

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 119**

51 Int. Cl.:

A61J 1/05 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2010 PCT/JP2010/053522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10103988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2010 E 10750742 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2407140**

54 Título: **Composición elastomérica para un tapón de recipiente médico**

30 Prioridad:

13.03.2009 JP 2009061603

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

01.08.2017

73 Titular/es:

**ARONKASEI CO., LTD (100.0%)
1-22-1, Higashigotanda Shinagawa-ku
Tokyo 141-0022, JP**

72 Inventor/es:

DATE NORIAKI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 628 119 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

Composición elastomérica para un tapón de recipiente médico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un material compuesto elastomérico adecuado para su uso como material para el tapón de un recipiente médico tal como una bolsa para fluido de infusión. Dicho material compuesto elastomérico contiene copolímeros de bloque, un polímero de propileno y un agente de reblandecimiento en una relación predeterminada. Un artículo moldeado usando dicho material compuesto elastomérico de la presente invención tiene excelentes propiedades como tapón para un recipiente médico.

Antecedentes de la invención

15 Se conocen algunos materiales compuestos elastoméricos análogos a dicho material compuesto elastomérico de la presente invención (Bibliografía de patentes 1 a 5). La bibliografía sobre estas patentes también desvela que pueden usarse artículos moldeados de dichos materiales compuestos elastoméricos para el tapón de un recipiente médico.

Bibliografía tecnológica anterior

20

Bibliografía de patentes

25 Bibliografía de Patente 1: Tokkai-Sho 61-037242
 Bibliografía de Patente 2: Tokkai-Hei 07-228749
 Bibliografía de Patente 3: Tokkai-Hei 09-173417
 Bibliografía de Patente 4: Tokkai 2002-143270
 Bibliografía de Patente 5: Tokkai 2007-050138

30 Además, el documento JP 61-247460 A desvela un tapón para un recipiente de solución para inyección que está total o parcialmente compuesto de un material compuesto elastomérico termoplástico que comprende un copolímero hidrogenado, una mezcla de poliisobutileno y/o polibuteno y un agente de reblandecimiento de parafina y una resina de grupo olefínico. El documento JP 2004-204180 A proporciona una composición elastomérica termoplástica que contiene un copolímero de bloque a base de isobutileno y un polímero a base de isobutileno. El documento JP 2003-026898 desvela una composición elastomérica termoplástica que comprende un copolímero de bloque de isobutileno y un copolímero de bloque de isobutileno modificado. El documento US 2004/0039128 A1 se refiere a un copolímero hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero que comprende unidades monoméricas de dieno conjugado y unidades monoméricas aromáticas de vinilo. El documento US 2007/0066753 A1 proporciona un compuesto polimérico desvelado como que comprende un copolímero de bloque convencional y un copolímero de bloque de distribución controlada. El documento EP 0918070 A1 desvela una composición elastomérica que comprende un copolímero de bloque hidrogenado y una resina de polipropileno.

Sumario de la invención**PROBLEMAS QUE HAN DE RESOLVERSE POR LA INVENCION**

45

Un artículo moldeado obtenido usando dichos materiales compuestos desvelados en dicha Bibliografía de Patentes no satisface suficientemente todas las cualidades requeridas del tapón de un recipiente médico, siendo dichas cualidades tales como la resistencia al calor (sin ninguna deformación a través de la esterilización por vapor a alta presión), la resistencia a la fuga de líquido (sin fuga o goteo de líquido desde la parte en/de la que la aguja se inserta/extrae, en diversas condiciones para insertar/extraer la aguja en/desde dicha parte) y una propiedad de retención de la aguja (evitando que la aguja se salga del tapón con la carga prescrita), haciendo las condiciones de uso, en virtud de las cuales se usa dicho artículo moldeado como tapón de un recipiente médico, limitadas.

50

El objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado que tenga una resistencia al calor, una resistencia a la fuga de líquido y una propiedad de retención de la aguja excelentes.

55

MEDIOS PARA RESOLVER DICHO PROBLEMA

60 Para lograr el objetivo, la presente invención de la reivindicación 1 proporciona un material compuesto elastomérico que comprende 100 partes en masa de una mezcla de copolímeros de bloque que contiene de 50 a 95 partes en masa de un copolímero de bloque A y de 5 a 50 partes en masa de un copolímero de bloque P, siendo el total de dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P 100 partes en masa, de 120 a 300 partes en masa de un agente de reblandecimiento que tiene una viscosidad cinemática en el intervalo de entre 50 y 500 cSt, a 40 °C, de 1 a 50 partes en masa de un polímero de propileno C que tiene un módulo en flexión en el intervalo de entre 1000 y 3000 MPa.

65

En dicho material compuesto elastomérico, dicho copolímero de bloque A es un polímero hidrogenado de un copolímero de bloque Z1 que tiene un bloque polimérico Y1 y dos bloques poliméricos X1 que se combinan cada uno con ambos extremos de dicho bloque polimérico Y1, conteniendo dicho bloque polimérico Y1 una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal, y una relación de unión 1,2 en dicha unidad monomérica de butadieno que está en el intervalo de entre el 10 y el 50 %, conteniendo cada bloque polimérico X1 una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal, estando el peso molecular promedio en peso de dicho copolímero de bloque A en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, siendo dicho copolímero de bloque A un copolímero de bloque que contiene del 20 al 50 % en masa de una unidad monomérica de estireno, y dicho copolímero de bloque P es un polímero hidrogenado de un copolímero de bloque Z2 que tiene un copolímero de distribución controlada de butadieno-estireno Y2 y dos bloques de poliestireno X2 que se combinan cada uno con ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2, estando el peso molecular promedio en peso de dicho copolímero de bloque P en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, siendo dicho copolímero de bloque P un copolímero de bloque que contiene del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica de estireno y, adicionalmente, comprendiendo dicho bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno más de dos dominios YB2 que contienen una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal, y al menos un YS2 dominio que contiene una unidad monomérica de estireno como unidad constitucional principal, siendo ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2 dichos dominios YB2.

En dicho material compuesto elastomérico, dicho copolímero de propileno C es preferentemente un polipropileno (reivindicación 2).

Adicionalmente, la dureza A de dicho material compuesto elastomérico está preferentemente en el intervalo de entre 30 y 50, midiéndose dicha dureza A de acuerdo con el documento JIS K 6253, fijándose el tiempo de medición en un segundo (reivindicación 3).

EFFECTO DE LA INVENCION

Dicho material compuesto elastomérico puede moldearse mediante un método bien conocido tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión o moldeo por presión.

El artículo moldeado resultante usando dicho material compuesto elastomérico de la presente invención tiene una excelente resistencia al calor, una excelente resistencia a la fuga de líquido y una propiedad de retención de la aguja excelente, que son cualidades importantes requeridas del tapón para un recipiente médico.

REALIZACION PARA PONER EN PRACTICA LA INVENCION

En la presente memoria descriptiva, en el caso en el que se muestre el intervalo de valor numérico como 'del valor numérico del límite inferior al valor numérico del límite superior', dicha expresión significa 'el valor numérico del límite inferior, o más, y el valor numérico del límite superior, o menos'.

El peso molecular se representa por la conversión de poliestireno medida mediante cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo en el presente documento se describirá como GPC). El peso molecular promedio en peso puede escribirse simplemente como Pm y el peso molecular promedio en número puede escribirse simplemente como Mn.

