

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 829**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
A61L 29/04 (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2010 E 10750821 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2407512**

54 Título: **Tubo y dispositivo médico que usa el mismo**

30 Prioridad:

09.03.2009 JP 2009055350

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2014

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**UEHARA, YOSUKE;
MORIGUCHI, NOBUHIRO;
KUWAHARA, SHIGENAO y
OONUMA, HIDETAKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 498 829 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tubo y dispositivo médico que usa el mismo.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un tubo que tiene buena transparencia, flexibilidad, y adhesión de disolvente, y también una excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, y a un dispositivo médico que usa el tubo.

10

Antecedentes en la técnica

Convencionalmente, los tubos médicos que se usan para catéter, bolsa de infusión, bolsa de sangre, o similares se han fabricado a menudo usando resina blanda de cloruro de vinilo excelente en características de tubo tales como flexibilidad, transparencia, resistencia al acodamiento y resistencia al pinzamiento. Sin embargo, se ha señalado que la resina blanda de cloruro de vinilo tiene el problema de seguridad de que se eluye el plastificante que tiene bajo peso molecular, y plantea el problema medioambiental de que se produce un gas tóxico en el momento de su eliminación e incineración.

15

20

Por lo tanto, con el fin de evitar los problemas mencionados anteriormente, el solicitante propuso, como composición de resina que tiene flexibilidad y que es adecuada para aplicación médica, una composición de resina producida por mezcla de una resina a base de polipropileno con un elastómero hidrogenado de un copolímero en bloque que contiene un bloque de polímero formado por un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero a base de dieno conjugado (véase la Bibliografía de Patente 1).

25

Un tubo fabricado a partir de este elastómero termoplástico tenía transparencia y flexibilidad, pero tenía puntos de mejora en la resistencia al acodamiento, la resistencia al pinzamiento, y la propiedad de anticonglutinación.

30

Con el fin de mejorar la resistencia al acodamiento, se sabe que se puede producir un tubo por mezcla de una resina a base de poliolefina con un elastómero termoplástico específico a base de estireno hidrogenado, un agente de ablandamiento, y similares (véanse las Bibliografías de Patente 2 y 3). En lo que se refiere a la propiedad de anticonglutinación, se conoce una composición de polímero blando que incluye un copolímero en bloque formado por poliestireno y un copolímero de etileno-propileno, un copolímero en bloque formado por poliestireno y un copolímero de etileno-butileno, y una poliolefina (véase la Bibliografía de Patente 4).

35

Además, con el fin de obtener un tubo que tenga una pluralidad de características, que se requieren para ser un buen tubo, se sabe que se puede adoptar un tubo con múltiples capas que tiene una capa superficial de resina y una capa interna de resina formada por diferentes composiciones (véanse las Bibliografías de Patente 5 y 6).

40

Además, se conoce un tubo para fines médicos que incluye una composición de resina producida por mezcla de (a) un copolímero en bloque hidrogenado preparado por hidrogenación de un bloque de polímero formado por un compuesto aromático de vinilo y un bloque de polímero formado por un dieno conjugado, (b) un copolímero a base de olefina, y (c) un agente de ablandamiento a base de hidrocarburo para un caucho (véase en la Bibliografía de Patente 7).

45

[Bibliografía de Patente 1] JP 10-67894 A
 [Bibliografía de Patente 2] JP 2002-248671 A
 [Bibliografía de Patente 3] JP 2003-287163 A
 [Bibliografía de Patente 4] JP 04-159344 A
 [Bibliografía de Patente 5] JP 2001-1432 A
 [Bibliografía de Patente 6] JP 2004-194803 A
 [Bibliografía de Patente 7] WO 2006/134974 A1

50

Divulgación de la invención

55

Problemas que va a solucionar la invención

Adoptando cualquiera de las composiciones y tubos que se describen en las Bibliografías de Patente 1 a 7, se han obtenido tubos que tienen una flexibilidad similar al de resina blanda de cloruro de vinilo, pero ha sido difícil obtener un tubo que tenga resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, que son importantes como características del tubo. Por ejemplo, en el tubo endotraqueal que se describe en la Bibliografía de Patente 2, no se descubrió ninguna mejora satisfactoria en la deformación, mella, y similares del tubo, y por lo tanto no se proporcionó ningún tubo que tuviera resistencia al pinzamiento y resistencia al acodamiento. Además, cuando se mezcló un agente de ablandamiento en un tubo para mejorar su resistencia al acodamiento como se describe en las Bibliografías de Patente 3 y 7, hubo problemas con la resistencia al pinzamiento y la anticonglutinación de los tubos entre sí.

65

5 Cuando se usó la composición que se describe en Bibliografía de Patente 4 para producir un tubo, la propiedad de anticonglutinación del tubo mejoraron, pero su resistencia al acodamiento no fue suficiente y su transparencia fue insuficiente. Los tubos con múltiples capas que se describen en las Bibliografías de Patente 5 y 6 se forman por coextrusión y, por lo tanto, se complica cada uno de sus procesos de producción, conduciendo a un alto coste de producción y, además, no es fácil controlar uniformemente el espesor de cada capa. Además, aún adoptando un tubo con múltiples capas con una mejora en la resistencia al pinzamiento y en la propiedad de anticonglutinación del tubo, en ocasiones se produjo el problema de que la adhesión de disolvente de la capa superficial del tubo con un miembro de conexión es mala, y no se proporciona suficiente resistencia adhesiva.

10 En las circunstancias descritas anteriormente, se ha demandado, particularmente para aplicación médica, un tubo que tenga una resistencia al pinzamiento, una propiedad de anticonglutinación, y una resistencia al acodamiento excelentes.

15 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tubo que tenga buena transparencia, flexibilidad, adhesión de disolvente, y también tenga excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, requiriéndose las propiedades para un tubo, y un dispositivo médico que usa el tubo.

20 En el presente documento se ha de observar que la expresión "resistencia al acodamiento" se refiere a la propiedad que proporciona resistencia frente a la deformación anormal, tal como un dobléz, que se produce cuando el tubo se dobla de modo que tenga forma de anillo o forma de arco, la expresión "resistencia al pinzamiento se refiere a una propiedad tal que, cuando un tubo se pinza con una pinza médica, las superficies interiores del tubo no se conglutinan entre sí, y cuando la pinza médica se retira del tubo, el tubo recupera inmediatamente su forma original, y la expresión "adhesión de disolvente" se refiere a una propiedad tal que, cuando el tubo se conecta a conectores con un disolvente, se proporciona suficiente resistencia adhesiva a la conexión.

25

Medios para solucionar los problemas

La presente invención proporciona los siguientes apartados (1) y (2).

30 (1) Un tubo producido por formación de una composición de resina en una forma de tubo, que contiene un elastómero termoplástico a base de estireno (a) y una resina a base de polipropileno (b) y no contiene ningún agente de ablandamiento, en el que: el elastómero termoplástico a base de estireno (a) es un copolímero en bloque hidrogenado preparado por hidrogenación de un copolímero en bloque que incluye al menos un bloque de polímero (A) formado por un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (B) formado por isopreno y/o 35 1,3-butadieno; el contenido del bloque de polímero (A) es de un 5 a un 40 % en masa con respecto a la cantidad total del elastómero termoplástico a base de estireno (a) antes de la hidrogenación, el bloque de polímero (B) tiene una proporción de hidrogenación de un 70 % o más, y el bloque de polímero (B) incluye enlace 1,2 y enlace 3,4 en un contenido de un 30 a un 85 % en moles; la proporción en masa del elastómero termoplástico a base de estireno (a) con respecto a la resina a base de polipropileno (b), es decir, [(a)/(b)], es de 90/10 a 40/60; y el tubo 40 tiene una proporción de la intensidad del pico de difracción [I(14)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 14° con respecto a la intensidad del pico de difracción [I(15)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 15°, es decir, [I(14)/I(15)], de 1,4 o más en difracción de rayos X de ángulo amplio.
(2) Un dispositivo médico, que incluye el tubo de acuerdo con el apartado (1).

Ventajas de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, el tubo tiene buena transparencia, flexibilidad, y adhesión de disolvente, y también tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, y se puede proporcionar un dispositivo médico que usa el tubo.

50

Breve descripción de las figuras

[FIG. 1] La Figura 1 muestra patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio de tubos producidos en los ejemplos, los ejemplos comparativos, y un ejemplo de referencia.

55

Mejor modo de llevar a cabo la invención

60 El tubo de la presente invención se produce por formación de una composición de resina en una forma de tubo, que incluye un elastómero termoplástico a base de estireno (a) y una resina a base de polipropileno (b).

60

<Elastómero termoplástico a base de estireno (a)>

65 El elastómero termoplástico a base de estireno (a) es un copolímero en bloque hidrogenado preparado por hidrogenación de un copolímero en bloque que incluye al menos un bloque de polímero (A) formado por un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (B) formado por isopreno y/o 1,3-butadieno, en el que el contenido del bloque de polímero (A) es de un 5 a un 40 % en masa con respecto a la cantidad total del elastómero

termoplástico a base de estireno (a) antes de la hidrogenación, el bloque de polímero (B) tiene una proporción de hidrogenación de un 70 % o más, y el bloque de polímero (B) incluye enlace 1,2 y enlace 3,4 en un contenido de un 30 a un 85 % en moles.

- 5 Con el fin de obtener una composición de resina para formarse en un tubo que tenga resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, es importante controlar la estructura del elastómero termoplástico a base de estireno (a) en una estructura tal como se ha descrito anteriormente. A continuación, se describen en el presente documento los ejemplos específicos y similares tanto del bloque de polímero (A) como del bloque de polímero (B) que forman el elastómero termoplástico a base de estireno (a) y los del elastómero termoplástico a base de estireno (a).

[Bloque de polímero (A)]

- 15 El bloque de polímero (A) del elastómero termoplástico a base de estireno (a) incluye principalmente una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático. Aquí, el término "principalmente" significa que el contenido de la unidad de compuesto de vinilo aromático es, con respecto a la masa del bloque de polímero (A), preferentemente un 80 % en masa o más, más preferentemente un 90 % en masa o más, aún más preferentemente un 100 % en masa.

