



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977832 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201610254682.8

(22)申请日 2016.04.23

(71)申请人 佛山瑞箭体育器材有限公司

地址 528137 广东省佛山市三水中心科技  
工业区B区21号(F2)综合楼自编C座  
412号

(72)发明人 邹明瑞

(51) Int. Cl.

*C08L 27/06*(2006.01)

*C08L 91/00*(2006.01)

*C08L 83/04*(2006.01)

*C08K 5/11*(2006.01)

*C08K 5/1515*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

输液管用环保型高透明PVC组合物

(57)摘要

一种输液管用环保型高透明PVC组合物,重量份组成为:聚氯乙烯树脂100份,环保热稳定剂1.0~3.0份,柠檬酸酯类增塑剂30~70份环氧大豆油丙烯酸酯1~5份,乙二醇缩水甘油醚0.1~0.4份,润滑剂0.05~0.2份;所述聚氯乙烯树脂为平均聚合度为1000~2500的PVC树脂。以环保型柠檬酸酯为主增塑剂,环氧大豆油丙烯酸酯为辅助增塑剂,对含氯聚合物有辅助稳定作用的乙二醇缩水甘油醚组成的复合增塑体系来增塑PVC,制成高透明PVC输液管。所用原料助剂均无毒环保,为环保型组合物。

1. 一种输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于,重量份组成为:聚氯乙烯树脂100份,环保热稳定剂1.0~3.0份,柠檬酸酯类增塑剂30~70份,环氧大豆油丙烯酸酯1~5份,乙二醇缩水甘油醚0.1~0.4份,润滑剂0.05~0.2份;所述聚氯乙烯树脂为平均聚合度为1000~2500的PVC树脂。

2. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:PVC 树脂的平均聚合度为1200。

3. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:所述柠檬酸酯类增塑剂为柠檬酸三辛酯,用量为40~60份。

4. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:所述环保热稳定剂为钙锌热稳定剂,用量为1.5~2.0份。

5. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:所述环氧大豆油丙烯酸酯的用量为2~3份。

6. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:所述乙二醇缩水甘油醚的用量为0.2~0.3份。

7. 根据权利要求1所述的输液管用环保型高透明PVC组合物,其特征在于:所述润滑剂为甲基硅油,甲基硅油的用量为0.05~0.15份。

## 输液管用环保型高透明PVC组合物

### 技术领域

[0001] 一种用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物,属于医用PVC塑料技术领域。

### 背景技术

[0002] 1982年美国国家癌症研究所证明了邻苯二甲酸二辛酯(DOP)能使啮类动物的肝脏致癌,对人体特别是对婴儿和儿童的生长发育影响更大。柠檬酸酯类产品可用作塑料增塑剂、食品添加剂、洗涤助剂、化妆品添加剂等,是一种无毒、无污染、无刺激、生物降解性好的绿色化工产品。柠檬酸酯类增塑剂已被美国食品与药物管理局(FDA)批准为无毒增塑剂,可用于食品包装、医疗器具、儿童玩具及个人卫生用品等方面。欧美、日韩等国已使用环氧酯类、柠檬酸酯类等环保增塑剂来代替DOP用于食品包装、医疗用品、儿童玩具等PVC产品中。而我国聚氯乙烯(PVC)医用制品中仍以DOP为主增塑剂,无毒环保类增塑剂的使用对改善医用PVC制品使用者的健康状态,加快医用环保PVC行业的发展具有重要意义。与邻苯二甲酸二辛酯的增塑效果相比,相同份数的柠檬酸酯类增塑剂增塑效果稍差,材料的透明性低,限制了该增塑剂的使用。

[0003] 专利文献CN200910015222.X《一种医用多功能聚氯乙烯复合材料》公开了一种医用复合材料。该医用复合材料由PVC树脂粉、纳米改性材料、增塑剂、稳定剂、润滑剂组成,配方中每100重量份PVC树脂粉加有纳米改性材料0.5~3份,邻苯二甲酸酯20~40份、偏苯三酸酯10~30份、柠檬酸酯10~30份,环氧大豆油丙烯酸酯5~10份、硬脂酸钙(CaSt)0.5~1份、硬脂酸锌(ZnSt)0.1~0.5份,硅油0.1~0.5份。该方案达到了较高的透明度但使用了含有苯环的邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯类增塑剂,这两种增塑剂虽然具有良好的增塑性能和加工性能,被广泛使用。但邻苯二甲酸酯却是一类典型的环境激素和人类的生殖毒性物质,对儿童的性腺发育有害;偏苯三酸酯类增塑剂会引起眼睛损害、中度皮肤刺激、呼吸道刺激、肠胃道刺激等,对人体健康都存在潜在危害。

[0004] 专利CN 102321317 B《一种高透明医用PVC 粒料及其制备方法》公开了一种医用粒料。该粒料由PVC 树脂100 重量份、增塑剂DOP 40~70 重量份、高效钙/ 锌热稳定剂0.3~0.8重量份、辅助热稳定剂1~5 重量份和高效润滑剂0.1~0.5 重量份组成。该专利中医用透明料虽然同样达到了较高的透明度但使用了增塑剂DOP,对染色体健康存在较严重的危害。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种环保无毒、具有优异的透明性的用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:该用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物,其特征在于,重量份组成为:聚氯乙烯树脂100份,环保热稳定剂1.0~3.0份,柠檬酸酯类增塑剂30~70份 环氧大豆油丙烯酸酯1~5份,乙二醇缩水甘油醚0.1~0.4份,润滑剂0.05~0.2份;