Dicha composición de la presente invención, se describirá en orden, copolímero de bloque A, copolímero de bloque P, agente de reblandecimiento B y polímero de propileno C, que son todos componentes necesarios, y después los componentes opcionales.

Dicho copolímero de bloque A es un componente importante para mejorar la resistencia al calor, la resistencia a la fuga de líquido y la propiedad de retención de la aguja, del artículo moldeado obtenido a partir de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención.

Dicho copolímero de bloque A es un polímero hidrogenado de un copolímero de bloque Z1, el peso molecular promedio en peso de dicho copolímero de bloque A está en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, conteniendo dicho copolímero de bloque A del 20 al 50 % en masa de una unidad monomérica de estireno.

Dicho copolímero de bloque Z1 tiene un bloque polimérico Y1 y dos bloques poliméricos X1, en el que dicho bloque polimérico Y1 contiene una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal, una relación de unión 1,2 en dicha unidad monomérica de butadieno en el intervalo de entre el 10 y el 50 % y ambos de dichos bloques poliméricos X1 se combinan con ambos extremos de dicho bloque polimérico Y1, conteniendo cada bloque polimérico X1 una unidad monomérica de estireno como unidad constitucional principal.

Como se ha mencionado anteriormente, dicho bloque polimérico X1 contiene una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal y dicho bloque polimérico X1 también puede contener otra unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad monomérica de estireno en la medida en que el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención no se altere. La relación de dicha unidad

monomérica de estireno en el total de unidades monoméricas que componen dicho bloque polimérico X1 es preferentemente del 90 % en masa o más, pero más preferentemente del 95 % en masa o más. En un caso en el que la relación de dicha unidad monomérica de estireno es insuficiente, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia al calor inferior.

5 Como se ha mencionado anteriormente, dicho bloque polimérico Y1 contiene una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal. En un caso en el que isopreno, o el isopreno y el butadieno, se usa (usan) como la unidad constitucional principal, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior y en un caso en el que la unidad constitucional principal es isobutileno, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia al calor inferior.

15 Dicho bloque polimérico Y1 puede contener otra unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad monomérica de butadieno en la medida en que el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención no se altere. La relación de dicha unidad monomérica de butadieno en el total de unidades monoméricas que componen dicho bloque polimérico Y1 es preferentemente del 70 % en masa o más, pero más preferentemente del 80 % en masa o más y mucho más preferentemente del 90 % en masa o más. En un caso en el que la relación de dicha unidad monomérica de butadieno es insuficiente, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una elasticidad del caucho insuficiente y el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior.

20 La relación de unión 1,2 en dicha unidad monomérica de butadieno como la composición principal de dicho bloque polimérico Y1 está en el intervalo de entre el 10 y el 50 %, pero preferentemente entre el 15 y el 45 %, y más preferentemente entre el 20 y el 40 %. En un caso en el que la relación de unión 1,2 es excesiva, el artículo moldeado resultante tendrá una elasticidad del caucho insuficiente, por tanto, una resistencia a la fuga de líquido inferior. En un caso en el que la relación de unión 1,2 es insuficiente, el artículo moldeado resultante tendrá una mala compatibilidad con dicho polímero de propileno C, por tanto, una resistencia a la fuga de líquido inferior.

30 Dicho copolímero de bloque Z1 tiene dos bloques poliméricos X1 como se ha mencionado anteriormente y un bloque polimérico Y1 como se ha mencionado anteriormente, y dichos bloques poliméricos X1 se disponen cada uno en ambos extremos de dicho bloque polimérico Y1. Con respecto a los dos bloques poliméricos X1 descritos anteriormente, pueden ser del mismo bloque polimérico que el otro o de diferente bloque polimérico que el otro. En un caso en el que el copolímero de bloque tiene un solo X1 bloque polimérico, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia al calor insuficiente.

35 Dicho copolímero de bloque Z1 contiene preferentemente del 10 al 60 % en masa de dicho bloque polimérico X1, pero más preferentemente del 20 al 50 % en masa de dicho bloque polimérico X1 como su composición de bloque polimérico. En un caso en el que la relación de dicho bloque polimérico X1 es insuficiente, se teme que el artículo moldeado resultante tendrá una mala resistencia al calor y en un caso en el que la relación de dicho bloque polimérico X1 es excesiva, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una mala elasticidad del caucho, conduciendo a temores de que el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior.

45 Dicho copolímero de bloque A es un copolímero hidrogenado producido por la hidrogenación de dicho copolímero de bloque Z1 para transformar un enlace insaturado (originado a partir del butadieno) en un enlace saturado mediante un método bien conocido. La relación de hidrogenación está preferentemente en el intervalo del 80 % o más, pero más preferentemente del 90 % o más. En un caso en el que se usa un copolímero de bloque no hidrogenado o un copolímero de bloque insuficientemente hidrogenado, se teme que el material compuesto resultante tendrá una mala resistencia al calor. Dicha hidrogenación de dicho copolímero de bloque Z1 debe realizarse en condiciones en las que la hidrogenación de su unidad monomérica de estireno sustancialmente no se produzca.

50 Dicho copolímero de bloque A generalmente se denomina SEBS como abreviatura. En la abreviatura SEBS, 'S' significa dicho bloque polimérico X1 que contiene una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal, 'EB' significa el bloque polimérico que contiene la unidad monomérica de etileno (E) y la unidad monomérica de butileno (B) como su unidad constitucional principal, producido mediante la hidrogenación de dicho bloque polimérico Y1 que contiene una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal. Es decir, la abreviatura 'SEBS' se origina a partir de la estructura modelada del copolímero de bloque 'S-EB-S', en la que dicho copolímero de bloque tiene bloques 'S' (bloques que contienen una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal) en ambos extremos del bloque EB (conteniendo dicho bloque una unidad monomérica de etileno y una unidad monomérica de butileno como sus unidades constitucionales principales).

60 En la presente memoria descriptiva, dependiendo de la práctica habitual de un experto en la materia, la unidad constitucional '-CH₂-CH(C₂H₅)-' que se origina a partir de la unidad monomérica de 1,2-butadieno (una unidad monomérica de butadieno producida por la adición 1,2 de 1,3-butadieno) se denomina una unidad de butileno, y su unidad constitucional '-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-' que se origina a partir de una unidad monomérica de 1,4-butadieno (una unidad monomérica de butadieno después de haber sido producida mediante una adición 1,4 de 1,3-butadieno) se denomina una unidad de etileno (que se considera que está hecha de dos unidades de etileno).

65

También se proporcionan copolímeros de bloque que se abrevian como SEPS y SEEPS, sin embargo, dichos copolímeros de bloque son inadecuados como dicho copolímero de bloque A de la presente invención. La unidad constitucional principal de dicho bloque polimérico Y1 en dicho copolímero de bloque A es butadieno, mientras que la unidad constitucional principal correspondiente de SEPS es isopreno, y la unidad constitutiva principal correspondiente de SEEPS es isopreno y butadieno. Como se ha mencionado anteriormente, en un caso en el que SEPS o SEEPS, que tienen bloques cuya unidad constitucional principal es isopreno, o isopreno y butadieno, se usan en lugar de dicho copolímero de bloque A, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior, como se analiza a continuación.