- 20 Ejemplos del compuesto de vinilo aromático que forma el bloque de polímero (A) incluyen estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, t-butilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, y acetonaftileno.

- 25 El bloque de polímero (A) pueden incluir solamente una unidad estructural derivada de un tipo de los compuestos de vinilo aromático que se han descrito anteriormente, o puede incluir unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de los mismos. En particular, es preferente que el bloque de polímero (A) incluya principalmente una unidad estructural derivada de estireno, α -metilestireno, o p-metilestireno, y es más preferente que el bloque de polímero (A) incluya principalmente una unidad estructural derivada de estireno.

- 30 El bloque de polímero (A) pueden incluir una pequeña cantidad de una unidad estructural derivada de cualquier otro monómero copolimerizable junto con la unidad estructural derivada del compuesto de vinilo aromático. En este caso, la proporción de contenido de la unidad estructural derivada del otro monómero copolimerizable es, con respecto a la masa del bloque de polímero de vinilo aromático, preferentemente un 20 % en masa o menos, más preferentemente un 10 % en masa o menos.

- 35 Ejemplos del otro monómero copolimerizable incluyen monómeros polimerizables iónicamente tales como 1-buteno, penteno, hexeno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y metil vinil éter.

40 [Bloque de polímero (B)]

- 45 El bloque de polímero (B) del elastómero termoplástico a base de estireno (a) incluye principalmente una unidad estructural derivada de isopreno y/o 1,3-butadieno. Aquí, el término "principalmente" significa que el contenido de la unidad de isopreno y/o la unidad de 1,3-butadieno es, con respecto a la masa del bloque de polímero (B), preferentemente un 80 % en masa o más, más preferentemente un 90 % en masa o más, aún más preferentemente un 100 % en masa.

- 50 Cuando el bloque de polímero (B) incluye principalmente una unidad mixta de la unidad de 1,3-butadieno y la unidad de isopreno, la proporción de mezcla entre la unidad de 1,3-butadieno y la unidad de isopreno no se limita de forma particular. Además, la forma de polimerización de 1,3-butadieno e isopreno no se limita de forma particular, y se puede seleccionar entre un copolímero aleatorio, un copolímero cónico, un copolímero en bloque, un copolímero que tiene una estructura en bloque parcial, y una combinación de dos o más tipos de los mismos.

- 55 El bloque de polímero (B) pueden incluir una pequeña cantidad de una unidad estructural derivada de cualquier otro monómero copolimerizable junto con la unidad estructural derivada de isopreno y/o 1,3-butadieno. En este caso, la proporción de contenido de la unidad estructural derivada del otro monómero copolimerizable es, con respecto a la masa del bloque de polímero (B), preferentemente un 20 % en masa o menos, más preferentemente un 10 % en masa o menos.

- 60 Ejemplos del otro monómero copolimerizable incluyen: compuestos de vinilo aromático tales como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, t-butilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno, y acetonaftileno; y monómeros polimerizables iónicamente tales como 1-buteno, penteno, hexeno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y metil vinil éter.

- 65

La proporción de hidrogenación del bloque de polímero (B), es decir, la proporción de hidrogenación de los dobles enlaces carbono-carbono de la unidad estructural derivada de isopreno y/o 1,3-butadieno incluida en el bloque de polímero (B), debería ser un 70 % o más, y es preferentemente un 80 % o más, más preferentemente un 85 % o más. Cuando la proporción de hidrogenación del bloque de polímero (B) en el elastómero termoplástico a base de estireno (a) es menos de un 70 %, la transparencia de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante tiende a disminuir.

Se ha de observar que la proporción de hidrogenación se calcula midiendo los valores de yodo del copolímero en bloque antes y después de la reacción de hidrogenación.

La forma de enlace del isopreno y/o el 1,3-butadieno en el bloque de polímero (B) incluye un enlace 1,4, y además de esto, la forma de enlace del isopreno puede incluir un enlace 3,4 y un enlace 1,2, y la forma de enlace del 1,3-butadieno puede incluir un enlace 1,2.

De estos, el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 (grado de vinilación) en el bloque de polímero (B), con respecto a la unidad estructural derivada de isopreno y/o 1,3-butadieno del bloque de polímero (B), debería estar en el intervalo de un 30 a un 85 % en moles, está preferentemente en el intervalo de un 45 a un 80 % en moles, más preferentemente en el intervalo de un 55 a un 70 % en moles. Si el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 en el bloque de polímero (B) es menos de un 30 % en moles, la transparencia de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante puede ser inferior. Por otra parte, si el contenido es más que un 85 % en moles, la flexibilidad de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante puede ser inferior. Por lo tanto, ambos casos no son preferentes.

La temperatura de transición vítrea del bloque de polímero (B) es preferentemente de -50 a 30 °C, más preferentemente de -50 a 10 °C, más preferentemente de -45 a 10 °C, aún más preferentemente de -40 a 0 °C. Si la temperatura de transición vítrea del bloque de polímero (B) es menos de -50 °C, la transparencia de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante puede ser inferior. Si la temperatura de transición vítrea es más de 30 °C, la flexibilidad de un tubo producido a partir de la resina resultante puede ser inferior. Por lo tanto, ambos casos no son preferentes.

Se ha de observar que la temperatura de transición vítrea significa la temperatura de transición vítrea medida con una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/minuto usando un calorímetro diferencial de barrido.

El elastómero termoplástico a base de estireno (a) que se usa en la presente invención es un copolímero en bloque hidrogenado que incluye al menos un tipo de cada uno del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B). La forma de enlace entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) no se limita de forma particular, y puede ser cualquier forma de enlace seleccionada entre una forma lineal, una forma ramificada, una forma radial, y una combinación de dos o más de las mismas.

El contenido del bloque de polímero (A) debería ser de un 5 a un 40 % en masa, con respecto a la cantidad total del elastómero termoplástico a base de estireno (a) antes de la hidrogenación, es preferentemente de un 5 a un 30 % en masa, más preferentemente de un 5 a un 20 % en masa, aún más preferentemente de un 5 a un 10 % en masa. Si el contenido del bloque de polímero (A) es menos de un 5 % en masa, la resistencia mecánica de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante puede ser inferior. Por otra parte, si el contenido es más de un 40 % en masa, la transparencia de un tubo producido a partir de la composición de resina resultante tiende a disminuir.

Además, el contenido del bloque de polímero (A) es de forma particularmente preferente de un 5 a un 10 % en masa, debido a que un tubo producido a partir de la composición de resina resultante es excelente en resistencia al acodamiento y flexibilidad.

La resistencia al acodamiento está influenciada por la anisotropía del tubo entre la dirección de máquina (MD) y la dirección transversal (TD) perpendicular a esta. Por lo tanto, a medida que la proporción de los módulos de elasticidad (M) de las respectivas direcciones, $[M(MD)/M(TD)]$, se hace más pequeña en un tubo, el tubo tiene mejor resistencia al acodamiento. Cuando el contenido del bloque de polímero (A) se controla a un 10 % en masa o menos en la presente invención, la $[M(MD)/M(TD)]$ del tubo resultante se hace más pequeña, y por lo tanto el tubo tiene mejor resistencia al acodamiento.

Además, si la velocidad de formación de un tubo aumenta con el fin de aumentar su productividad, la fuerza de cizalladura aplicada al tubo durante la formación se hace más fuerte, dando como resultado el aumento de la anisotropía del tubo. Por lo tanto, la $[M(MD)/M(TD)]$ del tubo resultante se hace más grande y, por lo tanto, la resistencia al acodamiento del tubo tiende a disminuir. Sin embargo, usando un elastómero termoplástico a base de estireno (a) que contiene el bloque de polímero (A) en un contenido de un 10 % en masa o menos, la $[M(MD)/M(TD)]$ del tubo resultante se hace más pequeña independientemente de la velocidad de formación del tubo, y por lo tanto el tubo exhibe una excelente resistencia al acodamiento.

[Ejemplos específicos de elastómero termoplástico a base de estireno (a)]

Los ejemplos específicos del elastómero termoplástico a base de estireno (a) incluyen, cuando el bloque de polímero formado por un compuesto de vinilo aromático está representado por A y el bloque de polímero formado por isopreno y/o 1,3-butadieno está representado por B, un copolímero en dibloque representado por [A-B], un copolímero en tribloque representado por [A-B-A] o [B-A-B], un copolímero en tetrabloque representado por [A-B-A-B] o [B-A-B-A], un copolímero en polibloque en el que se unen linealmente cinco o más bloques A y B en total, un copolímero de tipo (A-B)_nX (X representa un resto de acoplamiento y n representa un número entero de 3 o más), y las mezclas de los mismos. De estos, es preferente un copolímero en tribloque representado por [A-B-A], desde el punto de vista de las características del tubo producido a partir de la composición de resina resultante y su facilidad de manipulación.

En el presente documento, cuando los bloques de polímero del mismo tipo se unen linealmente a través de un agente de acoplamiento divalente o similar, el bloque completo de polímero unido se trata como un bloque de polímero. Por lo tanto, un bloque de polímero que se debería representar estrictamente fundamentalmente como [A-X-A], incluyendo los ejemplos mencionados anteriormente, se representa como A en conjunto, excepto en el caso en que el bloque de polímero [A-X-A] se necesite distinguir particularmente de un bloque de polímero A individual. En el presente documento, el bloque de polímero de este tipo que incluye un resto de agente de acoplamiento se trata como se ha descrito anteriormente y, por lo tanto, por ejemplo, un copolímero en bloque que incluye un resto de agente de acoplamiento y se debería representar estrictamente como [A-B-X-B-A] se representa como [A-B-A] y se trata como un ejemplo de copolímeros en tribloque.

El peso molecular de cada uno del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) en el elastómero termoplástico a base de estireno (a) no se limita de forma particular. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, procesabilidad de formación, y similar del tubo producido a partir de la composición de resina resultante, el peso molecular promedio en peso del bloque de polímero (A) es preferentemente de 1.500 a 100.000, y el peso molecular promedio en peso del bloque de polímero (B) es preferentemente de 2.500 a 400.000.

