

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/04

C08L 23/08 C08J 5/18

/(C08L23/08,

23:02)(C08L23/04,

23:02)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01800531.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 1408009A

[22] 申请日 2001.3.8 [21] 申请号 01800531.4

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 16 [33] US [31] 09/526,357

[86] 国际申请 PCT/US01/07439 2001.3.8

[87] 国际公布 WO01/70877 英 2001.9.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.15

[71] 申请人 巴克斯特国际有限公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 L·伍 S·香格 M·T·K·林

Y-P·S·丁 T·杨

C·桑德福德 T·常

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

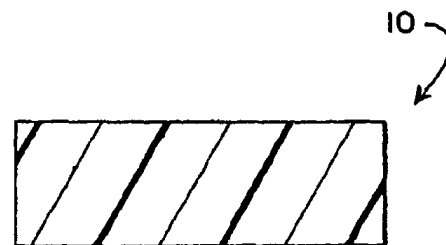
权利要求书 10 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于制造单层和多层膜的耐高压加热的非粘合的可热封的聚合物共混物

[57] 摘要

本发明提供了用于制造单层膜或多层膜中的一层的聚合物共混物。该共混物具有第一组分和第二组分。第一组分选自：(1)密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2)丙烯酸低级烷基酯，(3)低级烷基取代的丙烯酸烷基酯和(4)离子键聚合物。第一组分的含量应为共混物的约 99wt% - 约 55wt%。第二组分的含量为共混物的约 45wt% - 约 1wt%，该组分由以下一种或多种聚合物组成：(1)含丙烯的聚合物，(2)聚丁烯聚合物，(3)聚甲基戊烯聚合物，(4)含环烯烃的聚合物和(5)含桥联多环烷的聚合物。当该共混物制成膜时，按 ASTM D882 方法测定，其弹性模量小于约 60,000psi，按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，内部粘性等级大于约 2，对于厚度为，

约 5 密耳 - 约 15 密耳的膜，在 120°C 和 27psi 负荷下试样蠕变小于或等于 150% 该膜能够制成或被热封成具有密封的容器，其中，当容器在 121°C 下高压加热一小时后该密封仍保持完整无损。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于制造单层膜或多层膜中的一层的聚合物共混物，该共混物包括：

选自下列的第一组分：(1)密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2)乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物，(3)乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和(4)离子型聚合物，第一组分的含量为共混物的约 99wt% - 约 55wt%；

第二组分的含量为共混物重量的约 45wt% - 约 1wt%，并由以下的一种或多种聚合物组成：(1)含丙烯的聚合物，(2)聚丁烯聚合物，(3)聚甲基戊烯聚合物，(4)含环烯烃的聚合物和(5)含桥联多环烷的聚合物；和

将共混物制造成膜时，按 ASTM D882 方法测定，其弹性模量小于约 60,000psi，按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，内部粘性等级大于约 2，对于厚度约 5 密耳 - 约 15 密耳的膜，在 120°C 和 27psi 负荷下试样蠕变度小于或等于 150%，该膜能够制成或被热封成其中带有密封的容器，当容器在 121°C 下进行高压加热一小时后该密封仍保持完整无损。

2. 权利要求 1 的共混物，其中含丙烯的聚合物选自聚丙烯的均聚物，和丙烯与选自具有约 2 - 约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

3. 权利要求 2 的共混物，其中的第二组分是乙烯的含量为共聚物 1-6wt%的丙烯和乙烯共聚物。

4. 权利要求 2 的共混物，其中的第二组分是第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

5. 权利要求 4 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 3 倍。

6. 权利要求 4 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 5 倍。

7. 权利要求 4 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温

度比第二熔点温度高至少约 5℃。

8. 权利要求 4 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯的聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 10℃。

5 9. 权利要求 1 的共混物，其中的环烯烃在环中具有 5 到约 10 个碳。

10. 权利要求 9 的共混物，其中的环烯烃选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯、和环辛二烯。

10 11. 权利要求 1 的共混物，其中的桥联多环烷具有至少 7 个碳。

12. 权利要求 11 的共混物，其中的桥联多环烷选自具有至少 7 个碳的多环烷。

13. 权利要求 1 的共混物，其中的 α -烯烃具有 3 - 17 个碳。

14. 权利要求 1 的共混物，其中的 α -烯烃具有 4 - 8 个碳。

15 15. 权利要求 14 的共混物，其中的乙烯和 α -烯烃共聚物用单位点催化剂制得。

16. 权利要求 1 的共混物，其中的共混物受到过约 20kGy - 约 200kGy 剂量的电子束辐射。

20 17. 权利要求 1 的共混物，其中的内部雾度按 ASTM D1003 方法测定小于 15%。

18. 一种用于制造单层膜或多层膜中的一层的聚合物共混物，该共混物包括：

25 选自下列的第一组分：(1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物，(3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和 (4) 离子型聚合物，第一组分的含量为共混物的约 99wt% - 约 55wt%；

30 含量为共混物的约 45wt% - 约 1wt% 的第二组分，该组分由以下的一种或多种聚合物组成：(1) 含丙烯的聚合物，(2) 聚丁烯聚合物，(3) 聚甲基戊烯聚合物，(4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的聚合物；和

其中，该共混物受到过约 20kGy 到约 200kGy 剂量的电子束辐射。

19. 权利要求 18 的共混物，其中，当共混物制造成膜时，按 ASTM

D882 方法测定，其弹性模量为小于约 60,000psi，按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，内部粘性等级大于约 2，对于具有约 5 密耳 - 约 15 密耳厚度的膜，在 120℃和 27psi 负荷下试样蠕变小于或等于 150%，该膜能或被热封成具有密封的容器，其中的密封当
5 容器在 121℃下高压加热一小时后仍保持完整无损。

20. 权利要求 18 的共混物，其中，当暴露在电子束辐射下时，共混物暴露在小于环境条件的氧气分压下。

21. 权利要求 18 的共混物，其中含丙烯的聚合物选自聚丙烯的均聚物，和丙烯与选自具有约 2 - 约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共
10 聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

22. 权利要求 18 的共混物，其中的第二组分是丙烯和乙烯的共聚物，其乙烯含量为共聚物的 1-6wt%。

23. 权利要求 18 的共混物，其中的第二组分是第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

24. 权利要求 23 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一
15 熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 3 倍。

25. 权利要求 23 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一
20 熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 5 倍。

26. 权利要求 23 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一
熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点
温度比第二熔点温度高至少约 5℃。

27. 权利要求 23 的共混物，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一
25 熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点
温度比第二熔点温度高至少约 10℃。

28. 权利要求 18 的共混物，其中的环烯烃在环中具有 5 - 约 10
个碳。

29. 权利要求 28 的共混物，其中的环烯烃选自取代或未取代的环
30 戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯和环辛烯，
环辛二烯。

