

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003 -575

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.08.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.09.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/654359**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**

(Věstník č. 6/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/GB01/03889**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/017972**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 61 L 2/00

(71) Přihlašovatel:

**OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION, Dallas,
TX, US;**

(72) Původce:

**Wang Qi, Grand Island, NY, US;
Nagy Sandor, Mason, OH, US;**

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy sterilních výrobků z polymerů
obsahujících stabilizátor na bázi
poly(oxyalkylen)u**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu přípravy sterilního výrobku. Připraví se polymer mající halogen-obsahující opakující se jednotky, přičemž uvedený polymer obsahuje asi 0,005 až asi 65 phr stabilizátoru obecného vzorce TGOT', ve kterém T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R-, R-CO-, -P(OR)₂-, -Si(OR)₃ nebo Si(OR)₃, τ' znamená T nebo A[GOT]_n, přičemž každý A je nezávisle zvolen z množiny zahrnující LS-Sn-(R)₃,_a(SLJ)_a, L-O-Sn-(R)_{3-a}(OLJ)_a, (CH₂)₆S-Sn(R)_{3-a}(S(CH₂)₆J)_a, LCO₂SN(R)_{3-a}(OLCO-J)_a a LSn(Y)_{3-a}(LJ)_a.

CZ 2003 - 575 A3

181270/HK

Způsob přípravy sterilních výrobků z polymerů obsahujících stabilizátor na bázi poly(oxyalkylen)u

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy sterilního výrobku zhotoveného z polymeru majícího halogen-obsahující opakující se jednotky, přičemž polymer obsahuje sloučeninu na bázi poly(oxyalkylen)u (POA). Vynález se zejména týká omezení žloutnutí výrobku zhotoveného z polyvinylchloridu (PVC) po expozici zářením gama zabudováním do polyvinylchloridu sloučenin na bázi poly(ethylen glykol)u (PEG) a poly(propylen glykol)u (PPG).

Dosavadní stav techniky

Polyvinylchlorid je všestranně použitelný termoplast, který je v široké míře používán pro výrobu lékařských výrobků a pro balení potravin vzhledem k jeho jasnosti, lesku, jedinečné univerzálnosti, znamenitým funkčním vlastnostem, netečnosti k tekutinám a relativně nízké ceně. Lékařské nástroje a obalový materiál pro balení potravin se obvykle před jejich použitím sterilizují. Zatímco ethylenoxidová sterilizace má jen velmi malý nebo dokonce vůbec žádný účinek na fyzikální vlastnosti polyvinylchloridu, může sterilizace ozářením, například ozářením paprsky gama, nepříznivě ovlivnit kvalitu tohoto polymeru, což se například projevuje tím, že tento polymer žloutne.

Polyethylen glykol, polyethylen glykoldibenzoát a polypropylen glykoldibenzoát již byly použity jako změkčovadla polyvinylchloridu. Tyto látky jsou především používány jako alternativní prostředky za ftalátová změkčovadla, mezi která například patří dioktylftalát (DOP). Použití těchto látek může

rovněž zlepšit některé další vlastnosti polyvinylchloridu (J.H.Lee, K.O. Kim, Y.M. Ju J. Biomed.Mater. Res (Appl.Biomater) 48, str. 328 až 334 (1999); W.D.Arent, J.Lang J. Winvyl & Additive Technology, 4(3), str. 184 až 188 (1998); W.D. Arent Plat. Eng 35(9), str. 46 až 49 (1979); W.D.Arendt Plast. Eng. 25, str. 410 až 412 (1979).

Podstata vynálezu

V rámci toho vynálezu je poskytnut způsob přípravy sterilního výrobku, jehož podstata spočívá v tom, že se