Además, el peso molecular promedio en peso del elastómero termoplástico a base de estireno (a) en total es, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, procesabilidad de formación, y similar del tubo producido a partir de la composición de resina resultante, preferentemente de 4.000 a 500.000, más preferentemente de 30.000 a 300.000, aún más preferentemente de 50.000 a 250.000.

Se ha de observar que, en el presente documento, el peso molecular promedio en peso se refiere a un valor obtenido basándose en el valor de medida de un elastómero termoplástico a base de estireno después de hidrogenación con un método de cromatografía de permeación en gel (GPC) con respecto a una curva de calibración patrón de poliestireno.

Ejemplos del elastómero termoplástico a base de estireno (a) incluyen un copolímero en bloque que tiene una estructura de tipo [A1-B-A2], que incluye un bloque de polímero (A1) y un bloque de polímero (A2) formado cada uno por un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (B) formado por isopreno y/o 1,3-butadieno. En este caso, cuando el peso molecular promedio en peso del bloque de polímero (A1) está representado por [Mw(A1)] y el peso molecular promedio en peso del bloque de polímero (A2) está representado por [Mw(A2)], su proporción [Mw(A1)/Mw(A2)] es, desde el punto de vista de la fluidez de la composición de resina resultante y la transparencia y flexibilidad del tubo producido a partir de la composición de resina, preferentemente de 0,10 a 1,00, más preferentemente de 0,20 a 1,00, aún más preferentemente de 0,25 a 1,00, aún más preferentemente de 0,25 a 0,60, aún más preferentemente de 0,25 a 0,50.

[Producción del copolímero en bloque]

El método de producción del copolímero en bloque no se limita de forma particular, y se puede usar cualquier método conocido para su producción. Por ejemplo, el copolímero en bloque se puede producir mediante cualquier método de polimerización iónica tal como polimerización aniónica o polimerización catiónica, un método de polimerización de sitio único, un método de polimerización por radicales, y similares. Ejemplos del método de polimerización aniónica incluyen los siguientes métodos (i) a (iii).

(i) Un método en el que se polimerizan secuencialmente un compuesto de vinilo aromático, isopreno y/o 1,3-butadieno, y un compuesto de vinilo aromático usando un compuesto de alquillitio como iniciador de la polimerización.

(ii) Un método en el que se polimerizan secuencialmente un compuesto de vinilo aromático e isopreno y/o 1,3-butadieno usando un compuesto de alquillitio como iniciador de la polimerización, seguido de la adición de un agente de acoplamiento para inducir el acoplamiento.

(iii) Un método en el que se polimerizan secuencialmente isopreno y/o 1,3-butadieno y un compuesto de vinilo aromático usando un compuesto de dilitio como iniciador de la polimerización.

Ejemplos de los compuestos de alquil-litio mencionados anteriormente incluyen metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, y pentil-litio. Ejemplos del agente de acoplamiento incluyen diclorometano, dibromometano, dicloroetano, dibromoetano, dibromobenceno, y benzoato de fenilo. Ejemplos del compuesto de dilitio incluyen naftalenodil-litio y dilitiohexilbenceno.

5 La cantidad de uso del iniciador de polimerización tal como el compuesto de alquil-litio y el compuesto de dilitio mencionados anteriormente y de agente de acoplamiento se determina cada una arbitrariamente dependiendo de los pesos moleculares promedio en peso deseados de un elastómero termoplástico a base de estireno (a) objetivo. Habitualmente, el iniciador de polimerización tal como un compuesto de alquil-litio y un compuesto de dilitio se usa en una proporción de 0,01 a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del total de monómeros polimerizables que se van a polimerizar tales como un compuesto de vinilo aromático, 1,3-butadieno, e isopreno. Cuando se usa un agente de acoplamiento, se usa en una proporción de 0,001 a 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del total de los monómeros polimerizables.

15 La polimerización aniónica mencionada anteriormente se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente. Se puede usar cualquier disolvente sin limitación particular siempre que el disolvente sea inerte para el iniciador de polimerización y no afecte de forma adversa a la reacción de polimerización. Ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos saturados o hidrocarburos aromáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, tolueno, benceno, y xileno.

20 Además, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo habitualmente a una temperatura de 0 a 80 °C, preferentemente de 10 a 70 °C y durante habitualmente 0,5 a 50 horas, preferentemente de 1 a 30 horas en el caso de adoptar cualquiera de los métodos (i) a (iii) mencionados anteriormente.

25 Además, con el fin de controlar el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 (grado de vinilación) en el bloque de polímero (B) contenido en el elastómero termoplástico a base de estireno (a) de un 30 a un 85 % en moles y controlar la temperatura de transición vítrea del bloque de polímero (B) de -50 a 30 °C, es posible usar un método en el que se añade una base de Lewis como cocatalizador en el momento de la polimerización del bloque de polímero (B).

30 Ejemplos de la base de Lewis que se va a usar incluyen: éteres tales como dimetil éter, dietil éter, y tetrahidrofurano; glicol éteres tales como etilenglicol dimetil éter y dietilenglicol dimetil éter; y aminas tales como trietilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, y N-metilmorfolina. Se puede usar un solo tipo de las bases de Lewis, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación.

35 La cantidad de adición de la base de Lewis se determina dependiendo del grado en que se controla la cantidad de enlace de la unidad de isopreno y/o la unidad de 1,3-butadieno que forman el bloque de polímero (B). Por lo tanto, la cantidad de adición de la base de Lewis no se limita en sentido estricto, pero la base de Lewis se usa en el intervalo de habitualmente 0,1 a 1,000 moles, preferentemente de 1 a 100 moles con respecto a 1 átomo gramo de litio contenido en un compuesto de alquil-litio o un compuesto de dilitio que se va a usar como iniciador de polimerización.

40 Después de llevar a cabo la polimerización mediante cualquiera de los métodos mencionados anteriormente, el copolímero en bloque contenido en el líquido de reacción de polimerización resultante se coagula vertiendo el líquido de reacción de polimerización en un mal disolvente para el copolímero en bloque (tal como metanol), o el líquido de reacción de polimerización resultante se vierte en agua caliente mientras se arrastra con vapor para retirar el disolvente por azeotropía (arrastré en corriente de vapor), seguido de secado, pudiéndose producir de ese modo un copolímero en bloque no hidrogenado.

[Hidrogenación del copolímero en bloque]

50 Posteriormente, el copolímero en bloque obtenido como se ha descrito anteriormente se somete a una reacción de hidrogenación, pudiéndose conseguir de ese modo un copolímero en bloque hidrogenado, es decir, un elastómero termoplástico a base de estireno (a).

55 La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo disolviendo el copolímero en bloque obtenido como se ha descrito anteriormente en un disolvente que es inerte en un sistema de reacción y haciendo que el copolímero en bloque reaccione con hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación tal como: níquel Raney; un catalizador heterogéneo en el que un metal tal como Pt, Pd, Ru, Rh, o Ni está soportado en un portador tal como carbono, alúmina, o tierra de diatomeas; un catalizador de Ziegler formado por una combinación de un compuesto de metal de transición y cualquiera de un compuesto de alquilaluminio, un compuesto de alquil-litio, y similar; o un catalizador a base de metaloceno.

60 La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo controlando la presión de hidrógeno en el intervalo de habitualmente 0,1 a 20 MPa, preferentemente de 0,5 a 15 MPa, la temperatura de reacción en el intervalo de habitualmente 20 a 250 °C, preferentemente de 50 a 150 °C, y el tiempo de reacción en el intervalo de habitualmente 0,1 a 100 horas, preferentemente de 1 a 50 horas.

65

Se ha de observar que también es posible someter el líquido de reacción de polimerización que contiene un copolímero en bloque obtenido como se ha descrito anteriormente, como tal, a una reacción de hidrogenación sin aislar el copolímero en bloque del líquido de reacción de polimerización. Si se adopta este método, el líquido de reacción hidrogenado se vierte en un mal disolvente tal como metanol para coagular el copolímero en bloque, o el líquido de reacción hidrogenado se vierte en agua caliente mientras se arrastra con vapor para retirar el disolvente por azeotropía (arrastré en corriente de vapor), seguido de secado, pudiéndose producir de ese modo un elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado (a).

El elastómero termoplástico a base de estireno (a) obtenido como se ha descrito anteriormente se puede usar como tal en forma de grano o en forma de polvo. Alternativamente, el elastómero termoplástico a base de estireno (a) se puede convertir en microgránulos, si fuera necesario, usando un método convencional bien conocido, para producir de ese modo microgránulos del elastómero termoplástico a base de estireno (a).

Ejemplos de un método de formación de microgránulos incluyen un método que implica extruir un elastómero termoplástico a base de estireno (a) de modo que tenga forma de hebra desde una extrusor de tornillo individual o doble y cortar la hebra en agua con una cuchilla rotatoria provista en la superficie del entera de la parte de la boquilla, y un método que implica extruir un elastómero termoplástico a base de estireno (a) de modo que tenga forma de hebra desde una extrusor de tornillo individual o doble, enfriar la hebra con agua o aire, y a continuación cortarla con un cortador de hebra.

<Resina a base de polipropileno (b)>

La resina a base de polipropileno (b) que se va a usar en la presente invención puede ser cualquier resina a base de polipropileno tal como homopolipropileno, un polipropileno aleatorio producido por copolimerización con etileno o una α -olefina, y un polipropileno en bloque producido por copolimerización con etileno o una α -olefina en bloques.

Ejemplos de la α -olefina en el copolímero incluyen α -olefinas que tienen cada una 20 o menos átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, y 1-eicoseno. Se puede usar un solo tipo de estas α -olefinas, o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación.

La proporción de copolimerización de etileno en el copolímero mencionado anteriormente es habitualmente de un 1 a un 30 % en masa, preferentemente de un 5 a un 28 % en masa en el copolímero, y la proporción de copolimerización de la α -olefina es habitualmente un 30 % en masa o menos, preferentemente un 20 % en masa o menos en el copolímero.