En un caso en el que se usa dicho copolímero de bloque A (SEBS) en la presente invención, el bloque entre los dos bloques S es el bloque EB, mientras que en el caso de SEPS, el bloque entre los dos bloques S es el bloque EP, mientras que en el caso de SEEPS, el bloque entre los dos bloques S es el bloque EEP (ya que el butadieno en SEEPS es principalmente 1,4-butadieno, compuesto dicho butadieno sustancialmente solo de una unidad de etileno y no de una unidad butileno. La primera E de EEP significa la unidad de etileno que se origina a partir de dicho butadieno y EP significa la unidad de etileno y la unidad de propileno que se originan a partir de dicho isopreno).

En dicho SEBS, se conjetura que el bloque entre los dos bloques S debe ser un bloque EB puesto que un bloque EB entre dos bloques S tiene una función muy importante, ya que proporciona una resistencia a la fuga de líquido excelente a dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto. Es decir, es importante que el bloque entre los dos bloques S, conteniendo cada bloque S una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal, debe contener ambas unidades constitucionales '-CH₂-CH(C₂H₅)-' que se originan a partir de la unidad monomérica de 1,2-butadieno y la unidad constitucional '-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-' que se origina a partir del 1,4-butadieno, como sus unidades constitucionales principales.

Dicho copolímero de bloque A contiene del 20 al 50 % en masa de una unidad monomérica de estireno como la base de todas las unidades monoméricas constitucionales. En un caso en el que la unidad monomérica de estireno contenida está por debajo del 20 % en masa, el artículo moldeado resultante tendrá una mala resistencia al calor. En un caso en el que dicho artículo moldeado tiene una mala resistencia al calor, se teme que dicho artículo moldeado puede deformarse, por ejemplo, durante el calentamiento para la esterilización. En un caso en el que la unidad monomérica de estireno contenida es más del 50 % en masa, el material compuesto resultante tendrá una mala elasticidad del caucho, y dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior.

El Pm de dicho copolímero de bloque A está en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, pero preferentemente entre 200.000 y 350.000. En un caso en el que el Pm es inferior a 160.000, el artículo moldeado resultante tendrá una mala resistencia al calor. En un caso en el que el Pm es superior a 400.000, el artículo moldeado resultante tendrá una mala resistencia a la fuga de líquido (de acuerdo con el ensayo de resistencia a la fuga de líquido 2 usando una aguja médica de metal unida a un inyector, que se describe como se indica a continuación), lo que limita el uso de dicho artículo moldeado.

Pueden usarse juntos dos o más tipos de dicho copolímero de bloque A.

Dicho copolímero de bloque P es un componente importante para mejorar la resistencia a la fuga de líquido y la propiedad de retención de la aguja del artículo moldeado resultante hecho de dicho material compuesto elastomérico.

Dicho copolímero de bloque P es un copolímero de bloque hidrogenado Z2 descrito como se indica a continuación, estando su peso molecular promedio en peso en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, estando la relación de dicha unidad monomérica de estireno contenida en dicho copolímero de bloque Z2 en el intervalo de entre el 40 y el 70 % en masa.

Dicho copolímero de bloque Z2 es un copolímero de bloque que tiene un bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno Y2 y dos bloques de poliestireno X2 combinándose cada uno con ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2.

Dicho bloque copolimérico de distribución controlada significa un bloque copolimérico que tiene dominios en los que las relaciones del número plural de unidades monoméricas que componen dicho bloque copolimérico son diferentes entre sí.

En dicho copolímero de bloque Z2, dichos bloques de poliestireno X2 que se combinan con ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2 es un bloque polimérico compuesto sustancialmente de una unidad monomérica de estireno.

La relación de unidades monoméricas de estireno en todas las unidades monoméricas que componen dicho bloque de poliestireno X2 es preferentemente del 90 % en masa o más, pero más preferentemente del 95 % en masa o más.

Dicho bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno Y2, que es un componente en dicho copolímero de bloque Z2, es un bloque copolimérico de butadieno-estireno que tiene dos o más dominios YB2 que contienen una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal y uno o más dominios YS2 que contienen una unidad monomérica de estireno como unidad constitucional principal, siendo ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2, dominios YB2.

Dicho dominio YB2 contiene una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal.

En un caso en el que la unidad principal constitucional de dicho dominio YB2 es isopreno, o isopreno y butadieno, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior. Además, en un caso en el que la unidad principal constitucional de dicho YB2 dominio es isobutileno, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia al calor inferior.

Dicho dominio YB2 puede contener una unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad de butadieno en la medida en que el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención no se altere.

La relación de dicha unidad monomérica de butadieno en todas las unidades monoméricas que componen dicho dominio YB2 debe estar más allá del 50 % en masa, pero preferentemente más allá del 60 % en masa, más preferentemente más allá del 70 % en masa y mucho más preferentemente más allá del 80 % en masa. En un caso en el que la relación de dicha unidad monomérica de butadieno es inferior al 50 % en masa, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una mala elasticidad del caucho y dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto elastomérico tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior. En un caso en el que se usa la unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad monomérica de butadieno, se selecciona preferentemente una unidad monomérica de estireno.

Dicho dominio YS2 contiene una unidad monomérica de estireno como unidad constitucional principal. Dicho dominio YS2 puede contener una unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad monomérica de estireno en la medida en que el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención no se altere. La relación de dicha unidad monomérica de estireno en todas las unidades monoméricas que componen dicho dominio YS2 debe estar más allá del 50 % en masa, pero preferentemente más allá del 60 % en masa, más preferentemente más allá del 70 % en masa y mucho más preferentemente más allá del 80 % en masa. En un caso en el que la relación de dicha unidad monomérica de estireno es inferior al 50 % en masa, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia al calor inferior. En un caso en el que se usa una unidad monomérica de vinilo con la excepción de una unidad monomérica de estireno, se selecciona preferentemente una unidad monomérica de butadieno.

Dicho dominio YB2 puede ser un dominio que corresponde a un bloque.

Adicionalmente, dicho dominio YS2 también puede ser un dominio que corresponde a un bloque.

Con respecto tanto a dicho dominio YB2 como a dicho dominio YS2, en un caso en el que cada dominio puede considerarse como un dominio que corresponde a un bloque, dicho bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno Y2 puede tratarse por sí mismo como un copolímero de bloque.

Dicho copolímero de bloque P es un copolímero de bloque hidrogenado Z2, en el que dicho copolímero de bloque Z2 se hidrogena mediante el método bien conocido de transferir el enlace insaturado que se origina a partir del butadieno contenido en dicho bloque copolimérico Y2 a un enlace saturado. La relación de hidrogenación es preferentemente del 80 % o más, pero más preferentemente del 90 % o más. En un caso en el que se usa copolímero de bloque Z2 no hidrogenado o copolímero de bloque Z2 insuficientemente hidrogenado, se teme que el material compuesto elastomérico resultante tendrá una resistencia al calor insuficiente.

Dicha hidrogenación de dicho copolímero de bloque Z2 se realiza en condiciones en las que la hidrogenación de la unidad monomérica de estireno sustancialmente no se produce.

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura modelada de dicho copolímero de bloque A es 'S-EB-S', mientras que dicho copolímero de bloque P incluye un polímero que tiene una estructura modelada que es, por ejemplo, 'S-EB-S-EB-S'.