A) připraví polymer mající halogen-obsahující opakující se jednotky, přičemž uvedený polymer obsahuje asi 0,005 až asi 65 phr (jak je zde definováno) stabilizátoru obecného vzorce $TGOT'$, ve kterém T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R-, R-CO-, $-P(OR)_2$, $-Si(OR)_3$ nebo $-Si(OR)_3$, T' znamená T nebo $A[GOT]_n$, přičemž každý A je nezávisle zvolen z množiny zahrnující $LS-Sn(R)_{3-q}(SLJ)_q$, $L-O-Sn(R)_{3-q}(OLJ)_q$, $(CH_2)_pS-Sn(R)_{3-q}(S(CH_2)_pJ)_q$, $LCO_2Sn(R)_{3-q}(OLCO-J)_q$ a $LSn(Y)_{3-q}(LJ)_q$, když n znamená 0, z množiny zahrnující CO, E, CO-E-CO, $Si(R)_2$, $Si(OR)_2$, $(Si(R)_2G)_r$, $(CO-E-CO-G)_r$ a $(E-G)_r$, když n znamená 1, a z množiny zahrnující P, PO a trimelliát, když n znamená 2, Y znamená -SLJ, -SLOR, -OLJ, -OLR, $-S(CH_2)_p-J$, $-S(CH_2)_p-J$, $-S(CH_2)_pR$, OLCO-J nebo OLCOOR, G znamená $(O-CH_2-R'CH)_m$, J znamená $O-(CH_2CR'HO)T$, L znamená $CO(CH_2)_p$, přičemž každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R', aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a alkaryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, když R' neznámá vodík, a každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, aryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a alkaryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, když R' znamená vodík, každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující vodík, alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů a aryl obsahující 6

až 12 uhlíkových atomů, E znamená alkylen obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, aralkylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, alkarylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, arylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, m znamená 1 až 20, n znamená 0 až 2, p znamená 0 až 10, q znamená 0 až 3 a r znamená 1 až 20,

B) načež se z tohoto polymeru vyrobí výrobek a

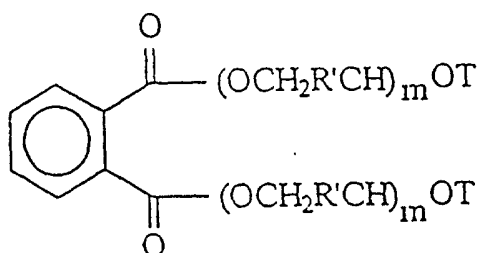
C) tento výrobek se sterilizuje ionizačním zářením.

Je třeba si uvědomit, že tento způsob používá stabilizátor. Pokus jde o tento stabilizátor, je třeba uvést, že výhodné jsou ethery ($T = R$, $R' = R$), přičemž takové stabilizátory jsou účinnější, když R výhodně znamená alkyl obsahující 1 až 8 uhlíkových atomů. R' znamená výhodně methyl nebo fenyl, protože tyto skupiny zvyšují lipofilitu stabilizátoru, což má za následek lepší mísitelnost s polymerem. Skupina A výhodně znamená CO-E-CO nebo $(CO-E-CO-G)_r$ vzhledem k tomu, že uvedená lipofilita může být vhodně nastavena a tyto látky jsou snadno připravitelné. Skupina Y výhodně znamená -SLJ, -SLOR, $-S(CH_2)_p-J$ nebo $-S(CH_2)_p-J$ nebo $-S(CH_2)_pR$ vzhledem k tomu, že tyto skupiny jsou účinnější. Ze stabilizátorů na bázi cínu jsou výhodné síru-obsahující cínové stabilizátory vzhledem k tomu, že jsou lepšími tepelnými stabilizátory. Konečně m je výhodně rovné 2 až 5, přičemž nižší hodnoty mimo toto rozmezí mohou být méně účinné, zatímco vyšší hodnoty mimo toto rozmezí nemusí být slučitelné s polyvinylchloridem, což má za následek závojeovaný vzhled, n výhodně znamená 0 až 1, protože tyto stabilizátory mohou lépe inhibovat zabarvování polymerů, p je výhodně rovné 1 až 2, vzhledem k tomu, že tyto stabilizátory jsou snadněji dostupné, q je výhodně rovné 1 až 2, protože takové stabilizátory jsou rovněž lepšími tepelnými stabilizátory, a r je výhodně rovné 2 až 5 vzhledem k tomu, že se velmi dobře mísí s polyvinylchloridem. Výhodně jsou všechny skupiny T stejné, protože takové stabilizátory jsou snadněji připravitelné.