Se usan preferentemente como la resina a base de polipropileno (b) mencionada anteriormente un homopolímero de polipropileno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno, un copolímero aleatorio de propileno-1-buteno, un copolímero aleatorio de propileno-etileno-1-buteno, y un copolímero aleatorio de propileno-1-hexeno. Se puede usar un solo tipo de las resinas basadas en polipropileno (b), o se pueden usar dos o más tipos de las mismas en combinación.

El caudal de fusión de la resina a base de polipropileno (b) se determina preferentemente desde el punto de vista de que aumente la cristalinidad de la resina a base de polipropileno (b) estimulando su cristalización, produciendo de ese modo un tubo que tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento. Desde ese punto de vista, el caudal de fusión (MFR) a una temperatura de 230 °C y con una carga de 21,2 N es preferentemente de 10 a 50 g/10 minutos, más preferentemente de 15 a 50 g/10 minutos, aún más preferentemente de 20 a 50 g/10 minutos. Tal resina a base de polipropileno que tiene una alta fluidez no se ha usado en el pasado junto con un elastómero termoplástico a base de estireno debido a su dificultad al darle forma y similares.

Se estima que, si se usa una resina a base de polipropileno (b) que tiene un MFR en el intervalo mencionado anteriormente, la diferencia en la viscosidad del fundido entre la resina a base de polipropileno (b) y el elastómero termoplástico a base de estireno (a) se hace mayor y, por lo tanto, la compatibilidad de ambos se reduce apropiadamente y se estimula su separación de fase, dando como resultado la estimulación de la cristalización fina de la resina a base de polipropileno (b). Por lo tanto, la proporción de cristales finos producidos en un tubo se hace mayor, lo que conduce al aumento de la proporción de las intensidades de los picos de difracción $[I(14)/I(15)]$, proporcionando de ese modo un tubo que tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento.

Se ha de observar que el caudal de fusión (MFR) se puede determinar de acuerdo con la norma JIS K7210.

Además, a medida que la resina a base de polipropileno (b) tiene una mayor cristalinidad y tiene una mayor temperatura de cristalización en una composición de resina que se va a usar en la presente invención, es decir, a medida que la resina a base de polipropileno (b) tiene una mayor velocidad de cristalización, se proporciona un tubo que tiene una mayor proporción de cristales finos producidos en el tubo. Con el fin de controlar apropiadamente la

crystalinidad en el tubo resultante, es posible añadir un aditivo tal como un agente de nucleaci3n o un lubricante o cambiar los componentes de copolimerizaci3n o la proporci3n de copolimerizaci3n de la resina a base de polipropileno (b).

5 Es cr3tico que la composici3n de resina que se va a usar en la presente invenci3n no incluya un agente de ablandamiento. Se conocen como agentes de ablandamiento, por ejemplo, un aceite de proceso a base de parafina, un aceite de proceso a base de nafteno, y un polietileno de bajo peso molecular, y algunos de ellos se usan para impartir flexibilidad y resistencia al acodamiento. Sin embargo, si se añade cualquiera de estos agentes de ablandamiento, la superficie del tubo producido a partir de la composici3n de resina resultante exhibe una alta
10 adhesividad, y su resistencia al pinzamiento disminuye. Adem3s, los tubos se conglutinan entre s3 en el momento de su esterilizaci3n o almacenamiento, con el resultado de que la manipulaci3n de los tubos se hace dif3cil, hecho que no es preferente. Adem3s, existe la posibilidad de causar un serio problema tal como el problema de que el agente de ablandamiento se eluya desde la superficie del tubo hasta el l3quido contenido que pasa a trav3s del interior del tubo, inyect3ndose de ese modo en la sangre.

15 <Composici3n de resina que contiene los componentes (a) y (b)>

La proporci3n de mezcla del elast3mero termopl3stico a base de estireno (a) y la resina a base de polipropileno (b) en la composici3n de resina que se va a usar en la presente invenci3n es tal que, cuando se hace referencia al elast3mero termopl3stico a base de estireno (a) como componente (a) y se hace referencia a la resina a base de polipropileno (b) como componente (b), la proporci3n en masa del componente (a) con respecto al componente (b), [(a)/(b)], deber3a ser de 90/10 a 40/60, preferentemente de 80/20 a 45/55, m3s preferentemente de 70/30 a 50/50.

20 Cuando la proporci3n del elast3mero termopl3stico a base de estireno (a) en la composici3n de resina es m3s de un 90 % en masa, o cuando la proporci3n de la resina a base de polipropileno (b) es menos de un 10 % en masa, es dif3cil producir cristales finos en el tubo resultante de la presente invenci3n, y el tubo producido a partir de la composici3n de resina puede tener una resistencia al pinzamiento y propiedad de anticonglutinaci3n insuficientes. Por otra parte, cuando la proporci3n del elast3mero termopl3stico a base de estireno (a) en la composici3n de resina es menos de un 40 % en masa, o cuando la proporci3n de la resina a base de polipropileno (b) es m3s de un 60 %
25 en masa, la crystalinidad de la composici3n de resina resultante se hace demasiado alta, con el resultado de que la flexibilidad del tubo producido a partir de la composici3n de resina se reduce extraordinariamente, lo que a veces conduce a la reducci3n de su resistencia al acodamiento, y por lo tanto las proporci3nes mencionadas anteriormente no son preferentes.

30 La composici3n de resina que se usa en la presente invenci3n puede contener cualquier otro pol3mero siempre que no perjudique el objetivo de la presente invenci3n. Ejemplos del otro pol3mero incluyen poliisopreno, polibutadieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de estireno-isopreno, polietileno, un copol3mero de etileno-acetato de vinilo, un copol3mero de etileno-acrilato de etilo, un copol3mero de etileno-3cido (met)acr3lico, una resina reticulada de ion met3lico del copol3mero de etileno-3cido (met)acr3lico (ion3mero), resinas basadas en estireno tales como poliestireno, una resina AS, y una resina ABS, resinas basadas en polifenil3n 3ter, resinas basadas en poliamida tales como nailon 6 y nailon 66, resinas basadas en poli3ster tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, una resina a base de poliuretano, resinas basadas en acetales tales como un homopol3mero de polioximetileno y un copol3mero de polioximetileno, resinas acr3licas tales como una resina a base de metacrilato de polimetilo, un copol3mero en bloque, aleatorio, o c3nico o un copol3mero que tiene una estructura en bloque parcial
35 formado por un compuesto de vinilo arom3tico e isopreno y/o 1,3-butadieno, y los productos hidrogenados de los mismos.

La cantidad de mezcla del otro pol3mero mencionado anteriormente, si se añade, es preferentemente 100 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composici3n de resina mencionada anteriormente, m3s preferentemente 60 partes en masa o menos, desde el punto de vista de impartir buena resistencia al acodamiento y propiedad de anticonglutinaci3n al tubo producido a partir de la composici3n de resina resultante.

Es posible que la composici3n de resina que se usa en la presente invenci3n incluya adem3s un copol3mero en bloque hidrogenado preparado por hidrogenaci3n de un copol3mero en bloque formado por un bloque de pol3mero (C) que contiene principalmente un compuesto de vinilo arom3tico y un bloque de pol3mero (D) que contiene principalmente isopreno y/o 1,3-butadieno. En este caso, la temperatura de transici3n v3treas del bloque de pol3mero (D) en el copol3mero a añadir es preferentemente -45 3C o m3s. No es preferente que la temperatura de transici3n v3treas sea menor de -45 3C, debido a que el tubo producido a partir de la composici3n de resina resultante tiene
40 transparencia y flexibilidad insuficientes.

La composici3n de resina que se usa en la presente invenci3n puede tener añadida a la misma una resina adhesiva, una carga inorg3nica, o un lubricante siempre que no se perjudique el objetivo de la presente invenci3n.

Ejemplos de la resina adhesiva incluyen una resina a base de colofonia, una resina de terpeno fenol, una resina de terpeno, una resina de terpeno modificada con hidrocarburos arom3ticos, una resina de petr3leo alif3tica, una resina del petr3leo alic3clica, una resina de petr3leo arom3tica, una resina de cumarona-indeno, una resina fen3lica, y una

resina de xileno.

5 Cuando se añade la resina adhesiva, su cantidad de mezcla es preferentemente 50 partes en masa o menos, más preferentemente 30 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de resina mencionada anteriormente desde los puntos de vista de la resistencia al acodamiento y las propiedades de anticonglutinación del tubo formado a partir de la composición de resina resultante.

10 Ejemplos de la carga inorgánica incluyen talco, arcilla, mica, silicato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, y óxido de magnesio. Preferentemente, la composición de resina que se usa en la presente invención no contiene la carga inorgánica desde el punto de vista de la transparencia. Sin embargo, cuando se añade la carga inorgánica desde el punto de vista de una mejora en el rendimiento deseado, su cantidad de mezcla es preferentemente 3 partes en masa o menos, más preferentemente 2 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de resina mencionada anteriormente desde el punto de vista de la transparencia del tubo formado a partir de la composición de resina resultante.

15 Ejemplos del lubricante incluyen: ácidos grasos tales como ácido esteárico; amidas de ácidos grasos tales como amida de ácido esteárico, amida oleica, erucamida, behenamida, y amida de ácido etilbisesteárico; ésteres de ácidos grasos tales como monoglicérido de ácido esteárico y estearato de butilo; y jabones metálicos tales como estearato de calcio y oleato de calcio. La cantidad de mezcla del lubricante, si se añade, está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa de la composición de resina mencionada anteriormente, más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 0,5 partes en masa, aún más preferentemente en el intervalo de 0,05 a 0,2 partes en masa, desde el punto de vista de impartir buena transparencia, resistencia al acodamiento, resistencia al pinzamiento, y propiedad de anticonglutinación al tubo producido a partir de la composición de resina.