Dicho copolímero de bloque P también se incluye en el análogo de SEBS, sin embargo, en la presente memoria descriptiva, de manera que se distinga dicho copolímero de bloque P de dicho copolímero de bloque A, dicho copolímero de bloque A está representado simplemente como SEBS, aunque dicho copolímero de bloque P se representa como un SEBS de múltiples bloques, para mayor comodidad.

Dicho copolímero de bloque P contiene del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica de estireno basándose en todas las unidades monoméricas constitucionales. En un caso en el que el contenido de unidades monoméricas de estireno en dicho copolímero de bloque P está por debajo del 40 % en masa, el artículo moldeado resultante

tendrá una propiedad de retención de la aguja insuficiente y una mala resistencia al calor.

En un caso en el que el contenido de unidades monoméricas de estireno en dicho copolímero de bloque P está más allá del 70 % en masa, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una mala elasticidad del caucho y dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto elastomérico tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior.

El Pm de dicho copolímero de bloque P está en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, pero preferentemente entre 200.000 y 350.000. En el caso de dicho copolímero de bloque P que tiene un Pm de 160.000 a continuación, el artículo moldeado resultante tendrá una mala resistencia al calor. En un caso en el que dicho artículo moldeado tiene una mala resistencia al calor, se teme que el artículo moldeado resultante se deformará durante el tratamiento térmico, tal como la esterilización.

En el caso de dicho copolímero de bloque P que tiene un Pm de más allá de 400.000, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente (de acuerdo con el ensayo 2 de resistencia a la fuga de líquido usando una aguja médica de metal unida a un inyector, descrito como se indica a continuación), limitando el uso de dicho artículo moldeado.

Pueden usarse juntos dos o más tipos de dicho copolímero de bloque P.

En dicho material compuesto elastomérico de la presente invención, dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P se usan cada uno en una relación en el intervalo de entre 50 y 95 partes en masa, y entre 5 y 50 partes en masa, estableciéndose la cantidad total de ambos copolímeros de bloque para que sea de 100 partes en masa.

En un caso en el que dicho copolímero de bloque A está contenido en dicho material compuesto elastomérico en una relación de por debajo de 50 partes en masa, (dicho copolímero de bloque P está contenido en una relación de más allá de 50 partes en masa), el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente. En un caso en el que dicho copolímero de bloque A está contenido en dicho material compuesto elastomérico en una relación de más allá de 95 partes en masa (dicho copolímero de bloque P está contenido en una relación de por debajo de 5 partes en masa), el artículo moldeado resultante tendrá una propiedad de retención de la aguja insuficiente.

Dicho agente de reblandecimiento B es un componente para mejorar el equilibrio entre la resistencia a la fuga de líquido y una propiedad de retención de la aguja de dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención, mejorando además su capacidad de moldeado mientras que proporciona fluidez a dicho material compuesto elastomérico, cuando se funde por calentamiento.

Como dicho agente de reblandecimiento B, puede usarse un compuesto oleoso, que se añade habitualmente al elastómero termoplástico. Dicho agente de reblandecimiento B puede ser un aceite mineral tal como el aceite de parafina, aceite de nafteno, aceite aromático o similar. Adicionalmente, puede usarse un polímero de vinilo que tiene un grado bajo de polimerización, siendo dicho polímero de vinilo líquido a temperatura ambiente (20 °C), tal como un polímero de olefina, un polímero de compuesto de dieno, un polímero acrílico o similar, como dicho agente de reblandecimiento B. Dicho aceite de parafina se usa preferentemente como dicho agente de reblandecimiento B de la presente invención.

La viscosidad cinemática de dicho agente de reblandecimiento está en el intervalo de entre 50 y 500 cSt, a 40 °C, pero preferentemente entre 55 y 300 cSt, a 40 °C. En un caso en el que dicho agente de reblandecimiento tiene una viscosidad cinemática inferior a 50 cSt, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente, y dicho agente de reblandecimiento tiende a salirse sobre la superficie de dicho artículo moldeado en el que dicho agente de reblandecimiento está contenido. En un caso en el que dicho agente de reblandecimiento tiene una viscosidad cinemática de más que 500 cSt, se teme que el material compuesto elastomérico resultante tendrá una capacidad de moldeado insuficiente y que dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto elastomérico tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente. Pueden usarse juntos dos o más tipos de dicho agente de reblandecimiento B.

Dicho polímero de propileno C es un componente para mejorar el equilibrio entre la resistencia a la fuga de líquido y la propiedad de retención de la aguja de dicho artículo moldeado de la presente invención, así como la moldeabilidad de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención. Dicho polímero de propileno C es un polímero que contiene una unidad monomérica de propileno como su unidad constitucional principal, y dicho polímero de propileno C puede ser un homopolímero o copolímero de propileno en el que un monómero polimerizable radical, con la excepción de propileno, se copolimeriza con propileno en una relación en la medida en la que el rendimiento del artículo moldeado resultante no se altere. En el caso del copolímero, la relación de dicha unidad monomérica de propileno es preferentemente del 70 % en masa o más, pero más preferentemente del 80 % en masa o más y aún más preferentemente del 90 % en masa o más, sin embargo, el polímero de propileno C más preferible es sustancialmente un homopolímero de propileno. En un caso en el que la relación de dicha unidad

monomérica de propileno es insuficiente, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior y una propiedad de retención de la aguja inferior. Pueden usarse juntos dos o más tipos de dicho polímero de propileno C.

- 5 El módulo en flexión de dicho polímero de propileno C está en el intervalo de entre 1000 y 3000 MPa, pero preferentemente entre 1100 y 2500 MPa y más preferentemente entre 1200 y 2000 MPa. En un caso en el que el módulo en flexión está por debajo de 1000 MPa, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior y una propiedad de retención de la aguja inferior. En un caso en el que el módulo en flexión está más allá de 3000 MPa, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido inferior.

10 Dicho material compuesto elastomérico de la presente invención contiene 100 partes en masa de dicha mezcla de copolímeros de bloque que contiene de 50 a 95 partes en masa de dicho copolímero de bloque A y de 5 a 50 partes en masa de dicho copolímero de bloque P, de 120 a 300 partes en masa (pero preferentemente de 120 a 280 partes en masa), más preferentemente de 140 a 250 partes en masa y aún más preferentemente de 150 a 230 partes en masa) de dicho agente de reblandecimiento B y de 1 a 50 partes en masa (pero preferentemente de 5 a 40 partes en masa, más preferentemente de 10 a 30 partes en masa) de dicho polímero de propileno C.

15 En un caso en el que la relación de dicho agente de reblandecimiento B es insuficiente, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una mala moldeabilidad, y dicho artículo moldeado hecho de dicho material compuesto elastomérico tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente. En un caso en el que la relación de dicho agente de reblandecimiento B es excesivo, el artículo moldeado resultante tendrá una propiedad de retención de la aguja inferior y su resistencia a la fuga de líquido tiende a ser insuficiente.

20 En un caso en el que la relación de dicho polímero de propileno C es insuficiente, el material compuesto elastomérico resultante tendrá una mala moldeabilidad y en un caso en el que la relación de dicho polímero de propileno C es excesivo, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente.