所述聚氯乙烯树脂为平均聚合度为1000~2500的PVC树脂。

[0007] 本发明选用平均聚合度为1000~2500的PVC树脂,树脂的颗粒疏松度与本发明选用的增塑剂相适应,对本发明的增塑剂吸收量大,使本发明选用的增塑剂能够更好发挥效用。表现出的老化白度高、表观密度小、透明性好。

[0008] 本发明是以环保型柠檬酸酯为主增塑剂,环氧大豆油丙烯酸酯为辅助增塑剂,对含氯聚合物有辅助稳定作用的乙二醇缩水甘油醚组成的复合增塑体系来增塑PVC,制备高透明医用PVC输液管组合物。柠檬酸酯是一种良好的无毒增塑剂,其耐寒性、耐光性、耐水性优良,具有相容性好、增塑效率高、无毒、挥发性小等优点;环氧大豆油丙烯酸酯与PVC相容性更好,除了增塑作用外,还能够赋予PVC制品优异的热稳定性能;乙二醇缩水甘油醚对含氯聚合物有辅助稳定作用,该组分的加入搭配上上述增塑剂和辅助增塑剂可以提高PVC输液管的透明性、降低黄色指数,输液管的透光率得到明显提高。本发明所用原料助剂均无毒环保,为环保型组合物。

[0009] 优选的,所述PVC树脂的平均聚合度为1200。选用平均聚合度为1200的PVC树脂时所具有的表观密度和颗粒疏松度对本发明的复合增塑体系具有最佳的吸收量,能够保证复合增塑体系完全发挥效用。

[0010] 优选的,所述柠檬酸酯类增塑剂为柠檬酸三辛酯,用量为40~60份。本发明发明人在研究过程中发现,在柠檬酸酯类增塑剂中,柠檬酸三辛酯的分子大小更适合PVC树脂的颗粒疏松度,相同剂量柠檬酸酯类增塑剂加入时柠檬酸三辛酯能够更好的被PVC树脂吸收,起到更明显的增塑效果。

[0011] 优选的,所述环保热稳定剂为钙锌热稳定剂,用量为1.5~2.0份。钙锌热稳定剂是目前比较成熟的无毒稳定剂,又有液体钙锌热稳定剂和固体钙锌热稳定剂,均能得到很好的利用。当用量为1.5~2.0份在本发明中能够取得更好的热稳定效果。

[0012] 优选的,所述环氧大豆油丙烯酸酯的用量为2~3份。环氧大豆油丙烯酸酯是一种的辅助增塑剂,本发明中柠檬酸酯为主增塑剂搭配,使柠檬酸酯在本发明平均聚合度的PVC树脂中,分散更均匀,增强了柠檬酸酯的增速效果。在用量为2~3份达到最佳的辅助增塑效果。

[0013] 优选的,所述乙二醇缩水甘油醚的用量为0.2~0.3份。本发明中乙二醇缩水甘油醚的用量为0.2~0.3份时,对含氯聚合物有辅助稳定作用最为明显,输液管的透光率达到最佳。

[0014] 优选的,所述润滑剂为甲基硅油,甲基硅油的用量为0.05~0.15份。甲基硅油具有卓越的耐热性、耐候性、疏水性、生理惰性和较小的表面张力,还具有低的黏温系数,较高的抗压缩性。能够更好地适应本发明选用的较大分子量的PVC树脂。

[0015] 用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物的制备方法为:将上述物料按一定比例称取,将PVC树脂、钙锌稳定剂、柠檬酸三辛酯、环氧大豆油丙烯酸酯、乙二醇缩水甘油醚、甲基硅油于高速混合机(转速为1000~1400转)中混合10~12分钟,待液相组分完全被PVC树脂吸收,配混料无粘结且均匀分散后放入低速混合器冷却,料温低于60℃后放料。将混合好的物料于双螺杆挤出机中造粒,最后将粒料在单螺杆挤出机中挤出成型,制得医用PVC输液管。

[0016] 与现有技术相比,本发明的用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物所具有的有益效果是:以环保型柠檬酸酯为主增塑剂,环氧大豆油丙烯酸酯为辅助增塑剂,对含

氯聚合物有辅助稳定作用的乙二醇缩水甘油醚组成的复合增塑体系来增塑PVC，制成高透明PVC输液管，且安全无毒。柠檬酸三辛酯是一种良好的无毒增塑剂，其耐寒性、耐光性、耐水性优良，具有相容性好、增塑效率高、无毒、挥发性小等优点；环氧大豆油丙烯酸酯与PVC相容性更好，除了增塑作用外，还能够赋予PVC制品优异的热稳定性能；乙二醇缩水甘油醚对含氯聚合物有辅助稳定作用，该组分的加入可以提高PVC输液管的透明性，输液管的透光率提高到88.5%以上，优选方案可达到90.5%以上。所用原料助剂均无毒环保，为环保型组合物。