20 Además, si fuera necesario, puede ser posible añadir además a la composición de resina que se usa en la presente invención otros aditivos tales como un estabilizador térmico de procesamiento, un fotoestabilizador, un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un colorante, un agente antiestático, un retardante de llama, un repelente de agua, un agente de impermeabilización, un agente que imparte hidrofobicidad, un agente que imparte conductividad eléctrica, un agente que imparte conductividad térmica, un agente que imparte propiedades de protección frente a ondas electromagnéticas, un ajustador de translucidez, un agente fluorescente, un agente que imparte propiedades de deslizamiento, un agente que imparte transparencia, un agente antibloqueante, un desactivador metálico, y un agente antibacteriano, en un intervalo de contenido en el que cada aditivo no perjudique el objetivo de la presente invención. Entre estos, es preferente un estabilizador térmico de procesamiento a base de lactona, y el contenido del mismo es preferentemente 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de resina mencionada anteriormente, preferentemente 2 partes en masa o menos, desde el punto de vista de impartir buena transparencia al tubo producido a partir de la composición de resina.

30 La composición de resina que se usa en la presente invención se puede producir por mezcla del elastómero termoplástico a base de estireno (a), la resina a base de propileno (b), y otros componentes añadidos si fueran necesarios usando una máquina de mezcla tal como una mezcladora Henschel, una mezcladora en V, una mezcladora de cinta, una mezcladora de tambor, o una mezcladora cónica, o se puede producir por amasado en estado fundido, después de la mezcla, de la mezcla usando un extrusor de tornillo individual o de doble tornillo, una amasadora, o similar.

35 La composición de resina resultante se convierte preferentemente en microgránulos con el fin de que se forme fácilmente un tubo. La temperatura de fusión en el momento del amasado se puede ajustar de forma arbitraria, pero es habitualmente de 150 a 300 °C, preferentemente de 160 a 250 °C.

40 <Tubo>

45 El tubo de la presente invención se puede producir por formación de una composición de resina en un tubo que tiene una forma deseada, que incluye el elastómero termoplástico a base de estireno (a) y la resina a base de polipropileno (b). En este caso, la proporción de la intensidad del pico de difracción [I(14)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 14° con respecto a la intensidad del pico de difracción [I(15)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 15°, es decir, [I(14)/I(15)], en un patrón de difracción de rayos X de ángulo amplio del tubo resultante medido desde su dirección superficial lateral, debería ser 1,4 o más, y es preferentemente 1,5 o más, más preferentemente 1,7 o más. No es preferente que la proporción de las intensidades de los picos de difracción mencionada anteriormente sea menor de 1,4, debido a que la resistencia al pinzamiento y la propiedad de anticonglutinación disminuyen. Por otra parte, no es preferente que la proporción de las intensidades de los picos de difracción sea mayor de 4, debido a que la flexibilidad, la transparencia, y la resistencia al acodamiento disminuyen en algunos casos.

50 El perfil de difracción de rayos X de ángulo amplio de un tubo se puede obtener cortando el tubo para abrirlo en la dirección longitudinal, produciendo de ese modo una lámina con forma de junco, y haciendo que los rayos X incidan en la lámina. En este caso, como se muestra en la Figura 1, se detectan picos de difracción definidos de forma

relativamente fuerte, aunque que se solapan con un pico ancho amorfo, principalmente con ángulos de dispersión (2θ) de $14,0^\circ$, $16,8^\circ$, $18,5^\circ$, $21,0^\circ$, y $21,8^\circ$. Estos son picos de difracción derivados de cristales de polipropileno de tipo α , y estos picos se atribuyen a las difracciones causadas por las caras (110), (040), (130), (111), y (13-1) + (041), respectivamente. Estos picos no presentan anisotropía en la dirección azimutal y, por lo tanto, se descubre del hecho de que no hay ninguna orientación presente en el tubo y se producen cristales isotrópicos de polipropileno.

Por lo tanto, la proporción de las intensidades de los picos de difracción mencionada anteriormente corresponde con la proporción de contenido de los cristales de la resina a base de polipropileno (b) con respecto al tubo completo. En realidad, se descubrió que la cristalinidad calculada basándose en un método de ajuste de curva tiene una alta correlación con la proporción de las intensidades de los picos de difracción mencionada anteriormente. Sin embargo, cuando se adopta un método de ajuste de curva, se pueden obtener diferentes valores dependiendo de sus métodos analíticos y, por lo tanto, en la presente invención la evaluación se realizó usando la proporción de las intensidades de los picos de difracción, que es altamente reproducible.

No está clara la razón por la que el tubo de la presente invención tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento, pero se estima que hay una compatibilidad apropiada entre el elastómero termoplástico a base de estireno (a) y la resina a base de polipropileno (b), formándose de ese modo cristales no anisotrópicos extremadamente finos de la resina a base de polipropileno con una velocidad de cristalización apropiada y, por lo tanto, el tubo completo tiene una gran cantidad de cristales finos.

Con el fin de obtener la compatibilidad apropiada entre el elastómero termoplástico a base de estireno (a) y la resina a base de polipropileno (b), es necesario controlar la proporción de hidrogenación del bloque de polímero (B) en el elastómero termoplástico a base de estireno (a) a un 70 % o más y controlar el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 de un 30 a un 85 % en moles. Además, es necesario producir en el tubo cristales de la resina a base de polipropileno de modo que la proporción de las intensidades de difracción de rayos X del tubo, $[I(14)/I(15)]$, sea 1,4 o más.

Preferentemente, el tubo producido a partir de la composición de resina mencionada anteriormente tiene una temperatura de cristalización de 95°C o más, más preferentemente 97°C o más, aún más preferentemente 100°C o más, midiéndose la temperatura de cristalización con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) con unas condiciones de velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. En la medición por DSC, la temperatura de cristalización del tubo observada en el momento del enfriamiento corresponde con la velocidad de cristalización de la resina a base de polipropileno y, por lo tanto, a medida que la temperatura de cristalización es mayor, la velocidad de cristalización es más rápida. Por lo tanto, la velocidad de cristalización se ajusta a un intervalo en que no sea demasiado rápida, proporcionando de ese modo un tubo que tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento.

[Producción del tubo]

No existe ninguna limitación particular en cuanto al método de producción del tubo de la presente invención. Por ejemplo, se da un método que implica alimentar una composición de resina obtenida como se ha descrito anteriormente en un extrusor, fundir la composición de resina, y formar la composición fundida en un producto que tiene forma de tubo a través de una boquilla, seguido de enfriamiento con agua o enfriamiento con aire, produciendo de ese modo un tubo. Se puede usar un extrusor de tornillo único o de tornillo múltiple como el extrusor usado en el método. Además, también es posible formar directamente una composición de resina en un tubo con un extrusor en el momento de producir la composición de resina.

No existe ninguna limitación particular en cuanto a la forma de la sección transversal del tubo de la presente invención producido usando un método tal como el que se ha descrito anteriormente, pero por lo general el tubo tiene preferentemente una forma circular, una forma elíptica, o similar en su sección transversal. No existe ninguna limitación particular en cuanto al tamaño del tubo. Por ejemplo, el diámetro externo del tubo es preferentemente de 1 a 50 mm, más preferentemente de 2 a 30 mm, aún más preferentemente de 3 a 20 mm. El grosor del tubo es preferentemente de 0,3 a 30 mm, más preferentemente de 0,4 a 20 mm, aún más preferentemente de 0,5 a 10 mm.

Además, cuando la velocidad de enfriamiento del tubo es lenta en el momento de su formación, el tubo tiene una elevada cristalinidad y, por lo tanto, con el fin de controlar de forma apropiada la cristalinidad del tubo resultante, es posible ajustar de forma apropiada la velocidad de enfriamiento del tubo en el momento de su formación.

El tubo de la presente invención puede ser un tubo de múltiples capas producido por laminado adicional de cualquier otro polímero mediante un método de extrusión en múltiples capas siempre que no perjudique el objetivo de la presente invención.

Ejemplos del polímero a laminar incluyen: polímeros basados en olefinas tales como polipropileno, polietileno, caucho de copolímero de etileno-propileno (EPM), y un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM); polímeros basados en poliésteres tales como un elastómero de poliéster, tereftalato de polietileno, y tereftalato de polibutileno; resinas basadas en poliamida tales como poliamida 6, poliamida 6/6,

poliamida 6/10, poliamida 11, poliamida 12, y poliamida 6/12; resinas acrílicas tales como acrilato de polimetilo y metacrilato de polimetilo; resinas basadas en polioximetileno tales como un homopolímero de polioximetileno y un copolímero de polioximetileno; resinas basadas en estireno tales como un homopolímero de estireno, una resina de acrilonitrilo-estireno, y una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno; una resina de policarbonato; elastómeros basados en estireno tales como un caucho de copolímero de estireno-butadieno y un caucho de copolímero de estireno-isopreno, y los productos hidrogenados o los productos modificados de los mismos; un caucho natural; un caucho de isopreno sintético y un caucho de poliisopreno, y los productos hidrogenados o los productos modificados de los mismos; un caucho de cloropreno; un caucho acrílico; un caucho de butilo; un caucho de acrilonitrilo-butadieno; un caucho de epiclorohidrina; un caucho de silicona; un caucho de flúor; polietileno clorosulfonado; un caucho de uretano; un elastómero a base de poliuretano; un elastómero a base de poliamida; un elastómero a base de poliéster; y una resina blanda del cloruro de vinilo.

Estos polímeros se pueden usar en cualquiera de la capa más interna, la capa media, y la capa más externa de un tubo de múltiples capas dependiendo de los rendimientos deseados que se van a impartir al tubo de múltiples capas. Además, la estructura en múltiples capas se puede aplicar a una parte de un tubo, puede ser una estructura en múltiples capas que tiene una capa múltiple intermitente, o puede ser una estructura en múltiples capas que incluye sitios hechos de diferentes tipos de materiales.

Además, en la presente invención, con el fin de mejorar la resistencia a la presión y similares del tubo mientras se evita el aumento de grosor y se mantiene la flexibilidad, se puede enrollar un hilo de refuerzo tejido o trenzado o un cuerpo de refuerzo espiral alrededor del tubo para fabricar un tubo resistente a la presión (manguera). El hilo de refuerzo tejido o trenzado se coloca en la parte interior o en las capas en la dirección del grosor, y es posible usar una fibra de vinilo, una fibra de poliamida, una fibra de poliéster, una fibra de aramida, una fibra de carbono, un hilo metálico, o similares para producir el hilo de refuerzo tejido o trenzado. El cuerpo de refuerzo espiral se coloca en la circunferencia exterior, y se puede usar un metal, un plástico, o similares para producirlo.