30. 权利要求 18 的共混物，其中的桥联多环烷具有至少 7 个碳。

31. 权利要求 30 的共混物, 其中的桥联多环烷选自具有至少 7 个碳的多环烃。

32. 权利要求 18 的共混物, 其中的 α -烯烃具有 3-17 个碳。

33. 权利要求 18 的共混物, 其中 α -烯烃具有 4-8 个碳。

5 34. 权利要求 32 的共混物, 其中的乙烯和 α -烯烃共聚物由单位点催化剂制得。

35. 一种单层膜, 该膜包括:

10 选自下列的第一组分: (1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物, (2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物, (3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和 (4) 离子型聚合物, 第一组分的含量为共混物的约 99wt% - 约 55wt%;

15 含量为共混物的约 45wt% - 约 1wt% 的第二组分, 该组分由以下的一种或多种聚合物组成: (1) 含丙烯的聚合物, (2) 聚丁烯聚合物, (3) 聚甲基戊烯聚合物, (4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的聚合物; 和

20 按 ASTM D882 方法测定, 其弹性模量小于约 60,000psi, 按 ASTM D1003 方法测定, 其内部雾度小于约 25%, 内部粘性等级大于约 2, 对于具有约 5 密耳 - 约 15 密耳厚度的膜, 在 120°C 和 27psi 负荷下的试样蠕变小于或等于 150%, 该膜能够制成或被热封成具有密封的容器, 其中的密封当容器在 121°C 下进行高压加热一小时后仍保持完整无损。

36. 权利要求 35 的膜, 其中含丙烯的聚合物选自聚丙烯的均聚物, 和丙烯与选自具有约 2 - 约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

25 37. 权利要求 36 的膜, 其中的第二组分是丙烯和乙烯共聚物, 其乙烯含量为共聚物的 1-6wt%。

38. 权利要求 36 的膜, 其中的第二组分是第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

30 39. 权利要求 38 的膜, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率, 第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率, 其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 3 倍。

40. 权利要求 38 的膜, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔体

流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 5 倍。

41. 权利要求 38 的膜，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 5℃。

42. 权利要求 38 的膜，其中，第一种含丙烯的聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 10℃。

43. 权利要求 35 的膜，其中的环烯烃在环中具有 5 - 约 10 个碳。

44. 权利要求 43 的膜，其中的环烯烃选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯和环辛二烯。

45. 权利要求 35 的膜，其中的桥联多环烷具有至少 7 个碳。

46. 权利要求 45 的膜，其中的桥联多环烷选自具有至少 7 个碳的多环烷。

47. 权利要求 35 的膜，其中的 α -烯烃具有 3 - 17 个碳。

48. 权利要求 35 的膜，其中的 α -烯烃具有 4 - 8 个碳。

49. 权利要求 48 的膜，其中的乙烯和 α -烯烃共聚物由单位点催化剂制得。

50. 权利要求 35 的膜，其中的共混物受到过剂量为约 20kGy - 200kGy 的电子束辐射。

51. 权利要求 35 的膜，其中的内部雾度按 ASTM D1003 方法测定小于 15%。

52. 一种单层膜，该单层膜包括：

选自下列的第一组分：(1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物，(3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和(4) 离子键聚合物，第一组分的含量为共混物的约 99wt% - 约 55wt%，和

含量为共混物的约 45wt% - 约 1wt%的第二组分，该组分由以下的一种或多种聚合物组成：(1) 含丙烯的聚合物，(2) 聚丁烯聚合物，(3) 聚甲基戊烯聚合物，(4) 含环烯烃的聚合物和(5) 含桥联多环烷的聚合物；和

其中，该膜受到过剂量为约 20kGy - 约 200kGy 的电子束辐射。

53. 权利要求 52 的膜，按 ASTM D882 方法测定，其弹性模量的小于约 60,000psi，按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，内部粘性等级大于约 2，对于厚度为约 5 密耳 - 约 15 密耳的膜，在
5 120°C 和 27psi 负荷下试样蠕变小于或等于 150%，该膜能够制成或被热封成具有密封的容器，其中，当容器在 121°C 下高压加热一小时后密封仍保持完整无损。

54. 权利要求 52 的膜，其中，当曝露在电子束辐射下时，该膜曝露在小于环境条件的氧气分压下。

10 55. 权利要求 52 的膜，其中的含丙烯聚合物选自聚丙烯的均聚物，和丙烯与选自具有约 2 - 约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

56. 权利要求 52 的膜，其中的第二组分是丙烯和乙烯共聚物，其乙烯含量为共聚物的 1-6wt%。

15 57. 权利要求 52 的膜，其中的第二组分是第一种含丙烯的聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

58. 权利要求 57 的膜，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 3 倍。

20 59. 权利要求 57 的膜，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 5 倍。

60. 权利要求 57 的膜，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度
25 比第二熔点温度高至少约 5°C。

61. 权利要求 57 的膜，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 10°C。

62. 权利要求 52 的膜，其中的环烯烃在环中具有 5 - 约 10 个碳。

30 63. 权利要求 52 的膜，其中的环烯烃选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯和环辛二烯。

64. 权利要求 52 的膜, 其中的桥联多环烷具有至少 7 个碳。

65. 权利要求 64 的膜, 其中的桥联多环烷选自具有至少 7 个碳的多环烷。

66. 权利要求 52 的膜, 其中的 α -烯烃具有 3-17 个碳。

5 67. 权利要求 52 的膜, 其中的 α -烯烃具有 4-8 个碳。

68. 权利要求 66 的膜, 其中的乙烯和 α -烯烃共聚物由单位点催化剂制得。

69. 一种非取向的和含非-PVC 的膜的制备方法, 该方法包括以下步骤:

10 提供选自下列的第一组分: (1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物, (2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物, (3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和 (4) 离子型聚合物, 第一组分的含量为共混物的约 99wt%-约 55wt%;

15 提供其含量为共混物的约 45wt%-约 1wt%的第二组分, 该第二组分由以下一种或多种聚合物组成: (1) 含丙烯的聚合物, (2) 聚丁烯聚合物, (3) 聚甲基戊烯聚合物, (4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的聚合物;

将第一组分和第二组分混合成既定的共混物; 和

20 将该共混物加工成单层膜, 其弹性模量按 ASTM D882 方法测定小于约 60,000psi, 内部雾度按 ASTM D1003 方法测定小于约 25%, 内部粘性等级大于约 2, 对于为厚度约 5 密耳-约 15 密耳的膜, 在 120°C 和 27psi 负荷下试样蠕变小于或等于 150%, 该膜能够制成或被热封成具有密封的容器, 其中, 当容器在 121°C 下高压加热一小时后该密封仍保持完整无损。

25 70. 权利要求 69 的方法, 其中含丙烯的聚合物选自聚丙烯的均聚物, 和丙烯与选自具有约 2-约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

71. 权利要求 69 的方法, 其中的第二组分是丙烯和乙烯共聚物, 其乙烯含量为该共聚物的 1-6wt%。

30 72. 权利要求 69 的方法, 其中, 第二组分是第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

73. 权利要求 69 的方法, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔

体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约3倍。

74. 权利要求72的方法，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率，第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率，其中的第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约5倍。