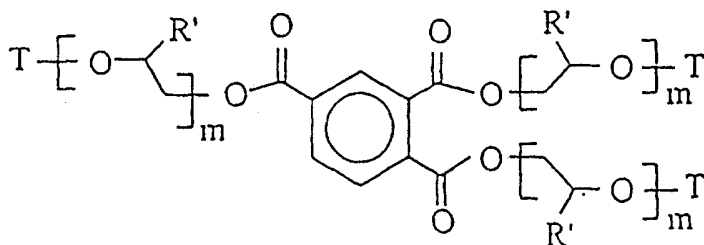
Výhodné stabilizátory zahrnují PEG- a PPG-ethery: $R-G-OR$, PEG- a PPG-estery: $R-CO-G-OCO-R$, sloučeniny cínu: $(R)_qSn-(MR''-G-OT)_{4-q'}$, křemičitany: $(R)_3Si-G-Si(R)_3$, fosfity: $P-(GOT)_3$, fosfáty: $OP-(GOT)_3$ a ftaláty. V rámci některých provedení vynálezu může mít stabilizátor obecný vzorec $R-CO-[OCH_2-R'CH]_m-OR$.

V rámci alternativního provedení má stabilizátor obecný vzorec $R-CO-[OCH_2-R'CH]_mOCO-R$.

V rámci dalšího provedení vynálezu má uvedený stabilizátor obecný vzorec $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-[R'CH]_m-OT)_{4-q'}$, $P-[(OCH_2-R'CH)_m-OT]_3$,



nebo



kde každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů a aryl obsahující 6 až 12

uhlíkových atomů, každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R', aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, M znamená O nebo S, každý T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R a R-CO-, -P(R)₂, -P(OR)₂, -Si(R)₃ nebo -Si(OR)₃, m znamená 1 až 20 a q znamená 0 až 3. V takovém provedení je výhodné, když M znamená S a R" znamená (CH₂)_pCO-.

Příklady PEG, PPG a jejich etherů a esterů zahrnují tri(propylenglykol), poly(propylenglykol), poly(propylenglykol)diglycidylether, dibutoxypropoxypropyl)adipát, poly(propylenglykol-di(ethylhexanoát), poly(propylenglykol)dibenzoát, di(propylenglykol)dibenzoát, poly(ethylenglykol)dibenzoát a di(ethylenglykol)dibenzoát.

Příklady	sloučenin	cínu	zahrnují
dibutylcín	(diethyleglykolmonomethyletherthioglykolát),		
dibutylcín-bis	(triethylenglykolmonomethyletherthioglykolát),		
dibutylcín-bis	(diethylenglykolmonoethyletherthioglykolát),		
dibutylcín-bis	(triethylenglykolmonoethyletherthioglykolát),		
dibutylcín-bis	(dipropylenglykolmonoethyletherthioglykoát),		
dibutylcín-bis	(tripropylenglykolmonoethyletherthioglykolát),		
bis(β-karbomethoxyethoxyethoxy)cín,	bis(isooktylthioglykoát,		
bis(β-karboethoxyethoxyethoxy)cín,	bis(isooktylthioglykoát) a		
bis(β-karboethoxyethoxyethoxyethoxy)cín-bis	(isooktylthio-		
	glykoát).		

Příklady	křemičitanů	zahrnují
poly(propylenglykol)bistrimethylsilylether,		
poly(propylenglykol)bistrimethoxysilylether,		
poly(ethylenglykol)bistrimethylsilylether		a
poly(ethylenglykol)bistrimethoxysilylether.		

Příklady fosfitů zahrnují tri(methoxyethoxyethyl)fosfit,
 tri(ethoxyethoxyethyl)fosfit, tri(methoxypropoxypropyl)fosfit,
 tri(ethoxypropoxypropyl)fosfit,
 tri(methoxyethoxyethoxyethyl)fosfit,
 tri(ethoxyethoxyethoxyethyl)fosfit,
 tri(methoxypropoxypropoxypropyl)fosfit a
 tri(ethoxypropoxypropoxypropyl)fosfit.

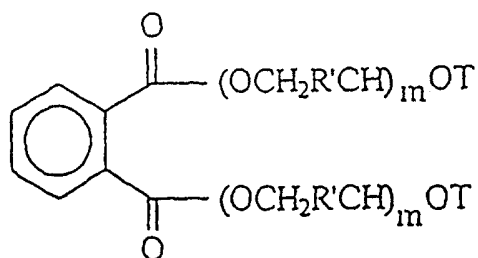
Příklady fosfátů zahrnují tri(methoxypropoxypropyl)fosfát,
 tri(ethoxypropoxypropyl)fosfát,
 tri(methoxyethoxyethoxyethyl)fosfát,
 tri(ethoxyethoxyethyl)fosfát,
 tri(methoxypropoxypropoxypropyl)fosfát a
 tri(ethoxypropoxypropoxypropyl)fosfát.

