



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102321316 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 201110246055.7

C08K 5/1515(2006.01)

(22) 申请日 2011.08.25

C08K 5/09(2006.01)

(73) 专利权人 上海恒方大高分子材料科技有限
公司

C08K 5/07(2006.01)

地址 201209 上海市浦东新区曹路镇新光村
陆家宅 88 号

B29B 9/06(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

专利权人 深圳市鑫科卓实业有限公司
深圳恒方大高分子材料科技有限
公司

(56) 对比文件

EP 0309996 A2, 1989.04.05, 说明书第 2 页
50 行到 4 页 50 行.

CN 1064086 A, 1992.09.02, 权利要求 1-4.

CN 101270215 A, 2008.09.24, 实施例 1-4.

(72) 发明人 陆锋 胡丽萍

审查员 涂赤枫

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 王敏杰

(51) Int. Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

C08K 5/053(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料
及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于 γ 射线辐照消毒的
医用 PVC 材料及其制备方法。该材料由 PVC 树
脂 100 份、增塑剂 DOP40~70 份、钙 / 锌热稳定剂
1.0~1.5 份、辅助热稳定剂 5~8 份、黄变抑止剂
0.3~0.5 份、抗氧剂 0.1~0.5 份和润滑剂 0.5~0.8
份组成;PVC 树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂,聚合度
2500~3000;钙 / 锌热稳定剂是由 50~60% 的蓖麻
醇酸钙、10~15% 的辛酸锌、10~15% 的硬脂酸锌、
10~25% 的山梨醇组成复合物;辅助热稳定剂为环
氧亚麻油;润滑剂由 40~60% 的硬脂酸和 40~60%
的聚乙烯蜡组成;黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰
基甲烷;抗氧剂为汽巴公司的抗氧剂 1076。它解
决现有医用 PVC 材料在经过辐照消毒后会因为
PVC 大分子降解断裂而导致材料变黄,力学性能
下降以及老化加速的问题,它能使 PVC 材料抗辐
照能力明显改善和提高。

CN 102321316 B

1. 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料,其特征在于:它由 PVC 树脂 100 重量份、增塑剂 DOP 40~70 重量份、钙 / 锌热稳定剂 1.0~1.5 重量份、辅助热稳定剂 5~8 重量份、黄变抑止剂 0.3~0.5 重量份、抗氧剂 0.1~0.5 重量份和润滑剂 0.5~0.8 重量份组成;其中:所述的 PVC 树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂,聚合度 2500~3000;所述的钙 / 锌热稳定剂是由重量百分比 50~60% 的蓖麻醇酸钙、10~15% 的辛酸锌、10~15% 的硬脂酸锌、10~25% 的山梨醇组成复合物;所述的辅助热稳定剂为环氧亚麻油;所述的润滑剂由重量百分比 40~60% 的硬脂酸和 40~60% 的聚乙烯蜡组成;所述的黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰基甲烷;所述的抗氧剂为汽巴公司的抗氧剂 1076。

2. 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料的制备方法,其特征在于:它采用如权利要求 1 所述的材料组分,具体制备步骤是:将蓖麻醇酸钙、辛酸锌、硬脂酸锌和山梨醇 4 种组份按比例加到环氧亚麻油液体中,加热搅拌至 160° C,搅拌速度 60~80 转 / 分,升温速度小于 10° C / 分,观察到环氧亚麻油液体中的固体颗粒基本溶解后倒入胶体研磨机中循环研磨,控制固体颗粒直径小于 3 μ m,胶体经冷却后作钙 / 锌复合热稳定剂备用;将 PVC 树脂投入高速混合机中,转速调至 400rpm,然后加入钙 / 锌复合热稳定剂、黄变抑止剂和抗氧剂,1~1.5 分钟后加入辅助热稳定剂至物料温度 45~50° C,加入增塑剂 50% 的添加量,将转速升至 1000~1200rpm,待增塑剂基本吸收后加入剩余 50% 的增塑剂继续高速混合,当混合温度达到 95~100° C,加入润滑剂继续混合至混合温度 120~130° C 后放入冷却混合机,转速为 15rpm,待物料温度下降至 40~55° C 出料;经冷却的物料加入双螺杆挤出造粒机,机筒四段温度分别为: I 区 110~130° C, II 区 120~140° C, III 区 140~150° C, IV 区 140~150° C, 模头温度为 150~160° C, 螺杆转速 50~80rpm;物料经挤出机塑化造粒冷却至 40~50° C, 包装后待用。