75. 权利要求72的方法，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约5℃。

76. 权利要求72的方法，其中，第一种含丙烯聚合物具有第一熔点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约10℃。

77. 权利要求69的方法，其中的环烯烃在环中具有5-约10个碳。

78. 权利要求77的方法，其中的环烯烃选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯和环辛二烯。

79. 权利要求69的方法，其中的桥联多环烷具有至少7个碳。

80. 权利要求79的方法，其中的桥联多环烷选自具有至少7个碳的多环烷。

81. 权利要求69的方法，其中的 α -烯烃具有3-17个碳。

82. 权利要求69的方法，其中的 α -烯烃具有4-8个碳。

83. 权利要求82的方法，其中的乙烯和 α -烯烃共聚物由单位点催化剂制得。

84. 权利要求69的方法，其中，加工共混物的步骤包括受到过剂量为约20kGy-约200kGy的电子束辐射的步骤。

85. 权利要求69的方法，其中，将该共混物加工成单层膜的步骤包括挤出该共混物的步骤。

86. 一种单层膜或多层膜中的一层的制备方法，该方法包括：

提供选自下列的第一组分：(1)密度小于约0.915g/cc的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2)乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物，(3)乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和(4)离子型聚合物，第一组分的含量为共混物的约99wt%-约55wt%；

提供其含量为共混物的约 45wt% - 约 1wt% 的第二组分, 该第二组分由以下一种或多种聚合物组成: (1) 含丙烯的聚合物, (2) 聚丁烯聚合物, (3) 聚甲基戊烯聚合物, (4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的聚合物;

5 将第一组分和第二组分混合成既定的共混物;

将该共混物加工成单层膜或多层膜中的一层的既定结构; 和

将该结构暴露在剂量约 20kGy - 约 200kGy 的电子束辐射下。

87. 权利要求 86 的方法, 其中其弹性模量按 ASTM D882 方法测定小于约 60,000psi, 内部雾度按 ASTM D1003 方法测定小于约 25%, 内
10 部粘性等级大于约 2, 对于厚度为约 5 密耳 - 约 15 密耳的膜, 在 120 °C 和 27psi 负荷下的试样蠕变小于或等于 150%, 该膜能够制成或被热封成具有密封的容器, 其中, 当容器在 121 °C 下高压加热一小时后该密封仍保持完整无损。

88. 权利要求 86 的方法, 其中, 该膜的曝露步骤包括将氧气分压
15 降低到小于环境条件的步骤。

89. 权利要求 86 的方法, 其中含丙烯的聚合物选自聚丙烯的均聚物, 和丙烯与选自具有约 2 - 约 17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的无规和嵌段共聚物和无规和嵌段三元共聚物。

90. 权利要求 86 的方法, 其中的第二组分是丙烯和乙烯共聚物,
20 其乙烯含量为该共聚物的 1-6wt%。

91. 权利要求 86 的方法, 其中的第二组分是第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯聚合物的共混物。

92. 权利要求 91 的方法, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率, 第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率, 其中的
25 第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 3 倍。

93. 权利要求 91 的方法, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔体流动速率, 第二种含丙烯聚合物具有第二熔体流动速率, 其中的
第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大约 5 倍。

94. 权利要求 91 的方法, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔
30 点温度, 第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度, 其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 5 °C。

95. 权利要求 91 的方法, 其中, 第一种含丙烯聚合物具有第一熔

点温度，第二种含丙烯聚合物具有第二熔点温度，其中的第一熔点温度比第二熔点温度高至少约 10℃。

96. 权利要求 86 的方法，其中的环烯烃在环中具有 5 - 约 10 个碳。

5 97. 权利要求 96 的方法，其中的环烯烃选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯和环辛二烯。

98. 权利要求 86 的方法，其中的桥联多环烷具有至少 7 个碳。

10 99. 权利要求 98 的方法，其中的桥联多环烷选自具有至少 7 个碳的多环烷。

100. 权利要求 86 的方法，其中的 α -烯烃具有 3 - 17 个碳。

101. 权利要求 86 的方法，其中的 α -烯烃具有 4 - 8 个碳。

102. 权利要求 100 的方法，其中的乙烯和 α -烯烃共聚物由单位点催化剂制得。

15 103. 权利要求 86 的方法，其中，加工共混物的步骤包括将共混物挤出成膜或多层膜中的一层的步骤。

用于制造单层和多层膜的耐高压加热的
非粘合的可热封的聚合物共混物

5 技术领域

本发明一般涉及用于制造薄膜的聚合物共混物，更具体地涉及一种变形小的膜，该膜在蒸汽消毒时是非粘合、可热封的，适于制造成柔性医用容器。

发明背景

10 在医疗领域中，经常需对有益的药剂进行收集、加工和将其贮存在容器中进行运输，最终经过管子输给病人，以取得治疗效果，用于制造这种容器的材料必须具有独特的综合性能。例如，要对溶液中的微粒污染情况作目测检查，就要求有一种光学透明的容器。制成容器壁的材料必须是足够柔软的，以便能通过挤压容器壁的方法输送溶
15 液，而又不会将空气引入容器中。该材料必须在很宽的温度范围内保持其柔性和韧性。由于一些溶液，例如某些预混合的药品溶液是在如-25 -30℃的温度下在容器中贮存和运输的，以使药品的降解最小化，因此，该材料必须能在低温下保持其柔性和韧性。该材料也必须是功能性的和在高温下耐变形的，以经得起蒸汽消毒的加热；蒸汽消
20 毒是大多数医疗流体容器和营养品在运输前要经受的过程。消毒过程通常包括，在通常的121℃和高压下将容器暴露在蒸汽中。

为了容易制成有用的制品，该材料最好是使用热封技术就可密封的材料。因此，该材料必须具有足够的热塑性，以便在受热时能够熔融。

25 对该材料的进一步要求是，在预期的使用之后，对由该材料制成的制品进行处理时要尽可能减少其对环境的影响。对于那些要在土地填埋中进行处理的制品，在制造制品时最好尽可能少加入或避免加入可浸出的低分子量组分。如果能对其制造过程中所产生的碎料进行热再加工，那么使用这种材料就能实现更多的利益。

30 对于要通过焚化处理来尽可能降低生物公害的那些容器，所使用的材料最好能尽可能减少或不生成环境所不希望的和腐蚀性的无机酸。

同时，这种材料最好不加入或只加入少量增塑剂、稳定剂等低分子添加剂，因为这些添加剂可能会释放到医药或生物流体中。

5 由于软质聚氯乙烯(PVC)能够满足多种多样的功能要求，所以在制造医疗袋时它是经常被选择的材料。PVC 还具有一种显著的优点，即，它是用来制造可满足上述要求的器件的最有成本效果的材料之一。然而，PVC 在该市场上也有许多缺点。这些缺点包括，就氯的含量而言 PVC 化合物和某些药物的配伍禁忌性，它对环境的影响和市场上普遍对 PVC 的日益增长的负面观念。因此，已经有许多材料被设计用来替代 PVC。然而，大多数代用材料太昂贵而不能实现，而且也还
10 不能满足上述的所有要求。