25 Dicho material compuesto elastomérico de la presente invención puede contener otros componentes opcionales además de dichos componentes esenciales en una relación en la medida en que dichos componentes opcionales no alteren el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico. Dichos componentes opcionales incluyen componentes tales como una resina termoplástica, con la excepción de dicho copolímero de bloque A, dicho copolímero de bloque P y dicho polímero de propileno C (en lo sucesivo en el presente documento dicha resina termoplástica se ha de describir como otra resina termoplástica), material de carga, lubricante, agente antibloqueo o retardante de la llama, así como aditivos para suprimir la degeneración o la degradación de los componentes principales de dicho material compuesto elastomérico, por ejemplo, un antioxidante, estabilizador térmico, estabilizante a la luz o absorbente de luz ultravioleta.

30 En un caso en el que dichos componentes opcionales se combinan, la relación de la combinación se establecerá adecuadamente en el intervalo en el que el rendimiento de dicho material compuesto elastomérico y dicho artículo moldeado no se altere.

35 Como otra resina termoplástica, puede ilustrarse un copolímero de bloque con la excepción de dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P, un polímero de propileno con la excepción de dicho polímero de propileno C, polietileno, copolímero de acetato de etileno-vinilo, copolímero de etileno- α -olefina, polímero acrílico, poliuretano, poliéster, poliéter o similares. En un caso en el que dicha otra resina termoplástica se combina, la relación de la combinación de dicha otra resina termoplástica es, suponiendo que la masa total de dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P sea de 100 partes en masa, preferentemente de 100 partes en masa o por debajo de, pero más preferentemente de 70 partes en masa o menos, aún más preferentemente de 40 partes en masa o menos, aún más, más preferentemente de 20 partes en masa o menos, más preferentemente de 15 partes en masa o menos. En un caso en el que la relación de dicha otra resina termoplástica es excesiva, se teme que la resistencia al calor, la resistencia a la fuga de líquido y la propiedad de retención de la aguja del artículo moldeado resultante sea por completo inferior.

40 Dicho material compuesto elastomérico puede obtenerse mediante la mezcla y/o el amasado de una mezcla que contiene dichos componentes en una relación prescrita por medios bien conocidos.

Para la mezcla puede usarse, por ejemplo, una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta o una mezcladora en forma de V.

55 Para el amasado pueden usarse, por ejemplo un extrusor, una rodillo de mezcla, una amasadora, una mezcladora Banbury o un plastógrafo Brabender.

60 Por ejemplo, se mezclan materias primas principales sólidas en polvo o en microgránulos (componentes A, P y C) mediante agitación en un agitador (mezcla en seco) y después la materia prima líquida (componente B) se añade a la mezcla seca resultante para la mezcla por agitación, de manera de impregnar los componentes B en los componentes A, P y C, y después, si es necesario, se añade otra materia prima o se añaden otras materias primas a

la mezcla y se agitan para mezclar y obtener un polvo combinado. Un método de preparación preferible de dicho material compuesto elastomérico es uno en el que dicho polvo combinado obtenido se amasa mediante una extrusora para formar microgránulos.

- 5 En dicho método, pueden mezclarse "otras materias primas" en dichas materias primas principales sólidas (componentes A, P y C) al principio.

A continuación, se explica el uso de dicho material compuesto elastomérico. El moldeo de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención puede realizarse usando una máquina de moldeo bien conocida tal como una máquina de moldeo por inyección, una extrusora o una máquina de moldeo por prensado. Dicho artículo moldeado producido por moldeo de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención tiene unas características importantes excelentes que se requieren para el tapón de un recipiente médico, tal como la resistencia al calor, la resistencia a la fuga de líquido y la propiedad de retención de la aguja. En consecuencia, dicho artículo moldeado obtenido por moldeo de dicho material compuesto elastomérico de la presente invención es adecuado para usarse para el tapón de un recipiente médico.

Dicho material compuesto elastomérico de la presente invención tiene preferentemente una dureza A en el intervalo de entre 30 y 50, pero más preferentemente entre 30 y 45 y más preferentemente entre 30 y 40. En un caso en el que su dureza A es inferior a 30, el artículo moldeado resultante tendrá una propiedad de retención de la aguja insuficiente. En un caso en el que la dureza A es mayor que 50, el artículo moldeado resultante tendrá una resistencia a la fuga de líquido insuficiente. Las condiciones para la medición de una dureza A en la presente memoria descriptiva se describen como se indica a continuación.

EJEMPLOS

25 (Materias primas)

Las materias primas utilizadas en los EJEMPLOS se describen como se indica a continuación.

30 1, Copolímero de bloque A y copolímero de bloque de comparación A'

- Copolímero de bloque A1: G1651 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 33 % en masa. Pm: 290.000, Pn: 260.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 37 %).
- 35 • Copolímero de bloque A2: SEPTON 8006 (hecho por KURARAY CO., LTD., copolímero de bloque hidrogenado SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 33 % en masa. Pm: 280.000, Pn: 260.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 36 %).
- Copolímero de bloque de comparación A'1: G1650 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 29 % en masa, Pm: 110.000, Pn: 100.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 37 %).
- 40 • Copolímero de bloque de comparación A'2: G1633 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 30 % en masa, Pm: 450.000, Pn: 400.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 37 %).
- Copolímero de bloque de comparación A'3: SEPTON 4055 (hecho por KURARAY CO., LTD., copolímero de bloque hidrogenado SEEPS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 30 % en masa, Pm: 300.000, Pn: 280.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de dieno: aproximadamente el 37 %).
- 45 • Copolímero de bloque de comparación A'4: SEPTON 2006 (hecho por KURARAY CO., LTD., copolímero de bloque hidrogenado SEPS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 35 % en masa, Pm: 320.000, Pn: 290.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de dieno: aproximadamente el 37 %).
- 50 • Copolímero de bloque de comparación A'5: G1641 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado SEBS Hyvinyll, contenido de unidades monoméricas de estireno: 32 % en masa. Pm: 240.000, Pn: 220.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 67 %).

55 2, Copolímero de bloque P y copolímero de bloque de comparación P'

- Copolímero de bloque P1: RP6935 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado de múltiples bloques SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 58 %, Pm: 270.000, Pn: 250.000).
- 60 • Copolímero de bloque de comparación P'1: RP6936 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado de múltiples bloques SEBS, contenido de unidades monoméricas de estireno: 39 %, Pm: 150.000, Pn: 140.000).

El peso molecular se midió mediante GPC en las condiciones descritas como se indica a continuación.

- Bomba: JASCO (hecha por JASCO Corporation, PU-980).
- Horno de columna: hecho por Showa Denko K.K., AO-50
- Detector: hecho por Hitachi Ltd., detector de RI (refractómetro diferencial L-3300)
- Tipo de columna: hecha por Showa Denko KK, "K-805L (8,0 x 300 mm)" y "K-804L (8,0 x 300 mm)" Dichas columnas se conectaron entre sí en serie.
- Temperatura de la columna: 40 °C
- Columna protectora: K-G (4,6 x 10 mm)
- Solución de elución: cloroformo.
- Caudal de solución de elución: 1,0 ml/min
- Concentración de la solución de muestra: aproximadamente 1 mg/ml.
- Filtración de la solución de muestra: filtro desechable de politetrafluoroetileno, tamaño de poro: 0,45 µm.
- Muestra patrón para hacer la curva de calibración: hecha por Showa Denko K.K., poliestireno.

3. Agente de reblandecimiento B y agente de reblandecimiento de comparación B'

- Agente de reblandecimiento B1: Kaydol (hecho por Sonneborn Refined Products B.V., aceite, viscosidad cinemática a 40 °C: de 64 a 70 cSt).
- Agente de reblandecimiento B'1: Markhor N172 (hecho por Exxon Mobile Corporación, aceite, viscosidad cinemática a 40 °C: 33 cSt).