<Dispositivo médico>

Un dispositivo médico de la presente invención se caracteriza por usar el tubo de la presente invención.

Ejemplos del dispositivo médico incluyen dispositivos médicos que se usan en el momento de la infusión, transfusión de sangre, diálisis peritoneal, tratamiento con catéter, y similares, tales como catéteres (un catéter implantable, un catéter de balón, y similares), un tubo para una bolsa de infusión, un tubo para una bolsa de sangre, una prótesis de vaso sanguíneo, un circuito sanguíneo, una jeringa, un hemodializador, un separador de componentes de la sangre, y un oxigenador.

Se debe observar que, en cualquiera de estos dispositivos médicos, no es necesario que la parte completa esté formada por la composición de resina que se ha descrito anteriormente, y es aceptable que al menos las partes en contacto con el fluido corporal estén formadas por la composición de resina que se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, en cualquiera de los catéteres, bolsas de sangre, y otros dispositivos mencionados anteriormente, puede ser posible que las partes que están en contacto con el fluido corporal estén formadas por la composición de resina que se ha descrito anteriormente y otras partes que no están en contacto con el fluido corporal estén formadas por otras resinas usadas para aplicación médica, tales como resina blanda del cloruro de vinilo y poliuretano.

45 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe con mayor detalle por referencia a ejemplos, pero con la presente invención no queda limitada en ningún caso a los ejemplos. Se debe observar que en los ejemplos y los ejemplos comparativos, se produjeron piezas de ensayo y se midió o evaluó cada propiedad física de acuerdo con las maneras que se describen a continuación

(1) Contenido de estireno y contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4

Se disolvió un elastómero termoplástico a base de estireno en un disolvente de cloroformo deuterado y se usó un equipo "Lambda-500" fabricado por JEOL Ltd. para medir los espectros de RMN ¹H a 50 °C. Los espectros resultantes se usaron para calcular el contenido de estireno y el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4.

(2) Proporción de hidrogenación

Se midieron los valores de yodo de un elastómero termoplástico a base de estireno antes y después de la reacción de hidrogenación, y se usó la proporción de los valores para calcular la proporción de hidrogenación del elastómero termoplástico a base de estireno.

(3) Temperatura de transición vítrea

Se usó un calorímetro diferencial de barrido "DSC200" fabricado por Seiko Instruments Inc. para leer la temperatura del punto de inflexión en una curva de medida que se preparó basándose en una velocidad de aumento de temperatura de 10 °C/minuto. La temperatura se determinó como la temperatura de transición vítrea del elastómero termoplástico a base de estireno.

(4) Temperatura de cristalización

Se usó un calorímetro diferencial de barrido "DSC200" fabricado por Seiko Instruments Inc. se usó para leer la temperatura del mayor pico exotérmico, que se midió cuando la temperatura de la pieza de ensayo se aumentó desde la temperatura ambiente hasta 180 °C con una velocidad de 10 °C/minuto, se mantuvo a 200 °C durante 10 minutos, y se disminuyó hasta la temperatura ambiente con una velocidad de 10 °C/minuto, y se determinó la temperatura del mayor pico exotérmico como las temperaturas de cristalización de la resina a base de polipropileno y del tubo.

(5) Caudal de fusión (MFR)

El MFR se midió en unas condiciones de temperatura de 230 °C y de carga de 21,2 N de acuerdo con la norma JIS K7210.

(6) Difracción de rayos X de ángulo amplio

El tubo (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos se cortó para abrirlo en la dirección longitudinal, produciendo de este modo una lámina con forma de junco (0,5 mm de grosor), que se usó como muestra de medida. La muestra resultante se usó para medir el patrón de difracción de rayos X usando un equipo "D8 DISCOVER withGADDS" (fuente de rayos X: radiación CuK α , $\lambda = 0,15418$ nm, detector: PSPC bidimensional HISTER) fabricado por Bruker AXS K.K. La muestra se colocó de modo que la dirección longitudinal de tubo original fuera perpendicular a la superficie de rotación del goniómetro y la superficie de la muestra estuviera inclinada 11° con respecto a los rayos X incidentes. Para los rayos X incidentes, se ajustaron la tensión del tubo y la corriente del tubo a 45 kv y 110 mA, respectivamente, y se usó un colimador que tenía un diámetro de 0,5 mm. El detector se instaló en una posición de un ángulo de dispersión (2θ) de 22° y una longitud de cámara de 15,0 cm. Cada muestra se sometió a medida integrada durante 300 segundos, proporcionando un patrón de dispersión.

Se obtuvo una curva de la intensidad de difracción de rayos X con respecto al ángulo de dispersión 2θ a partir del patrón de dispersión resultante, usando el software "Bruker Analytical X-ray Systems GADDS for NWT 4.1.23" fabricado por Bruker AXS K.K. en un rango de 2θ de 5 a 40°, en un rango de χ de -150° a -30°, en un intervalo de 0,01°, y usando "5-Bin normalized" como método para la normalización de la intensidad. En la curva de intensidad de difracción de rayos X, cuando se definió como línea base la línea recta que conecta la intensidad de difracción [$I'(5)$] a $2\theta = 5^\circ$ con la intensidad de difracción [$I'(30)$] a $2\theta = 30^\circ$, la intensidad del mayor pico de difracción (difracción causada por la cara (110) de un cristal α de la resina del polipropileno) que se produce a $2\theta = 14^\circ$ a partir de la línea base se representó por $I(14)$ y la intensidad de difracción a $2\theta = 15^\circ$ a partir de la línea base se representó por $I(15)$. A continuación, se calculó la proporción de las intensidades, $I(14)/I(15)$. Además, la curva de difracción de rayos X del tubo de la que se había restado la línea base se usó para calcular la cristalinidad de la resina del polipropileno a base de el tubo total usando los siguientes métodos de ajuste de curva (i) a (iii).

(i) Se ajusta un pico simétrico con respecto a la línea central a $2\theta = 17,5^\circ$ como un pico amorfo, se determina la altura a $2\theta = 17,5^\circ$ en conformidad con la curva medida realmente, y se realizan ajustes usando una constante de forma (tipo Gaussiana / tipo Lorentziana), la anchura total en el semimáximo, y el grado de asimetría como parámetros variables.

(ii) A continuación, se ajusta un pico bilateralmente simétrico como un pico amorfo en cada una de las posiciones de los ángulos de dispersión (2θ) de 14°, 16,5°, 18,5°, y 21°, y se realiza el ajuste solamente del pico cristalino usando la altura, la constante de forma, y la anchura total en el semimáximo como parámetros variables.

(iii) El área resultante del pico amorfo (A_a) y el área resultante del pico cristalino (A_c) se usan para calcular la cristalinidad = $A_c / (A_a + A_c)$.

(7) Transparencia

Se dispusieron en línea cinco tubos (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producidos en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, y se usó un opacímetro ("HR-100" fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.) para medir la transmitancia (%) de los tubos usando luz incidente desde un lado de cada tubo de acuerdo con la norma ASTM D-1003.

(8) Flexibilidad del tubo

Se usó un tubo (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos para medir el módulo de Young en el momento de estirar el tubo con una velocidad de estiramiento de 5 mm/minuto usando una máquina de ensayo de tracción ("5566" fabricada por Instron Corporation). El módulo de Young se usó como indicador de la flexibilidad del tubo.

(9) Resistencia al acodamiento

Se usó un tubo que tenía una longitud total de 20 cm (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos para medir la longitud de la circunferencia (mm) de la flexión mínima del tubo inmediatamente antes de su acodamiento cuando el tubo se deformó a 25 °C de modo que tuviera una forma circular, y el valor resultante se usó como indicador de la resistencia al acodamiento del tubo. La longitud de la circunferencia (mm) del tubo inmediatamente antes de su acodamiento se convirtió en el diámetro correspondiente, que se usó como el valor que indica la resistencia al acodamiento.

(10) Resistencia al pinzamiento

Se llenó el interior del tubo que tenía una longitud total de 200 mm (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos con solución salina fisiológica. El tubo se puso verticalmente y se usó una pinza médica de tubo para pinzar el tubo de modo que se evitara que se derramara la solución salina fisiológica durante 22 horas en una posición de 10 mm a partir del extremo inferior del tubo. Después de esto, la pinza se retiró, seguido de la medida del tiempo (segundos) que tardó la cantidad total de la solución salina fisiológica en fluir completamente al exterior del tubo desde la parte del fondo del tubo. El tiempo se usó como el indicador de la resistencia al pinzamiento del tubo.

(11) Propiedad de anticonglutinación

Se apilaron dos tubos que tenían cada uno una longitud total de 20 cm (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producidos en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos y se fijaron con cinta adhesiva. A continuación, los tubos se colocaron en una secadora de aire caliente a 100 °C, se retiraron después de 30 minutos y se enfriaron a temperatura ambiente. Después de esto, se examinó la propiedad de conglutinación entre los tubos.

El caso en el que no se encontró ninguna conglutinación se representó mediante el símbolo "o", y el caso en el que se encontró una ligera conglutinación se representó mediante el símbolo "X".

(12) Adhesión de disolvente

Se puso un tubo que tenía una longitud total de 70 mm (4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor) producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos en ciclohexano hasta que se sumergió en el mismo una parte de aproximadamente 10 mm desde un extremo. A continuación, la parte con forma de tubo (4,0 mm de diámetro) de un conector hecho de polipropileno se ajustó 5 mm en el interior de un extremo del tubo para hacer que se adhirieran las partes en contacto. Después del paso de 24 horas, se realizó la medida de la resistencia a la tracción después de arrancar el tubo y el conector entre sí a 300 mm/minuto, y la resistencia a la tracción se usó como indicador de la adhesión de disolvente.

