PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2003 - 750

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
B 29 C 45/00
A 61 M 5/31
//(B 29 K 29:00)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.08.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.08.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/0020080**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.09.2003**
(Věstník č. 9/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/GB01/03653**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/014045**

(71) Přihlašovatel:
BOREALIS TECHNOLOGY OY, Porvoo, FI;

(72) Původce:
Matthijs Dirk, Knesselone, BE;
Jamtvedt Svein, Stathelle, NO;
Härkönen Mika, Porsgrunn, NO;
Oysaed Harry, Stathelle, NO;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Injekční stříkačka

(57) Anotace:

Tělo injekční stříkačky se získá vstřikováním polyethylenového parafinu obsahujícího polypropylen.

CZ 2003 - 750 A3

2003-450

20.05.03

Injekční stříkačka z polyethylenového parafinu obsahujícího polypropylen

~~Tělo injekční stříkačky, způsob jeho výroby, injekční stříkačka a částicová polypropylenová směs pro injekční vstřikování~~

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká zlepšení ve výrobě injekčně vstřikovaných výrobků z polyolefínů, zejména výrobků z polypropylenu, obzvláště výrobků jako jsou injekční stříkačky.

Dosavadní stav techniky

Injekční stříkačky jsou často vyráběny injekčním vstřikováním polymerů. Používané polymery musí zajistit dostatečně nízké tření mezi vnějším povrchem plunžru (pístu) a vnitřním povrchem těla injekční stříkačky. V případě polypropylenu je toto nízké tření obvykle dosahováno začleněním kluzného prostředku (například oleamidu nebo erucamidu) do směsi polymerů, použité pro injekční vstřikování.

Kluzný prostředek na bázi oleamidu se ale přesouvá směrem k povrchu v průběhu časové periody několika týdnů a způsobuje vykvétání, totiž vytváření zakalené vrstvy, která snižuje průhlednost injekční stříkačky.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že prostřednictvím začlenění polyetylenového vosku do polypropylenu může být kluzný prostředek použit v koncentracích, při kterých je problém s vykvétáním omezen nebo zcela eliminován.

20.05.03

Podstata vynálezu

V jednom aspektu tedy předkládaný vynález navrhuje tělo injekční stříkačky, vytvořené injekčním vstřikováním polypropylenové směsi, jehož podstata spočívá v tom, že uvedená polypropylenová směs obsahuje polyetylenový vosk.

Podle dalšího aspektu předkládaný vynález navrhuje injekční stříkačku mající tělo vytvořené injekčním vstřikováním polypropylenové směsi, jejíž podstata spočívá v tom, že uvedená polypropylenová směs obsahuje polyetylenový vosk.

Přestože plunžry v injekčních stříkačkách podle vynálezu mohou být vyrobeny z různých materiálů, zejména z polyolefínů, injekční stříkačky podle předkládaného vynálezu výhodně zahrnují plunžry mající těla injekční stříkačky se dotýkající povrch z HDPE, zejména plunžry vytvořené injekčním vstřikováním HDPE směsi, například zahrnující HDPE mající $MFR_{2,16}$ (190 °C) 7 až 40 a hustotu 955 až 964 kg/m^3. (MFR může být měřeno podle ISO 1133).

Polypropylenové směsi, použité při výrobě těl injekčních stříkaček, výhodně obsahují kluzný prostředek, to jest prostředek snižující povrchové tření. Vhodné kluzné prostředky zahrnují amidy mastných kyselin, například amidy nasycených nebo nenasycených mastných kyselin s délkou řetězce atomů uhlíku 12 až 24, včetně amidů bis nebo polyaminů, jako je například etylendiamin. Příklady takových amidů zahrnují oleamid, erucamid, stearamid, etylen-bis-stearamid a etylen-bis-oleamid, a jejich směsi. Obvykle takovéto kluzné prostředky budou tvořit 0,02 až 0,4 %

20.05.03

hmotnostní, výhodně 0,05 až 0,25 % hmotnostních, zvláště výhodně 0,1 až 0,20 % hmotnostních z polypropylenové směsi.

