〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1056508A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 91102404.2

〔51〕Int.Cl⁵

C08L 23/10

〔43〕公开日 1991年11月27日

〔22〕申请日 91.4.12

〔30〕优先权

〔32〕90.5.15 〔33〕US 〔31〕07/523633

〔71〕申请人 黑蒙特股份公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 乔M·柯克

〔74〕专利代理机构 上海专利事务所

代理 吴惠中

//(C08L23/10,93:04)

说明书页数: 11 附图页数:

〔54〕发明名称 耐辐照丙烯聚合物组合物及其辐照消毒制品

〔57〕摘要

本发明揭示一种耐辐照的丙烯聚合物的组合物，包括丙烯聚合物材料和为丙烯聚合物材料的0.1至约5%的松香材料，而当松香材料的浓度低于1.0%时，在其中还存在受阻胺，在松香浓度较高时，受阻胺则不是必须的。同时还揭示一种包括至少部分由所述耐辐照丙烯聚合物的组合物材料组成的辐照消毒制品。

权　利　要　求　书

1. 一种耐辐照组合物，其特征包括一种丙烯聚合物材料和自约1.0至约5%的该丙烯聚合物材料量的以氢化松香醇为主的松香材料。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于进一步包括一种受阻胺光稳定剂。

3. 如权利要求2所述的组合物，其特征在于所述的受阻胺光稳定剂以约0.01至约3.0%的量存在于该丙烯聚合物材料中。

4. 一种耐辐照组合物，其特征包括(1)一种丙烯聚合物材料；(2)自0.1至约5%该丙烯聚合物材料的松香材料；以及(3)一种受阻胺光稳定剂。

5. 如权利要求4所述的组合物，其特征在于所述的松香材料为选自包括木松香、胶松香部分或基本上全部氢化的松香、松香酯、部分或基本上全部氢化的松香酯，部分或全部氢化的其中的酯基团已由伯醇基团的取代的松香酯以及其混合物。

6. 如权利要求5所述的组合物，其特征在于所述的松香材料为基本上全部氢化，而其中的酯基已由伯醇基团所取代的松香酯。

7. 如权利要求6所述的组合物，其特征在于所述的材料基本上为氢化松香醇。

8. 如权利要求4或5所述的组合物，其特征在于所述的受阻胺光稳定剂以约0.01至约3.0%的量存在于该丙烯聚合物材料中。

9. 如权利要求4所述的组合物，其特征在于所述的材料为部分或全部氢化的松香或松香酯并以约0.01至约2%的量存在于丙烯聚合物材料中。

10. 一种耐辐照稳定的制品，其特征在于至少它的部分材料构

成包括权利要求 1 —9 的组合物。

11. 一种耐辐照稳定的制品，其特征在于至少它的部分材料构成包括权利要求 1—9 的丙烯聚合物的组合物。

12. 一种耐辐照稳定的制品，其特征在于至少它的部分材料构成包括一种丙烯聚合物材料和一种松香材料以 0.1 至约 5%的量存在于该丙烯聚合物材料中的一种丙烯聚合物的组合物。当松香材料存在的量小于 1.0 时，同时存在一种受阻胺。

13. 如权利要求 12 所述的耐辐照稳定的制品，其特征在于受阻胺光稳定剂为自约 0.01 至约 3 0%的量存在于丙烯聚合物中。

说　　明　　书

耐辐照丙烯聚合物组合物及其辐照消毒制品

本发明涉及耐高能量辐照丙烯聚合物的组合物和辐照消毒制品，其中至少部分由该丙烯聚合物的组合物材料构成。

业已提出了各种添加剂以抑制聚合物，如聚丙烯，在曝露于辐照下的脱（去）色、降解和/或脆化。遏制在聚合物中的这些有害的变化是使它们适合于用辐照消毒（医疗制品通常地采用幅照消毒技术）制品所需要的。

美国专利 4,110,185 揭示含有一种低分子量，最好不是高粘性的液体流动剂诸如：烃油在半结晶的线型聚丙烯中，以增加聚合物的自由体积，并使其保持其在幅照后的柔软度。美国专利 4,274,932 揭示含有一种流动剂在已减粘裂化的半结晶聚丙烯中，以得到一种窄分子量分布的聚合物。