一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种医用 PVC 材料的改性技术,特别是一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 医用 PVC 粒料是目前国内外广泛应用于一次性医疗器械的主要原料之一。由于具有综合性能好,性价比优越的优点,在医疗器械领域中得到了越来越广泛的应用。目前国内医用 PVC 器械的消毒灭菌方法绝大多数采用环氧乙烷灭菌法。环氧乙烷灭菌法虽然具有操作简便、广谱、杀活灭菌力强的优点,但环氧乙烷也是一种中枢神经抑制剂、刺激剂和原浆毒物,对人体具有较强毒副作用,因此经环氧乙烷消毒灭菌后必须经过 8 小时以上的解析,使环氧乙烷的残留量下降后方可安全使用。由于解析时间长,造成生产效率低以及环氧乙烷解析过程中刺激造成对人体危害及环境的污染。 γ 射线辐照消毒由于具有更彻底的灭菌性,以及可对带包装的医疗器具直接消毒,对环境污染及人体毒害小,目前在海外技术先进国家在医用 PVC 器具的消毒领域得到了越来越广泛的应用。但是普通的医用 PVC 材料在经过辐照消毒后会因为 PVC 大分子降解断裂而导致材料变黄,力学性能下降以及老化加速而不能满足使用要求。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料及其制备方法,主要解决现有医用 PVC 材料在经过辐照消毒后会因为 PVC 大分子降解断裂而导致材料变黄,力学性能下降以及老化加速而不能满足使用要求的问题,它能使 PVC 材料抗辐照能力明显改善和提高。

[0004] 为实现上述目的,本发明是这样实现的。

[0005] 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料,其特征在于:它由 PVC 树脂 100 重量份、增塑剂 DOP 40~70 重量份、钙/锌热稳定剂 1.0~1.5 重量份、辅助热稳定剂 5~8 重量份、黄变抑止剂 0.3~0.5 重量份、抗氧剂 0.1~0.5 重量份和润滑剂 0.5~0.8 重量份组成;其中:所述的 PVC 树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂,聚合度 2500~3000;所述的钙/锌热稳定剂是由重量百分比 50~60% 的蓖麻醇酸钙、10~15% 的辛酸锌、10~15% 的硬脂酸锌、10~25% 的山梨醇组成复合物;所述的辅助热稳定剂为环氧亚麻油;所述的润滑剂由重量百分比 40~60% 的硬脂酸和 40~60% 的聚乙烯蜡组成;所述的黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰基甲烷;所述的抗氧剂为汽巴公司的抗氧剂 1076。

[0006] 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料的制备方法,其特征在于:它采用如上所述的材料组分,具体制备步骤是:将蓖麻醇酸钙、辛酸锌、硬脂酸锌和山梨醇 4 种组份按比例加到环氧亚麻油液体中,加热搅拌至 160 $^{\circ}$ C,搅拌速度 60~80 转/分,升温速度小于 10 $^{\circ}$ C/分,观察到环氧亚麻油液体中的固体颗粒基本溶解熔融后倒入胶体研磨机中循环研磨,控制固体颗粒直径小于 3 μ m,胶体经冷却后作钙/锌复合热稳定剂备用;将 PVC 树

脂投入高速混合机中,转速调至 400rpm,然后加入钙 / 锌复合热稳定剂、黄变抑止剂和抗氧剂,1~1.5 分钟后加入辅助热稳定剂至物料温度 45~50° C,加入增塑剂 50% 的添加量,将转速升至 1000~1200rpm,待增塑剂基本吸收后加入剩余 50% 的增塑剂继续高速混合,当混合温度达到 95~100° C,加入润滑剂继续混合至混合温度 120~130° C 后放入冷却混合机,转速为 15rpm,待物料温度下降至 40~55° C 出料;经冷却的物料加入双螺杆挤出造粒机,机筒四段温度分别为: I 区 110~130° C, II 区 120~140° C, III 区 140~150° C, IV 区 140~150° C, 模头温度为 150~160° C, 螺杆转速 50~80rpm;物料经挤出机塑化造粒冷却至 40~50° C, 包装后待用。

[0007] 本发明所使用的钙 / 锌复合热稳定剂具有较高热稳定效率,同时能吸收 γ 射线辐照对 PVC 材料降解产生的 HCl,黄变抑止剂能提高 PVC 材料经辐照后所引起的氧化降解,因此三者的协同作用使 PVC 材料抗辐照能力明显改善和提高。

具体实施方式

[0008] 以下通过实施例来进一步介绍本发明。

[0009] 实施例 1

[0010] 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料,它由 PVC 树脂 100 重量份、增塑剂 DOP 40 重量份、钙 / 锌热稳定剂 1.5 重量份、辅助热稳定剂 8 重量份、黄变抑止剂 0.3 重量份、抗氧剂 0.5 重量份和润滑剂 0.5 重量份组成;其中:所述的 PVC 树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂,聚合度 2500~3000;所述的钙 / 锌热稳定剂是由重量百分比 50~60% 的蓖麻醇酸钙、10~15% 的辛酸锌、10~15% 的硬脂酸锌、10~25% 的山梨醇组成复合物;所述的辅助热稳定剂为环氧亚麻油;所述的润滑剂由重量百分比 40~60% 的硬脂酸和 40~60% 的聚乙烯蜡组成;所述的黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰基甲烷;所述的抗氧剂为汽巴公司的抗氧剂 1076。

[0011] 具体制备步骤是:将蓖麻醇酸钙、辛酸锌、硬脂酸锌和山梨醇 4 种组份按比例加到环氧亚麻油液体中,加热搅拌至 160° C,搅拌速度 60~80 转 / 分,升温速度小于 10° C / 分,观察到环氧亚麻油液体中的固体颗粒基本溶解熔融后倒入胶体研磨机中循环研磨,控制固体颗粒直径小于 3 μ m,胶体经冷却后作钙 / 锌复合热稳定剂备用;将 PVC 树脂投入高速混合机中,转速调至 400rpm,然后加入钙 / 锌复合热稳定剂、黄变抑止剂和抗氧剂,1~1.5 分钟后加入辅助热稳定剂至物料温度 45~50° C,加入增塑剂 50% 的添加量,将转速升至 1000~1200rpm,待增塑剂基本吸收后加入剩余 50% 的增塑剂继续高速混合,当混合温度达到 95~100° C,加入润滑剂继续混合至混合温度 120~130° C 后放入冷却混合机,转速为 15rpm,待物料温度下降至 40~55° C 出料;经冷却的物料加入双螺杆挤出造粒机,机筒四段温度分别为: I 区 110~130° C, II 区 120~140° C, III 区 140~150° C, IV 区 140~150° C, 模头温度为 150~160° C, 螺杆转速 50~80rpm;物料经挤出机塑化造粒冷却至 40~50° C, 包装后待用。

[0012] 实施例 2

[0013] 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用 PVC 材料,它由 PVC 树脂 100 重量份、增塑剂 DOP 55 重量份、钙 / 锌热稳定剂 1.2 重量份、辅助热稳定剂 6 重量份、黄变抑止剂 0.4 重量份、抗氧剂 0.3 重量份和润滑剂 0.7 重量份组成;其中:所述的 PVC 树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂,聚合度 2500~3000;所述的钙 / 锌热稳定剂是由重量百分比 50~60% 的蓖麻醇酸

钙、10~15%的辛酸锌、10~15%的硬脂酸锌、10~25%的山梨醇组成复合物；所述的辅助热稳定剂为环氧亚麻油；所述的润滑剂由重量百分比40~60%的硬脂酸和40~60%的聚乙烯蜡组成；所述的黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰基甲烷；所述的抗氧化剂为汽巴公司的抗氧化剂1076。

[0014] 制备方法与实施例1相同。

[0015] 实施例3

[0016] 一种适用于 γ 射线辐照消毒的医用PVC材料，它由PVC树脂100重量份、增塑剂DOP70重量份、钙/锌热稳定剂1.0重量份、辅助热稳定剂5重量份、黄变抑止剂0.5重量份、抗氧化剂0.1重量份和润滑剂0.8重量份组成；其中：所述的PVC树脂为悬浮法聚氯乙烯树脂，聚合度2500~3000；所述的钙/锌热稳定剂是由重量百分比50~60%的蓖麻醇酸钙、10~15%的辛酸锌、10~15%的硬脂酸锌、10~25%的山梨醇组成复合物；所述的辅助热稳定剂为环氧亚麻油；所述的润滑剂由重量百分比40~60%的硬脂酸和40~60%的聚乙烯蜡组成；所述的黄变抑止剂为十八烷基苯甲酰基甲烷；所述的抗氧化剂为汽巴公司的抗氧化剂1076。

[0017] 制备方法与实施例1相同。

[0018] 以本发明的基本配方选取3个实施例进行实施验证并测试其各项性能。

表1 性能比较表

测试项目	测试方法	辐照强度	标准值	原产品	实施例1	实施例2	实施例3
黄变指数 ΔYI	GB 2609-80	20KGY	≤ 15	27	10	8	7
		40KGY	≤ 18	32	11	8	9
		60KGY	≤ 20	46	11	10	19
[0019] 辐照后72h拉伸强度 MPa	GB/T 1040	60KGY	≥ 13	11.5	16.5	15.9	14.3
辐照后72h断裂伸长率%	GB/T 1040	60KGY	≥ 250	309	331	354	390
辐照后90天拉伸强度 MPa	GB/T 1040	60KGY	≥ 13	10.6	15.8	15.4	14.5
辐照后90天断裂伸长率%	GB/T 1040	60KGY	≥ 250	235	310	332	375

表 2 按 GB15593 《输血（液）器具用软 PVC 塑料》性能检测

测试项目	测试方法	标准值	原产 品	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3
吸水率%	中国药典 1977 版	≤0.3	0.14	0.08	0.05	0.05
硬度(邵氏 A)	GB/T 2411	≤80	72	78	72	65
拉伸强度 MPa	GB/T 1040	≥13	14.5	16.5	15.9	14.3
断裂伸长率%	GB/T 1040	≥250	310	331	354	390
还原物质 (ml/20ml)	GB/T 14233.1	≤0.3	0.16	0.09	0.18	0.11
酸碱度(与空白对 比)	GB/T 14233.1	≤1.0	0.4	0.11	0.08	0.13
不挥发物 (mg/100ml)	GB/T 14233.1	≤2.0	0.8	0.13	0.30	0.26
重金属(μg/ml)	GB/T 14233.1	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
锌(μg/ml)	GB/T 14233.1	≤0.4	0.18	0.11	0.08	0.13
紫外光吸收 (230~360nm)	GB/T 14233.1	≤0.3	0.21	0.16	0.09	0.09
醇溶出物 (mg/100ml)	GB/T 14232	≤10	8	5	5	7
灰分(mg/g)	GB/T 9345	≤1	0.25	0.15	0.20	0.18
氯乙烯单体(μg/g)	GB/T 4615	≤1	未检 出	未检 出	未检 出	未检 出
热原	GB/T 14233.2	无致热 原	合格	合格	合格	合格
溶血	GB/T 14233.2	≤5%	合格	合格	合格	合格
急性全身毒性	GB/T 14233.2	不产生	合格	合格	合格	合格
细胞毒性	GB/T 14233.2	≤2 级	合格	合格	合格	合格
皮内刺激	GB/T 14233.2	无明显 红斑及 水肿	合格	合格	合格	合格
过敏	GB/T 14233.2	≤2 级	合格	合格	合格	合格

[0020] 测试条件：按本发明的条件下制得的材料，经 60KGY γ 射线辐照消毒后 72 小时取样测试。

[0021] 经过3个实施例各项性能测试表显示,采用本发明制成的医用PVC材料经过60KGY的 γ 射线辐照消毒下能符合《输血(液)器具用软聚氯乙烯塑料》GB15593标准要求,适用于 γ 射线辐照消毒的医用PVC材料。

[0022] 综上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并非用来限定本发明的实施范围。即凡依本发明申请专利范围的内容所作的等效变化与修饰,都应为本发明的技术范畴。