商標) である場合、相溶化剤としての Polybond (商標) 3009、及び、Escor (商標) ATX - 320、Escor (商標) ATX - 325、DS 1328/60 (商標)、E

50

s c o r ( 商 標 ) X V - 1 1 . 0 4 または H y t r e l ( 商 標 ) H T R - 6 1 0 8 から選  
択される第2の相溶化剤を使用することが可能である。

【 0 0 2 9 】

ポリブレンド生成物の所望の性質と同様、L C P 及び P E T の性質を本発明において使  
用される好適な相溶化剤を選択するうえで考慮する。本発明の P E T / L C P ポリブレ  
ンド生成物の性質は、相溶化剤の量を調節することによって調整され、更に各成分の混合  
の仕方を変えることによってある程度調整される。

【 0 0 3 0 】

本発明において使用されるブレンド生成物は、約 0 . 1 ~ 約 1 0 重量%、より好ましくは  
約 0 . 5 ~ 約 2 % のサーモトロピック液晶ポリマを含有する。熱可塑性ポリエステルは約  
4 0 ~ 約 9 9 重量%、好ましくは約 8 5 ~ 9 9 % のレベルでブレンド生成物において用い  
られる。ブレンド生成物中の相溶化剤の量は約 0 . 1 ~ 約 3 0 %、より好ましくは約 1 ~  
約 1 0 重量%である。

10

【 0 0 3 1 】

本発明のバルーンは皮下経管血管形成術及び他の低侵襲性の術式で使用される拡張カテー  
テルに使用するうえで特に好適である。バルーンの径はバルーンが用いられる用途に応じ  
て約 1 . 5 ~ 約 3 m m の範囲の値をとることが可能である。バルーンは実質的に非伸展性  
のものであることが好ましく、一般に膨張圧が約  $4 \times 10^5$  P a ( 4 a t m ) ~ 約  $10 \times$   
 $10^5$  P a ( 1 0 a t m ) に増大させられる場合に、径方向の拡大は 4 % よりも小さい。

【 0 0 3 2 】

本発明の相溶化された L C P カテーテルバルーンは、非膨張状態の潰れたバルーンで測定  
した場合に約 0 . 0 0 0 5 c m ( 0 . 0 0 0 2 イ ン チ ) ~ 約 0 . 0 0 5 1 c m ( 0 . 0 0  
2 0 イ ン チ ) の壁厚となるように好ましくは構成される。

20

【 0 0 3 3 】

本発明の好ましい一実施形態では、バルーンの成形においてまずポリマ材料の溶融物から  
チューブを押し出す。材料が押し出し過程において引き出される際に相溶化 L C P の初期  
の配向が一部与えられる。この過程は一般に機械配向として知られ、押し出し動作の方向に  
行われる。機械配向は押し出しの際の配向が最小となるように制御されることが望ましい。

【 0 0 3 4 】

押し出し成形の後、押し出されたチューブは少なくとも 2 4 時間にわたって 1 0 ~ 5 0 % の  
制御湿度において 2 0 ° C ~ 3 0 ° C に調整されることが望ましい。この調整によりチュ  
ーブの水分レベルは常に低く保たれるために、加水分解が防止され、これに続くブロー工  
程においてポリマの配向を最適化することが容易となる。

30

【 0 0 3 5 】

成形機における主配向及び横方向の配向はチューブを 1 3 5 ° C ~ 1 6 5 ° C に加熱し、  
押し出された単独重合体またはランダム共重合体のチューブを、フリーブロー法を用いて  
バルーンに形成し、軸方向及び径方向に物理的に延伸することによって与えることが可能  
である。この工程ではチューブの内部に加圧ガスが用いられる。チューブはバルーンの長  
さを決めるコーン形とコーンの壁との間の特定の径に自由に拡張される。同様のブロー工  
程が米国特許第 4 , 9 6 3 , 3 1 3 号に述べられている。成形機のブロー圧及び延伸比、  
及び横延伸方向によってバルーンの最終的な壁厚が制御される。この工程における軸方向  
の延伸比は好ましくは約 2 倍 ~ 約 5 倍である。径方向の延伸比は好ましくは約 3 倍 ~ 約 1  
2 倍である。この工程でバルーンが膨らまされるチューブ径は、冷却後の、膨らんでいる  
が応力は与えられていない状態のバルーンがバルーンの所望の最終径の約 5 0 ~ 9 5 % の  
径となるように選択される。この工程における好適な膨張圧はバルーンの大きさに応じて  
約 6 8 9 k P a ( 1 0 0 p s i ) ~ 約 1 2 4 0 k P a ( 1 8 0 p s i ) の範囲の値をとり  
うる。特定の径に達したバルーンは室温にまで冷却されて除圧される。

40

【 0 0 3 6 】

金型ブロー/結晶化の第2工程においてバルーンの仕上げが行われる。この工程では前工  
程において部分的に形成されたバルーンがバルーンの所望の最終径及び形状を有する金型