根据美国专利 4,749,734，采用一种流动添加剂诸如：烃油，和一种杂环受阻胺用以抗幅照，以稳定半结晶聚丙烯。但硫酯不应存在。

美国专利 4,710,524 说明了包括在美国专利 4,110,185 和美国专利 4,274,932 中揭示的流动添加剂产生了某些不好的付作用包括加工和压印问题。美国专利 4,710,524 揭示通过在其中加有一种受阻的哌啶化合物和诸如：二苯酮产物母体的光稳定添加剂使聚烯烃具有抗辐照作用，美国专利 4,563,259 揭示在 α—C_2—C_6 单链烯烃的基本上结晶型的聚合物中添加聚合物的自 0.01—2.0%（重量）的受阻胺或其盐类，N-氧化物，N-氢氧化物或 N—硝基氧化物的聚合物。

美国专利 4,797,438 揭示用含无抗氧剂的多取代基的哌啶-2-，以达到提高丙烯聚合物的强度和抗幅照中的脱（去）色。

美国专利 4,888,369 揭示通过一种受阻胺组份，一种受阻酚组分和一种含磷化合物的增效混合物分散在聚丙烯中，以抑制聚丙烯幅照导致的降解，该聚丙烯具有窄的分子量分布，它是由制备时减粘裂化分子量分布的聚丙烯经达到的。

本发明提供一种用于制造耐辐照稳定的制品的抗辐照丙烯聚合物组合物，它包括(1) 一种丙烯聚合物材料(2) 为丙烯聚合物材料的自约 0.1 至 5%的松香材料以及(3) 受阻胺，例如：当松香材料少于 1.0%时为自约 0.01 至 3.0%的丙烯聚合物材料的数量，当松香材料为 1.0%或以上时受阻胺可任意选用或并不必须。

本发明同时提供至少部分内本发明的丙烯聚合物的组合物材料构成的辐照稳定性的制品。

在另外的具体内容中，本发明提供一种辐照消毒的制品，它通过将本发明的耐辐照的组合物转换为有用制品，然后该制品经受高能量辐照以消毒该制品及其中所含的物料。辐照剂量 2.5 兆拉德足以有效地消毒成形制品及其中所含的物料。这剂量是工业标准。虽然可以采用直至约 5.0 兆拉德的剂量，但作为消毒，超过 2.5 兆拉德的剂量是不必要的。

典型的实用制品包括注射器、管子和管子附件、摄子、外科夹、包装薄膜、组织培养管、外科外衣、薄板，以及诸如此类。

该幅照稳定的制品可以通过传统的方法制备这类制品，诸如：模塑，包括注塑、压塑、挤塑或真空模塑；挤出；挤出流铸；离心粘合；熔融吹塑等。

除非有特殊说明，所有成份的数量都为在丙烯聚合物材料中的百分数（当然，除了丙烯聚合物材料）。

在本发明的耐辐照丙烯聚合物的组合物中，该松香材料可以是

一种未改性的松香，但最好为业已氢化改性的松香。用在此处的求语"氢化松香"表示任意的松香材料，其中的松香酸的乙烯链不饱和部分被部分地或全部地氢化。典型的部分氢化的松香为 40 至 60% 总的乙烯链不饱和部分被氢化饱和。一种基本上全部氢化的松香材料通常具有大于 60% 直至约 95%，较好为约 60% 至约 95%，最好为自约 65% 至 90% 的总的乙烯链不饱和部分用氢饱和。基本上全部氢化的松香材料通常指制造厂称作为高度氢化的松香材料。

在本发明的耐辐照的组合物中的松香材料可以是一种羧酸基团基本上未改性的如：具有游离羧酸基团的酸性松香。这些松香材料的例子包括：木松香、胶松香、妥尔油松香，以及部分或基本上全部氢化的松香（分别地为氢化松香(Staybelite)和氢化松香（Foral AX）。其它的松香材料包括松香酯、部分或基本上全部氢化的松香酯以及部分或全部氢化的其中的酯基团已转化为伯醇基团的松香酯。这类松香材料在商业上都可购买到。

松香酯可以通过松香酯化制备或者部分或基本上全部氢化的松香用单羟基醇，诸如：甲醇或用多羟基醇诸如：丙三醇、三甘醇或季戊四醇酯化制备。部分或全部氢化的松香酯是较佳的，尤其是氢化的松香甲酯，诸如：松香甲酯 Hercdyn D 为较佳的。