现已经开发出能满足医用容器和管材许多要求的聚烯烃和聚烯烃合金，而没有 PVC 的有关缺点。聚烯烃一般都能和医疗用品相容，因为聚烯烃向流体的抽出性比较低。它们在焚化时不产生有害的降解物，同时也合适用于热塑性回收处理，所以许多聚烯烃在环境方面是
15 安全的。许多聚烯烃都是价格较低的材料，因此可当作 PVC 的经济的替代品。然而，要以聚烯烃代替 PVC 所有优异的特性，仍然有许多障碍需要克服。

例如，在使用某些聚烯烃制造医用管材时已经遇到了问题。已经发现这种管材的表面性能较差，以致于当使用滑动夹具来夹紧管子时
20 很易被切断、切破或划伤。同时，某些具有良好模量特性的聚烯烃，如超低密度聚乙烯，其熔融温度要低于高温高压处理过程所能达到的温度。

众所周知，通过化学药剂或通过高能电离辐射进行交联可提高聚合物母体的耐热性。化学交联是贯穿于各聚合物链之间的共价键，该
25 共价键在高温下-甚至在聚合物的熔点以上都能极大地减缓聚合物的变形和流动倾向。例如，受让给 Terumo 的美国专利 4,465,487 公开了如下内容：通过高能(2Mev)电子束以 50kGy 到 100kGy 之间的剂量照射乙烯/醋酸乙烯酯共聚物使其凝胶含量达到 50%~85%，以这种方法来制造耐蒸汽高温高压处理的医用容器。'487 专利公开了如下内
30 容：如果在封合到一起之前照射容器的 EVA 侧壁使其凝胶含量达到约 50%或更高，它们就易于剥离(第 4 栏第 20-30 行)。因此，'487 专利认为，要在容器封合成口袋，并仅保留端口区域未封合之后才照射容

器的侧壁。

美国专利 4,453,940 也公开了由 EVA 和其它材料制造医用容器的类似内容。'940 专利也公开了以高能电子束对材料进行交联来提高 EVA 的耐高温高压性能的步骤。'940 专利警告说, 如果交联度超过 50%, 便不可能进行热封合(第 4 栏第 27-35 行)。

美国专利 4,401,536 公开了对聚丙烯和 EVA 或 EEA 的共混物制成的半刚性容器进行交联的内容。此专利没有公开乙烯 α -烯烃与聚丙烯结合使用的内容。该专利还认为, 如果在成形之前进行辐射, 便会导致制品的热稳定性变差(第 4 栏第 25-28 行)。

10 受让给本受让人的美国专利 4,892,604 和 5,066,290 都公开了一种医用容器, 该容器具有共挤出高密度聚乙烯表层和醋酸乙烯酯含量约为 18% 的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物核心层。在通过常规的射频热封方法制成容器之后, 再用约 5Mev 的高能电子束加速器的约 100kGy 射线对组件进行电离辐射。高密度聚乙烯层作为湿气和气体传递的隔离层, 可以使无菌流体的含量按世界各种药典的要求保持相对恒定的浓度。然而, 在这种材料结构中仍有某些严重的缺陷: 1) 由于交联的 EVA 层如果不是不能封合的话, 也是难以封合的(这使得制造过程的效率非常低下), 所以用这样材料结构来制造容器时, 该容器必须在交联过程之前进行制造; 和 2) 要达到充分交联所需的辐射剂量也会释放出大量的醋酸, 这是辐射暴露的副产物。由于 HDPE 具有气体传递阻隔层的作用, 所以, 所捕集到的醋酸会使流体的内容物的酸性变得相当高-这是非常不希望发生的后果。

25 受让给 W. R. Grace 的美国专利 4,643,926 公开了由多层材料制造医用溶液容器的内容, 在某些实施方案中, 想要进行热封的材料层是以聚丙烯为主要成分制成的。众所周知, 由于聚丙烯暴露在辐射下时会发生链断裂现象, 所以热封层仍能保持热塑性并能够被热封合到类似的表面上。因此, 整个多层膜就可以被热封合并能够经受得住高压高温。然而, 由于多层结构的复杂性和可能需要洗涤并要在膜中引入用于清除酸的化合物(见美国专利 5,445,893)以除去照射 EVA 时所产生的酸性副产物, 这使得过程相当复杂和成本非常高。此外, 由于该膜是由一些非常不同的材料构造而成, 如果想要没有极大降低其光学和机械性能而加工回收其裁边料和其它碎膜片, 则是非常困难和不现实

的。

美国专利 5,055,328 公开了一种多层不同交联度的膜，其中的热封层含有外加的抗氧化剂，用来延缓交联并使交联后容易进行热封。同样，加拿大专利 1,125,229 也公开了另一种不同交联度的多层膜，其中的外层含有交联增强剂。然而，这些结构都是多层结构，没有提到在高压加热期间的自粘合问题。

Sun 的美国专利 4,724,176 公开了一种由多层膜制成的能取向热收缩的容器，通过控制辐射过程，该容器带有一种辐射交联的外层，同时还带有一种非交联的内密封层。内层和外层都可以是 EVA 共聚物。该容器的设计是在受热时会可收缩的，因此，不适合用作那种在高压加热过程之后仍必须基本保持其整个容积的容器。

本发明的主要目的是提供一种聚合物材料，该聚合物材料总体说来是优于我们所知道的，迄今在本领域已知的，或已经工业化使用的，或已在市场中推广的那些材料。这样材料的性能包括柔韧性、目测的光学透明性，和足够的热耐性，以便经得起温度高达 121℃ 的蒸汽消毒过程，而不会发生显著的变形或自粘合。该材料也应当是非取向、非粘合并能使用热封技术进行封合的。该材料也应当基本不含低分子量的可浸出添加剂，并能够通过焚化进行安全的处理而不会产生大量的腐蚀性无机酸。最后，该材料还应当成为目前用作医疗器械的各种 PVC 制剂的低成本的替代品。

美国专利 5,879,768 公开了一种用于包装可流动材料的袋子，该袋子由带有聚合物组合物封合层的材料制成，该聚合物组合物包含：(A) 和 (B) 两种聚合物：(A) 是 10 到 100% 的 (1) 和 (2) 的混合物；(1) 是 5 到 95% 的至少一种均匀支化的，基本上是线性的乙烯/ α -烯烃共聚物，(2) 是 5 到 95% 的密度为 0.916-0.930g/cc 的高压低密度聚乙烯；(B) 是 0-90% 的选自超低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高压低密度聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物和均匀支化的线性乙烯聚合物中的一种聚合物。’768 专利既没有公开将该共混物暴露在辐射下，也没有公开将均匀支化的，基本上是线性的乙烯/ α -烯烃共聚物与聚丙烯进行共混的内容。

