

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **019552**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2014.04.30

(51) Int. Cl. **B32B 27/16 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201170485

(22) Дата подачи заявки
2009.10.20

**(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ И ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ ДЛЯ
МЕДИЦИНСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

(31) 61/107,049; 12/581,565

(56) US-A1-20050137368

(32) 2008.10.21; 2009.10.19

US-A-5554668

(33) US

WO-A1-0056793

(43) 2011.10.31

US-A-5556734

(86) PCT/US2009/061222

US-A4569736

(87) WO 2010/048108 2010.04.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФАЙНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Лопез Маргарито, Мусгрейв Майкл
(US)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Полимерные композиции и изделия, сформованные из них, описаны в данном документе. Композиции включают статистический сополимер и радиационные добавки, где статистический сополимер включает пропилен и менее чем 2 вес.% этилена и проявляет скорость течения расплава от приблизительно 300 до 100 дг/мин, полимерная композиция проявляет модуль изгиба от приблизительно 1,1 МПа (160 тысяч фунтов на квадратный дюйм) до приблизительно 1,38 МПа (200 тысяч фунтов на квадратный дюйм), и полимерная композиция адаптирована для получения полимерного изделия, проявляющего низкое загрязнение, матовость при 0,508 мм не более 15%, радиационную устойчивость и возможность автоклавирувания.

B1

019552

019552

B1

Область изобретения

Варианты осуществления данного изобретения в основном относятся к полипропиленовым композициям. В частности, варианты осуществления данного изобретения относятся к полипропиленовым композициям, применимым для применений радиационной устойчивости.

Предпосылки

Полимерные изделия для лабораторного и медицинского оборудования являются типично стерилизованными. Такая стерилизация для полипропиленовых изделий может включать гамма-излучение. Соответственно, полипропиленовые изделия, подвергаемые излучению, должны проявлять радиационную устойчивость. Однако предыдущие попытки сформировать такие изделия натолкнулись на трудности в достижении баланса радиационной устойчивости, прозрачности и эластичности среди других свойств.

Соответственно, желательно разработать полипропилен, проявляющий такой баланс свойств в формировании изделия для лабораторного и медицинского оборудования.

Краткое описание

Варианты осуществления данного изобретения обычно включают полимерные композиции, включающие статистический сополимер и радиационную добавку, где статистический сополимер включает пропилен и менее чем 2 вес.% этилена и проявляет скорость течения расплава от приблизительно 300 до 100 дг/мин, полимерная композиция проявляет модуль изгиба от приблизительно 1,1 МПа (160 тысяч фунтов на квадратный дюйм) до приблизительно 1,38 МПа (200 тысяч фунтов на квадратный дюйм), и полимерная композиция адаптирована для получения полимерного изделия, проявляющего низкое загрязнение, матовость при 0,508 мм (20 миллов) не более 15%, радиационную устойчивость и возможность автоклавирования.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) полимерная композиция включает менее чем приблизительно 1% растворимых в ксилоле веществ.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) статистический сополимер проявляет скорость течения расплава от приблизительно 30 дг/минута до приблизительно 60 дг/мин.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) статистический сополимер имеет точку плавления от 135 до 165°C.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) полимерная композиция дополнительно включает средство, выбранное из осветляющих средств, зародышеобразователей и их комбинаций.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) средство выбирают из 1,3:2,4-бис(3,4-диметилбензилиден)сорбита; алюминия, гидроксид [2,4,8,10-тетракис(1,1-диметилэтил)-6-гидрокси-12Н-дибензо[d,g](1,3,2)диоксафосхоцин 6-оксидато]; (2,2'-метиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенил)фосфатлитиевой соли); нонитола, 1,2,3-тридеокси-4,6;5,7-бис-о-[(4-пропилфенил)метилена]; (1,3,5-триамидных производных) и их комбинаций.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) радиационную добавку выбирают из [поли[[6-(1,1,3,3,-тетраметилбутил)амино]-S-триазин-2,4-диил] [(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]гексаметилен((2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино)]; (4-гидрокси-2,2,6-тетраметил-1-пиперидинэтанол) и их комбинаций.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) радиационная добавка включает две или более радиационные добавки.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) композиция включает от приблизительно 0,2 вес.% до приблизительно 0,15 вес.% радиационной добавки.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) композиция включает от приблизительно 0,2 вес.% до приблизительно 0,4 вес.% средства.

Один или более вариантов осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) включают формованные изделия, включающие полимерные композиции.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) формованное изделие проявляет низкое загрязнение, матовость при 0,508 мм (20 миллов) не более чем 15%, радиационную устойчивость и возможность автоклавирования.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) статистический сополимер получают с металлоценовым катализатором.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) металлоценовый катализатор представляет собой $\text{SiMe}_2(2\text{-метил-4-фенилинденил})_2\text{ZrCl}_2$.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) изделие представляет собой изделие для медицинского оборудования.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) изделие для медицинского оборудования выбирают из микродозаторов, центрифужных пробирок, реакционных сосудов, столиков для белкового анализа, культуральных пробирок, шприцов, чашек Петри и их комбинаций.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) изделие имеет поверхностное натяжение, которое минимизирует удержание жидкости в пипетке после отмеривания пипеткой.

В одном или более вариантах осуществления (в сочетании с любым другим вариантом осуществления) изделие не удерживает жидкость после 6 проходов жидкости.

Краткое описание графических материалов

Чертеж иллюстрирует % матовости произведенных изделий.

Подробное описание

Вступление и определения

Теперь будет представлено подробное описание. Каждый из пунктов прилагаемой формулы изобретения определяет отдельное изобретение, нарушением которого признается включение эквивалентов в различные элементы или признаки, определенные в формуле изобретения. В зависимости от контекста, все ссылки ниже на "изобретение" могут в некоторых случаях ссылаться только на некоторые определенные варианты осуществления. В остальных случаях будет принято, что ссылки на "изобретение" будут ссылаться на объект, изложенный в одном или более, но не обязательно всех, пунктах формулы изобретения. Каждое из изобретений будет описано подробнее ниже, включая определенные варианты осуществления, варианты и примеры, но изобретения не ограничиваются этими вариантами осуществления, вариантами или примерами, которые включены, чтобы дать возможность специалисту в данной области сделать и применить данные изобретения при сочетании информации в данном патенте с доступной информацией и технологией.