部分或基本上全部氢化的松香材料中，其中酯基团已被转换成伯醇(—CH_2OH）基团的作为本发明组合物的松香材料及其作为制作耐辐照稳定的和消毒制品是最佳的。特别较佳的是氢化松香醇材料，它是一种基本上包括氢化松香醇，即：具有至少 70% 含量的氢化松香醇，较佳地至少为 80% 的氢化松香醇的松香材料。酯基于 300 ℃和 34.5Kpa 在亚铬酸铜催化剂的存在下可以通过松香甲酯的氢化转化成伯醇基团。商业上可购买到的醇是 Abitol 技术的氢化松香醇，它是一种高分子量的伯醇，具有典型的氢化松香醇含量为 83% 以及不饱和程度为每 100 克 Abifol 技术的氢化松香醇吸水

0.71 克氢。

谈及的松香和松香衍生物的性质及化学性质，包括氢化和酯化松香的技术，可以在化学工艺百科全书中，Encyclopedia of Chemical Technology，第 2 版，1968，17 卷，第 476--507 中找到，其内容作为此处参考。

术语"松香材料"除了包括上述的松香材料外，还包括松香的单独松香酸组分。这些酸包括松香酸、新松香酸、二氢松香酸、四氢松香酸、脱氢松香酸、海松酸、异海松酸、二氢右旋海松酸、四氢右旋海松酸、二氢异右旋海松酸和四氢异右旋海松酸。单个松香酸的酯和醇衍生物可用类似的方法分离开来。松香酸的分离技术描述在上述化学工艺百科全中。Encyclopedia of Chemical Technology 第 484 页中可作为参考。松香材料可以是松香，改性的松香或松香酯，如前面所述的，或者是松香酸或其衍生物，或者是这类松香松香的结合物或混合物。

当松香材料与受阻胺光稳定剂即：在本领域中为已知的以及通常称为 HALS 的一种或多种受阻杂环胺光稳定剂一起用在本发明的组合物中具有特殊的效果。这类添加剂，作为例子，描述在前述的美国专利 4,710,524 、4,749,734 、4,797,438 和 4,888,369 中，HALS 材料此处仅作为参考，松香材料在组合物中的浓度小于约 1.0%时，HALS 化合物约占 0.01 至 3.0%，较佳地为 0.05 至 2.0%的最佳地为 0.1 至 0.2%。虽然大于 3.0%的 HALS 也在本发明的最宽的范围中，但大于 3.0%的 HALS 一般是不必要的。由于松香材料在本发明组合物中的浓度在约 1%和 1%以上时，HALS 可以不用，但常常仍优选使用。

另外，松香材料在耐辐照组合物中的含量要是为 0.1%至小于 1%时，条件是须有受阻胺并存，否则松香材料至少为 1%含量。

要达到给定的耐辐照水平所需的松香材料的数量取决于所用的

松香材料。通常地，不需要使用多于5%的松香材料，虽然浓度大于5%也在本发明的最宽范围之中。较佳地，松香材料以0.1至约2%的浓度存在，并最好与受阻胺并存。

可用于组合物中的受阻胺，双（受阻哌啶）化合物为较佳的，而其中受阻的双(4-哌啶基）二羧酸二酯是特别受推荐的。举例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基）癸二酸酯、双(1,2,2,6,6,-五甲基-4-哌啶基)-2-正丁基-2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基）马来酸酯以及双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基）癸二酸酯。也可以采用这类胺的混合物。

本发明的丙烯聚合物材料为通过X—射线衍射测定具有自20至约90% 的结晶度的结晶或半结晶的丙烯聚合物材料。丙烯聚合物材料可以是一种窄分子量聚合物，即，这些聚合物材料通常具有分子量分布为2至小于4,较佳地为2.5至小于4;或者为一种中间至高分子量聚合物，即，这些聚合物材料通常具有分子量分布为4至约7,较佳地为4至约5.5。