4. Polímero de propileno C y polímeros de olefina de comparación C'

- Polímero de propileno C1: PM600A (hecho por SunAllomer Ltd., polipropileno: módulo en flexión: 1600 MPa, CF (caudal de fusión): 75 g/10 min).
- Polímero de olefina de comparación C'1: 943B PH (hecho por SunAllomer Co., Ltd., polímero de propileno: módulo en flexión: 550 MPa, CF (índice de fluidez): 21 g/10 min).
- Polímero de olefina de comparación C'2: J5900 (hecho por Prime Polymer Co., Ltd., polipropileno, módulo en flexión: 420 MPa, CF (caudal de fusión): 8 g/10 min).
- Polímero de olefina de comparación C'3: Nipolon Duro 1000 (hecho por Tosoh Corp., HDPE (polietileno de alta densidad), módulo en flexión: 1160 MPa, CF (caudal de fusión): 20 g/10 min, densidad: 964 kg/m³)

En el presente documento, el CF (caudal de fusión) se midió de acuerdo con el documento JIS K 7210, en las condiciones de 230 °C, 2,16 kg de carga (21, 2 N).

5. Resina termoplástica como componente opcional.

- Otro copolímero de bloque D1: G1641 (hecho por Kraton Performance Polymers Inc., copolímero de bloque hidrogenado SEBS Hyvinyll, contenido de unidades monoméricas de estireno: 32 %, Pm: 240.000, Pn: 220.000, relación de unión 1,2 en la unidad monomérica de butadieno: 67 %).

G1641 es el mismo polímero que el copolímero de bloque de comparación A'5, sin embargo, en un caso en el que se usa G1641 como un componente opcional, G1641 se denomina D1 como una cuestión de comodidad.

(Preparación del material compuesto elastomérico)

Las muestras de material compuesto elastomérico de la presente invención y las muestras de material compuesto elastomérico de comparación se prepararon usando las materias primas anteriormente mencionadas. Las relaciones (partes en masa) de las combinaciones de dichas muestras se muestran en las Tablas 1 y 2 (muestras de la presente invención) y en las Tablas 3 y 4 (muestras de comparación).

Las materias primas sólidas (componentes con la excepción del agente de reblandecimiento B y agente de reblandecimiento comparación B') se mezclaron juntas (mezclado en seco) para preparar una mezcla de materias primas sólidas, después de lo cual se añadió materia prima líquida (agente de reblandecimiento B o agente de reblandecimiento B') a dicha mezcla para mezclar e impregnar dicha materia prima líquida dentro de dicha mezcla de materia prima sólida, preparando de este modo una mezcla de materias primas. Después, la mezcla de materias primas resultante se fundió y se amasó en una máquina de extrusión para preparar microgránulos de cada muestra.

- Máquina de extrusión: hecha por TECHNOVEL CORPORATION, KZW32TW-60MG-NH
- Temperatura del cilindro: 250 a 300 °C (la temperatura apropiada se seleccionó para cada muestra en el intervalo de entre 250 y 300 °C).
- Número de revoluciones del tornillo: 300 rpm

ES 2 628 119 T3

(Preparación del artículo moldeado)

Los microgránulos de dichas muestras se moldearon mediante moldeo por inyección, para preparar las muestras de artículo moldeado en forma de placa y las muestras de artículo moldeado en forma de barra.

5 El tamaño de cada muestra en forma de placa era como se indica a continuación;

longitud: 125°mm, anchura: 125°mm, espesor: 2°mm.

10 El tamaño de cada muestra en forma de barra era como se indica a continuación;

longitud: 125°mm, ancho: 25°mm, espesor: 6°mm.

15 Después se prepararon muestras en forma de columna mediante el procesamiento con punzones de dichas muestras con forma de barra. El diámetro de la muestra en forma de columna resultante era de 20°mm y su espesor era de 6°mm.

Dichas muestras en forma de columna se usaron para la evaluación del tapón.

- 20
- Máquina de moldeo por inyección: hecho por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 100MSIII-10E
 - Temperatura de moldeo: 170 °C
 - Presión de moldeo por inyección: 30 % de la capacidad máxima de la máquina de moldeo por inyección 100MSIII-10E (presión real: aproximadamente 600 kgf/cm²)
 - Tiempo de inyección: 10 segundos
- 25
- Temperatura del molde: 40 °C

(Evaluación)

30 Las evaluaciones de dichas muestras en forma de columna como tapones, descritas como se indica a continuación se realizaron respectivamente.

Los resultados de las evaluaciones de dichas muestras se muestran en las Tablas 1 y 2 (muestras de la presente invención) y en las Tablas 3 y 4 (muestras de comparación).

35 (Dureza de A)

40 Se apilaron tres muestras moldeadas (2°mm de espesor cada una) (6°mm de espesor total) y la dureza A de dichas muestras apiladas se midieron de acuerdo con el documento JIS K6253 (tiempo de medición un segundo, es decir el valor medido un segundo después del inicio del ensayo). Las mediciones se realizaron en muestras mantenidas en una cámara a una temperatura de 23 °C, con una humedad del 50 % durante un día. Una dureza A preferible es de 30 a 50.

(Resistencia al calor (ensayo de esterilización por calor))

45 Dichas muestras en forma de columna se mantuvieron en un horno a 110 °C durante 30 minutos para el tratamiento de esterilización por calor. Las muestras resultantes se verificaron por inspección visual en cuanto a si dichas muestras tenían deformación o no.

- 50
- O: No se reconoció ninguna deformación
 - X: Se reconoció deformación

(Resistencia a la fuga de líquido 1 (ensayo de inserción de aguja de plástico))

55 Se usó una máquina de ensayo de resistencia a la fuga de líquido, que consistía en un depósito de líquido y un medio de ajuste del tapón dispuesto en la parte inferior de dicho depósito de líquido, para estimar la resistencia a la fuga de líquido. Dicho tapón de muestra (artículo moldeado en forma de columna) se ajustó en dichos medios de ajuste de tapón de dicha máquina de ensayo de resistencia a la fuga de líquido y se vertieron 500 ml de agua en dicho depósito de líquido, para efectuar 0,01 MPa de presión de agua sobre la superficie de dicho tapón de muestra.

60 Esta estimación se realizó en una cámara a una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 %.

Se insertó una aguja médica de plástico (hecha por TERUMO CORP., TC-00 503 K) verticalmente en el centro de cada tapón de muestra desde la parte inferior de dicho tapón de muestra para sostenerse en pie durante 2 horas.

65 El orificio perforado de dicha aguja se selló a su vez para evitar la fuga de agua de dicho orificio.

Después de 2 horas, dicha aguja se retiró de dicho tapón de muestra y la cantidad de agua, que se había filtrado desde el orificio de la aguja de dicho tapón de muestra una hora después de que dicha aguja se retirara, se evaluó visualmente. Se usaron veinte tapones de muestra en esta estimación.

- 5 O: No se reconoció ninguna exudación o fuga.
 Δ: Se reconoció exudación, pero no se reconoció ninguna fuga.
 X: Se reconoció fuga.