Ниже показаны различные выражения, использованные в данном документе. В случае если выражение, использованное в формуле изобретения, не определено ниже, его следует понимать в самом широком смысле в данной области техники, как это отражено в печатных публикациях и выданных патентах. Кроме того, если не указано иное, все соединения, описанные в данном документе, могут быть замещенными или незамещенными, и перечень соединений включает их производные.

Как используется в данном документе, выражение "радиационная устойчивость" относится к физическому свойству, где изделие сформовано из полимера, который является устойчивым к гамма-излучению или электронно-лучевому излучению во время стерилизации в присутствии кислорода, следовательно, уменьшая тяжесть охрупчивания и изменение цвета, что обычно происходит во время и после такой стерилизации. Соответственно, как используется в данном документе, изделия, проявляющие радиационную устойчивость, обычно проявляют устойчивость (отсутствие увеличенного охрупчивания или изменения цвета) по меньшей мере к 5 мега рад Co^{60} излучения.

Как используется в данном документе, выражение "возможность автоклавирования" относится к физическому свойству, где изделие сформовано из полимера, который является устойчивым к размягчению при повышенных температурах во время стерилизации автоклавированием обычно при 120°C или выше.

Определенные способы полимеризации, раскрытые в данном документе, включают контакт полиолефиновых мономеров с одной или более каталитическими системами, чтобы сформовать полимер.

Каталитические системы

Каталитические системы, применимые для полимеризации олефиновых мономеров, включают любую каталитическую систему, способную сформовать полимерную композицию, проявляющую заявленные свойства. Например, каталитическая система может включать каталитические системы на основе хрома, каталитические системы переходного металла с единым центром полимеризации, включая металлоценовые каталитические системы, каталитические системы Ziegler-Natta или их комбинации, например. Катализаторы могут быть активированы для последующей полимеризации и могут быть или могут не быть связаны с материалом подложки. Краткое обсуждение таких каталитических систем включено ниже, но ни в коем случае не направлено на ограничение объема данного изобретения такими катализаторами.

В одном или более определенных вариантах осуществления полимерная композиция сформована металлоценовой каталитической системой. Металлоценовые катализаторы можно охарактеризовать в общем как координационные соединения, включающие одну или более циклопентадиениловых (Cp) групп (которые могут быть замещенными или незамещенными, причем каждое замещение является одинаковым или различным), координированных с переходным металлом посредством π связи. Замещающие группы на Cp могут быть линейными, разветвленными или циклическими углеводородными радикалами, например. Циклические углеводородные радикалы могут, кроме того, формировать другие смежные кольцевые структуры, включая индениловые, азулениловые и флуорениловые группы, например. Эти смежные кольцевые структуры также могут быть замещенными или незамещенными гидрокарбильными радикалами, такими как $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ гидрокарбильные радикалы, например. В одном определенном варианте осуществления металлоценовый катализатор представляет собой $\text{SiMe}_2(2\text{-метил-4-фенилинденил})_2\text{ZrCl}_2$.

Способы полимеризации

Как указано в других местах данного документа, каталитические системы применяются для изготовления полиолефиновых композиций. Как только каталитическая система получена, как описано выше и/или как известно специалисту в данной области техники, можно выполнить ряд способов с использованием этой композиции. Среди разнообразных подходов, которые могут быть использованы, есть методики, изложенные в патенте США № 5525678, включенном ссылкой в данный документ. Оборудование, режимы процесса, реагенты, добавки и другие материалы будут, конечно, изменяться в данном способе, в зависимости от желаемой композиции и свойств полимера, подлежащего формованию. Например, способы патентов США №№ 6420580, 6380328, 6359072, 6346586, 6340730, 6339134, 6300436, 6274684, 271323, 6248845, 6245868, 6245705, 6242545, 6211105, 6207606, 6180735 и 6147173 могут быть применены и включены ссылкой в данный документ.

Каталитические системы, описанные выше, можно использовать в ряде способов полимеризации, в широком диапазоне температур и давлений. Температуры могут находиться в диапазоне от приблизительно -60°C до приблизительно 280°C или от приблизительно 50°C до приблизительно 200°C и использованные давления могут находиться в диапазоне от 1 атмосферы до приблизительно 500 атмосфер или выше.

Способы полимеризации могут включать способы в растворе, газовой фазе, в суспензионной фазе, при высоком давлении или их комбинацию.

В определенных вариантах осуществления способ данного изобретения направлен на способ полимеризации в растворе, с высоким давлением, в суспензионной фазе или газовой фазе одного или более олефиновых мономеров, имеющих от 2 до 30 углеродных атомов или от 2 до 12 углеродных атомов или от 2 до 8 углеродных атомов, таких как этилен, пропилен, бутан, пентан, метилпентан, гексан, октан и декан. Другие мономеры включают этиленовые незамещенные мономеры, диолефины, имеющие от 4 до 18 углеродных атомов, сопряженные или несопряженные диены, полиены, винилмономеры и циклические олефины. Неограничивающие мономеры могут включать норборнен, норборнадие, изобутилен, изопрен, винилбензоциклобутан, стиролы, алкил замещенный стирол, этилиден норборнен, дициклопентадие и циклопентен. В одном варианте осуществления сополимер получают, как, например, получают пропилен/этилен или терполимер. Примеры способов в растворе описаны в патентах США №№ 4271060, 5001205, 5236998 и 5589555, которые включены ссылкой в данный документ.