在本发明的组合物中的丙烯聚合物材料为(a) 丙烯均聚物;(b)丙烯的无规共聚物以及选自包括乙烯和C_4—C_{10}1-烯烃的无规共聚物，如烯烃为乙烯时，最大的聚合的乙烯含量约10%(较佳地为约4%)(重量)，当烯烃为C_4—C_{10}1-烯烃时，最大的其聚合含量为约20%(较佳地约16%)(重量)。(c)丙烯的无规三元聚合物和选自包括乙烯和C_4—$C_8$1-烯烃，最大的聚合C_4—$C_8$1-烯烃含量为约20%(较佳地允为16%)(重量)，以及当乙烯是烯烃之一时，最大的聚合的乙烯含量为约5% (较佳地为约4%)(重量)，或者(d)(a)的均聚物或(b) 的无规共聚物，它们是在反应器或一素列反应器中在(a)或(b) 的存在下用乙烯—丙烯橡胶改性，及通过(a) 或(b) 与橡胶物理混和直至得到均相混和物。(d) 的乙烯—丙烯橡胶含量为自约5%至60% 以及所述橡胶的乙烯含量为自约7至70%，较佳地为自10

至 40% 。

C_4—C_{10}1-烯烃包括直链和支链 C_4—C_{10}1-烯烃，诸如：1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3,4-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、3-甲基-1-己烯，以及诸如此类。

较佳的丙烯聚合物材料为丙烯均聚物和丙烯无规共聚物。

在含松香丙烯聚合物的组合物中可含有少量的添加剂，诸如抗氧剂和/或光稳定剂。它们包括用于聚烯烃中的酚类抗氧剂，如：四[亚甲基 3-(3′,5′-二-叔-丁基-4′-羟基苯基）丙酸酯]甲烷，以及热和光稳定剂亚磷酸盐，如：三-(2,4-二-叔-丁苯基)亚磷酸盐。其它的添加剂诸如：填料、着色剂、成核剂以及流动剂也可以同时存在。

以下的实施例，为了说明本发明的较佳的耐辐照丙烯聚合物的组合物以及辐照稳定的制品。

实施例 1—25

本发明的组合物用不同的配方通过将松香材料和呈片状的具有标称熔融流动速率为 0.3dg/min (ASTM 方法，D1238 —82，条件 L) 的 Profax 6801 丙烯均聚合物混和制备。在某些配分中采用具有熔融流动速率 (MFR)为 12—14dg/min 的聚丙烯。通过用有机过氧化物即：Lupersol 101 2,5-二甲基-2,5-双-叔-丁基过氧化己烷处理得到所要形成的分子量分布和标称熔融流体速率为 0.3 的经减粘裂化的一般的结晶状聚丙烯固体。所有的配方含有 0.1%的硬酯酸钙。以及除了说明者外，有 0.05 至 0.2%HALS 即双(2,2,6,6,-四甲基,-4-哌啶基）癸二酸盐，该成份以细粉末状态和熔融化合物混合在一起，并将产生的混合物挤压成 40 密尔的片。

用于实施例 1—11 的松香材料为 Abitol 技术的氢化松香醇，在实施例 12—19 中，为基本上全部氢化的松香甲酯 Hecolyn D，而在实施例 20—25 中，为基本上全部氢化的木松香 Foral AX，所有这些松香商业上都可购买到。

由这些配方制备的片曝露于钴 60 的 γ 射线在两种不同剂量水平，即：3 兆拉德如 5 兆拉德。辐照过的片于 60℃老化，并在整个辐照的 5—3 周的周期内选定间隔测试冲击强度 (Gardner)。相同的配方在未辐照条件下按照相同的流程，作为不含松香材料的对照组合物材料评价。冲击强度 2.0 吋-磅或少于 2.0 吋-磅作为是不合格的试样。未辐照的试样的典型的冲击强度为 30—35 吋-磅。

表Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ分别表示实施例 1 —11、12—19 和 20—25 的配方的成份和得到的典型的数据。在表Ⅰ中给出了对比组合物的成份和典型的数据。在实施例数字栏中成份的数量是以丙烯聚合物材料的% 表示。

实施例 26

重复实施例 8a—8c 的过程和成份，但用 0.1%四[亚甲基 3-(3′,5′-二-叔-丁基-4′-羟苯基) 丙酸酯]甲烷代替 0.12%双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。用 3 兆拉德和 5 兆拉德剂量幅照过的以及未辐照过的试样损坏的天数超过 113 日。而用相同组份但不用松香制备的试样用 5 兆拉德剂量在 8 天幅照后损坏。