将超过一种聚合物进行共混制成合金组合物时，难以同时达到上述的所有目的。例如，许多合金会产生显著的光散射；这样，它们就

不能满足光学透明性的要求。光散射强度(通过雾度测定)取决于微米(μ)级组分的域尺寸,和组分折光指数的近似程度。通常,要选择到可以满意地加工成非常小的域尺寸,而又具有不匹配的最小的折光指数的组分是一项很困难的任务。本发明的目的就是为了解决各种各样问题。

5 发明概述

本发明提供了用于制造单层膜或多层膜中的一层的聚合物共混物。该共混物具有第一组分和第二组分。第一组分选自:(1)密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物,(2)乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物,(3)乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和(4)离子型聚合物,通常称作离子键聚合物。第二组分选自以下一种或多种聚合物:(1)含丙烯的聚合物,(2)含丁烯的聚合物,(3)含聚甲基戊烯的聚合物,(4)含环烯烃的聚合物和(5)含桥联多环烷的聚合物。第一组分的含量约为共混物的 99wt%~约 55wt%,第二组分的含量约为共混物的 45wt%~约 1wt%。

如将该共混物制成膜,按 ASTM D882 方法测定,该膜的弹性模量小于约 60,000psi,按 ASTM D1003 方法测定,其内部雾度小于约 25%,其如下定义的自粘性等级大于约 2,对袋子的外层材料只有轻微的粘性或没粘性。在 120°C 和约 27psi 的负荷下试样的蠕变小于或等于 150%,该膜能被热封成带有密封的容器,其中的密封当填充了液体的容器在 121°C 下进行高压加热一小时后仍保持完整无损。

本发明还提供一种具有足够的耐热变形性以经得起蒸汽消毒条件的非-PVC 膜和非取向膜。用第一组分和第二组分的共混物制成膜。第一组分选自:(1)密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物,(2)乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物,(3)乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和(4)离子型聚合物,通常称作离子键聚合物。第二组分选自以下一种或多种聚合物:(1)含丙烯的聚合物,(2)含丁烯的聚合物,(3)含聚甲基戊烯的聚合物,(4)含环烯烃的聚合物和(5)含桥联多环烷的聚合物。第一组分的含量为共混物的约 99wt%到约 55wt%,第二组分的含量为共混物的约 45wt%到约 1wt%。

按 ASTM D882 方法测定,该膜的弹性模量小于约 60,000psi,按 ASTM D1003 方法测定,其内部雾度的小于约 25%,其如下定义的自粘

性等级大于约 2, 对袋子的外层材料只有轻微的粘性或没有粘性, 在 120°C 和约 27psi 的负荷下试样的蠕变小于或等于 150%, 该膜能被热封成带有密封的容器, 其中的密封当填充液体的容器在 121°C 下进行高压加热一小时后仍保持完整无损。

5 本发明进一步提供非-PVC 和非取向膜的制造方法。该方法包括以下步骤: 将第一种和第二种组分混合成既定的共混物, 将该共混物挤出成膜, 然后将该膜暴露在电子束的辐射下。第一组分选自: (1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物, (2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物, (3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和
10 (4) 离子型聚合物, 通常称作离子键聚合物。第二组分选自以下一种或多种聚合物: (1) 含丙烯的聚合物, (2) 含丁烯的聚合物, (3) 含聚甲基戊烯的聚合物, (4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的聚合物。第一组分的含量为共混物的约 99wt% 到约 55wt%, 第二组分的含量为共混物的约 45wt% 到约 1wt%。

15 按 ASTM D882 方法测定, 该膜的弹性模量小于约 60,000psi, 按 ASTM D1003 方法测定, 其内部雾度的小于约 25%, 其如下定义的自粘性等级大于约 2, 对袋子的外层材料只有轻微的粘性或没有粘性, 在 120°C 和约 27psi 的负荷下试样的蠕变小于或等于 150%, 该膜能被热封成带有密封的容器, 其中的密封当填充液体的容器在 121°C 下进行
20 高压加热一小时后仍保持完整无损。

附图简述

图 1 是本发明单层膜的横截面图;
图 2 是本发明多层膜的横截面图;
图 3 是由本发明膜制造的材料容器;
25 图 4 是静脉注射流体给药套件;
图 5 是腹膜透析容器和管套件; 和
图 6 是具有可剥离密封分隔室的双腔室袋。

发明详述

30 本发明是能容许有许多不同形式实施方案的。对于本发明优选实施方案的公开, 应当理解为所公开的内容仅为本发明原理的例证, 而非企图将本发明的各方面限制在所示的实施方案内。

I. 聚合物共混物及其单层膜

含丙烯聚合物不同。第一个不同点是第一种含丙烯聚合物优选的熔体流动速率至少应比第二种含丙烯聚合物的熔体流动速率大约 3 倍，更优选的是大约 5 倍。第二个不同点是第一种含丙烯聚合物优选的熔点至少应比第二种含丙烯聚合物的熔点高约 5℃，更优选的是高约 10℃。熔点按 ASTM D3417 方法测定(通过差示扫描量热计测定聚合物的熔融和结晶焓)。第一种含丙烯聚合物可以在第一方、在第二方面或

5 两方面都与第二种含丙烯聚合物的不同。

在美国专利 5,218,049, 5,854,349, 5,863,986, 5,795,945, 5,792,824; 和欧洲专利号 EP 0 291,208, EP 0 283,164, EP 0 497,567

10 中都可看到环烯烃和桥联多环烷的合适均聚物和共聚物及其共混物，在此将这些专利一并列出供参考并将其示为本发明书的一部分。

在本发明的优选形式中，合适的环烯烃单体是在环中具有 5~约 10 个碳的单环化合物。环烯烃单体可选自取代或未取代的环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯、环庚烯、环庚二烯、环辛烯和环辛二烯。

15 合适的取代基包括低级烷基和丙烯酸酯衍生物等。

在本发明的优选形式中，合适的桥联多环烷单体具有两个或更多个环，更优选的是包括至少 7 个碳。这些环可以是取代或未取代的。合适的取代基包括低级烷基、芳基、芳烷基、乙烯基、烯丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基等。桥联多环烷选自在上面列出的专利和专利申请中

20 所公开的那些多环烷。合适的含桥联多环烷的聚合物已由 Ticona 以商品名 TOPAS, 由 Nippon Zeon 以商品名 ZBONEX 和 ZBONOR, 由 Daikyo Gomu Seiko 以商品名 CZ 树脂, 和由 Mitsui Petrochemical Company 以商品名 APEL 销售。

在本发明的优选形式中，该膜将具有以下物理性能：(1)按 ASTM

25 D-882 方法测定，其弹性模量小于约 60,000psi, (2)按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，(3)其自粘性大于如下定义的约 2, (4)对袋子的外层材料没有粘合性，(5)在 120℃和约 27psi 负荷下其试样蠕变小于或等于 150%，和(6)该膜能被热封成具有密封的容器，其中的密封当填充液体的容器在 121℃下高压加热一小时后仍保持完整无损。