Příklady	ftalátů	zahrnují
di(diethylenglykolmonomethylether)	ftalát,	
di(triethylenglykolmonomethylether)	ftalát,	
di(diethylenglykolmonoethylether)	ftalát,	
di(triethylenglykolmonoethylether)	ftalát,	
di(dipropylenglykolmonoethylether)	ftalát	a
di(tripropylenglykolmonoethylether)	ftalát.	

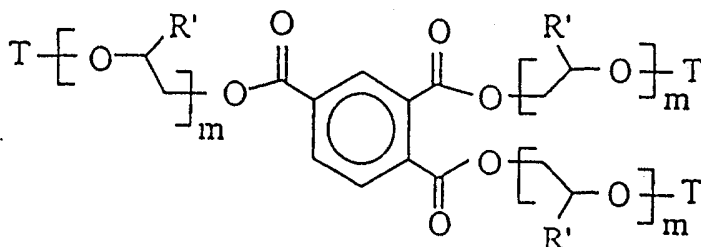
Příklady	trimellitátů	zahrnují
tri(diethylenglykolmonomethylether)	trimellitát,	
di(triethylenglykolmonomethylether)	trimellitát,	
di(diethylenglykolmonoethylether)	trimellitát,	
di(triethylenglykolmonoethylether)	trimellitát,	
di(dipropylenglykolmonoethylether)	trimellitát	a
di(tripropylenglykolmonoethylether)	trimellitát.	

Výhodnými stabilizátory jsou ethery a estery polyethylenglykolu a polypropylenglykolu, protože mnohé z těchto látek jsou komerčně dostupné.

Polyethylenglykol- a polypropylenglykol-ethery a -estery, které nejsou komerčně dostupné, mohou být snadno připraveny například kondenzací polyethylenglykolu nebo polypropylenglykolu s alkoholem (za účelem vytvoření etheru) nebo s chloridem kyseliny (za účelem vytvoření esteru), jak je to velmi dobře známo v daném oboru. Z výše uvedených sloučenin jsou velmi dobře známy PEG- a PPG-ethery, -silylethery a -estery. Rovněž jsou známy ftaláty, jako například dimethylglykolftalát, diethylglykolftalát, dibutylglykolftalát, di-2-(2-methoxyethoxy)ethylftalát, di-2-(2-ethoxyethoxy)ethylftalát, di-2-(2-butoxyethoxy)ethylftalát, di-2-(2-hexyloxyethoxy)ethylftalát, bis[2-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy)ethyl]ftalát. Známé trimellitáty zahrnují tris(2-methoxyethyl)trimellitáty a tris[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]trimellitáty; známé fosfitové sloučeniny zahrnují tris(2-methoxyethyl)fosfit, tris[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]fosfit, tris(2-methoxyethyl)fosfát, tris[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]fosfát, Cínové sloučeniny a některé z fosfitů, fosfátů, ftalátů a trimellitátů jsou novými sloučeninami. Zejména sloučeniny obecných vzorců $(R)_q\text{Sn}-(\text{MR}''-\text{OCH}_2-\text{R}'\text{CH})_m-\text{OT})_{4-q}$, $\text{P}-[(\text{OCH}_2\text{R}'\text{CH})_m-\text{OT}]_3$,



nebo



kde každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů a aryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, a R , M , T , m a q mají výše uvedené významy, jsou novými sloučeninami. Tyto sloučeniny mohou být připraveny například reakcí PCl_3 s methylmonoethery PEG nebo PPG. Stabilizátory obsahující skupinu $(CO-E-CO-G)_r$, $(CO-G)_r$, $(E-G)_r$ nebo $(Si(R)_2G)_r$ jsou polymery připravenými reakcí difunkční kyseliny, chloridu kyseliny nebo anhydridu kyseliny, jakými jsou fosgen, kyselina adipová, anhydrid kyseliny malonové nebo dichlorsilan, s PEG nebo PPG.

Stabilizátory použité při způsobu podle vynálezu jsou účinné proti oxidaci halogenovaných polymerů, jakými jsou například PVC, poly(viniliden)chlorid, chlorovaný polyethylen a chlorovaný polypropylen. Výhodným polymerem je polyvinylchlorid vzhledem k tomu, že je často používán v rámci lékařských aplikací, kdy je za účelem sterilizace vystaven účinku záření gama.