Один пример способа полимеризации в газовой фазе обычно использует непрерывную циклическую систему, где поток циркулирующего газа (иначе известного как рециркуляционный поток или псевдооживленная среда) нагревают в реакторе теплом полимеризации. Тепло отводят от рециркуляционного потока в другую часть цикла путем охлаждающей системы за пределами реактора. Газовый поток, содержащий один или более мономеров, может непрерывно циркулировать через псевдооживленный слой в присутствии катализатора при реакционных условиях. Газовый поток извлекают от псевдооживленного слоя и рециркулируют обратно в реактор. Одновременно полимерный продукт извлекают из реактора и добавляют свежий мономер, чтобы заменить полимеризованный мономер. (См., например, патенты США №№ 4543399, 4588790, 5028670, 5317036, 5352749, 5405922, 5436304, 5456471, 5462999, 5616661 и 5668228, которые включены ссылкой в данный документ.)

Давление реактора в способе в газовой фазе может изменяться от приблизительно 0,69 МПа (100 фунтов на квадратный дюйм) до приблизительно 3,45 МПа (500 фунтов на квадратный дюйм) или от приблизительно 1,38 МПа (200 фунтов на квадратный дюйм) до приблизительно 2,76 МПа (400 фунтов на квадратный дюйм) или от приблизительно 1,72 МПа (250 фунтов на квадратный дюйм) до приблизительно 2,41 МПа (350 фунтов на квадратный дюйм), например. Температура реактора в способе в газовой фазе может изменяться от приблизительно 30°C до приблизительно 120°C или от приблизительно 60°C до приблизительно 115°C или от приблизительно 70°C до приблизительно 110°C или от приблизительно 70°C до приблизительно 95°C. Другие способы в газовой фазе, предполагаемые способом, включают таковые, описанные в патентах США №№ 5627242, 5665818 и 5677375, которые включены ссылкой в данный документ.

Способы в суспензионной фазе обычно включают формование суспензии твердой фазы, полимера в виде частиц в жидкой полимеризационной среде, в которую добавляют мономеры и факультативно водород вместе с катализатором. Суспензию (которая может включать разбавители) можно периодически или непрерывно удалять из реактора, где летучие компоненты можно отделить от полимера и рециркулировать, факультативно после дистилляции, в реактор. Разжиженный разбавитель, используемый в полимеризационной среде, типично представляет собой алкан, имеющий от 3 до 7 углеродных атомов, такой как разветвленный алкан. Используемая среда обычно является жидкой в условиях полимеризации и относительно инертной. Такая как гексан или изобутен.

Суспензионный способ или способ в объеме (например, способ без разбавителя) можно проводить непрерывно в одном или более петлевых реакторах. Катализатор, в виде суспензии или в виде сухого свободнотекущего порошка, можно впрыскивать равномерно в петлю реактора, которая может сама быть наполненной циркулирующей суспензией растущих полимерных частиц в разбавителе. Водород, фа-

культативно, можно добавлять в качестве контроля молекулярного веса. Реактор можно поддерживать при давлении от приблизительно 27 бар до приблизительно 45 бар и температуре от приблизительно 38°C до приблизительно 121°C, например. Теплоту реакции можно отвести через стенку петли, поскольку значительная часть реактора находится в форме трубки с двойным кожухом. Суспензия может выходить из реактора за равные промежутки времени или непрерывно в нагретый испарительный резервуар низкого давления, вращающуюся сушилку и азотную промывную колонку в последовательной форме удаления разбавителя и всех непрореагировавших мономера и сомономеров. Получившийся порошок, свободный от углеводорода, можно затем смешать для применения в различных применениях. Альтернативно, другие типы суспензионных способов полимеризации можно использовать, такие реакторы с мешалкой, последовательно соединенные, параллельные или их комбинации. После удаления из реактора полимер может поступать в полимерную регенерационную систему для дальнейшей обработки, такой как добавление добавок и/или экструзия, например.

Полимерный продукт

Полимеры, полученные по способам, описанным в данном документе, могут включать полимеры на основе пропилена (например, полипропилен и полипропиленовые сополимеры), например. Полипропиленовые сополимеры могут включать пропилен-этиленовые сополимеры.

Полимеры могут иметь узкое распределение молекулярной массы (M_w/M_n). Как используется в данном документе, выражение "узкое распределение молекулярной массы" относится к полимеру, имеющему распределение молекулярной массы от приблизительно 1,5 до приблизительно 8, или от приблизительно 2,0 до приблизительно 7,5 или от приблизительно 2,0 до приблизительно 7,0, например.

В одном варианте осуществления полимеры на основе пропилена могут иметь температуру рекристаллизации (T_c) менее чем 130°C, или от 110 до 125°C, или 120°C, например.

Полимеры на основе пропилена могут иметь точку плавления, также называемую вторым пиком расплава (T_m) (как измерено DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия)), по меньшей мере 120°C, или от 120°C до 175°C, или от 135 до 165°C, или от 140 до 150°C, например.

Полимеры на основе пропилена могут включать приблизительно 15 вес.% или менее, или приблизительно 12 вес.% или менее, или приблизительно 10 вес.% или менее, или приблизительно 6 вес.% или менее, или приблизительно 5 вес.% или менее или приблизительно 4 вес.% или менее, или от 0,1 до 2 вес.%, или от 0,2 вес.% до приблизительно 1 вес.% материала, растворимого в ксилоле (XS), например (как измерено ASTM D5492-06).

Полимеры на основе пропилена могут иметь скорость течения расплава (MFR) (как измерено ASTM D-1238) от 0,01 до 1000 дг/мин, или от 0,01 до 100 дг/мин, или от 10 до 60 дг/мин, или от 20 до 50 дг/мин, или от 30 до 40 дг/мин, например.