30

该膜也有足够的柔韧性，可用来制造可流动材料的容器。按 ASTM D882 方法测定，该膜的弹性模量小于约 60,000psi, 更优选的是小于

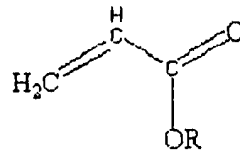


图 1

R 基团指的是具有 1 到 17 个碳的烷烃。因此，术语“丙烯酸低级烷基酯”是包括，但不限于，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等。

术语“烷基取代的丙烯酸烷基酯”指的是具有图 2 所示通式的共聚单体：

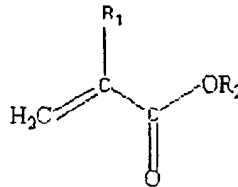


图 2

R_1 和 R_2 是具有 1 到 17 个碳的烷烃，可具有相同数目的碳或不同数目的碳。因此，术语“烷基取代的丙烯酸烷基酯”包括，但不限于，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和乙基丙烯酸丁酯等。

合适的含丙烯聚合物包括选自下列的聚合物：聚丙烯的均聚物，丙烯与选自具有 2-17 个碳的 α -烯烃的一种或多种共聚单体的共聚物和三元共聚物。合适的聚丙烯共聚物和三元共聚物包括无规或嵌段丙烯和乙烯共聚物或无规或嵌段丙烯/乙烯/丁烯三元共聚物。合适的丙烯和 α -烯烃共聚物是由 Montell 以商品名 PRO FAX, PRO FAX ULTRA 和 CATALLOY 销售的那些共聚物。

本发明也考虑使用含丙烯的聚合物共混物作为共混物的第二组分。在本发明的优选方式中，共混物包括至少一种含丙烯的第一聚合物和一种含丙烯的第二聚合物。第一种含丙烯聚合物和第二种含丙烯的聚合物可选自上述的丙烯均聚物、共聚物和三元共聚物。在本发明的优选方式中，第一种含丙烯的聚合物至少在两个方面之一与第二种

图 1 所示出的是本发明的单层膜 10。该单层膜 10 是由具有第一组分和第二组分的聚合物共混物制成的。第一组分是选自：(1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃共聚物，(2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的共聚物，(3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的共聚物和
5 (4) 离子型聚合物，通常称作离子键聚合物。第一组分的含量为共混物的约 99wt%~约 55wt%，更优选的是约 60%-85%，最优选的是约 65%-80%。

第二组分选自：(1) 含丙烯的聚合物，(2) 含丁烯的聚合物，(3) 含聚甲基戊烯的聚合物，(4) 含环烯烃的聚合物和 (5) 含桥联多环烷的
10 聚合物。第二组分的含量为共混物的约 45wt%~约 1wt%，更优选的是约 15%-40%，最优选的是约 20%-35%。

按 ASTM D882 方法测定，该膜的弹性模量小于约 60,000psi，按 ASTM D1003 方法测定，其内部雾度小于约 25%，自粘性等级(如下定义的)大于约 2，对袋子的外层材料只有轻微的粘性或没有粘性，在
15 120℃和约 27psi 的负荷下试样的蠕变小于或等于 150%，该膜能被热封成带有密封的容器，其中的密封当填充液体的容器在 121℃下进行高压加热一小时后仍保持完整无损。

在此所用的术语“共聚物”包括无规或嵌段的共聚物、三元共聚物。

合适的乙烯和 α -烯烃共聚物优选的是按 ASTM D-792 方法测定其密度小于约 0.915g/cc 的共聚物，通常称作非常低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE) 等。 α -烯烃应含有 3-17 个碳，更
20 优选的是 4-12，最优选的是含 4-8 个碳。在本发明的优选方式中，乙烯和 α -烯烃共聚物是采用单位点催化剂生产的。其中，合适的单位点催化剂体系，是美国专利 5,783,638 和 5,272,236 中所公开的那些体系。合适的乙烯和 α -烯烃共聚物包括 Dow Chemical Company 以 AFFINITY 商品名、Dupont-Dow 以 ENGAGE 商品名和 Exxon 以 EXACT 和 PLASTOMER 商品名销售的那些共聚物。

术语“丙烯酸低级烷基酯”指的是具有图 1 所示通式的共聚单体：

约 40,000psi, 甚至还要优选的是小于约 30,000, 最优选的是小于约 20,000。如果可流动材料容器是一种静脉注射容器, 该容器在放出内容物时最好能折叠或基本能折叠, 因此其弹性模量按 ASTM D-882 方法测定应小于约 40,000psi, 更优选的是小于约 30,000, 还要优选的是小于约 20,000。

就本发明的目的而言, 自粘性被定义为在高压加热期间膜会自身粘合的倾向。这种性能可用如下试验方法进行测定。切下 8"×2"膜条, 其纵向尺寸较大。将这些膜条辊压成 2"长, 直径大约为 0.5"的管材。用一只纸夹将膜层的一端压缩在一起, 将卷绕膜固定住。然后将管材放在 121℃ 的蒸汽高压釜中 30 分钟。让试样冷却至少一小时。然后将膜展开。膜的耐解卷性和膜的相对损坏情况列于表 1:

表 1

等级	观察结果
1	如果不破坏膜就不能将膜展开。
2	膜难以剥离, 表面损坏情况很严重。
3	可以看到一些耐剥离性并有少量表面损坏。
4	可以看到轻微的耐剥离性, 少量的表面损坏或没有表面损坏。
5	既看不到耐剥离性, 也看不到表面损坏。

各等级均经三次或多次单独测定, 记录下其平均值。

通过如下定性试验法测定对袋子外层材料的粘性。将一英寸宽的膜条封合到典型的外层袋上(中或高密度聚乙烯)。然后, 在 252 和 24.5psig 表压下, 将外层袋置于实验室高压釜中一小时。经高压加热之后, 将袋切开, 拆下膜条。如果膜从外层袋上分离时没有在膜表面上留下损坏的痕迹, 就得到无粘性(N)的等级。如果膜在分离时产生可见的损坏, 就得到(Y)级, 表明有粘合到外层袋上的现象。也可以得到表示有轻微粘性的等级(S)。

在 120℃ 下, 将厚度为约 5 密耳~约 15 密耳的膜条置于温控炉中夹紧并加法码, 使其产生约 27psi 的应力, 对膜条的蠕变性能进行测定。在加负荷 40 分钟之后, 取下膜条, 将预先做的标记的一英寸缝隙处所发生的尺寸变化记录下来。

该膜可用标准热封技术进行封合。将膜的周边进行封合只留出中

心装流体的腔室，以这种方法由薄膜制成图 3 所示的流体容器时会形成适当的热封合。往容器中加入水，并进行标准高压釜消毒处理。在完成高压釜处理的过程中适当的热封合仍保持完整。

按 ASTM D1003 方法测定，本发明薄膜的雾度小于约 25%，最优选的是小于约 15%。就本发明的目的而言，薄膜的内部雾度被定义为当膜的两面都以异丙醇润湿时所测得的雾度值。

II. 聚合物和膜的加工

用计量加料器在所需的混合比下将原材料加入到挤出料斗中制成本发明的膜。使用挤出模头将材料挤出，制成单层膜。以合适的能量源辐射膜，然后封合成一个流体容器。也可考虑在挤出之前对共混物进行辐射。在挤出之前也可以使用单螺杆，双螺杆或本领域技术人员熟悉的其它混炼方法对原材料进行预配混。

辐射膜的优选方法是以约 150Kev-10Mev 的束能电子束来辐射膜，更优选的束能为 200-300Kev 和约 20kGys-约 200kGys 的剂量，更优选的剂量是约 60-150kGys。此外，也可以使用本领域技术人员已知的方法对膜进行交联。工业中所采用的交联方法包括暴露在电离辐射(γ , β , 紫外等)下和化学交联(过氧化物和缩合反应)交联。

为了降低或最大限度地减少膜在电子束曝露期间和之后的氧化降解，最好是降低被辐射膜周围区域的氧气分压。可以通过抽真空或施加另一种气体，如在压力下的氮气或用其它能达到此目的已知技术来降低氧气分压。在本发明的优选方式中，在氮气吹洗期间的氧气浓度小于约 100ppm，更优选小于约 40ppm。

III. 多层膜

图 2 所示出的是一种多层膜 20 的例子，该膜中包含上述单层膜的膜层 12。在本发明的优选方式中，该单层应当是封合层。多层膜 20 可包括另外的膜层 14 或另外一些膜的粘合膜，这些膜层选自表层、射频易感层，水汽阻隔层，气体阻隔层，边角料层，密封层和核心层等。

可以加上表层膜以提高膜的耐擦伤性。表层可以是一种烯烃材料，诸如丙烯和乙烯的均聚物和共聚物。表层也可以是聚酯，共聚聚酯，聚酰胺或共聚酰胺。术语“共聚聚酯”等是应用于由一种以上二元醇和二元酸合成的聚酯。在此所使用的共聚聚酯也可以表征为聚醚

和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物。在此所使用的更优选的共聚聚酯可以表征为由1,4环己烷二甲醇、1,4环己烷二羧酸,和聚四亚甲基乙二醇醚,或任何上述的同等物所衍生的聚合物材料用作反应物。

合适的水汽阻隔层包括,但不限于,HDPE,MDPE和聚酯(PET, PBT, PEN等)。

合适的气体阻隔层是那些能抑制氧气、二氧化碳或其它气体通过的材料。合适的气体阻隔层包括,但不限于,聚酯和聚酰胺。

可以将辐射前产生的边角料加入到一层或多个层中。

IV. 可流动材料容器

图3所示出的是一种可流动材料的容器和具体地说是静脉注射容器30。图4所示的是静脉注射给药套件40,图5所示出的是腹膜透析套件50。此外本发明还考虑由本发明的共混物制造医用管材。据估计,由于管材厚度的增加和管材呈圆形,所以管材的辐射处理会不同于膜,但可以在上述对于膜的辐射能量范围内有效地处理管材。“可流动材料”指的是,可通过重力作用而流动的材料。因此,可流动材料可包括液体和粉状两种材料或粒状等材料。容器30具有固定的侧壁32,将周边封合在一起,形成腔室34,可用来装液体或粒状材料等流动材料。对于仅通过吹塑或吹胀挤出制成的容器,可封合纵向边。用中空管36或复合中空管来填充或倒空容器30中的内容物。可用上述单层膜或多层膜中的一种来制造侧壁和中空管。出人意料的是,尽管那些膜已经过电子束的辐射,但由上述膜和共混物制成的医用制品仍可以进行热封合。

可以使用本领域技术人员已知的热封技术实现热封。

V. 双腔室可剥离的密封容器

图6示出的是双腔室容器70,该容器带有一个第一腔室72和第二腔室74,由可剥离的密封76隔开。容器的侧壁75由上述聚合物共混物、单层膜或多层膜中的一种制成。双腔室容器可用于许多用途,如分别装入以后要混合的两种组分。这些组分可以是液体或粉状的。通过向容器侧壁75上施加使可剥离的密封76破裂的力来改变密封条件,从而造成可剥离密封。一般来说,腔室之一将装载一种液体。在装液体的腔室之外面挤压容器侧壁75,液体内容物会向前流向可剥离的密封76,通过再施加足够的压力,密封76便会破裂,使分别贮存

在各腔室中的组分混合在一起。

- 尽管图 6 只示出了一个可剥离的密封 76，但可以认为，可用许多可剥离的密封来制成许多腔室。此外，图 6 还示出侧边之间的可剥离的密封。也可以认为可剥离的密封可以在纵向边之间延伸或仅仅环绕一个区域而不和永久性的周边接缝 79 交叉而形成一腔室。

- 在造成永久性边缘密封之前或之后对周边的侧壁进行封合，就可同时造成可剥离的密封 76。可以通过控制密封条件来制成可剥离的密封 76。使用比制成永久性周边密封层时所采用的更低温度和压力或缩短用于制成永久密封层的密封时间等可制成可剥离的密封。对膜的表面特性作局部改进（电晕或其它合适的处理方法）可进一步提高剥离特性。

可以使用超声波焊接技术、传导热封技术和其它本领域公知的技术来对容器进行密封。

VI. 实施例

- 用挤出工艺将下表中所列出的共混物制成单层膜。将膜暴露在加速电压为 200Kev ~ 300Kev 的电子束辐射下，所用的剂量如下表所示：

配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
DuPont/Dow Engage 8003	100	95	90	80						70
Dow Affinity PL-1880					100	95	90	80	70	
Exxon PP3505GE1		5	10	20						
Montell SA-861						5	10	20	30	20
Montell SG-982										10
自粘性等级-100kGy	1	2	3.7	4	1	NA	1	2	4	NA
150kGy	1	2	4.5	5	1	NA	1.3	2.3	3.3	NA
200kGy	1	3.3	4.7	5	1	1.7	2	2	4	NA
对外层袋的粘性-100kGy	Y	S	N	N	Y	NA	Y	S	N	NA
150kGy	Y	S	N	N	Y	NA	Y	N	N	NA
200kGy	Y	S	N	N	Y	NA	Y	N	N	NA
120°C 蠕变 (%) 0kGy	NA	NA	NA	NA	NA	NA	熔体	NA	550	NA
100kGy	200	138	88	41	263	NA	216	98	18	NA
150kGy	63	38	31	18	43	NA	31	25	13	NA

200kGy	25	13	16	16	21	22	16	9	22	NA
可高压加热性 100kGy	NA	NA	Y	Y	NA	NA	NA	Y	Y	Y
150kGy	NA	NA	Y	Y	NA	NA	NA	Y	Y	Y
内部雾度(ASTM D1003)	1	1.2	1.6	2.8	2.7	2.7	3.5	4.3	4.8	2.2
拉伸模量(psi) (ASTM D882)	2860	3800	6650	16260	6110	NA	12830	19810	28820	21060