Polymer může být stabilizován přidáním asi 0,005 až asi 65 phr (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru) stabilizátoru k polymeru. Menší množství mimo uvedené rozmezí

je méně účinné a větší množství stabilizátoru mimo uvedené rozmezí již poskytuje pouze malý stabilizační příspěvek; výhodné množství stabilizátoru činí asi 0,2 až asi 20 phr. Uvedený stabilizátor může být přidán k polymeru různými způsoby, například při míšení reakčních složek na počátku polymerace nebo v průběhu polymerace. Uvedený stabilizátor se výhodně přidá potom, co bylo polymerováno alespoň 70 % hmotnosti monomeru. Stabilizátor může být přidán jako pevná látka nebo v kombinaci s rozpouštědlem jako suspenze nebo roztok. K tomuto účelu mohou být použita obvyklá organická rozpouštědla, jakými jsou například N-methylpyrolidon, diglym, acetamid, aceton, methanol, ethanol, isopropanol, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid; rovněž může být použita voda. Pro polyvinylchlorid jsou výhodnými rozpouštědly s vodou mísitelná rozpouštědla, jakými jsou například aceton, tetrahydrofuran a methanol. V případě, že je stabilizátor pevnou látkou, potom je výhodné přidat stabilizátor v rozpouštědle, čímž se dosáhne jednotnější distribuce stabilizátoru v polymeru. Stabilizátor může být rovněž přidán spolu s přerušovačem polymerace nebo v průběhu sušení nebo zpracování polymeru. Pro zpracování polymeru mohou být použity různé metody zahrnující například mletí, suché míšení a vytlačování. Stabilizátor působí jako antioxidační činidlo a inhibuje takto různé formy oxidace.

Vynález se rovněž týká způsobu výroby sterilního výrobku, jehož podstata spočívá v tom, že se

A) připraví poly(vinylchlorid), který obsahuje asi 0,2 až asi 20 phr stabilizátoru majícího obecný vzorec $TGOT'$, ve kterém každý T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R- a R-CO-, $P(R)_2$, $-P(OR)_2$, $-Si(R)_3$ a $Si(OR)_3$, T' znamená T, G znamená $(O-CH_2R'CH)_m$, J znamená $O-(CH_2CR'HO)$, L znamená $CO(CH_2)_p$, každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující 1 až 8 uhlíkových atomů, každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující methyl nebo fenyl, E znamená alkylen obsahující 1 až 6 uhlíkových

atomů, m znamená 2 až 5, n znamená 0 nebo 1, p znamená 1 nebo 2, q znamená 1 nebo 2 a r znamená 2 až 5,

B) načež se z uvedeného poly(vinylchlorid)u vyrobí výrobek a

C) tento výrobek se sterilizuje zářením gama.

Při způsobu výroby sterilního výrobku mohou být použity různé výhodné stabilizátory, které byly popsány výše.

V následující části popisu bude vynález blíže popsán pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 59

Ke směsi 150,00 g PVC (komerčně dostupného u společnosti Occidental Chemical Corporation pod označením "Oxy 240" nebo u společnosti Oxy Vinyls pod označením "OV 30"), 0,30 g kyseliny stearové (použité jako mazivo), 0,23 g směsných zinečnatých a vápenatých solí směsných mastných kyselin (použitých jako tepelný stabilizátor a komerčně dostupných u společnosti Witco pod označením "Mark 152 S"), 97,50 g dioktylftalátu (použitého jako změkčovadlo ke zvýšení pružnosti vedle množství použitého stabilizátoru), 15,00 g epoxidovaného sójového oleje (použitého pro vázání HCl za účelem snížení degradace a komerčně dostupného u společnosti Witco pod označením "Drapex 6,8") se přidají různá množství různých stabilizátorů. Získaná směs se

důkladně promísí a za horka (182 °C) mele po dobu 5 minut. Získaná polyvinylchloridová deska se nařeže a slisuje do tvaru desky o rozměrech 10 x 8 x 0,6 cm při teplotě 182 °C. Tato deska se potom rozdělí na dva kousky. První kousek se zachová jako referenční vzorek, zatímco druhý se vystaví dávce záření gama rovné 50 kGy. Takto ozářený kousek se potom opět rozdělí na dva díly a jeden z těchto dílů se ponechá stárnout při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin. U všech zkušebních vzorků se potom změří index žloutnutí za použití spektrometru typu Macbeth 2020 Plus Color Eye Spectrometer; uvedený index žloutnutí de popsán Hunterovými rovnicemi (viz "The Measurement of Appearance" , Richard S. Hunter, John Wiley & Sons, New York, 1975). V následující tabulce se uvádí jak použité stabilizátory, tak i získané výsledky.