Oleamid je komerčně dostupný, například jako Crodamide OR od firmy Croda Universal Ltd., Armoslip CP od firmy Akzo Nobel nebo Atmer SA 1758 nebo 1759 od firmy CIBA.

Polyetylenový (PE) vosk, použitý podle předkládaného vynálezu, bude obecně etylen homo nebo kopolymeru s nízkou molekulární hmotností, například mající viskozitu při teplotě 140 °C až 100000 mPas (například 100 až 100000 mPas nebo 10000 až 90000 mPas), výhodně až 50000 mPas (například 12000 až 45000 mPas), zvláště výhodně mezi 500 a 35000 mPas, například 15000 až 35000 mPas nebo 22000 až 28000 mPas, zejména kolem 25000 mPas. Obvykle PE vosky s viskozitou 25000 mPas při teplotě 140 °C, jako jsou například vyráběné Zieglerovou katalyzovanou polymerizací, mají průměrnou molekulární hmotnost (Mn) 5 až kD a $MFR_{2,16}$ (190 °C) 300 až 500 g/10 min. Viskozita 100000 mPas při teplotě 140 °C odpovídá Mn kolem 8 kD a $MFR_{2,16}$ (190 °C) kolem 100. Naproti tomu polyetylenové "plasty" obvykle mají $MFR_{2,16}$ (190 °C) menší než 80 g/10 min., což odpovídá Mn kolem 9 kD.

PE vosky jsou komerčně dostupné a mohou být vyráběny například prostřednictvím vysokotlakých polymerizačních procesů nebo s použitím Zieglerovy katalyzované polymerizace. Obvykle Zieglerova katalýza vytváří ne-polární PE vosky s relativně vysokou hustotou, například s hustotami od 930 do 980 kg/m^3. Vysokotlaké procesy obvykle vytvářejí ne-polární PE vosky s nižšími hustotami, například s hustotami od 910 do 950 kg/m^3, ale mohou být rovněž použity pro výrobu polárních PE vosků s vyšší hustotou, například až 1050 kg/m^3.

20.05.03

Přestože jakýkoliv PE vosk může být použit podle předkládaného vynálezu, je výhodné použit ne-polární PE vosky s hustotou od 920 do 980 kg/m^3, zejména od 940 do 970 kg/m^3. Obvykle PE vosk bude tvořit 0,1 až 10 % hmotnostních, výhodně od 0,2 do 4 % hmotnostních, zvláště výhodně od 0,5 do 2 % hmotnostních (například od 1,25 do 2 % hmotnostních) z polypropylenové směsi.

Příklady vhodných komerčně dostupných PE vosků zahrnují Licowax PE 190 a Licowax PE 520, dosažitelné od firmy Clariant.

Polypropylenové směsi mohou obsahovat další komponenty, jak je žádoucí, například anti-oxidační činidla, stabilizátory, odstraňovače kyselin, klarifikační činidla, barvicí činidla, činidla pro ochranu před UV zářením, krystalizační činidla, antistatická činidla, a tak dále. Obvykle tyto komponenty budou přítomné v množstvích menších než 2 % hmotnostní každý, zvláště výhodně menších než 0,5 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost směsi. Příklady takovýchto komponentů zahrnují Irganox 1010 a Irgafos 168 (stabilizátory od firmy Ciba Specialty Chemicals), stearan vápenatý a syntetickou vodnou mastkovou hlínu (například DHT-4A od firmy Kyowa Chemical Industry) (odstraňovače kyselin), a 1,3:2,4-di(etylbenzyliden)sorbitol - EBDS (například NC-4 od firmy Mitsui Toatsu) a 1,3:2,4 bis (3,4-dimetylbenzyliden)sorbitol - DMDBS (například Millad 3988 od firmy Milliken Chemicals) (sorbitolová klarifikační činidla).