В одном или более вариантах осуществления полимеры включают статистические сополимеры на основе пропилена. Если не указано иное, выражение "статистический сополимер на основе пропилена" относится к таковым сополимерам, составленным главным образом из пропилена и количества по меньшей мере одного сомономера, где полимер включает по меньшей мере приблизительно 0,2 вес.% или по меньшей мере приблизительно 0,8 вес.%, или по меньшей мере приблизительно 2 вес.%, или от приблизительно 0,1 вес.% до приблизительно 5,0 вес.%, или от приблизительно 0,4 вес.% до приблизительно 1,0 вес.% сомономера относительно общего веса полимера, например.

Сомомеры можно выбрать из C_2-C_{10} алкенов, например сомомеры можно выбрать из этилена, пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена, 1-децена, 4-метил-1-пентена и их комбинаций. В одном определенном варианте осуществления сомономер включает этилен. Кроме того, выражение "статистический сополимер" относится к сополимеру, сформованному из макромолекул, в которых вероятность нахождения заданного мономерного звена при любом заданном центре в цепи не зависит от природы соседних звеньев.

Статистические сополимеры на основе пропилена могут проявлять скорость течения расплава по меньшей мере 2 г/10 мин, или от 5 г/10 мин до 60 г/10 мин или от 10 г/10 мин до 50 г/10 мин, или от 20 дг/мин до 45 дг/мин, или от 30 дг/мин до 40 дг/мин, например.

Применение продукта

Полученные полимеры являются применимыми в ряде применений конечного применения, таких как формованные изделия. Более конкретно, полимеры можно использовать для лабораторных и медицинских изделий конечного применения, таких как микродозаторы и центрифужные пробирки.

В одном варианте осуществления полимер применяется для формования формованного изделия, такого как изделие для медицинского или лабораторного оборудования. Например, формованное изделие может включать, но не ограничивается, микродозатор, центрифужную пробирку, реакционный сосуд, столики для белкового анализа, шприц, чашки Петри или кулитуальную пробирку. Формованное изделие можно производить, применяя любой способ, известный специалисту в данной области, такой как формование раздувом, формование прессованием, литье под давлением с раздувом и вытягиванием, и т.д.

Для того чтобы модифицировать или усилить определенные свойства формованных изделий для

конкретных конечных применений, для полимера допускается содержание соответствующих добавок в эффективных количествах для формирования полимерной композиции. В одном варианте осуществления добавка представляет собой радиационную добавку, которая обеспечивает радиационную устойчивость во время стерилизационных способов формованного изделия. Примеры таких добавок включают Chimmasorb 944 и Tinuvin 622 (коммерчески доступный от Ciba), и другие такие подобные добавки, такие как затруднённые амины и олигомерные затруднённые амины. Добавки можно скомбинировать с полимером во время стадии обработки (экструзия гранул), например. Кроме того, предполагается, что многочисленные радиационные добавки можно применять в комбинации. Общее количество радиационных добавок можно добавить в количестве менее чем 0,25 вес.%, или от 0,05 до 0,20 вес.%, или от 0,1 до 0,15 вес.%, от общего веса полимера.

Другие добавки могут включать стабилизаторы (например, затруднённые амины, бензофуранон, индолинон) для защиты от разрушения под воздействием УФ-излучения, термического или окислительного разрушения и/или актинического разрушения, средства против слипания, модификаторы коэффициента трения, технологические добавки, красители, осветлители, инициаторы образования зародышей и другие добавки, известные специалистам данной области техники. В одном варианте осуществления добавки, которые применимы, являются таковыми, которые не являются поверхностно-активными добавками или которые не перемещаются на поверхность полимера или изделия. Примеры таких добавок, такие как осветлители и инициаторы образования зародышей, включают, но, не ограничиваясь, Millad® 3988, Millad® NX8000 (коммерчески доступный от Milliken Chemicals), ADK NA-21 и ADK NA-71 (коммерчески доступный от Amfine Chemicals) и CGX386 (коммерчески доступный от Ciba). В общем, осветлители могут включать неорганические зародышеобразователи (тонкодисперсную глину, силикаты, соли щелочных металлов, соли щелочно-земельных металлов, соли алюминия, соли титана и оксиды металлов, например), органические зародышеобразователи (2-меркаптобензимидазол, производные сорбита и фосфатные производные, например) и 1,3,5-триамидные производные. Осветлители можно добавлять в диапазоне от 0,10 до 0,4 вес.% или от 0,15 до 0,25 вес.%, например. Технологические добавки, такие как Irgafos 168 (доступный от Ciba) и другие, известные специалистам данной области техники, можно добавлять в диапазоне от 0,05 до 0,20 вес.%, или от 0,1 до 0,15 вес.%, например.

Неожиданно изделия, сформованные в данном документе, проявили баланс свойств, который было невозможно достигнуть в предыдущих попытках. Например, изделия, сформованные в данном документе (отдельное изделие), способны достичь желаемой эластичности (как измерено по модулю изгиба), низкого загрязнения, желаемой матовости, радиационной устойчивости и возможности автоклавирувания, в такой же композиции.

Формованное изделие может проявлять матовость для толщины 0,0508 мм (2 мила) менее чем 15% или от 2 до 10%, или от 5 до 8%, например. Формованное изделие может проявлять матовость для толщины 0,1016 мм (4 мила) менее чем 20% или от 5 до 18%, или от 10 до 15%, например. Формованное изделие может проявлять матовость для толщины 6 мм менее чем 25% или от 10 до 20%, или от 15 до 8%, например. Формованное изделие может проявлять матовость для толщины 0,2032 мм (8 миллов) менее чем 40% или от 10 до 35%, или от 20 до 30%, например. Матовость измеряли, следуя методикам ASTM D1003, методика "А".

В одном варианте осуществления формованное изделие является радиационно устойчивым (т.е. проявляет радиационную устойчивость), как описано в разделе определения. В одном варианте осуществления формованное изделие имеет возможность автоклавирувания, как описано в разделе определений. В одном варианте осуществления изделие проявляет поверхностное натяжение, которое предотвращает жидкость от слипания с изделием. В одном варианте осуществления изделие представляет собой микродозатор, и микродозатор удерживает только маленькие капли жидкости на кончике изделия после 2 проходов жидкости или 3 проходов, или 4 проходов, или 6 проходов, например. Альтернативно, изделие не удерживает никакой жидкости на кончике изделия после 2 проходов жидкости или 3 проходов, или 4 проходов, или 6 проходов, например.