50

に入れられる。金型を閉じ、好ましくは約35 kPa (5 psi) ~ 約344 kPa (50 psi) の圧力でバルーンを加圧して収縮を防止する。金型を加熱してバルーン材料を約10°C ~ 60°C のバルーン材料のT<sub>g</sub>を上回る温度とし、所望の最終径にバルーンを拡張するうえで十分な圧力(通常1172 kPa (170 psi) ~ 1723 kPa (250 psi))にて加圧する。この温度及び圧力を好ましくは約5 ~ 60秒間の短時間にわたって保った後、金型を周辺温度にまで速やかに冷却してバルーンを金型から外す。

#### 【0037】

別の一実施形態では、バルーンは本開示に基づく相溶化LCPポリマの層と、より柔らかく、よりエラストマー性のポリマの外側層とを含む多層構造を有し、バルーンの耐穿孔性が向上するとともに、使用時に血管に損傷を与えにくい、柔らかくて引っ掛かりの少ない表面テクスチャを与える。こうした多層構造を構成するための様々な方法が知られており、米国特許第5,195,969号(J. Wang等)、同第5,290,306号(Trotta等)及び同第5,270,086号(Hamlin)に述べられる共有押し出し法や、1996年3月6日に出願された同時係属中の米国特許出願第08/611,664号、米国特許第5,512,051号(J. Wang等)及び国際特許出願公開公報第WO96/04951号(Schneider社)に述べられるチューブインチューブ法などがある。しかしながら本発明において使用される相溶化LCPポリマは押し出し、ブロー、結晶化においてより高い温度を必要とし、十分な外側層ポリマの形成が困難となる場合がある。この傾向は特に共有押し出し法において顕著であるが、これは共有押し出し法では相溶化LCPポリマを熔融、押し出し成形するために押し出し機が加熱されなければならない温度が、多くの柔らかい伸展性熱可塑性ポリマが熱分解する温度を上回る場合があるためである。本発明の特に好ましい多重積層構造は、上述の相溶化LCPポリマブレンド生成物からなる内側層と、相溶性ポリ(エステル-エーテル)ブロック共重合体(Hytrel(登録商標)やArnitel(登録商標))または強化PET(Selear(登録商標)PT)からなる外側層とを有する共有押し出しされたチューブから形成される。

#### 【0038】

当業者によれば、他の熱可塑性ポリマ材料からなる医療器具用バルーンを製造するための他の公知技術の本開示の教示及び観察に基づいて容易に変更することが可能であり、不必要な実験を行うことなく本発明に基づくバルーンを製造することが可能である。

#### 【0039】

構造的なポリマ層に加え、例として潤滑性ポリマや抗血栓性材料によるコーティングなどの、非構造的なコーティングをバルーンに施すことによりバルーンの表面の性質を向上させることが可能である。

#### 【0040】

以下に示す例は、本発明に基づくLCPポリマブレンド生成物にて形成されるバルーンの製造とその固有の性質を示すためのものである。

#### 実施例

国際特許出願公開公報第WO96/00552号に基づく2相溶剤系を用いて調製した相溶化LCPポリマブレンド生成物のLCPポリマ含量の異なるものをフォスターミラー(Foster Miller, Inc.)社より入手した。可結晶化熱可塑性ポリマはPETポリエステルであるShell Clear tuf 8006を用いた。ポリマブレンド生成物から1種類を選択し、プレナム型ホッパー内で-40°C (-40°F)の露点空気を用いて乾燥高温エアドライヤにて乾燥した。乾燥温度及び時間をプログラムしてポリマの水分を10 ~ 50 ppmに調整した。次に、医療用バルーンパリソンを製造するための従来の方法に基づいてポリマブレンド生成物をチューブ形状に押し出し成形した。自由押し出し法を用い、従来水槽中で7.2°C (45°F)よりも低い温度にて水冷する一方でチューブ内の気圧を一定に保ってサイジングを行った。押し出し過程において材料が引き取られる際に相溶化LCPの初期の配向が一部与えられる。この過程は一般に機械配向として知られ、押し出し動作の方向に行われる。機械配向は押し出しの際の配向が最小となるように制御されることが重要である。

10

20

30

40

50

## 【0041】

次に押し出したチューブをバルーンに形成した。成形機における主配向及び横方向の配向は、チューブを特定の媒質中で90°C~110°Cに加熱し、押し出したPET/LCPポリマブレンド生成物のチューブを、チューブ内に加圧ガスを用いるブローモールド法によってバルーンに形成し、軸方向及び径方向に物理的に延伸することによって与えることが可能である。チューブは特定の径にまで自由拡張した。次に、ブロー温度を上回る温度にてヒートセッティングしてバルーンを結晶化させることにより本開示に基づく引張り強度及び非伸展性を与えた。