Použitým polypropylenem může být jakýkoliv homo nebo kopolymer propylenu, vhodný pro injekční vstřikování, zejména klarifikované homo a kopolymery propylenu. Zejména vhodné

20.05.03

jsou náhodné kopolymery propylenu, například obsahující až 5 % hmotnostních komonomeru, zejména 2 až 4 % hmotnostní komonomeru, například komonomeru α-olefínu, zejména etylenu. Komonomery obvykle neobsahují but-1-ene. Polypropylen má výhodně $FMR_{2,16}$ (230 °C) 2 až 100 g/10 min., zejména 10 až 50 g/10 min., zvláště výhodně 15 až 30 g/10 min. Takové polypropylenu jsou komerčně široce dostupné. Polypropylen výhodně tvoří od 90 do 99,5 % hmotnostního, zvláště výhodně od 97, 99 % hmotnostních polypropylenové směsi.

Klarifikované polypropyleny mohou být vyráběny například mícháním taveniny polypropylenu s klarifikačními nebo krystalizačními činidly, například s deriváty sorbitolu, jako je EDBS, MDBS (1,3:2,7-di(metylbenzyliden)sorbitol), a DMDBS, fosfátovými solemi (jako je například 2,2´-metylenebis(4,6-di-tert.butylfenyl)fosfát sodný), benzoanem sodným, polyvinylcyklohexanem, a podobně. Obvykle takováto klarifikační nebo krystalizační činidla mohou mít za následek úrovně zakalení bezprostředně po injekčním vstřikování menší než 60 %, zvláště výhodně menší než 40 % ve 2 mm silných, injekčně vstřikovaných vrstvách.

Polypropylenové směsi podle výše uvedeného popisu představují další aspekt předkládaného vynálezu.

Z hlediska čtvrtého aspektu předkládaný vynález navrhuje působ výroby těla injekční stříkačky, který zahrnuje vytvoření uvedeného těla prostřednictvím injekčního vstřikování polypropylenové směsi obsahující PE vosk.

Z hlediska ještě dalšího aspektu předkládaný vynález navrhuje částicovou polypropylenovou směs pro injekční

20.05.03

vstřikování, přičemž uvedená směs obsahuje PE vosk a výhodně rovněž kluzný prostředek.

Injekční stříkačky podle vynálezu obvykle budou mít objemy, to jest maximální vstříknutelné obsahy, 0,1 až 300 ml, výhodně 0,2 až 150 ml. Tvar injekční stříkačky může být jakýmkoliv tvarem dosažitelným injekčním vstřikováním. Injekční stříkačka může být prodávána prázdná nebo předem naplněná, například vstřikovatelnými kapalinami, jako jsou farmaceutická nebo kontrastní činidla.

Těla injekčních stříkaček podle předkládaného vynálezu budou obecně válcová s otvorem na jednom konci pro zavedení plunžru a s otvorem nebo otevíratelným ventilem na druhém konci, skrz který může být vytlačován obsah injekční stříkačky.

Injekční vstřikování může být prováděno s využitím vybavení a za podmínek, jak je běžné pro injekční vstřikování polypropylenu.

Předkládaný vynález se rovněž týká dalších průhledných, injekčně vstřikovaných polypropylenových výrobků mající třecí povrchy, to jest povrchy, přes které při použití má klouzat další polymerní výrobek.

Vynález bude nyní dále popsán prostřednictvím následujících neomezujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Směs pro injekční vstřikování

20.05.03

Polypropylenový prášek*	100 dílů hmotnostních
Oleamid (Crodamid OR)	0,15 dílů hmotnostních
PE-vosk (Licowax PE190 od firmy Clariant	1,00 dílů hmotnostních
Irganox B215FF (Ciba)	0,15 dílů hmotnostních
DMDBS	0,2 dílů hmotnostních
syntetická vodná mastková hlína	0,05 dílů hmotnostních

* náhodný kopolymer propylenu a etylenu, obsahující 3 % hmotnostní etylenu

Příklad 2

Injekční vstřikování

Těla a plunžry injekčních stříkaček pro 50 ml injekční stříkačku byly vyráběny injekčním vstřikováním ze směsi podle Příkladu 1 respektive z HDPE.