Příklad	Stabilizátor	Množství (g)	Žloutnutí		
			Výchozí	po ozáře- ní	po stár- nutí
Kontrolní	-	-	16.3	43.3	62.6
1	Tri(propylenglykol)	5.03	17.9	27.0	41.7
2	"	10.03	17.9	23.4	34.1
3	"	15.26	18.6	20.4	29.7
4	Poly(propylenglykol) Mn=425	3.44	18.5	32.2	50.9
5	"	5.01	18.2	29.9	47.8
6	"	7.61	16.3	25.7	42.1
7	"	10.08	21.7	26	40.2
8	"	15.06	20.7	25.7	38.0
Kontrolní	-	-	16.8	48.3	73.3
9	Poly(propylenglykol) Mn=425	15.05	20.3	27.2	38.3
10	"	29.91	41.8	45.5	49.3
11	" Mn=725	3.5	17.9	39.1	58.5
12	"	15.15	25.4	35.9	51.7
Kontrolní	-	-	16.3	43.3	62.6
13	Poly(propylenglykol)diglyci- dylether Mn=380	5.03	19.3	34.7	50.8
14	"	10.02	19.3	31.1	45.9

15	"	15.02	19.4	27.8	42.0
16	" Mn=640	5.02	19.0	34.4	50.7
17	" "	10.01	19.8	30.5	44.2
18	" "	15.02	19.1	28.0	42.5
Kontrolní	-	-	19.3	55.7	75.4
19	Dibutoxypropoxypropyl- adipát ¹⁾	10.02	20.0	43.3	61.9
20	"	20.00	24.5	38.1	54.5
21	"	30.01	21.3	36.2	50.9
22	"	40.02	28.2	40.7	55.2
23	"	50.03	23.6	37.0	50.3
24	"	60.03	51.5	64.3	75.9
25	"	60.03	38.6	49.8	62.2
Kontrolní	-	-	21.1	57.2	77.2
26	Poly(propylenglykol-di(2- ethylhexanoát)	14.6	18.6	51.7	70.1
Kontrolní	-	-	16.8	48.3	73.3
27	Poly(propylenglykol)diben- zoát Mn=400	3.5	17.4	43.5	64.9
28	"	15.77	18.3	37.9	56.0
29	"	30.21	18.9	35.6	52.3
Kontrolní	-	-	19.1	55.4	79.9
30	Poly(propylenglykol)diben- zoát ²⁾	10.03	17.5	47.1	68.9
31	"	20.00	18.3	43.0	63.2
32	"	30.02	18.2	41.6	57.6
33	"	40.03	18.5	37.8	55.7
34	"	50.02	17.1	38.4	54.1
35	"	60.04	16.1	35.8	52.4
Kontrolní	-	-	16.9	61.7	84.1
36	Di(propylenglykol)diben- zoát	20.23	16.0	46.7	65.9
37	"	40.46	16.9	43.2	59.8
38	"	60.05	16.1	41.6	54.8
Kontrolní	-	-	19.3	61.6	79.0
39	Poly(ethylenglykol)diben- zoát	15.00	20.0	38.9	52.2
40	"	30.04	20.0	33.1	42.8
41	"	60.02	19.2	30.1	38.6
Kontrolní	-	-	19.1	55.4	79.9
42	Směs PEG- a PPG-dibenzoátů 3)	10.05	17.9	49.8	68.8

43	"	20.03	16.0	43.6	60.7
44	"	30.03	17.0	41.2	55.4
45	"	40.02	16.7	37.9	51.2
46	"	50.06	16.7	37.6	49.6
47	"	60.04	16.7	36.2	47.4
Kontrolní	—	—	17.1	54.8	83.4
48	Směs PEG- a PPG-dibenzoátů4)	20.02	17.1	40.8	60.2
49	"	40	15.7	34.6	49.2
50	"	60.02	16.2	33.5	42.4
51	Směs PEG- a PPG-dibenzoátů5)	20.01	16.6	44.0	62.7
52	"	40.04	14.9	31.7	52.2
53	"	60.24	15.4	33.7	44.8
54	Směs PEG- a PPG-dibenzoátů6)	20.09	16.4	44.7	58.9
55	"	40.08	15.8	39.2	49.0
56	"	60.05	13.8	34.1	41.6
57	Směs PEG- a PPG-dibenzoátů7)	20.02	17.0	45.2	59.4
58	"	40.02	16.6	37.5	48.1
59	"	60.08	16.8	35.5	44.3