Ejemplo de Producción 1 [Producción de elastómero termoplástico a base de estireno (a-1)]

En un recipiente resistente a la presión en el que se había realizado sustitución con nitrógeno y secado, se alimentaron 80 l de ciclohexano como disolvente, 0,12 l de sec-butillitio como iniciador, y 0,3 l de tetrahidrofurano como base de Lewis. Después de que la temperatura del recipiente se elevara a 50 °C, se añadieron 0,39 l de estireno para realizar la polimerización durante 3 horas. Posteriormente, se añadió un líquido mixto de 6,8 l de isopreno y 7,5 l de 1,3-butadieno, seguido de polimerización durante 4 horas, y a continuación se añadieron además 1,18 l de estireno, seguido de polimerización durante 3 horas. El líquido de reacción de polimerización resultante se vertió en 80 l de metanol, y el sólido precipitado se separó por filtración, seguido de secado a 50 °C durante 20 horas, proporcionando de ese modo un copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno en el que el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 fue de un 65 % en moles.

A continuación, se disolvieron 10 kg del copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno resultante en 200 l de ciclohexano, y se añadió paladio sobre carbono (contenido de paladio soportado: 5 % en masa) como catalizador de hidrogenación en un 5 % en masa con respecto al polímero. A continuación, la mezcla se sometió a reacción durante 10 horas en condiciones de una presión de hidrógeno de 2 MPa y una temperatura de 150 °C. Después de enfriar y descargar la presión, el paladio sobre carbono se retiró por filtración y a continuación se concentró el filtrado, seguido de secado el vacío, proporcionando de ese modo un copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado.

Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 0,30, la temperatura de transición vítrea fue $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 12 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 85 %, y el peso molecular promedio en peso fue 130.000.

5 Ejemplo de Producción 2 [Producción de elastómero termoplástico a base de estireno (a-2)]

Se realizó una reacción de polimerización y una reacción de hidrogenación de la misma manera que se ha usado para producir el elastómero termoplástico a base de estireno (a-1), excepto en que se alimentaron 0,07 l de sec-butillitio como iniciador y 0,3 l de tetrahidrofurano como base de Lewis, y se añadieron secuencialmente 0,39 l de estireno, un líquido mixto de 6,8 l de isopreno y 7,5 l de 1,3-butadieno, y 0,39 l de estireno como monómeros de polimerización para llevar a cabo la polimerización, proporcionando de ese modo 10 kg de un copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado en el que el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 fue un 65 % en moles.

15 Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 1,00, la temperatura de transición vítrea fue $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 7 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 90 %, y el peso molecular promedio en peso fue 210.000.

20 Ejemplo de Producción 3 [Producción de elastómero termoplástico a base de estireno (a-3)]

Se realizó una reacción de polimerización y una reacción de hidrogenación de la misma manera que se ha usado para producir el elastómero termoplástico a base de estireno (a-1), excepto en que se alimentaron 0,09 l de sec-butillitio como iniciador y 0,3 l de tetrahidrofurano como base de Lewis, y se añadieron secuencialmente 0,44 l de estireno, un líquido mixto de 6,7 l de isopreno y 7,4 l de 1,3-butadieno, y 0,44 l de estireno como monómeros de polimerización para llevar a cabo la polimerización, proporcionando de ese modo 10 kg de un copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado en el que el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 fue un 65 % en moles.

25 Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 1,00, la temperatura de transición vítrea fue $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 8 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 88 %, y el peso molecular promedio en peso fue 160.000.

30 Ejemplo de Producción 4 [Producción de elastómero termoplástico a base de estireno (a-4)]

35 Se realizó una reacción de polimerización y una reacción de hidrogenación de la misma manera que se ha usado para producir el elastómero termoplástico a base de estireno (a-1), excepto en que se alimentaron 0,13 l de sec-butillitio como iniciador y 0,2 l de tetrahidrofurano como base de Lewis, y se añadieron secuencialmente 1,60 l de estireno, 16,0 l de isopreno, y 1,60 l de estireno como monómeros de polimerización para llevar a cabo la polimerización, proporcionando de ese modo 13 kg de un copolímero en tribloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno hidrogenado en el que el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 fue un 75 % en moles.

40 Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 1,00, la temperatura de transición vítrea fue $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 20 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 84 %, y el peso molecular promedio en peso fue 120.000.

45 Ejemplo de Producción 5 [Producción de elastómero termoplástico a base de estireno (a-5)]

Se realizó una reacción de polimerización y una reacción de hidrogenación de la misma manera que se ha usado para producir el elastómero termoplástico a base de estireno (a-1), excepto en que se alimentaron 0,18 l de sec-butillitio como iniciador y 0,10 l de N,N,N',N'-tetrametilendiamina como base de Lewis, y se añadieron secuencialmente 0,90 l de estireno, 16,6 l de 1,3-butadieno, y 0,90 l de estireno como monómeros de polimerización para llevar a cabo la polimerización, proporcionando de ese modo 11 kg de un copolímero en tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno hidrogenado en el que el contenido de enlace 1,2 fue un 77 % en moles.

50 Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 1,00, la temperatura de transición vítrea fue $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 13 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 99 %, y el peso molecular promedio en peso fue 190.000.

55 Ejemplo de Producción 6 [Producción de copolímero en bloque hidrogenado]

60 Se realizó una reacción de polimerización y una reacción de hidrogenación de la misma manera que se ha usado para producir el elastómero termoplástico a base de estireno (a-1), excepto en que se alimentaron 0,18 l de sec-butillitio como iniciador y se añadieron secuencialmente 2,20 l de estireno, un líquido mixto de 6,6 l de isopreno y 7,5 l de 1,3-butadieno, y 2,20 l de estireno como monómeros de polimerización para llevar a cabo la polimerización, proporcionando de ese modo 13 kg de un copolímero en tribloque de poliestireno-poli(isopreno/butadieno)-poliestireno hidrogenado en el que el contenido de enlace 1,2 y enlace 3,4 fue un 5 % en moles.

Se descubrió que la proporción $[Mw(A1)/Mw(A2)]$ del polímero resultante fue 1,00, la temperatura de transición vítrea fue $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, el contenido de estireno fue un 30 % en masa, la proporción de hidrogenación fue un 98 %, y el peso molecular promedio en peso fue 100.000.

5 [Detalle de las resinas basadas en polipropileno]

b-1: polipropileno aleatorio "PURELL RP373R" (MFR = 25,0 g/10 minutos ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21,2 N)) fabricado por Lyon-dellBasell Industries.

10 b-2: polipropileno aleatorio "PURELL RP378T" (MFR = 48,0 g/10 minutos ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21,2 N)) fabricado por Lyon-dellBasell Industries.

b-3: polipropileno aleatorio "F327" (MFR = 7 g/10 minutos ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21,2 N), punto de fusión: $145\text{ }^{\circ}\text{C}$) fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

b-4: polipropileno aleatorio "J226E" (MFR = 30 g/10 minutos ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21,2 N), punto de fusión: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.

15 b-5: polipropileno aleatorio "COSMPLENE S331" (MFR = 3 g/10 minutos ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21,2 N), punto de fusión: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) fabricado por The Polyolefin Company.

[Otros aditivos]

20 Agente de ablandamiento: aceite de proceso a base de parafina "Diana Process Oil PW-90" (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad cinética ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$): $95,54\text{ mm}^2/\text{s}$).

Lubricante: erucamida "Fatty Acid Amide E" (fabricada por Kao Corporation).

25 Ejemplos 1 a 11, Ejemplos Comparativos 1 a 12, y Ejemplos de Referencia 1 a 3

30 Cualquiera de los elastómeros termoplásticos basados en estireno (a-1, a-2, a-3, a-4, y a-5) y del copolímero en bloque hidrogenado, que se han producido como se ha descrito anteriormente, cualquiera de las resinas basadas en polipropileno (b-1, b-2, b-3, b-4, y b-5), el agente de ablandamiento, y el lubricante se mezclaron en cada proporción mostrada en las Tablas 1 y 2, y el conjunto se sometió a amasado por fusión a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un extrusor de tornillo doble, proporcionando microgránulos de una composición de resina. Los microgránulos resultantes se formaron en un producto que tenía una forma de tubo usando un extrusor de tornillo único equipado con una boquilla de tubo en las condiciones de formación A (temperatura de extrusión: $185\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de ocupación: 10 m/minuto), las condiciones de formación B (temperatura de extrusión: $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de ocupación: 10 m/minuto), o las condiciones de formación C (temperatura de extrusión: $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de ocupación: 20 m/minuto), seguido de enfriamiento con agua en un baño refrigerante, proporcionando de ese modo un tubo que midió 4,0 mm de diámetro externo, 3,0 mm de diámetro interno, y 0,5 mm de grosor.

40 En algunos de los tubos resultantes se evaluaron la cristalinidad, temperatura de cristalización, transparencia, flexibilidad, resistencia al acodamiento, resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y adhesión de disolvente, y los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2. Además, en cada uno de los tubos producidos por extrusión en las condiciones de formación C se evaluaron la transparencia, flexibilidad, resistencia al acodamiento, resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y adhesión de disolvente, y los resultados se muestran en la Tabla 3. La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio de los tubos producidos en los Ejemplos 1, 2, 4, 7, y 8, los Ejemplos Comparativos 1, 2, 9, y 10, y el Ejemplo de Referencia 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

		Ejemplo								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composición de resina / partes en masa	Elastómero termoplástico (a)									
	a-1	60	60	60	60		50			
	a-2							60		60
	a-3								60	
	a-5					60				
	Copolímero en bloque hidrogenado*1									
	Resina a base de polipropileno (b)									
	b-1 (MFR = 25 g/10 minutos)	40		40		40		40	40	
	b-2 (MFR = 48 g/10 minutos)		40							
	b-3 (MFR = 7 g/10 minutos)						50			40
	b-4 (MFR = 30 g/10 minutos)				40					
	Lubricante									
	Erucamida									0,1
	Condiciones de formación		A	A	B	A	A	A	B	B
Propiedades físicas	I(14) / I(15)	2,18	2,42	2,38	2,25	2,58	1,65	2,59	1,99	1,60
	Cristalinidad	16,9	17,7	18,1	22,4	19,1	14,1	27,0	18,9	14,0
	Temperatura de cristalización (°C)	101,5	102,6	101,1	98,3	97,6	93,8	105,5	110,9	90,1
	Transparencia (%)	88	91	87	89	86	81	86	90	88
	Flexibilidad (módulo: MPa)	20,8	17,5	21,5	22,8	22,5	36,4	14,8	17,3	16,0
	Resistencia al acodamiento (mm)	22	19	24	20	23	25	18	16	17
	Resistencia al pinzamiento (segundos)	3	4	3	1	1	40	1	1	1
	Propiedad de anticonglutinación	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	Adhesión de disolvente (N)	32	25	33	40	36	21	37	45	38
*1: Elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado que tiene un grado de vinilación inferior.										