Как используется в данном документе, "поверхностное натяжение" измеряют посредством испытания водоудерживающей способности. Испытание водоудерживающей способности показывает способность микродозатора полностью распределить всю жидкость из микродозатора, чтобы любая жидкость не оставалась присоединенной к внутренней стенке кончика. Испытание водоудерживающей способности включает многочисленное отмеривание пипеткой дистиллированной воды. Число отмеренных проходов определяют как число раз, при которых дистиллированную воду распределяют из микродозатора. Каждый раз воду распределяют из микродозатора, кончик пипетки визуально проверяют на удержание воды. Для систематичности применяют микродозатор из одинаковой сердцевинки в форме для испытания.

Формованное изделие может проявлять устойчивость к загрязнению. Загрязнение встречается, когда материал оседает на форме (сердцевинах, полостях или входных или выходных отверстиях) во время формования части.

Остаток, который оседает на форму, также называется загрязнением. В одном варианте осуществ-

ления изделие имеет низкое загрязнение, альтернативно изделие имеет среднее загрязнение, или альтернативно, изделие не имеет загрязнения, при нормальных или агрессивных условиях формования.

Формованное изделие может иметь значение ударной вязкости по Изоду с надрезом при комнатной температуре от 0,10 до 0,50 футофунт/дюйм или от 0,15 до 0,40 футофунт/дюйм, или от 0,20 до 0,35 футофунт/дюйм, например.

Формованное изделие может проявлять модуль изгиба от 0,69 до 2,41 МПа (от 100 до 350 тысяч фунтов на квадратный дюйм) или от 1,03 до 2,07 МПа (от 150 до 300 тысяч фунтов на квадратный дюйм), или от 1,388 до 1,72 МПа (от 200 до 250 тысяч фунтов на квадратный дюйм), или от 1,1 до 1,38 МПа (от 160 до 200 тысяч фунтов на квадратный дюйм), например.

Примеры

Этилен/пропилен статистический сополимерный полипропилен со скоростью течения расплава 40 (пример А) был получен с металлоценовой каталитической системой $\text{SiMe}_2(2\text{-метал-4-фенилинденил})_2\text{ZrCl}_2$.

Этилен/пропилен статистический сополимерный полипропилен со скоростью течения расплава 40 (пример В) был получен с металлоценовой каталитической системой, как пример А. Пример А имел содержание этилена 0,5 вес.%, и пример В имел содержание этилена 1,0 вес.%. Пример А и В были составлены для лабораторного и медицинского оборудования с высокой прозрачностью, хорошей прочностью и устойчивыми к типичным уровням гамма-излучения, применяемым для стерилизации полипропилена. Таблица 1 представляет характеристики примера А.

Таблица 1. Характеристики примера А

Течение расплава (грамм/10 минут)	40
Растворимые в ксилоле вещества (вес %)	0,5
Этилен, вес %	0,5
Точка расплава DSC град. С	152

Сравнительный пример 1 представлял собой осветленный гомополимер, катализируемый металлоценом. Как можно видеть в табл.2, более высокая скорость течения расплава примера А по сравнению со сравнительным примером 1 должна предусматривать увеличение поведения течения полимера для того, чтобы заполнить многополостную форму микродозатора.

Физические свойства для примера А представлены в табл.2 ниже. Как указано в табл.2, пример А имеет улучшенную прозрачность по сравнению со сравнительным примером 1 и имеет подобный модуль изгиба, но более высокое значение ударной вязкости по Изоду с надрезом. Пример А показывает улучшенные свойства матовости и более высокую скорость течения расплава по сравнению со сравнительным примером 1.

Таблица 2. Сравнение свойств сравнительного примера 1 и примера А

	Сравнительный Пример 1	Пример А
Скорость течения расплава (грамм/10 минут)	23	46
Второй Пик расплава (°C)	152	150
Модуль упругости при изгибе (Chord 4-SN) тысяч фунтов на квадратный дюйм	233	241
Тип разрыва – с надрезом	Полный разрыв	Полный разрыв
Ударная вязкость по Изоду - с надрезом (футофунт/дюйм)	0,28	0,31
Модуль упругости при растяжении (фунтов на квадратный дюйм)	293549	253,666
Прочность при растяжении и текучесть (фунтов на квадратный дюйм)	5599	5252
Удлинение и текучесть (%)	5,3	5,7
Прочность при растяжении и разрыв (фунтов на квадратный дюйм)	2920	2929
Удлинение и разрыв (%)	277	320
Второй Пик Второго расплава (°C)		141,1

Таблица 3 представляет сравнение физических свойств сравнительного примера и примера А. Как можно видеть в табл.3, пример А представляет хорошую прозрачность при обеспечении баланса прочности и радиационной устойчивости.

Таблица 3. Сравнение свойств сравнительного примера 1 и примера А.