Dow Affinity PL 1880 是密度为 0.902g/cc 的 ULDPE。

DuPont Dow Engage 8003 是密度为 0.885g/cc 的 ULDPE。

Exxon PP3505GE1 是丙烯的均聚物 (MFR 440)。

Montell SA-861 是丙烯和乙烯共聚物 (MFR 6.5)。

5 Montell SA 982 是丙烯和乙烯共聚物 (MFR 100)。

“NA”表示得不到。

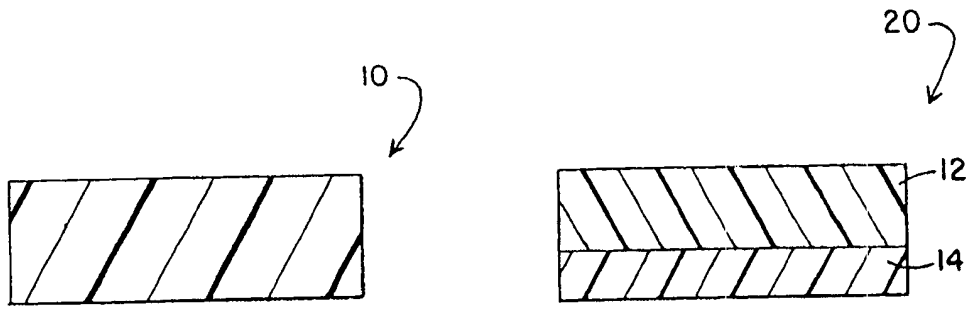


图 1

图 2

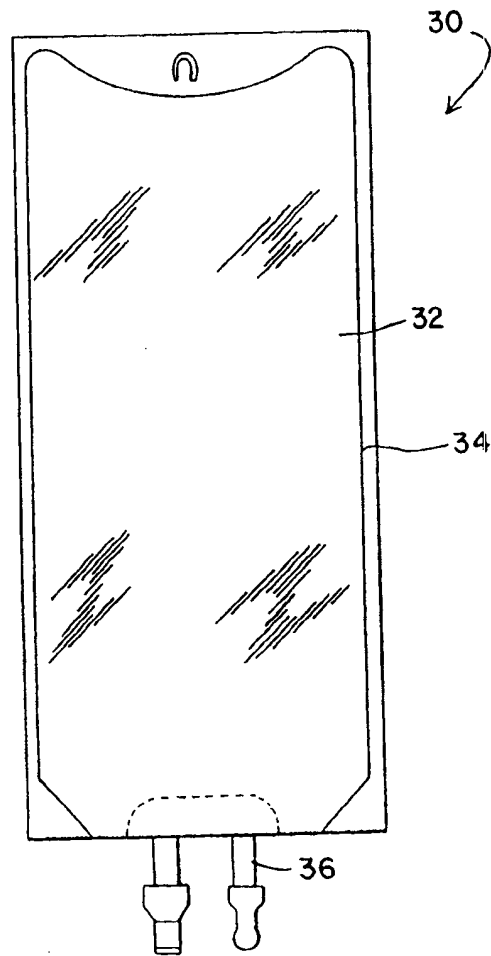


图 3

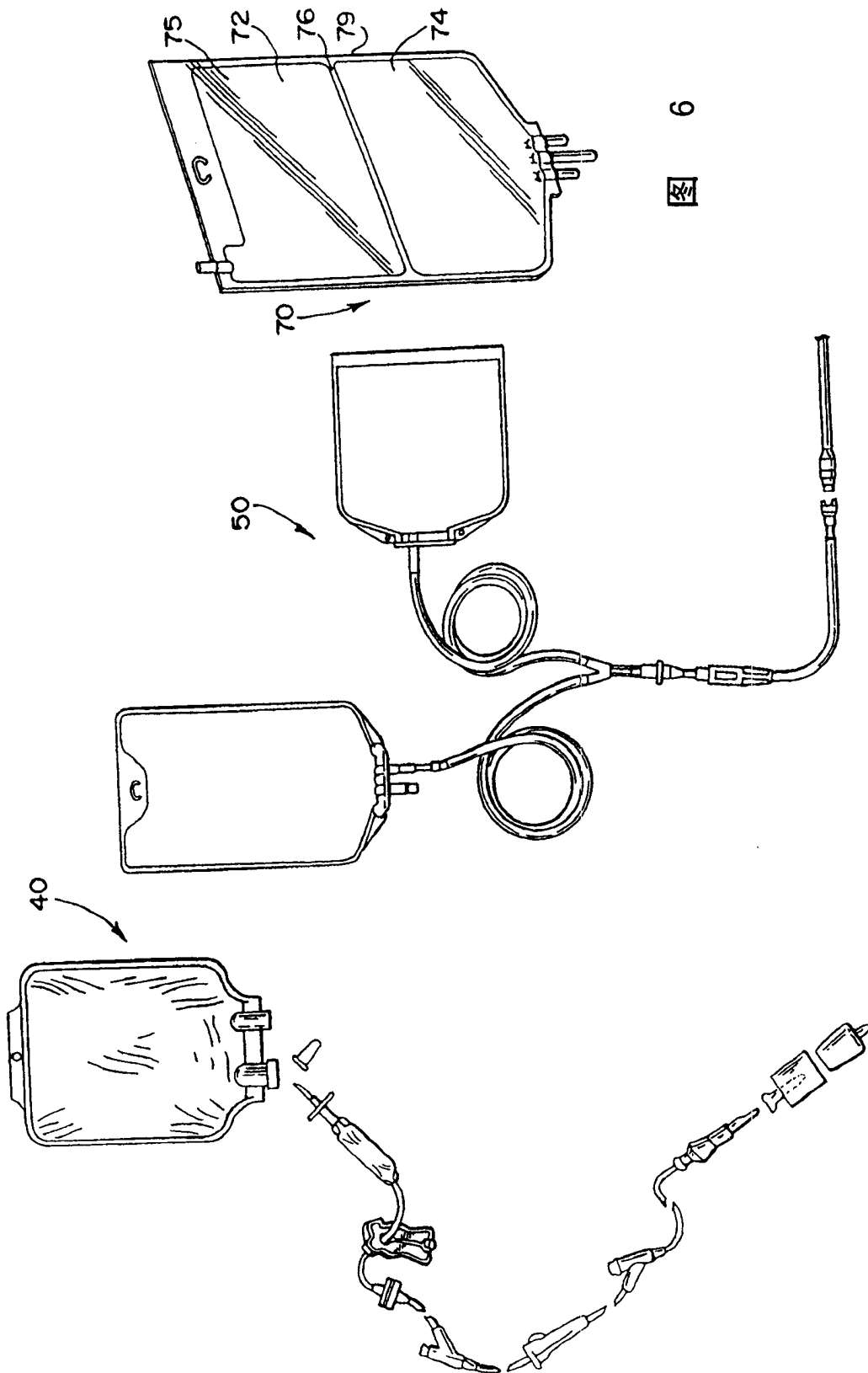


图 5

图 4

图 6