## 【0042】

実施例1 1%LCPポリマブレンド製品

10

この実施例の製品は5.0mm径のバルーンである。使用した押し出し成形チューブの外径は0.124cm(0.049インチ)であり内径は0.066cm(0.026インチ)であった。約1379kPa(200psi)の形成圧を用い約93°Cの温度にてバルーンを形成した。バルーンの平均破裂圧は2344kPa(340psi)であり、このときの2重壁厚は0.00386cm(0.00152インチ)であった。4×10<sup>5</sup>Pa(4atm)~12×10<sup>5</sup>Pa(12atm)にかけてのバルーンの平均伸展率は1.84%であった。破裂時のバルーンの平均フープ応力は297MPa(43,113psi)であった。

## 【0043】

実施例2 4%LCPポリマブレンド製品

20

この実施例の製品は5.0mm径のバルーンである。使用したチューブの外径は0.124cm(0.049インチ)であり内径は0.066cm(0.026インチ)であった。約1379kPa(200psi)の形成圧を用い約93°Cの温度にてバルーンを形成した。バルーンの平均破裂圧は2255kPa(327psi)であり、このときの2重壁厚は0.00394cm(0.00155インチ)であった。4×10<sup>5</sup>Pa(4atm)~12×10<sup>5</sup>Pa(12atm)にかけてのバルーンの平均伸展率は1.62%であった。破裂時のバルーンの平均フープ応力は282MPa(40,931psi)であった。

## 【0044】

実施例3 7%LCPポリマブレンド製品

30

この実施例の製品は5.0mm径のバルーンである。使用したチューブの外径は0.124cm(0.049インチ)であり内径は0.066cm(0.026インチ)であった。約1379kPa(200psi)の形成圧を用い約93°Cの温度にてバルーンを形成した。バルーンの平均破裂圧は2510kPa(364psi)であり、このときの2重壁厚は0.00386cm(0.00152インチ)であった。4×10<sup>5</sup>Pa(4atm)~12×10<sup>5</sup>Pa(12atm)にかけてのバルーンの平均伸展率は1.36%であった。破裂時のバルーンの平均フープ応力は273MPa(39,560psi)であった。

## 【0045】

実施例4 1%LCPポリマブレンド製品

40

この実施例の製品は5.0mm径のバルーンである。使用した押し出し成形チューブの外径は0.124cm(0.049インチ)であり内径は0.066cm(0.026インチ)であった。約1379kPa(200psi)の形成圧を用い約93°Cの温度にてバルーンを形成した。1310kPa(190psi)の膨張圧を用いてバルーンを60秒間140°Cにてヒートセッティングした。バルーンの2重壁厚は0.0036cm(0.0014インチ)であり破裂圧は3378kPa(490psi)(33.3atm)であった。

## 【0046】

実施例5 1%LCPポリマブレンド製品

この実施例の製品は5.0mm径のバルーンである。使用した押し出し成形チューブの外径

50

は0.124 cm (0.049 インチ) であり内径は0.066 cm (0.026 インチ) であった。約1379 kPa (200 psi) の形成圧を用い約93 °C の温度にてバルーンを形成した。1379 kPa (200 psi) の膨張圧を用いてバルーンを60秒間130 °C にてヒートセッティングした。バルーンの2重壁厚は0.0038 cm (0.0015 インチ) であり破裂圧は2799 kPa (406 psi) (27.6 atm) であった。

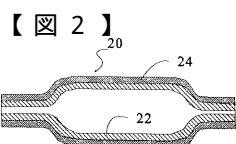
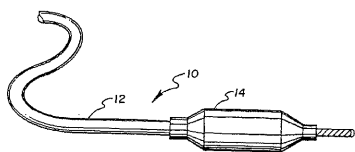
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づいて製造されたバルーンを有するバルーンカテーテルを示す部分斜視図。

【図2】本発明の一実施形態に基づいたバルーンの側断面図。

10

【図1】  
*Fig.1*



*Fig. 2*

## フロントページの続き

- (72)発明者 マイケルズ、ジョージ シー .  
アメリカ合衆国 01886 マサチューセッツ州 ウェストフォード タッドムック レーン  
4
- (72)発明者 バリー、ラルフ ジェイ .  
アメリカ合衆国 01749 マサチューセッツ州 ハドソン ワーナー ストリート 79
- (72)発明者 ワン、リシャオ  
アメリカ合衆国 55369 ミネソタ州 メープルグローブ エイティシックス プレイス  
ノース 12822
- (72)発明者 チェン、ジャンファ  
アメリカ合衆国 55446 ミネソタ州 プリマス テラスビュー レーン ノース 4725

審査官 田名部 拓也

- (56)参考文献 特表平10-502398(JP,A)  
特表平06-504458(JP,A)  
米国特許第5270086(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
A61L 29/00 - 29/18  
C08L 1/00 -101/16