		Сравнительный пример 1	Пример А
MELT FLOW	Скорость течения расплава	23	46
DSC MELT	Пик рекристаллизации	123	120
	Delta II Рекристаллизация	94	93
	Второй Пик расплава	155	150
	Delta II Второй Расплав	102	100
PP FLEX INSTRON	Модуль упругости при изгибе (Chord 4-8N)	233	241
PP TENSILE BARS	Модуль упругости при растяжении	293549	253.666
	Прочность при растяжении и текучесть	5599	5252
	Удлинение и текучесть	5,3	5,7
	Удлинение и разрыв	277	320
	Прочность при растяжении и разрыв	2920	2929
IZOD	Тип разрыва – с надрезом	Полный разрыв	Полный разрыв
	Ударная вязкость по Изоду - с надрезом	0,28	0,31
HAZE PLAQUES	Матовость (Толщина 0,02 дюйма)	11,8	6,0
	Матовость (Толщина 0,04 дюйма)	27,4	14,3
	Матовость (Толщина 0,06 дюйма)	13,7	16,3
	Матовость (Толщина 0,08 дюйма)	51,8	28,3
INSTRUM IMPACT	Скорость удара		28
	Энергия удара		88
	Максимальная нагрузка		265
	Энергия для максимальной нагрузки		3,2
	Энергия после максимальной нагрузки		1,2
	Общая энергия		3,4
	Температура		72
	Вязкие/Хрупкие Разрушения		0/5

Для того чтобы затронуть дополнительные технологические задачи, другие технологические добавки были добавлены к примеру А. Добавки включали ADK NA-21 (доступный от Amfine), CGX 386 (доступный от Ciba) и Millad® 3988, доступный от Milliken. Образцы были смешаны, включая эти добавки в отдельности и в сочетаниях, и затем были формованы для испытательных образцов. Процент матовости, связанный с этими образцами, проиллюстрирован на фиг. 1. Таблица 4 представляет результаты DSC для образцов.

Таблица 4. Результаты DSC для примера А с технологическими добавками

Все содержат Пример А	Millad 3988	Millad 3988 + технологическая добавка 1	Millad 3988 + технологическая добавка 2	Millad 3988 + экстра антиоксидант	NA-21	NA-21 + технологическая добавка 1	NA-21 + технологическая добавка 2	CGX386
Пик Рекристаллизации (°C)	120,9	120,4	120,1	120,5	116,7	117,7	118,3	115,3
Delta II Рекристаллизация (J/g)	94,9	94,2	94,7	96,7	95,4	92,1	92,5	95,8
Второй Пик расплава (°C)	149,4	149,4	149,3	149,3	148,5	148,3	148,7	148,2
Delta II Второго Расплава (J/g)	102,1	99,2	100,2	101,7	100,9	97,5	98,4	101,1
% Кристалличности	48,9	47,4	47,9	48,7	48,3	46,6	47,1	48,4
Второй Пик Второго Расплава (°C)	139,7	139,7	139,7	139,4	139,4	138,4	139,7	139,2

Результаты показывают, что добавление технологических добавок не увеличивает % матовости. Инициатор образования зародышей ADK NA-21 показал незначительное повышение % матовости по сравнению с примером А. CGX386 показал незначительное понижение в % матовости на срезе толщиной 0,02 дюйма; однако, для более тонких срезов, незначительное повышение в % матовости было получено. Все образцы показали температуру плавления, сопоставимую с примером А (от 148 до 149°C). Образцы, полученные с Millad® 3988 (с и без технологических добавок), проявили высокие температуры рекристаллизации приблизительно 120°C, что сопоставимо с хорошо распределенными центрами зародышеобразования. Образцы, полученные с инициаторами образования зародышей ADK NA-21 и CGX386, показали более низкие температуры рекристаллизации 116,7°C и 115,3°C соответственно. Добавление технологических добавок к образцам с инициатором образования зародышей ADK NA-21 показало повышение температуры рекристаллизации до 118,3°C (с INT-33CLX), что показывает, что дисперсия инициатора образования зародышей ADKNA-21 незначительно повысилась в расплаве полимера.

Три типа полипропиленовых микродозаторов были испытаны на удержание воды: пример В; пример А и пример С: Zigler-Natta статистический сополимерный полипропилен с 0,6 вес.% C₂, доступный от Total Petrochemicals USA, Inc.

Результаты для испытания водоудерживающей способности показали, что все микродозаторы, полученные с примером С, проявили удержание воды. В основном, микродозаторы из полипропилена, полученные по металлоценовой технологии, не показали удержание воды при использовании сорбитовых осветлителей Millad® 3988, NX8000 или сочетания Millad® 39988 с NA-21. Табл. 5 представляет результаты испытания водоудерживающей способности.

Таблица 5. Испытание водоудерживающей способности

Образец	Тип основного полимера	Тип Осветлителя	№ Пипеточных проходов	Примечания
1	Пример В	Millad 3988 (500 ppm) + NA-21 (1500 ppm)	5	Отсутствие удерживания воды
2	Пример А	Millad 3988 (1900 ppm)	6	Отсутствие удерживания воды
3	Пример В	Millad 3988 (1900 ppm)	5	Небольшие капли на кончике
4	Пример В	NX8000(1900 ppm)	6	Отсутствие удерживания воды
5	Пример В	CGX 386 (200 ppm)	2	Небольшие капли на кончике
6	Пример В	NX8000(1300 ppm)	4	Отсутствие удерживания воды
7	Пример С	Millad 3988 (1900 ppm)	1	Небольшие капли на кончике
8	Пример С	Millad 3988 (500 ppm) + NA-21 (1500 ppm)	3	Небольшие капли на кончике
9	Пример С	NX 8000 (1900 ppm)	6	Небольшие капли на кончике

Микродозаторы из полипропилена, полученные по металлоценовой технологии, в сочетании с CGX 386, проявили удержание воды на 2-м прохождении. При загрузке 1900 ppm (частей на миллион) осветлитель NX 8000 не показал никакого удержания воды по сравнению с Millad® 3988, даже после шести проходов. Снижение количества NX 8000 до 1300 ppm показало удержание воды на четвертом прохождении испытания.

Для определения устойчивости полимерных изделий к загрязнению использовали агрессивные условия формования для повышения загрязнения. Нормальные (или обычные) и агрессивные условия показаны в табл. 6.