实施例 27

重复实施例 8a—8c 的过程和成份，但用商业上可购到的 Pexite WG 木松香代替氢化松香醇以及受阻胺的用量为 0.1%。用 3 兆拉德和 5 兆拉德剂量幅照的以及未辐照的试样损坏天数超过 113 日。

在读了前面的说胆，本领域中的技术人员将容易发现本发明的其它特点，优点和实施例子，而本发明的具体实例仅仅为了详细说明的目的，在不脱离本发明的构思精神下可以对这些具体实施例作出各种改进，而本发明的范围将在权利要求书中体现。

表 1

实施例	对比试验例	松香材料	HALS 剂量(%,拉德)		至试样损坏的天数(DTE)
1a		4	—	0	>319
1b		4	—	3	>319
1c		4	—	5	>319
2a		1	—	0	>319
2b		1	—	3	>319
2c		1	—	5	43
3a*		1	—	0	>250
3b*		1	—	3	>250
3c*		1	—	5	38
	1a	—	—	0	>319
	1b	—	—	3	0
	1c	—	—	5	0
	2a*	—	—	0	>334
	2b*	—	—	3	0
	2c*	—	—	5	0
4a		4	0.12	0	>371
4b		4	0.12	3	>371
4c		4	0.12	5	>371
5a		2	0.12	0	>371
5b		2	0.12	3	>371
5c		2	0.12	5	>371
6a		1	0.12	0	>371
6b		1	0.12	3	>371
6c		1	0.12	5	>371
7a*		1	0.12	0	>250
7b*		1	0.12	3	>250
7c*		1	0.12	5	>250
8a		0.5	0.12	0	>370

表　1

实施例	对比试验例	松香材料	HALS 剂量(兆拉德)		至试样损坏的天数(DTE)
8b		0.5	0.12	3	>370
8c		0.5	0.12	5	>370
9a		0.5	0.05	0	>112
9b		0.5	0.05	3	>112
9c		0.5	0.05	5	>112
10a		0.5	0.25	>1	12
10b		0.5	0.2	0	>112
10c		0.5	0.2	3	>112
11a		0.1	0.12	0	>370
11b		0.1	0.12	3	>370
11c		0.1	0.12	5	>370
	3a	—	0.12	0	>370
	3b	—	0.12	3	>370
	3c	—	0.12	5	11
	4a*	—	0.12	0	>250
	4b*	—	0.12	3	>250
	4c*	—	0.12	5	33

* 聚丙烯减粘裂解至 MFR12—14dg/min。

表 2

实施例	松香材料	HALS	剂量(兆特德)	至试样损坏的天数(DTE)
12a	4	—	0	>319
12b	4	—	3	>319
12c	4	—	5	71
13a	1	—	0	>319
13b	1	—	3	>319
13c	1	—	5	0
14a*	1	—	0	>250
14b*	1	—	3	>250
14c*	1	—	5	38
15a	4	0.12	0	>371
15b	4	0.12	3	>371
15c	4	0.12	5	>371
16a	2	0.12	0	>371
16b	2	0.12	3	>371
16c	2	0.12	5	>371
17a	1	0.12	0	>371
17b	1	0.12	3	>371
17c	1	0.12	5	>371
18a*	1	0.12	0	>250
18b*	1	0.12	3	>250
18c*	1	0.12	5	>250
19a	0.5	0.12	0	>250
19b	0.5	0.12	3	>250
19c	0.5	0.12	5	>250

* 聚丙烯减粘裂解至 MFR12—14dg/min。

表 3

实施例	松香材料	HALS	剂量(兆拉德)	至试样损坏的天数(DTE)
20a	4	0.12	0	>371
20b	4	0.12	3	>371
20c	4	0.12	5	11
21a	2	0.12	0	>371
21b	2	0.12	3	>371
21c	2	0.12	5	35
22a	1	0.12	0	>371
22b	1	0.12	3	>371
22c	1	0.12	5	64
23a*	1	0.12	0	>250
23b*	1	0.12	3	>250
23c*	1	0.12	5	125
24a	0.5	0.12	0	>250
24b	0.5	0.12	3	>250
24c	0.5	0.12	5	167
25a	0.5	—	0	>113
25b	0.5	—	3	>113
25c	0.5	—	5	13

* 聚丙烯减粘裂解至 MFR12—14dg/min。