- 1) komerčně dostupný u společnosti Hall Company pod označením "Plasthall DBPA";
- 2) komerčně dostupný u společnosti United Chemical pod označením "Uniplex 400";
- 3) komerčně dostupný u společnosti Velsicol pod označením "Benzoflex 2088";
- 4) komerčně dostupný u společnosti Velsicol pod označením "Benzoflex 2870";
- 5) komerčně dostupný u společnosti Velsicol pod označením "Benzoflex 2888";
- 6) komerčně dostupný u společnosti Velsicol pod označením "Benzoflex 2160";
- 7) komerčně dostupný u společnosti Velsicol pod označením "Benzoflex 2860.

Jak je to patrné z výše uvedené tabulky, polymery s obsahem stabilizátoru jsou po ozáření paprsky gama méně zbarvené než kontrolní vzorky. Tato tabulka rovněž ukazuje, že materiály na bázi PEG a PPG jsou rovněž účinné při stabilizaci barvy polyvinylchloridu po ozáření. V důsledku toho je možné přesně přizpůsobit stabilizátor pro každou specifickou aplikaci v případě, že jsou požadovány určité vlastnosti polyvinylchloridu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy sterilního výrobku, v y z n a č e n ý
t í m, že se

A) připraví polymer mající halogen-obsahující opakující se jednotky, přičemž uvedený polymer obsahuje asi 0,005 až asi 65 phr (jak je zde definováno) stabilizátoru obecného vzorce $TGOT'$, ve kterém T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R-, R-CO-, $-P(OR)_2$, $-Si(OR)_3$ nebo $-Si(OR)_3$, T' znamená T nebo $A[GOT]_n$, přičemž každý A je nezávisle zvolen z množiny zahrnující $LS-Sn(R)_{3-q}(SLJ)_q$, $L-O-Sn(R)_{3-q}(OLJ)_q$, $(CH_2)_pS-Sn(R)_{3-q}(S(CH_2)_pJ)_q$, $LCO_2Sn(R)_{3-q}(OLCO-J)_q$ a $LSn(Y)_{3-q}(LJ)_q$, když n znamená 0, z množiny zahrnující CO, E, CO-E-CO, $Si(R)_2$, $Si(OR)_2$, $(Si(R)_2G)_r$, $(CO-E-CO-G)_r$ a $(E-G)_r$, když n znamená 1, a z množiny zahrnující P, PO a trimelliát, když n znamená 2, Y znamená -SLJ, -SLOR, -OLJ, -OLR, $-S(CH_2)_p-J$, $-S(CH_2)_p-J$, $-S(CH_2)_pR$, OLCO-J nebo OLCOOR, G znamená $(O-CH_2-R'CH)_m$, J znamená $O-(CH_2CR'HO)T$, L znamená $CO(CH_2)_p$, přičemž každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R', aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a alkaryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, když R' neznámá vodík, a každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, aryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a alkaryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, když R' znamená vodík, každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující vodík, alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů a aryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, E znamená alkylen obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, aralkylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, alkarylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, arylen obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, m znamená 1 až 20, n

znamená 0 až 2, p znamená 0 až 10, q znamená 0 až 3 a r znamená 1 až 20,

B) načež se z tohoto polymeru vyrobí výrobek a

C) tento výrobek se sterilizuje ionizačním zářením.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že uvedeným polymerem je poly(vinylchlorid).

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že uvedeným stabilizátorem je ether.

4. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č e n ý t í m, že R znamená alkyl obsahující 1 až 8.

5. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č e n ý t í m, že R' znamená methyl nebo fenyl.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že T' znamená T.

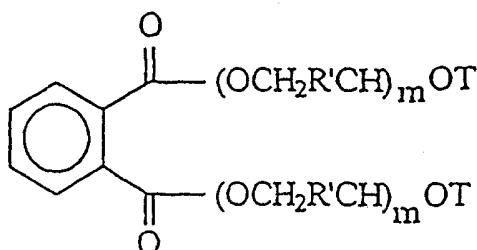
7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m, že všechny T' jsou stejné.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že m znamená 2 až 5, n znamená 0 nebo 1, p znamená 1 nebo 2, q znamená 1 nebo 2 nebo r znamená 2 až 5.