Таблица 6. Обычные и агрессивные условия формования

	Обычное Условие Формования	Условия Формования Для Повышения Загрязнения
Температура расплава (°C)	232	260
Продолжительность цикла (с)	14	10,5
Максимальное давление впрыскивания (фунтов на квадратный дюйм)	10500	7480
Максимальное внешнее давление (фунтов на квадратный дюйм)	120000	9295
Подушка (мм)	4,7	1,2
Температура формы (стационарная) (°C)	4,4	4,4
Температура формы (подвижная) (°C)	4,4	4,4
Время впрыскивания (с)	0,61	0,56

Скорость впрыскивания (мм/с)	50	50
Температура экструдера (°C)	204, 215, 221, 232, 243	223, 232, 251, 251, 260
Температура формы с обогреваемыми литниками (°C)	243	260

Три типа основных смол были изучены на результаты загрязнения. Пример А, пример В и пример С. Таблица 7 представляет состав и свойства изучаемых образцов.

Таблица 7. Основные смолы для изучения загрязнения

Образец	7	8	9	10	11	3	4	5	6	2	1
Тип основной смолы	Пример С	Пример С	Пример С	Пример С	Пример С	Пример В	Пример В	Пример В	Пример В	Пример А	Пример В
Этилен, вес %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0
CaSi (%)	0,09	0,05	0	0	0	0,09	0	0	0	0,09	
Tinuvin 622 (%)	0,05	0,08	0,08	0,08	0,08	0,05	0,08	0,08	0,08	0,05	0,08
Millad 3988 (%)	0,19	0,05	0	0	0	0,19	0	0	0	0,19	0,05
Chinimasorb 944 (%)	0,1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,1	0,04	0,04	0,04	0,10	0,04
Irgafos 168 (%)	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1
Amfine NA-2 I (%)	0	0,15	0	0	0	0	0	0	0		0,15
DHT-4V (%)	0	0,02	0,02	0,02	0,02	0	0,02	0,02	0,02		0,02
NX8000 (%)	0	0	0,19	0,13	0	0	0,19	0	0,13		
CGX 386 (%)					0,02			0,02			
Trigonox 301 (ppm)	980	980	980	980	980						
Starting MF	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8						
Пеллета MFR Target	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

Пример В. Статистический сополимерный полипропилен с 1,0 вес.% C₂, полученный по технологии металлоценового катализатора.

Пример А. Статистический сополимерный полипропилен с 0,5 вес.% C₂, полученный по технологии металлоценового катализатора.

Пример С. Статистический сополимерный полипропилен с 0,6 вес.% C₂, полученный по технологии катализатора Ziegler-Natta.

Таблица 8 представляет результаты изучения загрязнения.

Таблица 8. Изучения загрязнения формы микродозатора

Образец	Тип полимера	Загрязнение формы
2	Пример А + Millad® 3988 (1900 ppm)	Высокое
1	Пример В + Millad® 3988 (500 ppm) + NA-21 (1500 ppm)	Отсутствует
7	Пример С + Millad® 3988 (1900 ppm)	Низкое
8	Пример С + (500 ppm Millad® 3988 + 1500 ppm NA-21)	Низкое
9	Пример С + NX 8000 (1900 ppm)	Высокое
10	Пример С + NX 8000 (1300 ppm)	Среднее
11	Пример С + CGX 386 (200 ppm)	Низкое
3	Пример В + Millad® 3988 (1900 ppm)	Среднее
4	Пример В + NX 8000 (1900 ppm)	Отсутствует
5	Пример В + CGX 386 (200 ppm)	Отсутствует
6	Пример В + NX 8000 (1300 ppm)	Отсутствует

Пример В. Статистический сополимерный полипропилен с 1,0 вес.% C₂, полученный по технологии металлоценового катализатора.

Пример А. Статистический сополимерный полипропилен с 0,5 вес.% C₂, полученный по технологии металлоценового катализатора.

Пример С. Статистический сополимерный полипропилен с 0,6 вес.% C₂, полученный по технологии катализатора Ziegler-Natta.

Уровень загрязнения (отсутствие, низкий, средний, высокий) измеряется визуальной проверкой и распознается специалистом в данной области.

Таблица 9 подводит итоги изучений загрязнения и удержания воды пипетками вместе с показателем YI и Матовостью.

Таблица 9. Суммарные результаты изучения формы микродозатора

Продукт	Описание	Загрязнение формы	Удержание воды	Показатель YI	% Матовость (1,016 мм (40 миллов))
1	Пример В + Millad® 3988 (500 ppm) + NA-21 (1500 ppm)	Нет	Нет	-6,36	16
2	Пример А + Millad® 3988 (1900 ppm)	Да	Нет		
3	Пример В + Millad® 3988 (1900 ppm)	Да	Да	-2,35	
4	Пример В + NX 8000 (1900 ppm)	Нет	Нет	-5,93	13
5	Пример В + CGX 386 (200 ppm)	Нет	Да	0,98	16
7	Пример С + Millad® 3988 (1900 ppm)	Да	Да	-3,04	
8	Пример С + (500 ppm Millad® 3988 + 1500 ppm NA-21)	Да	Да	-1,04	
9	Пример С + NX 8000 (1900 ppm)	Да	Да	-6,12	

Все составы с примером С не показали улучшения по сравнению с примером В в отношении загрязнения формы и удержания воды. NX8000 осветлитель показал сходные характеристики в загрязнении формы, удержании воды и Цветовой Показатель Желтизны (YI Index) по сравнению с имеющимся примером В. Состав NX8000 показал самую лучшую общую характеристику в отношении технологичности, эксплуатационных качеств и внешнего вида. Показатель YI измеряли методом цветового анализа Hunter с использованием оптического датчика Hunter Lab D25.