(Resistencia a la fuga de líquido 2 (ensayo de inyección repetida))

- 10 Se usó una máquina de ensayo de resistencia a la fuga de líquido, que consistía en un depósito de líquido y un medio de ajuste del tapón dispuesto en la parte inferior de dicho depósito de líquido, para estimar la resistencia a la fuga de líquido. Dicho tapón de muestra (artículo moldeado en forma de columna) se ajustó en dichos medios de ajuste de tapón de dicha máquina de ensayo de resistencia a la fuga de líquido y se vertieron 500 ml de agua en dicho depósito de líquido, para efectuar 0,01 MPa de presión de agua sobre la superficie de dicho tapón de muestra. Esta estimación se realizó en una cámara a una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 %.

- 15 Se insertó una aguja médica de metal (hecha por TERUMO CORP., 18G) unida a un inyector verticalmente en el centro de cada tapón de muestra desde la parte inferior de dicho tapón de muestra y dicha aguja unida a dicho inyector se inclinó en un ángulo de aproximadamente 30 ° a dicho tapón de muestra, después, después de 15 segundos, dicha aguja se retiró de dicho tapón de muestra, manteniendo su inclinación de 30 °.

- 20 Dicha inserción y retirada dentro/fuera de dicho tapón de muestra se repitió de nuevo. En el ensayo de la segunda vez, se usaron la misma aguja y el mismo inyector y dicha aguja se insertó en el mismo lugar en dicho tapón de muestra. Después de que dicha aguja se retirara de dicho tapón de muestra en el segundo ensayo, dicho tapón de muestra se mantuvo durante una hora, después de lo cual la fuga de agua desde el agujero de la aguja de dicho tapón de muestra se evaluó visualmente. Se usaron veinte tapones de muestra para la estimación.

- 25 O: No se reconoció ninguna exudación o fuga.
 Δ: Se reconoció exudación, pero no se reconoció ninguna fuga.
 X: Se reconoció fuga.

(Propiedad de retención de la aguja (ensayo de colgamiento con carga))

- 30 Dichos tapones de muestra (muestras en forma de columna) se fijaron en una tabla de ensayo de manera que cada plano de tapón de muestra se fijó para que estuviera en paralelo al plano horizontal. La estimación se realizó en una cámara a una temperatura de 23 °C y una humedad del 50 %.

- 35 Se insertó verticalmente una aguja médica de metal (hecha por TERUMO CORP., TC-00501K), a la que estaba unido un peso de 500 g, en el centro de cada tapón de muestra desde la parte inferior de dicho tapón de muestra y se determinó el tiempo desde la inserción de la aguja hasta la salida (tiempo de retención de la aguja (segundos)). El tiempo de retención de la aguja es preferentemente de 100 segundos o más, pero más preferentemente de 120 segundos o más.

45 Tabla 1

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Materia prima	Copolímero de bloque A	A1	90	90	70	90	89	83
	Copolímero de bloque de comparación A'	A' 1						
		A' 2						
		A' 3						
		A' 4						
		A' 5						
	Copolímero de bloque P	P1	10	10	30	10	11	17
	Copolímero de bloque de comparación P'	P' 1						
	Agente de reblandecimiento B	B1	180	130	180	250	200	300
	Agente de reblandecimiento de comparación B'	B' 1						
Polímero de propileno C	C1	20	20	20	30	22	33	
Polímero de olefina de comparación C'	C' 1							
	C' 2							

ES 2 628 119 T3

		C' 3						
	Resina termoplástica opcional	D1					11	67
Evaluación	Dureza de A		33	45	35	37	32	30
	Resistencia al calor (ensayo de esterilización por calor)		O	O	O	O	O	O
	Resistencia a la fuga de líquido 1 * 1 (ensayo de inserción de la aguja de plástico)	O	20	20	20	20	20	18
		Δ	0	0	0	0	0	2
		X	0	0	0	0	0	0
	Resistencia a la fuga de líquido 2 * 1 (ensayo de inyección repetida)	O	20	20	20	20	20	16
		Δ	0	0	0	0	0	4
X		0	0	0	0	0	0	
Propiedad de retención de la aguja (ensayo de colgamiento con retención)		132	250	410	106	600 o más	350	

* 1 El número de las muestras de ensayo estimadas como O, Δ o X en 20 muestras

Tabla 2

			Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Material	Copolímero de bloque A	A2	90	70	89
	Copolímero de bloque de comparación A'	A' 1			
		A' 2			
		A' 3			
		A' 4			
		A' 5			
	Copolímero de bloque P	P1	10	30	11
	Copolímero de bloque de comparación P'	P' 1			
	Agente de reblandecimiento B	B1	180	180	180
	Agente de reblandecimiento de comparación B'	B' 1			
	Polímero de propileno C	C1	20	20	20
	Polímero de olefina de comparación C'	C' 1			
		C' 2			
		C' 3			
Resina termoplástica opcional	D1			11	
Evaluación	Dureza de A		34	35	33
	Resistencia al calor (ensayo de esterilización por calor)		O	O	O
	Resistencia a la fuga de líquido 1 * 1 (ensayo de inserción de la aguja de plástico)	O	20	20	20
		Δ	0	0	0
		X	0	0	0
	Resistencia a la fuga de líquido 2 * 1 (ensayo de inyección repetida)	O	20	20	20
		Δ	0	0	0
X		0	0	0	
Propiedad de retención de la aguja (ensayo de colgamiento con retención)		146	428	520	

* 1 El número de las muestras de ensayo estimadas como O, Δ o X en 20 muestras

Tabla 3

		Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3	Comparación 4	Comparación 5	Comparación 6	Comparación 7	Comparación 8	Comparación 9	Comparación 10		
Material	Copolimero de bloque A	A1	100	90	90	90					90		
	Copolimero de bloque de comparación A'	A'1					90						
		A'2						90					
		A'3							90				
		A'4								90			
		A'5									90		
	Copolimero de bloque P	P1		10	10	10	10	10	10	10	10		
	Copolimero de bloque de comparación P'	P'1											
	Agente de reblandecimiento B	B1	180	80	320	180	180	180	180	180	180		
	Agente de reblandecimiento de comparación B'	B'1									180		
	Polimero de propileno C	C1	20	20	20	60	20	20	20	20	20		
	Polimero de olefina de comparación C'	C'1											
		C'2											
		C'3											
	Resina termoplástica opcional	D1											
Dureza de A		32	55	15	60	30	34	33	32	28	32		
Resistencia al calor (ensayo de esterilización por calor)		O	O	O	O	X	O	O	O	O	O		
Evaluación	Resistencia a la fuga de líquido 1 *1	O	0	13	0	*2	20	4	3	14	10		
		Δ	2	5	7		0	5	8	6	6		
	Resistencia a la fuga de líquido 2 *1	X	0	15	0		18	0	0	11	9	0	4
		O	19	0	12		0	13	3	5	13	9	
	Resistencia a la fuga de líquido 2 *1 (ensayo de inyección repetida)	Δ	1	2	8		1	7	4	8	4	7	8
		X	0	18	0		19	0	0	9	11	0	3

	Propiedad de retención de la aguja (ensayo de colgamiento con retención)	40	600 o más	6	600 o más		87	124	132	73	62
<p>* 1 El número de las muestras de ensayo estimadas como O, Δ o X en 20 muestras</p> <p>* 2 No se hizo ninguna evaluación debido a la mala resistencia al calor</p>											