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo										Ejemplo de Referencia	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Elastómero termoplástico (a)												1
a-1	60		60		60	85	30		60	60		40
a-4		60										
a-5				60								
Copolímero en bloque hidrogenado*1								60				20
Resina a base de polipropileno (b)												
b-1 (MFR = 25 g/10 minutos)						15	70	40				40
b-3 (MFR = 7 g/10 minutos)	40	40	40	40								
b-4 (MFR = 30 g/10 minutos)									13	13		
b-5 (MFR = 3 g/10 minutos)					40							
Agente de ablandamiento												
Aceite de proceso a base de parafina									27	25		
Lubricante												
Erucamida											1	
Condiciones de formación	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A

	Ejemplo Comparativo										Ejemplo de Referencia
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1(14)/1(15)	1,14	1,37	1,19	1,31	1,05	1,02	4,82	4,05	0,97	1,38	1,78
Cristalinidad	12,2	8,7	9,3	10,4	9,0	3,8	31,2	26,8	5,1	10,7	21,4
Temperatura de cristalización (°C)	88,4	89,4	89,0	84,6	90,0	94,2	110,9	118,1	89,2	89,5	102,1
Transparencia (%)	84	87	89	86	88	92	75	57	91	90	83
Flexibilidad (módulo: MPa)	16,9	21,9	19,0	19,8	17,0	6,8	110,4	48,1	8,3	5,0	26,1
Resistencia al acodamiento (mm)	21	29	23	22	23	27	58	no medido	20	19	23
Resistencia al pinzamiento (segundos)	980	410	520	84	1,150	> 1,200	1	no medido	> 1,200	810	54
Propiedad de anticonglutinación	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	O
Adhesión de disolvente (N)	31	23	35	22	30	30	4	35	30	33	48

*1: Elastómero termoplástico a base de estireno hidrogenado que tiene un grado de vinilación inferior.

A partir de la Tabla 1, se descubre que los tubos fabricados a partir de las composiciones de resina producidas en los Ejemplos 1 a 9 son excelentes en todos los apartados de transparencia, flexibilidad, resistencia al acodamiento, resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y adhesión de disolvente.

5 Se ha descubierto que los tubos fabricados a partir de las composiciones de resina producidas en los Ejemplos 7 a 9 en cada uno de los cuales se usa cualquiera de los elastómeros termoplásticos basados en estireno (a-2 y a-3) que contienen estireno en un 10 % en masa o menos son particularmente excelentes en resistencia al acodamiento.

10 Por otra parte, a partir de la Tabla 2 se descubre que los tubos fabricados a partir de las composiciones de resina producidas en los Ejemplos Comparativos 1 a 6 tienen cada uno una proporción de intensidades de picos de difracción $I(14)/I(15)$ de menos de 1,4, y por lo tanto los tubos son malos en resistencia al pinzamiento y propiedad de anticonglutinación.

15 Se descubre que el tubo fabricado a partir de la composición de resina producida en el Ejemplo Comparativo 7 es malo en resistencia al acodamiento. Además, el tubo también es malo en transparencia, flexibilidad, y adhesión de disolvente.

20 Mientras tanto, el tubo fabricado a partir de la composición de resina producida en el Ejemplo Comparativo 8 perdió su forma de tubo antes de formarse en una forma circular, y por lo tanto su resistencia al acodamiento no se pudo medir. Además, cuando el tubo se pinzó con una pinza, seguido de retirada de la pinza, se mantuvo la forma deformada del tubo, o el tubo se rompió parcialmente, y por lo tanto su resistencia al pinzamiento no se pudo medir. A partir de estos hechos descritos anteriormente se descubre que el tubo producido en el Ejemplo Comparativo 8 es malo en resistencia al acodamiento y resistencia al pinzamiento y es extremadamente malo en transparencia.

25 Los tubos fabricados a partir de las composiciones de resina producidas en los Ejemplos Comparativos 9 y 10 contienen cada uno un aceite a base de parafina como agente de ablandamiento, y por lo tanto la propiedad de congutificación de la superficie de cada uno de los tubos es elevada y la resistencia al pinzamiento es extremadamente mala.

30 El tubo fabricado a partir de la composición de resina producida en el Ejemplo de Referencia 1 es excelente en resistencia al acodamiento, resistencia al pinzamiento, y propiedad de anticonglutinación, pero es ligeramente malo en transparencia y flexibilidad.

[Tabla 3]

35

Tabla 3

		Ejemplo		Ejemplo de Referencia		Ejemplo Comparativo	
		10	11	2	3	11	12
Composición de resina/partes en masa	Elastómero termoplástico (a)						
	a-1			60		60	
	a-2	60					
	a-3		60				
	a-4						60
	a-5				60		
	Resina pasada en polipropileno (b)						
	b-1 (MFR = 25 g/10 minutos)	40	40	40	40		
	b-3 (MFR = 7 g/10 minutos)					40	40

Condiciones de formación		C	C	C	C	C	C
Propiedades físicas	Transparencia (%)	86	90	92	87	85	89
	Resistencia al acodamiento (mm)	18	18	27	27	26	31
	Resistencia al pinzamiento (segundos)	1	4	2	1	723	270
	Propiedad de anticonglutinación	s	s	s	s	3	3
	Adhesión de disolvente (N)	46	38	40	39	40	54
Condiciones de formación C: 175 °C, 20 m/min.							

5 La Tabla 3 muestra que los tubos formados a partir de las composiciones de resina producidas en los Ejemplos 10 y 11 en las condiciones de formación C son excelentes en transparencia, flexibilidad, resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y adhesión de disolvente. Además, cada uno de los tubos es particularmente excelente en resistencia al acodamiento y tiene una resistencia al acodamiento comparable a la que se muestra en los Ejemplos 7 y 8 de la Tabla 1.

10 Por otra parte, cuando se comparan el Ejemplo de Referencia 2 y los Ejemplos 1 y 3 de la Tabla 1, el Ejemplo de Referencia 3 y el Ejemplo 5, el Ejemplo Comparativo 11 y los Ejemplos Comparativos 1 y 3, y el Ejemplo Comparativo 12 y el Ejemplo Comparativo 2, respectivamente, se descubre que la resistencia al acodamiento de cada uno de los tubos producidos en los Ejemplos de Referencia 2 y 3 y los Ejemplos Comparativos 11 y 12 es extraordinariamente baja.

15 **Aplicabilidad industrial**

20 El tubo de la presente invención tiene buena transparencia, flexibilidad, y adhesión de disolvente, y también tiene excelente resistencia al pinzamiento, propiedad de anticonglutinación, y resistencia al acodamiento. Por lo tanto, el tubo de la presente invención se puede usar adecuadamente para dispositivos médicos que se usan en el momento de la infusión, transfusión de sangre, diálisis peritoneal, tratamiento con catéter, y similares. Además, el tubo de la presente invención también se puede usar ampliamente, además de aplicaciones médicas, como tubo usado en campos en los que se requiere un tubo que tenga excelente flexibilidad y transparencia, tal como un tubo para el transporte de alimentos, que se usa en el momento de producir alimentos y bebidas y en el momento de transportar bebidas o similares en una máquina expendedora, un tubo para una parte de un aparato eléctrico, que se usa en el momento de suministrar o descargar agua o similar en un aparato eléctrico, y un tubo industrial, que se usa en el momento de lavar automóviles o similares.

REIVINDICACIONES

5 1. Tubo producido por formación de una composición de resina en una forma de tubo, que contiene un elastómero termoplástico a base de estireno (a) y una resina a base de polipropileno (b) y no contiene ningún agente de ablandamiento, en el que:

10 el elastómero termoplástico a base de estireno (a) es un copolímero en bloque hidrogenado preparado por hidrogenación de un copolímero en bloque que comprende al menos un bloque de polímero (A) formado por un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero (B) formado por isopreno y/o 1,3-butadieno;

el contenido del bloque de polímero (A) es de un 5 a un 40 % en masa con respecto a la cantidad total del elastómero termoplástico a base de estireno (a) antes de la hidrogenación, el bloque de polímero (B) tiene una proporción de hidrogenación de un 70 % o más, y el bloque de polímero (B) comprende un enlace 1,2 y enlace 3,4 en un contenido de un 30 a un 85 % en moles;

15 la proporción en masa del elastómero termoplástico a base de estireno (a) con respecto a la resina a base de polipropileno (b), es decir, [(a)/(b)], es de 90/10 a 40/60; y

el tubo tiene una proporción de la intensidad del pico de difracción [I(14)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 14° con respecto a la intensidad del pico de difracción [I(15)] con un ángulo de dispersión (2θ) de 15° , es decir, [I(14)/I(15)], de 1,4 o más en difracción de rayos X de ángulo amplio.

20 2. El tubo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina a base de polipropileno (b) tiene un caudal de fusión de 10 a 50 g/10 minutos a una temperatura de 230°C y con una carga de 21,2 N.

25 3. El tubo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contenido del bloque de polímero (A) es de un 5 a un 10 % en masa con respecto a la cantidad total del elastómero termoplástico a base de estireno (a) antes de la hidrogenación.

30 4. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tubo tiene una temperatura de cristalización de 95°C o más con una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ cuando la temperatura de cristalización se mide con un calorímetro diferencial de barrido.

5. Dispositivo médico, que comprende el tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIGURA 1