Несмотря на то, что варианты осуществления были показаны и описаны, их модификации может сделать специалист в данной области без отступления от сущности и идей раскрытия. Варианты осуществления, описанные в данном документе, являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Многие варианты и модификации данного изобретения, раскрытые в данном документе, возможны и находятся в объеме данного изобретения. В случае, когда численные диапазоны или ограничения точно установлены, следует понимать, что такие точные диапазоны или ограничения включают повторяющиеся диапазоны или ограничения подобного размера, попадающие в точно установленные диапазоны или ограничения (например, от 1 до 10 включает, 2, 3, 4 и т.д.; более чем 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 и т.д.). Например, всегда, когда численный диапазон с нижним пределом, R_L , и верхним пределом, R_U , раскрыт, любое число, попадающее в диапазон, в частности раскрыто. В частности, следующие числа в диапазоне конкретно раскрыты: $R = R_L + k * (R_U - R_L)$, где k представляет собой различный диапазон от 1 до 100% с возрастанием на 1%, т.е. k представляет собой 1, 2, 3, 4, 5, ..., 50, 51, 52, ..., 95, 96, 97, 98, 99 или 100%. Более того, любой численный диапазон, определенный двумя числами R , как определено выше, также в частности раскрыт. Применение выражения "факультативно" по отношению к любому элементу пункта подразумевает, что элемент предмета необходим, или альтернативно, не необходим. Обе альтернативы направлены на включение в объем пункта формулы изобретения. Следует понимать, что применение более широких выражений, таких как содержит, включает, имеющий и т.д. обеспечивает поддержку более узким выражениям, таким как состоящий из, состоящий в основном из, составленный в основном из и т.д.

Соответственно, объем защиты не ограничивается описанием, изложенным выше, а ограничивается только формулой изобретения, которая прилагается, этот объем включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый пункт включен в описание как вариант осуществления данного изобретения. Таким образом, формула изобретения является подробным описанием и является дополнением к вариантам осуществления данного изобретения. Обсуждение ссылок не является признанием того, что это является известным уровнем техники к данному изобретению, особенно любая ссылка, которая может иметь дату публикации после даты публикации данной заявки. Раскрытия всех патентов, заявок на патенты и публикации, приведенные в данном документе, включены ссылкой в данный документ в той степени, что они предоставляют иллюстративные, процедурные или другие детали, дополнительные к таковым, изложенным в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная композиция для получения полимерного изделия, проявляющего матовость при 0,508 мм не более 15% и радиационную устойчивость, включающая статистический сополимер и радиа-

ционную добавку, где статистический сополимер включает пропилен и менее чем 2 вес.% этилена и проявляет скорость течения расплава от 300 до 100 дг/мин, и полимерная композиция проявляет модуль изгиба от 1,1 до 1,38 МПа.

2. Композиция по п.1, включающая менее чем приблизительно 1% растворимых в ксилоле веществ.

3. Композиция по п.1, где статистический сополимер имеет точку плавления от 135 до 165°C.

4. Композиция по п.1, дополнительно включающая средство, выбранное из осветляющих средств, зародышеобразователей и их комбинации.

5. Композиция по п.4, где средство выбрано из 1,3:2,4-бис-(3,4-диметилбензилиден)сорбита; алюминия, гидрокси-бис-[2,4,8,10-тетракис-(1,1-диметилэтил)-6-гидрокси-12Н-дibenzo[d,g](1,3,2)диоксафос-хочин 6-оксидато]; (2,2'-метилден-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенил)фосфатлитиевой соли); нонитола, 1,2,3-тридеокси-4,6;5,7-бис-о-[(4-пропилфенил)метилена]; (1,3,5-триамидных производных) и их комбинаций.

6. Композиция по п.1, где радиационные добавки выбирают из [поли[[6-(1,1,3,3-тетраметил-бутил)амино]-S-триазин-2,4-диил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]гексаметилен ((2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино)]; (4-гидрокси-2,2,6-тетраметил-1-пиперидинэтанол) и их комбинаций.

7. Композиция по п.1, где радиационная добавка представляет собой смесь двух или более радиационных добавок.

8. Композиция по п.1, содержащая от 0,2 до 0,15 вес.% радиационной добавки.

9. Композиция по п.4, включающая от 0,2 до 0,4 вес.% средства.

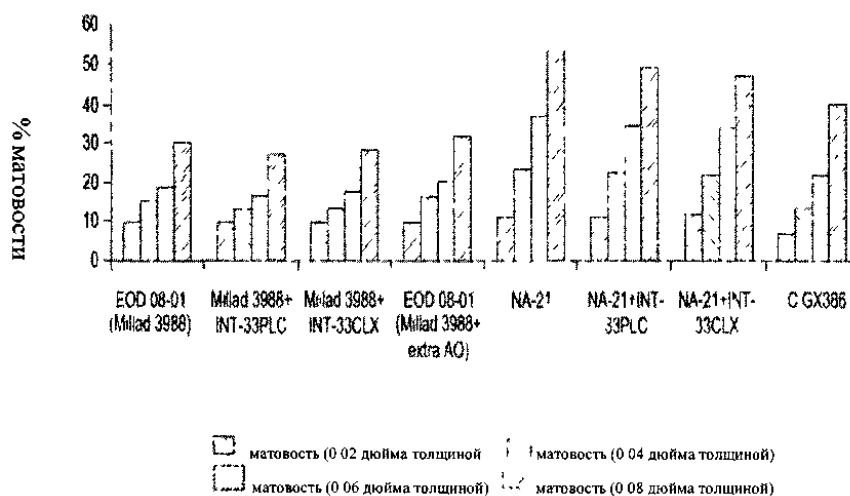
10. Композиция по п.1, где статистический сополимер получен с металлоценовым катализатором.

11. Композиция по п.10, где металлоценовый катализатор представляет собой $\text{SiMe}_2(2\text{-метил-4-фенилинденил})_2\text{ZrCl}_2$.

12. Формованное полимерное изделие для медицинского оборудования с матовостью при 0,508 мм не более 15% и радиационной устойчивостью, выполненное из композиции по п.1.

13. Изделие по п.12, выбранное из микродозаторов, центрифужных пробирок, реакционных сосудов, столиков для белкового анализа, культуральных пробирок, шприцев, чашек Петри и их комбинаций.

14. Изделие по п.12, имеющее поверхностное натяжение, которое минимизирует удержание жидкости в пипетке после отмеривания.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2