Tabla 4

		Comparación 11	Comparación 12	Comparación 13	Comparación 14	Comparación 15	
Material	Copolimero de bloque A	A1	90	90	90	90	
	Copolimero de bloque de comparación A'	A' 1					
		A' 2					
		A' 3					
		A' 4					
		A' 5					
	Copolimero de bloque P	P1	60	10	10	10	
	Copolimero de bloque de comparación P'	P' 1		10			
	Agente de reblandecimiento B	B1	180	180	180	180	
	Agente de reblandecimiento de comparación B'	B' 1					
	Polimero de propileno C	C1	20	20			
		C' 1			20	20	
		C' 2			20		20
	Resina termoplástica opcional	D1					
	Dureza de A		37	34	26	27	25
Evaluación	Resistencia al calor (ensayo de esterilización por calor)	O		O	O	O	
		Δ		6	10	10	
	Resistencia a la fuga de líquido 1 * 1 (ensayo de inserción de la aguja de plástico)	X	1		6	3	5
		O	11		4	8	8
	Resistencia a la fuga de líquido 2 * 1 (ensayo de inyección repetida)	Δ	7	* 2	10	9	4
		X	2		6	3	8
	Propiedad de retención de la aguja (ensayo de colgamiento con retención)		600 o más		42	52	30

* 1 El número de las muestras de ensayo estimadas como O, Δ o X en 20 muestras
* 2 No se hizo ninguna evaluación debido a la mala resistencia al calor

La Comparación 1 se refiere a un material compuesto elastomérico que no contiene ningún copolímero de bloque P y tiene una propiedad de retención de la aguja inferior.

La Comparación 2 se refiere a un material compuesto elastomérico que contiene dicho agente de reblandecimiento B en una relación insuficiente y tiene una resistencia a la fuga de líquido extremadamente inferior.

La Comparación 3 se refiere a un material compuesto elastomérico que contiene dicho agente de reblandecimiento B en una relación excesiva y tiene una propiedad de retención de la aguja extremadamente inferior y adicionalmente tiene una resistencia a la fuga de líquido inferior.

La Comparación 4 se refiere a un material compuesto elastomérico que contiene dicho polímero de propileno C en una relación excesiva y tiene una resistencia a la fuga de líquido extremadamente inferior.

La Comparación 5 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que el copolímero de bloque de comparación A' que tiene un Pm bajo se mezcla en lugar de dicho copolímero de bloque A y tiene una resistencia al calor inferior.

La Comparación 6 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que el copolímero de bloque de comparación A' que tiene un Pm alto se mezcla en lugar de dicho copolímero de bloque A y tiene una propiedad de retención de la aguja inferior y una resistencia a la fuga de líquido inferior 2 (ensayo de inyección repetida).

Las Comparaciones 7 y 8 se refieren a un material compuesto elastomérico en el que SEPS o SEEPS se mezclan en lugar de dicho copolímero de bloque A y tiene una resistencia a la fuga de líquido inferior.

La Comparación 9 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que SEBS Hyvinyl se mezcla en lugar de dicho copolímero de bloque A y tiene una resistencia a la fuga de líquido inferior y una propiedad de retención de la aguja inferior.

La Comparación 10 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que un agente de comparación de reblandecimiento que tiene una viscosidad cinemática baja se mezcla en lugar de dicho agente de reblandecimiento B y tiene una resistencia a la fuga de líquido inferior y una propiedad de retención de la aguja inferior.

La Comparación 11 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que la relación de dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P está fuera del alcance limitado en las reivindicaciones y tiene una propiedad de fuga de líquido ligeramente inferior.

La Comparación 12 se refiere a un material compuesto elastomérico en el que el copolímero de bloque de comparación P' que tiene un Pm bajo se mezcla en lugar de dicho copolímero de bloque P y tiene una resistencia al calor inferior.

Las Comparaciones 13 a 15 se refieren a materiales compuestos elastoméricos en los que un polímero de olefina de comparación se mezcla en cada material compuesto elastomérico en lugar de dicho polímero de propileno C y tienen una resistencia a la fuga de líquido extremadamente inferior y una propiedad de retención de la aguja extremadamente inferior.

POSIBILIDAD DE USO INDUSTRIAL

Dicho material compuesto elastomérico de la presente invención puede moldearse mediante un método bien conocido tal como el moldeo por inyección, el moldeo por extrusión, el moldeo por presión o similares. Dicho artículo moldeado preparado usando dicho material compuesto elastomérico de la presente invención tiene una resistencia al calor excelente, una resistencia a la fuga de líquido excelente y una propiedad de retención de la aguja excelente, que son todas las características importantes que se requieren para el tapón de un recipiente médico, de manera que dicho artículo moldeado pueda usarse preferentemente como el tapón de un recipiente médico, tal como una bolsa de infusión.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto elastomérico adecuado como material para el tapón de un recipiente médico, que comprende;

5 100 partes en masa de una mezcla de copolímero de bloque que contiene de 50 a 95 partes en masa de un copolímero de bloque A y de 5 a 50 partes en masa de un copolímero de bloque P, siendo el total de dicho copolímero de bloque A y dicho copolímero de bloque P 100 partes en masa,
10 de 120 a 300 partes en masa de un agente de reblandecimiento que tiene una viscosidad cinemática en el intervalo de entre 50 y 500 cSt, a 40 °C,
de 1 a 50 partes en masa de un polímero de propileno C que tiene un módulo en flexión en el intervalo de entre 1000 y 3000 MPa,

15 en el que dicho copolímero de bloque A es un polímero hidrogenado de un copolímero de bloque Z1 que tiene un bloque polimérico Y1 y dos bloques poliméricos X1 que se combinan, cada uno, con ambos extremos de dicho bloque polimérico Y1, conteniendo dicho bloque polimérico Y1 una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal, y siendo una relación de unión 1,2 en dicha unidad monomérica de butadieno en el intervalo de entre el 10 y el 50 %, conteniendo cada bloque polimérico X1 una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal, estando el peso molecular promedio en peso de dicho copolímero de bloque A en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, siendo dicho copolímero de bloque A un copolímero de bloque que contiene del 20 al 50 % en masa de una unidad monomérica de estireno, y dicho copolímero de bloque P es un polímero hidrogenado de un copolímero de bloque Z2 que tiene un bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno Y2, y dos bloques de poliestireno X2 que se combinan, cada uno, con ambos extremos de dicho bloque copolimérico Y2, estando el peso molecular promedio en peso de dicho copolímero de bloque P en el intervalo de entre 160.000 y 400.000, siendo dicho copolímero de bloque P un copolímero de bloque que contiene del 40 al 70 % en masa de una unidad monomérica de estireno y, adicionalmente, comprendiendo dicho bloque copolimérico de distribución controlada de butadieno-estireno Y2 más de dos dominios YB2 que contienen una unidad monomérica de butadieno como su unidad constitucional principal, y al menos un dominio YS2 que contiene una unidad monomérica de estireno como su unidad constitucional principal, siendo ambos extremos de dicho
25 30 bloque copolimérico Y2 dichos dominios YB2.

2. Un material compuesto elastomérico adecuado como material para el tapón del recipiente médico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polímero de propileno C es un polipropileno.

35 3. Un material compuesto elastomérico adecuado como material para el tapón del recipiente médico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la dureza A de dicho material compuesto elastomérico está en el intervalo de entre 30 y 50, midiéndose dicha dureza A de acuerdo con el documento JIS K6253, fijándose el tiempo de medición en un segundo.