Příklad 3

Součinitel tření (COF), zakalení a vizuální vzhled injekčně vstřikovaných výrobků

Byly vytvořeny 2 mm silné polypropylenové vrstvy injekčním vstřikováním polypropylenové směsi podle předkládaného vynálezu (v podstatě stejná jako směs podle Příkladu 1) a porovnávací směsi neobsahující PE vosk a s vyššími úrovněmi oleamidu. Byly stanoveny dynamické a

statické součinitele tření pro tyto vrstvy. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1 níže.

Tabulka 1

Směs	Oleamid % hm.	PE vosk % hm.	Statický COF	Dynamický COF
Dle vynálezu	0,15	1	0,57	0,34
Porovnávací	0,25	0	0,6	0,34

Jak může být patrné, charakteristiky tření byly v podstatě ekvivalentní.

Takovéto 2 mm silné polypropylenové vrstvy byly žíhány po dobu 72 hodin při teplotě 55 °C pro napodobení obvyklého "stárnutí", přičemž stanovené zakalení a vizuální vzhled jsou uvedeny v Tabulce 2 níže.

Tabulka 2

Směs	Zakalení	Vizuální vzhled
Dle vynálezu	42%	nepokrytá viditelná povrchová vrstva
Porovnávací	51%	jasně viditelná mastná povrchová vrstva

Zastupuje :

20.05.03

2003-450

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Tělo injekční stříkačky, vytvořené injekčním vstřikováním polypropylenové směsi, **vyznačující se tím, že** polypropylenová směs obsahuje polyetylenový vosk.

2. Tělo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** polyetylenový vosk má viskozitu při teplotě 140 °C až 100000 mPas.

3. Tělo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** polyetylenový vosk má viskozitu při teplotě 140 °C od 500 do 35000 mPas.

4. Tělo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** polyetylenový vosk má viskozitu při teplotě 140 °C od 15000 do 35000 mPas.

5. Tělo podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že** směs obsahuje od 0,1 do 10 % hmotnostních polyetylenového vosku.

6. Tělo podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím, že** směs dále obsahuje kluzný prostředek.

7. Tělo podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** směs obsahuje 0,02 až 0,5 % hmotnostních kluzného prostředku.

8. Tělo podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím, že** směs obsahuje klarifikovaný polypropylen.

9. Tělo podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím, že** polyetylenovým voskem je Licowax PE 190 nebo Licowax PE 250.

10. Způsob výroby těla injekční stříkačky, zahrnující vytvoření uvedeného těla injekčním vstřikováním polypropylenové směsi, **vyznačující se tím, že** polypropylenovou směsí je směs definovaná podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9.

11. Injekční stříkačka mající tělo vytvořené injekčním vstřikováním polypropylenové směsi, **vyznačující se tím, že** polypropylenovou směsí je směs definovaná podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9.

12. Injekční stříkačka podle nároku 11, **vyznačující se tím, že** má plunžr z polyolefínu.

13. Injekční stříkačka podle nároku 12, **vyznačující se tím, že** má plunžr z HDPE.

14. Injekční stříkačka podle kteréhokoliv z nároků 11 až 13, **vyznačující se tím, že** obsahuje vstříknutelnou kapalinu.

15. Částicová polypropylenová směs pro injekční vstřikování, **vyznačující se tím, že** zahrnuje homopolymer polypropylenu nebo kopolymer polypropylenu, obsahující až 5 % hmotnostních etylenu a je směsí, jak je definována v kterémkoliv z nároků 1 až 9.

Zastupuje :