### 具体实施方式

[0017] 下面通过具体实施例对本发明的输液管用环保型高透明PVC组合物做进一步说明，其中实施例1为最佳实施例。

[0018] 该环保型医用高透明PVC输液管组合物的各实施例配比组分如表1所示。

[0019] 表1 用于制作医用输液管的环保型高透明PVC组合物的配方(以重量份计)

PVC 输液管 配方	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
PVC S-1200 树脂	100	100	100	100	-	-	-	-
PVC S-1000 树脂	-	-	-	-	100	100	-	-
PVC S-2500 树脂	-	-	-	-	-	-	100	100
钙锌稳定剂	2.0	1.5	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	3.0
柠檬酸三辛 酯	50	50	60	40	40	-	-	-
柠檬酸三丁 酯	-	-	-	-	-	50	30	70
环氧大豆油 丙烯酸酯	3	2	2	3	2	4	5	1
乙二醇缩水 甘油醚	0.25	0.25	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.4
甲基硅油	0.15	0.1	0.1	0.15	0.1	0.15	0.2	0.05

各对比例的组分配比如表2所示。

[0020] 表2 对比例医用PVC输液管的配方(以重量份计)

PVC输液管配方	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5	对比例6
PVC S-1200树脂	100	100	100	100	-	-
PVC S-800树脂	-	-	-	-	100	100
钙锌稳定剂(CZ-11)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
柠檬酸三辛酯	50	50	-	50	50	50
DOP	-	-	50	-	-	-
环氧大豆油丙烯酸酯	2	-	2	2	2	2
乙二醇缩水甘油醚	-	-	0.25	0.25	-	0.25
甲基硅油	0.15	0.15	0.15	-	0.15	0.15
PE蜡	-	-	-	0.15	-	-

将实施例和对比例按配方称取,实施例先将PVC树脂、钙锌稳定剂、甲基硅油加入已预热的高速混合机内,启动搅拌(转速为700~1400转),当料温达80℃时将增塑剂柠檬酸三辛酯加入高速混合机中混合10~12分钟后放料,冷却。将混合好的物料于双螺杆挤出机中造粒,造粒参数设置如表3所示。将配混料采用Brabendar塑化仪塑化,塑化后的熔体模压成0.5mm的薄片,测试其光学性能。Brabendar塑化工艺为:温度160℃、转子转速60rpm、加料量57g、塑化时间4min;模压工艺:按塑化工艺塑化2min,温度180℃、压力10~15MPa、保压2min。

[0021] 表3 造粒机参数设置

1区	2区	3区	4区	5区	6区	7区	机头
100℃	120℃	130℃	135℃	140℃	140℃	140℃	130℃
主机转速: 30 转/分, 喂料转速: 15 转/分, 切粒转速: 400rpm。							

实施例和对比例的性能检测结果如表4、表5所示。

[0022]

表4 实施例和对比例PVC医用输液管组合物的性能比较

测试项目 实施例 与对比例	透明度, %	雾度	180℃热稳定时间, min
测试方法	GB/T 2410-2008	GB/T 2410-2008	GB/ 2917-2002
实施例 1	90.6	1.0	52
实施例 2	90.7	1.0	52
实施例 3	90.3	1.1	52
实施例 4	90.4	1.2	50
实施例 5	90.5	1.2	52
实施例 6	88.8	1.3	49
实施例 7	89.7	1.3	49
实施例 8	88.6	1.4	47
对比例 1	86.3	2.2	45
对比例 2	86.0	3.0	40
对比例 3	87.1	2.1	46
对比例 4	88.4	2.0	45
对比例 5	85.2	4.1	37
对比例 6	87.2	2.1	46

表5 实施例和对比例的生化性能测试结果

项目	热源(要求:无致热源)	溶血(≤5%)	急性全身中毒(不产生)	酸碱度(≤1)
实施例1	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.19,合格
实施例2	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例3	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例4	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例5	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例6	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例7	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
实施例8	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.20,合格
对比例1	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.35,合格
对比例2	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.40,合格

对比例3	无致热源,合格	5.4%	不产生,合格	0.70,合格
对比例4	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.30,合格
对比例5	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.50,合格
对比例6	无致热源,合格	合格	不产生,合格	0.40,合格

由各对比例和实施例可以看出,本发明实施例的性能更适用于医用,对人体的潜在危害更小。环氧大豆油丙烯酸酯、乙二醇缩水甘油醚均有辅助稳定作用,乙二醇缩水甘油醚对组合物透明性影响较大,乙二醇缩水甘油醚的加入能够明显提高材料的透光率,降低雾度。环氧大豆油丙烯酸酯、乙二醇缩水甘油醚复合使用效果更好。使用平均聚合度小的PVC树脂不能很好的体现出柠檬酸酯、环氧大豆油丙烯酸酯和乙二醇缩水甘油醚的复合效果,透明度仍不理想。润滑剂甲基硅油的选择能够使复合增塑体系的效用更好的发挥。