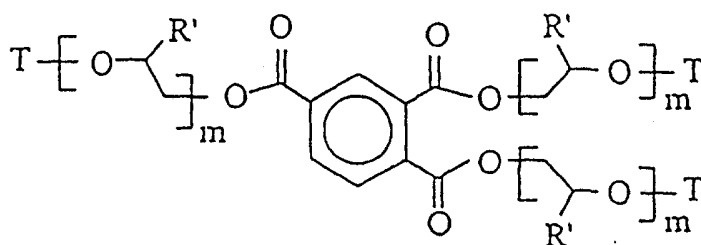
9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $R-[OCH_2R'CH]_m-OR$.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $R-CO-[OCH_2R'CH]_mOCO-R$.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $(R)_qSn-(MR''-OCH_2-[R'CH]_m-OT)_{4-q}$, $P-[(OCH_2-R'CH)_m-OT]_3$,



nebo



kde každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující alkyl obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů a aryl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R' , aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů a aralkyl obsahující 6 až 12 uhlíkových atomů, M znamená O nebo S , každý T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R a $R-CO-$, $-P(R)_2$, $-P(OR)_2$, $-Si(R)_3$ nebo $-Si(OR)_3$, m znamená 1 až 20 a q znamená 0 až 3.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m, že M znamená S a R" znamená $(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$.

13. Způsob výroby sterilního výrobku, v y z n a č e n ý t í m, že se

A) připraví poly(vinylchlorid), který obsahuje asi 0,2 až asi 20 phr stabilizátoru majícího obecný vzorec TGOT' , ve kterém každý T je nezávisle zvolen z množiny zahrnující R- a R-CO-, P(R)_2 , $-\text{P(OR)}_2$, $-\text{Si(R)}_3$ a Si(OR)_3 , T' znamená T, G znamená $(\text{O}-\text{CH}_2\text{R}'\text{CH})_m$, J znamená $\text{O}-(\text{CH}_2\text{CR}'\text{HO})$, L znamená $\text{CO}(\text{CH}_2)_p$, každý R je nezávisle zvolen z množiny zahrnující 1 až 8 uhlíkových atomů, každý R' je nezávisle zvolen z množiny zahrnující methyl nebo fenyl, E znamená alkylen obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, m znamená 2 až 5, n znamená 0 nebo 1, p znamená 1 nebo 2, q znamená 1 nebo 2 a r znamená 2 až 5,

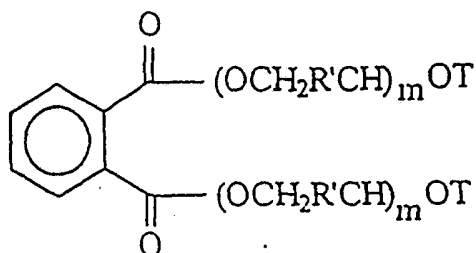
B) načež se z uvedeného poly(vinylchlorid)u vyrobí výrobek a

C) tento výrobek se sterilizuje zářením gama.

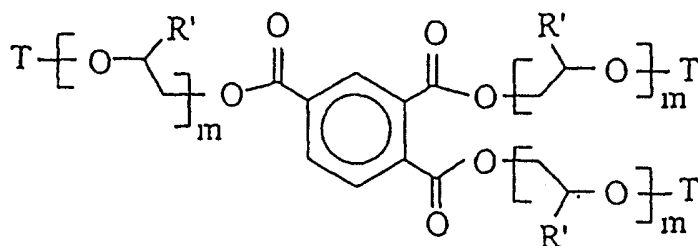
14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{R}'\text{CH})_m-\text{OR}$.

15. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $\text{R}-\text{CO}-(\text{OCH}_2\text{R}'\text{CH})_m\text{OCO}-\text{R}$.

16. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že stabilizátor má obecný vzorec $(\text{R})_q\text{Sn}-(\text{MR}''-\text{OCH}_2-[\text{R}'\text{CH}]_m-\text{OT})_{4-q}$, $\text{P}-(\text{OCH}_2-\text{R}'\text{CH})_m-\text{OT}]_3$,



nebo



kde M znamená O nebo S a R" znamená $(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$, $\text{CO}-(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_p$ nebo $\text{CO}(\text{CH}_2)_p-$.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m, že M znamená S a R" znamená $(\text{CH}_2)_p\text{CO}-$.

Zastupuje: