(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102186671 A
(43)申请公布日 2011.09.14

(21)申请号 200980142403.7

(22)申请日 2009.10.20

(30)优先权数据
61/107,049 2008.10.21 US
12/581,565 2009.10.19 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.04.20

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/061222 2009.10.20

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/048108 EN 2010.04.29

(71)申请人 弗纳技术股份有限公司
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 M·罗佩茨 M·莫斯格拉夫

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 沙永生

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

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54)发明名称

用于实验室/医疗器件的丙烯聚合物

(57)摘要

本发明描述了聚合物组合物和由此形成的制品。该组合物包含无规共聚物和辐射添加剂,所述无规共聚物包含丙烯以及小于2重量%的乙烯,熔体流速约为300-100dg/min.,所述聚合物组合物的挠曲模量约为160-200kpsi,所述聚合物组合物适于制备具有以下性质的聚合物制品:低淀积,20密耳的雾度不大于15%,辐射稳定性和可高压加热性能。

CN 102186671 A

1. 一种聚合物组合物，该聚合物组合物包含无规共聚物和辐射添加剂，其中，所述无规共聚物包含丙烯以及小于 2 重量％的乙烯，熔体流速约为 300-100dg/min.，所述聚合物组合物的挠曲模量约为 160-200kpsi，所述聚合物组合物适于制备具有以下性质的聚合物制品：低淀积，20 密耳的雾度不大于 15％，辐射稳定性和可高压加热性能。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述聚合物组合物包含约小于 1％的二甲苯可溶物。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述无规共聚物的熔体流速约为 30-60dg/min.。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述无规共聚物的熔点为 135-165℃。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述组合物还包含选自澄清剂、成核剂、及其组合的试剂。

6. 如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于，所述试剂选自 1,3:2,4,- 二 (3,4- 二甲基亚苄基）山梨糖醇；羟基二 [2,4,8,10- 四 (1,1- 二甲基乙基）-6- 羟基 -12H- 二苯并 [d,g][1,3,2] 二氧磷杂八环 -6- 氧基] 铝；71(2,2'- 亚甲基二 (2,6- 二叔丁基苯基）磷酸锂盐）；诺尼醇，1,2,3- 三脱氧 -4,6；5,7- 二 -o-[(4- 丙基苯基）亚甲基]；(1,3,5- 三酰胺衍生物）以及它们的组合。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述辐射添加剂选自（聚 [[6-[1,1,3,3,- 四甲基丁基）氨基]-s- 三嗪 -2,4- 二基][(2,2,6,6,- 四甲基 -4- 哌啶基）亚氨基] 六亚甲基 {(2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基）亚氨基)]；(4- 羟基 -2,2,6,- 四甲基 -1- 哌啶乙醇）以及它们的组合。

8. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述辐射添加剂包含两种或更多种辐射添加剂。

9. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述组合物包含约 0.2-0.15 重量％的辐射添加剂。

10. 如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于，所述组合物包含约 0.2-0.4 重量％的试剂。

11. 一种模塑制品，其包含如权利要求 1 所述的组合物。

12. 如权利要求 11 所述的模塑制品，其特征在于，所述模塑制品具有低淀积，在 20 密耳的雾度不大于 15％，辐射稳定性和高压加热性能。

13. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述无规共聚物用金属茂催化剂制备。

14. 如权利要求 13 所述的组合物，其特征在于，所述金属茂催化剂是 $SiMe_2$(2- 甲基 -4- 苯基茚基)$_2ZrCl_2$。

15. 如权利要求 11 所述的制品，其特征在于，所述制品是医疗级制品。

16. 如权利要求 15 所述的医疗级制品，其特征在于，所述医疗级制品选自移液管尖，离心管，反应容器，蛋白质化验盘，培养管，注射器，皮氏培养皿和它们的组合。

17. 如权利要求 11 所述的制品，其特征在于，所述制品的表面张力能够最大程度减小移液之后移液管内的流体保留。

18. 如权利要求 17 的制品，其特征在于，所述制品在六次流体通过之后不保留流体。

用于实验室 / 医疗器件的丙烯聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 10 月 21 日提交的美国临时专利申请系列号第 61/107,049 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明的实施方式一般涉及聚丙烯组合物。具体来说，本发明的实施方式涉及可以用于抗辐射应用的聚丙烯组合物。

背景技术

[0004] 实验室和医疗级别的聚合物制品通常是灭菌的。对这些聚丙烯制品的灭菌可以包括 γ - 射线。因此，受到辐射照射的聚丙烯制品应当具有辐射稳定性。但是，之前的用来制造这些制品的尝试遇到了以下难题：即如何实现抗辐射性、透明度和挠性以及其他性质的平衡。

[0005] 因此，人们需要开发一种用于形成医疗和实验室级别的制品的具有这些性质的平衡的聚丙烯。

发明内容

[0006] 本发明的实施方式一般包括聚合物组合物，该聚合物组合物包含无规共聚物和辐射添加剂，其中，所述无规共聚物包含丙烯以及小于 2 重量％的乙烯，熔体流速约为 300-100dg/min.，所述聚合物组合物的挠曲模量约为 160-200kpsi，所述聚合物组合物适于制备具有以下性质的聚合物制品：低淀积，20 密耳的雾度不大于 15％，辐射稳定性和可高压加热性能。

[0007] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述聚合物组合物包含约小于 1％的二甲苯可溶物。

[0008] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述无规共聚物的熔体流速约为 30-60dg/min。

[0009] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述无规共聚物的熔点为 135 至 165℃。

[0010] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述聚合物组合物还包含选自澄清剂、成核剂及其组合的试剂。

[0011] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述试剂选自 1,3:2,4,- 二 (3,4- 二甲基亚苄基）山梨糖醇；羟基二 [2,4,8,10- 四 (1,1- 二甲基乙基）-6- 羟基 -12H- 二苯并 [d,g][1,3,2] 二氧磷杂八环 -6- 氧基 (phoshocin6-oxidato)] 铝；71(2,2’- 亚甲基二 (2,6- 二叔丁基苯基）磷酸锂盐）；诺尼醇 (nonitol)，1,2,3- 三脱氧 -4,6；5,7- 二 -o-[(4- 丙基苯基）亚甲基]；(1,3,5- 三酰胺衍生物）以及它们的组合。

[0012] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述辐射添加剂选自（聚

[[6-[1,1,3,3,-四甲基丁基）氨基]-s-三嗪-2,4-二基][(2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶基）亚氨基]六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基）亚氨基)];(4-羟基-2,2,6,-四甲基-1-哌啶乙醇）以及它们的组合。

[0013] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述辐射添加剂包括两种或更多种辐射添加剂。

[0014] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述组合物包含大约0.2-0.15重量%的辐射添加剂。

[0015] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述组合物包含大约0.2-0.4重量%的试剂。

[0016] 一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合）包括含有所述聚合物组合物的模塑制品。

[0017] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述模塑制品具有以下性质：低淀积，20密耳的雾度不大于15%，辐射稳定性和可高压加热性能。

[0018] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述无规共聚物用金属茂催化剂制备。

[0019] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述金属茂催化剂是$SiMe_2$(2-甲基-4-苯基茚基)$_2ZrCl_2$。

[0020] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述制品是医疗级制品。

[0021] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述医疗级制品选自移液管尖，离心管，反应容器，蛋白质化验盘，培养管，注射器，皮氏培养皿及其组合。

[0022] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述制品的表面张力能够在移液之后最大程度减少移液管中的流体残留。

[0023] 在一个或多个实施方式中（与任意其他实施方式组合），所述制品在六次流体通过之后无流体残留。

[0024] 附图简要说明

[0025] 图1显示制造的制品的雾度%。

具体实施方式

[0026] 介绍和定义

[0027] 现在给出详细说明。所附权利要求书中的每一项确定一独立发明，为了防止侵权，应认为该独立的发明包括权利要求中规定的各要素或限制的等同项。根据上下文，以下所有提到的“本发明”，在一些情况下都可以仅指某些具体的实施方式。在其他情况下，可以认为所提到的“本发明”是指一项或多项权利要求中叙述的主题，但是不一定是所有权利要求中叙述的主题。以下将更详细地描述各发明，包括具体实施方式、形式和实施例，但是各发明并不限于这些实施方式、形式或实施例，说明书中包括这些实施方式、形式和实施例是使本领域普通技术人员能够结合本专利中的信息和可用的信息与技术来实现和应用各发明。

[0028] 本文使用的各种术语如下文所示。对于权利要求中使用但是下文中没有定义的术语，应取相关领域技术人员通过印刷出版物和已颁布的专利了解到的最宽泛的定义。此外，除非另有说明，否则，本文所述的所有化合物都可以是取代或未取代的，列出的化合物包括

其衍生物。

[0029] 在本文中，术语“辐射稳定性”表示一种由聚合物形成的制品在存在氧气的条件下灭菌的时候，对 γ 射线或者电子束辐射具有抵抗能力的物理性质，因此通常在所述灭菌过程中和之后发生的变脆和变色的程度降低。因此，在本文中，具有辐射稳定性的制品通常对至少 5 兆拉德的 Co^{60} 辐射具有抗性（无变脆或变色增加）。

[0030] 在本文中，术语“可高压加热性”表示一种由聚合物形成的制品能够在高温加热条件下（通常等于或高于 120℃）进行灭菌的过程中，在升高的温度下抗软化的物理性质。

[0031] 在此揭示的一些聚合方法涉及使聚烯烃单体与一种或多种催化剂体系接触形成聚合物。

[0032] 催化剂体系

[0033] 可以用于聚合烯烃单体的催化剂体系包括任何能够形成具有所要求的性质的聚合物组合物的催化剂体系。例如，该催化剂体系可以包含铬基催化剂体系，包含金属茂催化剂体系的单中心 (single site) 过渡金属催化剂体系，齐格勒 - 纳塔催化剂体系，或它们的组合。例如，可以将所述催化剂活化，用于随后的聚合，可以与载体材料结合，也可以不与载体材料结合。下面包括了对这些催化剂体系的简要讨论，但是这些简要讨论决不用来将本发明的范围限于这些催化剂。

[0034] 在一个或多个具体实施方式中，所述聚合物组合物由金属茂催化剂体系形成。金属茂催化剂一般可表征为结合了一个或多个通过 π 键与过渡金属配位的环戊二烯基 (Cp)（可以是取代的或未取代的，各取代可以相同或不同）的配位化合物。Cp 上的取代基可以是例如直链、支链或环状烃基。所述环状烃基可以进一步形成其它的邻接环结构，包括例如茚基、蒽基和芴基。这些邻接环结构还可以被烃基例如 C_1-C_{20} 烃基取代或未取代。在一个具体实施方式中，所述金属茂催化剂是 $SiMe_2$(2- 甲基 -4- 苯基茚基)$_2ZrCl_2$。

[0035] 聚合方法

[0036] 如本文其它地方说明的，可以采用催化剂体系形成聚烯烃组合物。制备催化剂体系后，如上所述和 / 或如本领域技术人员已知的，就可以使用该组合物实现各种方法。可以采用的各种方法包括在美国专利 5,525,678 中提出的方法，该专利通过参考结合于本文。设备、工艺条件、反应物、添加剂和其他材料在指定的方法中将依据形成的聚合物的所需的组成和性质变化。例如，可以采用以下专利所述的方法：美国专利第 6,420,580 号，美国专利第 6,380,328 号，美国专利第 6,359,072 号，美国专利第 6,346,586 号，美国专利第 6,340,730 号，美国专利第 6,339,134 号，美国专利第 6,300,436 号，美国专利第 6,274,684 号，美国专利第 6,271,323 号，美国专利第 6,248,845 号，美国专利第 6,245,868 号，美国专利第 6,245,705 号，美国专利第 6,242,545 号，美国专利第 6,211,105 号，美国专利第 6,207,606 号，美国专利第 6,180,735 号和美国专利第 6,147,173 号，这些专利参考结合入本文中。

[0037] 上面所述的催化剂体系可以用于各种聚合过程，可以在宽范围的温度和压力下使用。温度可以在约 -60℃至约 280℃范围，或者约 50-200℃，采用的压力在 1 个大气压至约 500 个大气压或者更高。

[0038] 聚合方法包括溶液、气相、浆液相、高压方法或者它们的组合。

[0039] 在一些实施方式中，本发明方法涉及一种或多种有 2-30 个碳原子，或者 2-12 个碳

原子，或者 2-8 个碳原子的烯烃单体的溶液、高压、浆液相或气相聚合反应，所述单体例如是乙烯、丙烯、丁烷、戊烯、甲基戊烯、己烷、辛烷和癸烷。其他单体包括烯键式不饱和单体，例如具有 4-18 个碳原子的二烯烃，共轭或非共轭的二烯，多烯，乙烯基单体和环烯烃。非限制性单体包括，例如，降冰片烯、降冰片二烯 (nobornadiene)、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、乙叉降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。在一个实施方式中，制备共聚物，例如丙烯 / 乙烯，或者三元共聚物。溶液法例子在美国专利第 4,271,060 号，美国专利第 5,001,205 号，美国专利第 5,236,998 号，美国专利第 5,589,555 号中描述，这些专利通过参考结合于此。

[0040] 气相聚合法的一个例子一般使用连续循环，其中在反应器中通过聚合反应热加热循环气流（或者称作再循环物流或流化介质）。在该循环的另一部分通过反应器外部的冷却系统从再循环物流除去热量。在反应条件下，在催化剂存在下，含一种或多种单体的气流可以连续循环通过流化床。气流一般从流化床排出并再循环回到反应器中。同时，聚合物产物可以从反应器排出，并且可加入新鲜单体以代替聚合的单体。（参见，例如，美国专利第 4,543,399 号 ；美国专利第 4,588,790 号 ；美国专利第 5,028,670 号 ；美国专利第 5,317,036 号 ；美国专利第 5,352,749 号 ；美国专利第 5,405,922 号 ；美国专利第 5,436,304 号 ；美国专利第 5,456,471 号 ；美国专利第 5,462,999 号 ；美国专利第 5,616,661 号 ；美国专利第 5,668,228 号，这些专利通过参考结合于此。）

[0041] 气相法中反应器的压力可以在例如约 100-500psig 范围变化，或者约 200-400psig，或者约 250-350psig。气相法中反应器温度可以在例如约 30-120℃范围变化，或者约 60-115℃，或者约 70-110℃，或者约 70-95℃。由该方法设想的其他气相方法包括在以下专利中描述的方法 ：美国专利 5,627,242，美国专利 5,665,818 和美国专利 5,677,375，这些专利通过参考结合于本文。

[0042] 浆液法一般包括形成固体、微粒聚合物在液体聚合介质中的悬浮液，在该悬浮液中加入单体和任选的氢以及催化剂。该悬浮液（其可包含稀释剂）可以间歇或连续方式从反应器中排出，其中可以将挥发性组分与聚合物分离，并任选在蒸馏之后将该挥发性组分再循环至该反应器。在聚合介质中使用的液化稀释剂通常是具有 3-7 个碳原子的烷烃，例如支化烷烃。使用的介质一般在聚合反应条件下是液体，并且是相对惰性的。例如己烷或异丁烯。

[0043] 浆液法或本体法（如，没有稀释剂的方法）可以在一个或多个环管反应器中连续进行。将催化剂以浆液或自由流动的干粉形式有规律地注入反应器环管，反应器环管本身可填充有生长的聚合物颗粒在稀释剂中的循环浆液。可任选加入氢作为分子量控制手段。例如，反应器压力可以保持在约 27-45 巴，温度约为 38-121℃。因为大多数反应器都是双夹套管形式，所以可以通过环管壁除去反应热。将浆液以规律间隔或连续从反应器排出至串联形式的加热的低压闪蒸器、旋转干燥器和氮气吹扫塔，除去稀释剂和所有未反应的单体和共聚单体。然后将产生的烃自由流动粉末配混，用于各种应用。或者，可以采用其他类型的浆液相聚合反应方法，例如串联、并联或者它们的组合形式的搅拌反应器。聚合物从反应器排出后，聚合物可以通入聚合物回收系统进行进一步的加工，例如添加添加剂和 / 或挤出。

[0044] 聚合物产物

[0045] 例如，通过本发明所述的方法制备的聚合物可以包含丙烯基聚合物（例如聚丙烯和聚丙烯共聚物）。所述聚丙烯共聚物可以包含丙烯 - 乙烯共聚物。

[0046] 所述聚合物可以具有窄分子量分布 (M_w/M_n)。在本文中，术语“窄分子量分布”表示聚合物的分子量分布约为例如 1.5-8，或者约为 2.0-7.5，或者约为 2.0-7.0。

[0047] 在一个实施方式中，丙烯基聚合物的重结晶温度 (T_r) 可以为例如低于 130℃，或者 110-125℃，或者 120℃。

[0048] 例如，所述丙烯基聚合物的熔点，也称作第二熔融峰 (T_m)（通过 DSC 测得）至少为 120℃，或者 120-175℃，或者 135-165℃，或者 140-150℃。

[0049] 例如，所述丙烯基聚合物可以包含约等于或小于 15 重量%，或者约等于或小于 12 重量%，或者约等于或小于 10 重量%，或者约等于或小于 6%，或者约等于或小于 5 重量%，或者约等于或小于 4 重量%，或者 0.1-2 重量%，或者 0.2-1 重量%的可溶于二甲苯的材料 (XS)（根据 ASTM D5492-06 测量）。

[0050] 所述丙烯基聚合物的熔体流速 (MFR)（通过 ASTM D-1238 测得）可以为例如 0.01-1000dg/min.，或者 0.01-100dg/min.，或者 10-60dg/min.，或者 20-50dg/min.，或者 30-40dg/min.。

[0051] 在一个或多个实施方式中，聚合物包括基于丙烯的无规共聚物。除非另外说明，否则，术语“丙烯基无规共聚物”表示主要由丙烯和一定量的至少一种共聚单体组成的共聚物，例如，所述聚合物包含至少约 0.2 重量%，或者至少约 0.8 重量%，或者至少约 2 重量%，或者约 0.1-5.0 重量%，或者约 0.4-1.0 重量%的共聚单体，所述含量是相对于聚合物总重量而言的。

[0052] 所述共聚单体可以选自 C_2-C_{10} 链烯。例如，共聚单体可选自：乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 庚烯、1- 辛烯、1- 壬烯、1- 癸烯、4- 甲基 -1- 戊烯，和它们的组合。在一个特定实施方式中，所述共聚单体包括乙烯。此外，术语“无规共聚物”表示由大分子形成的共聚物，其中，指定单体单元在链中任何指定位置的可能性与相邻单元的特性无关。

[0053] 所述丙烯基无规共聚物的熔体流速可以至少为 2dg/10min.，或者为 5-60dg/10min. 或者为 10-50dg/10min.，或者为 20-45dg/min.，或者为 30-40dg/min.。

[0054] 产物应用

[0055] 制备的聚合物可用于各种最终用途的应用，例如模塑制品。更具体来说，所述聚合物可以用于实验室和医疗的最终用途制品，例如移液管尖和离心管。

[0056] 在一个实施方式中，所述聚合物用来形成模塑制品，例如医疗或实验室级别的制品。例如，所述模塑制品可以包括但不限于移液管尖，离心管，反应容器，蛋白质化验盘，注射器，皮氏培养皿或培养管。所述模塑制品可以使用本领域普通技术人员已知的任意方法制造，例如吹塑法，压塑法，注入拉伸吹塑法等。

[0057] 为了改进或提高用于特定的最终用途的模塑制品的某些性质，可以在聚合物中包含有效量的合适的添加剂，从而形成聚合物组合物。在一个实施方式中，所述添加剂是辐射添加剂，其在模塑制品的灭菌过程中提供耐辐射能力。这些添加剂的例子包括 Chimmasorb 944 和 Tinuvin 622（购自汽巴公司 (Ciba)），以及其他类似的添加剂，例如位阻胺和低聚位阻胺。例如，所述添加剂可以在加工阶段（球粒挤出）过程中与聚合物混合。还考虑可以将多种辐射添加剂组合使用。以聚合物的总重量为基准计，辐射添加剂的总加入量可以小于 0.25 重量%，或者 0.05-0.20 重量%，或者 0.1-0.15 重量%。

[0058] 其他添加剂可以包括用来抵抗紫外降解、热降解或氧化降解和 / 或光化降解的稳

定剂（例如位阻胺，苯并呋喃酮，二氢吲哚酮），抗结块剂，摩擦系数改性剂，加工助剂，着色剂，澄清剂，成核剂，以及本领域技术人员已知的其他添加剂。在一个实施方式中，可以使用的添加剂是非表面活性添加剂的添加剂，或者不会迁移到聚合物或制品表面的添加剂。这些添加剂，例如澄清剂和成核剂的例子包括但不限于 Millad®3988，Millad®NX8000（购自米利肯化学公司 (Milliken Chemicals)），ADK NA-21 和 ADK NA-71（购自艾穆范化学公司 (Amfine Chemicals)）和 CGX386（购自汽巴公司 (Ciba)）。更优选地，澄清剂可以包括无机成核剂（例如粉碎的粘土，硅酸盐，碱金属盐，碱土金属盐，铝盐，钛盐和金属氧化物），有机成核剂（例如 2- 巯基苯并咪唑，山梨糖醇衍生物和磷酸盐衍生物），以及 1,3,5- 三酰胺衍生物。澄清剂的加入量可以为例如 0.10-0.4 重量%，或者 0.15-0.25 重量%。加工助剂，例如 Irgafos 168（购自汽巴公司）和本领域技术人员已知的其他加工助剂的加入量可以为 0.05-0.20 重量%，或者 0.1-0.15 重量%。

[0059] 本发明形成的制品出人意料地具有现有的尝试未能实现的性质的平衡。例如，本发明形成的制品（单独的制品）能够在相同的组合物中实现所需的挠性（由挠曲模量测量），低淀积，所需的雾度，辐射稳定性和可高压加热性。

[0060] 例如，所述模塑制品在 2 密耳厚度下的雾度可以小于 15%，或者 2-10%，或者 5-8%。例如，所述模塑制品在 4 密耳厚度下的雾度可以小于 20%，或者 5-18%，或者 10-15%。例如，所述模塑制品在 6 密耳厚度下的雾度可以小于 25%，或者 10-20%，或者 15-18%。例如，所述模塑制品在 8 密耳厚度下的雾度可以小于 40%，或者 10-35%，或者 20-30%。根据 ASTMD1003，步骤“A”的步骤测量雾度。

[0061] 在一个实施方式中，如定义部分所述，所述模塑的制品是耐辐射的（即具有辐射稳定性）。在一个实施方式中，如定义部分所述，所述模塑制品具有高压加热性能。在一个实施方式中，所述制品的表面张力能够防止液体附着在该制品上。在一个实施方式中，所述制品是移液管尖，在流体从移液管中通过两次、或三次、或四次、或六次之后，制品的尖端仅有很小的流体液滴残留。或者，例如在流体从制品通过两次、或者三次、或者四次、或者六次之后，在制品的尖端没有残留流体。

[0062] 在本文中，“表面张力”是通过保水性能测试来测量的。保水性能测试证明移液管尖能够将所有的液体从移液管尖分配，而在移液管尖的内壁没有任何附着的残留液体。所述保水性能测试包括多次吸移蒸馏水。移液管通过次数定义为从移液管尖分配蒸馏水的次数。每一次从移液管尖分配水的时候，都观察移液管尖的保水性能。为了统一起见，在测试中使用由模具中相同的芯制造的移液管尖。

[0063] 所述模塑的制品可以具有抗淀积性。当在模塑部件的时候，如果材料沉积在模具上（芯、空腔或通口）上，则为淀积。沉积在模具上的残余物也被称为淀积物。在一个实施方式中，在常规的或者剧烈的模塑条件下，所述制品具有低淀积，或者所述制品具有中等淀积，或者所述制品没有淀积。

[0064] 所述模塑制品的室温缺口艾佐德冲击强度值可以为例如 0.10-0.50ft-lb./in.，或者 0.15-0.40ft-lb./in.，或者 0.20-0.35ft-lb./in.。

[0065] 所述模塑制品的挠曲模量可以为例如 100-350kpsi，或者为 150-300kpsi，或者为 200-250kpsi. 或者为 160-200kpsi。

实施例

[0066] 用金属茂催化剂体系 $SiMe_2$(2- 甲基 -4- 苯基茚基)$_2ZrCl_2$ 制备 40- 熔体流速的乙烯 / 丙烯无规共聚物聚丙烯 (实施例 A)。用与实施例 A 相同的金属茂催化剂体系制备 40- 熔体流速的乙烯 / 丙烯无规共聚物聚丙烯 (实施例 B)。实施例 A 的乙烯含量为 0.5 重量%,实施例 B 的乙烯含量为 1.0 重量%。实施例 A 和 B 配制用于具有高透明度、高韧度、能够耐受用来对聚丙烯进行无菌处理的常规水平的 γ - 射线的实验室和医疗器件。表 1 提供实施例 A 的特征。

[0067] 表 1. 实施例 A 的特征

[0068]

熔体流速 (克 /10 分钟)	40
二甲苯可溶物 (重量%)	0.5
乙烯,重量%	0.5
DSC 熔点, ℃	152

[0069] 比较例 1 是澄清化的金属茂催化的均聚物。从表 2 可以看到,实施例 A 的熔体流速高于比较例 1,这应当可以增大聚合物的流动性能,从而填充多空腔移液管尖模具。

[0070] 实施例 A 的物理性质列于下表 2。从表 2 可以看到,实施例 A 的透明度优于比较例 1,前者与后者具有类似的挠曲模量,但是前者具有更高的缺口艾佐德冲击强度值。实施例 A 的雾度性质和熔体流速优于比较例 1。

[0071] 表 2 比较例 1 和实施例 A 的性质的比较。

[0072]

	比较例 1	**实施例 A**
熔体流速(g/10 min.)	23	46
第二熔融峰(°C)	152	150
挠曲模量(Chord 4-8N) kpsi	233	241
断裂种类-缺口	完全断裂	完全断裂
缺口艾佐德冲击强度(ft-lb/in)	0.28	0.31
抗张模量(psi)	293549	253,666
屈服抗张强度(psi)	5599	5252
屈服伸长率(%)	5.3	5.7
致断抗张强度(psi)	2920	2929
致断伸长率(%)	277	320
第二熔融第二峰(°C)		141.1

[0073]

[0074] 表 3 将比较例和实施例 A 的物理性质进行了比较。从表 3 可以看到，实施例 A 提供了良好的透明度，同时提供了韧度和耐辐射性的平衡。

[0075] 表 3 比较例 1 和实施例 A 的性质的比较。

[0076]

		比较例 1	实施例 A
熔体流速	熔体流速	23	46
DSC_熔体	重结晶峰	123	120
	ΔH_重结晶	94	93
	第二熔融峰	155	150
	ΔH_第二熔融	102	100
PP_挠曲_INSTRON	挠曲模量(Chord 4-8N)	233	241
PP_拉张_条	抗张模量	293549	253,666
	屈服抗张强度	5599	5252
	屈服伸长率	5.3	5.7
	致断伸长率	277	320
	致断抗张强度	2920	2929
艾佐德	断裂种类-缺口	完全断裂	完全断裂
	缺口艾佐德冲击强度	0.28	0.31
雾度_盘	雾度(厚 0.02 英寸)	11.8	6.0
	雾度(厚 0.04 英寸)	27.4	14.3

[0077]

	雾度(厚 0.06 英寸)	43.7	16.3
	雾度(厚 0.08 英寸)	51.8	28.3
INSTRUM_冲击	冲击速度		28
	冲击能量		88
	最大负荷		265
	最大负荷时的能量		3.2
	最大负荷后的能量		0.2
	总能量		3.4
	温度		72
	延展/变脆失败		0/5

[0078] 为了解决另外的工艺问题，在实施例 A 中加入了其它的加工助剂。添加剂包括 ADK NA-21(购自艾穆范公司 (Amfine))，CGX 386(购自汽巴公司)，以及购自米利肯公司 (Milliken) 的 Millad® 3988。使用单独的这些添加剂以及组合使用这些添加剂配制样品，然后模塑用于试样。图 1 显示了这些样品的雾度％。表 4 列出了这些样品的 DSC 结果。

[0079] 表 4 使用加工助剂的样品 A 的 DSC 结果。

[0080]

均包含实施例 A	Millad 3988	Millad 3988 + 工艺助剂 1	Millad 3988 + 工艺助剂 2	Millad 3988 + 额外的抗氧化剂	NA-21	NA-21 + 工艺助剂 1	NA-21 + 工艺助剂 2	CGX386
重结晶峰(°C)	120.9	120.4	120.1	120.5	116.7	117.7	118.3	115.3
ΔH_重结晶(J/g)	94.9	94.2	94.7	96.7	95.4	92.1	92.5	95.8
第二熔融峰(°C)	149.4	149.4	149.3	149.3	148.5	148.3	148.7	148.2
ΔH_第二熔融(J/g)	102.1	99.2	100.2	101.7	100.9	97.5	98.4	101.1
%结晶度	48.9	47.4	47.9	48.7	48.3	46.6	47.1	48.4
第二熔融第二峰(°C)	139.7	139.7	139.7	139.4	139.4	138.4	139.7	139.2

[0081] 结果显示加入工艺助剂不会增大雾度%。与实施例 A 相比，ADK NA-21 成核剂的雾度%呈现略微的增大。CGX386 的 0.02 英寸厚度断片的雾度%略微减小；但是，对于更厚的断片，雾度%略微增大。所有的样品的熔融温度与实施例 A 相一致（148-149℃）。用 Millad® 3988 制备的样品（使用工艺助剂以及不使用工艺助剂）具有大约 120℃的高重结晶温度，这与良好分散的成核位点相一致。用 ADK NA-21 和 CGX386 成核剂制备的样品分别表现出 116.7℃和 115.3℃的较低重结晶温度。向包括 ADK NA-21 成核剂的样品加入工艺助剂，使得重结晶温度升高到高达 118.3℃（使用 INT-33CLX），这表明在聚合物熔体中，成核剂 ADK NA-21 的分散略微增加。

[0082] 测试了三种聚丙烯移液管尖的保水性能：实施例 B；实施例 A；和实施例 C：包含 0.6 重量% C_2 的齐格勒 - 纳塔无规共聚物聚丙烯，购自道达尔石化美国有限公司 (Total Petrochemicals USA, Inc.)。

[0083] 保水性测试的结果表明实施例 C 制备的所有移液管尖具有保水性。一般来说，由金属茂技术制备的聚丙烯制成的移液管尖不会表现出使用山梨糖醇澄清剂 Millad® 3988，NX8000 或 Millad® 39988 与 NA-21 的组合所能实现的保水性。表 5 提供了保水性测试的结果。

[0084] 表 5 保水性测试

[0085]

样品	基质树脂种类	澄清剂种类	#通过移液管次数	注
1	实施例 B	Millad 3988 (500 ppm)+ NA-21 (1500 ppm)	6	无水保留
2	实施例 A	Millad 3988 (1900 ppm)	6	无水保留
3	实施例 B	Millad 3988 (1900 ppm)	6	尖端处具有小液滴
4	实施例 B	NX8000 (1900 ppm)	6	无水保留
5	实施例 B	CGX 386 (200 ppm)	2	尖端处具有小液滴
6	实施例 B	NX8000 (1300 ppm)	4	无水保留
7	实施例 C	Millad 3988 (1900 ppm)	1	尖端处具有小液滴
8	实施例 C	Millad 3988 (500 ppm)+ NA-21 (1500 ppm)	3	尖端处具有小液滴
9	实施例 C	NX8000 (1900 ppm)	6	尖端处具有小液滴

[0086] 金属茂技术与 CGX 386 相结合制备的聚丙烯制得的移液管尖在第 2 次时出现水保留。在 1900ppm 加载情况下，与 Millad® 3988 相比，NX 8000 澄清剂即使在 6 次通过之后液没有表现出任何水保留。通过将 NX 8000 的量减少到 1300ppm，在第四次通过测试时出现水保留。

[0087] 为了确定聚合物制品的抗淀积性能，使用剧烈的模塑条件来促进淀积。表 6 中显示了正常的（或常规的）和剧烈的条件。

[0088] 表 6 常规的和剧烈的模塑条件。

[0089]

	常规模塑条件	促进淀积的模塑条件
熔融温度（℃）	232	260
循环时间（秒）	14	10.5
最大注入压力 (psi)	10500	7480
最大保持压力 (psi)	120000	9295
衬垫 (mm)	1.7	1.2
模具温度（静止的）(℃)	4.4	4.4
模具温度（移动的）(℃)	4.4	4.4
注入时间（秒）	0.61	0.56

注入速度 (mm/s)	50	50
挤出机温度 (℃)	204,215,221,232,243	223,232,251,251,260
热流道温度 (℃)	243	260

[0090] 出于淀积的目的研究了三种基质树脂，实施例 A，实施例 B 和实施例 C。表 7 提供了所研究的样品的配方和性质。表 7 用于淀积研究的基质树脂。

[0091] 表 7

[0092]

样品	7	8	9	10	11	3	4	5	6	2	1
基质树脂种类	实施例 C	实施例 C	实施例 C	实施例 C	实施例 C	实施例 B	实施例 B	实施例 B	实施例 B	实施例 A	实施例 B
乙烯，重量%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
CaSt (%)	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
Chimmasorb 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-21 (%)	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						
起始 MF	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8						
球粒 MFR 目标	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40

[0093] 实施例 B：用金属茂催化剂技术制备的包含 1.0 重量%的 C2 的无规共聚物聚丙烯

[0094] 实施例 A：用金属茂催化剂技术制备的包含 0.5 重量%的 C2 的无规共聚物聚丙烯

[0095] 实施例 C：用齐格勒－纳塔催化剂技术制备的包含 0.6 重量%的 C2 的无规共聚物聚丙烯

[0096] 表 8 提供淀积研究结果。

[0097] 表 8 移液管尖模具研究模具淀积

[0098]

样品	树脂种类	模具淀积
2	实施例 A + Millad® 3988 (1900 ppm)	高
1	实施例 B + Millad® 3988 (500 ppm) + NA-21 (1500 ppm)	无
7	实施例 C + Millad® 3988 (1900 ppm)	低
8	实施例 C + (500 ppm Millad® 3988 + 1500 ppm NA-21)	低
9	实施例 C + NX 8000 (1900 ppm)	高
10	实施例 C + NX 8000 (1300 ppm)	中
11	实施例 C + CGX 386 (200 ppm)	低
3	实施例 B + Millad® 3988 (1900 ppm)	中
4	实施例 B + NX 8000 (1900 ppm)	无
5	实施例 B + CGX 386 (200 ppm)	无
6	实施例 B + NX 8000 (1300 ppm)	无

[0099] 实施例 B :用金属茂催化剂技术制备的包含 1.0 重量%的 C_2 的无规共聚物聚丙烯

[0100] 实施例 A :用金属茂催化剂技术制备的包含 0.5 重量%的 C_2 的无规共聚物聚丙烯

[0101] 实施例 C :用齐格勒 - 纳塔催化剂技术制备的包含 0.6 重量%的 C_2 的无规共聚物聚丙烯

[0102] 通过观察测定淀积的水平（无、低、中、高），这是本领域技术人员已知的。

[0103] 表 9 总结了移液管的淀积和保水性研究，以及 YI 指数和雾度。

[0104] 表 9 移液管尖模具研究结果总结

[0105]

产品	描述	模具淀积	保水性	YI 指数	% 雾度 (40 密耳)
1	实施例 B+Millad® 3988(500 ppm)+ NA-21(1500ppm)	无	无	-6.36	16
2	实施例 A + Millad® 3988 (1900 ppm)	有	无		
3	实施例 B + Millad® 3988 (1900 ppm)	有	有	-2.35	
4	实施例 B + NX 8000 (1900 ppm)	无	无	-5.93	13
5	实施例 B + CGX 386 (200 ppm)	无	有	0.98	16
7	实施例 C + Millad® 3988 (1900 ppm)	有	有	-3.04	
8	实施例 C + (500 ppm Millad® 3988 + 1500 ppm NA-21)	有	有	-1.04	
9	实施例 C + NX 8000 (1900 ppm)	有	有	-6.12	

[0106] 所有的使用实施例 C 的配方在模具淀积和保水性方面都优于实施例 B。NX8000 澄清剂在模具淀积、保水性和黄色指数（YI 指数）方面的性能都与已有的实施例 B 类似。NX8000 配方在可加工性、功能性能和外观方面表现出最佳的总体性能。使用 Hunter Lab D25 光学传感器，通过 Hunter 颜色分析法测定 YI 指数。

[0107] 虽然示出并描述了各种实施方式，但是，本领域普通技术人员在不偏离本发明的精神和内容下可以对其进行各种变动。本文中所述的实施方式只是举例，并不是用来构成

限制。在此揭示的本发明的许多变化和变动都是可能的并且在本发明范围之内。清楚地指出数值范围或限度，应理解，这种表达范围或限度包括落在该表达范围或限度内的同样量级的重复范围或限度（如，约 1-10 包括 2，3，4 等；大于 0.10 包括 0.11，0.12，0.13 等）。例如，每当揭示具有下限 R_L 和上限 R_U 的数值范围时，就具体揭示了在该范围内的任何数值。具体来说，具体揭示了该范围内的以下数值：$R = R_L+k*(R_U-R_L)$，其中 k 是以 1％增加的在 1-100％范围的变量，即 k 可以是 1％，2％，3％，4％，5％，...50％，51％，52％，.....，95％，96％，97％，98％，99％，或 100％。而且，还具体揭示了以上定义的两个 R 值所限定的任何数值范围。对权利要求的任意要素使用术语“任选地”是用来表示主题要素是需要的或者可以不需要。这两个选择项都规定在权利要求的范围之内。应理解，使用广义的术语，如“包含”、“包括”、“具有”等提供对狭义术语如“由……组成”，“主要由……组成”，“基本包含”等的支持。

[0108] 因此，保护的范围不受上面的描述的限制，而只由所附权利要求书限定，权利要求书的范围包括权利要求书的主题的所有等价内容。每一个权利要求作为本发明的一个实施方式结合在说明书中。因此，权利要求书是对本发明的实施方式的进一步描述和增加。对参考文献的讨论并未承认所讨论的参考文献就是本发明的现有技术，尤其是公开日期是在本申请的优先权日之后的任何参考文献。本文中列举的所有专利、专利申请和出版物的内容都通过参考结合于本文，它们对本文陈述的内容提供示例性、程序上或其他细节上的补充。

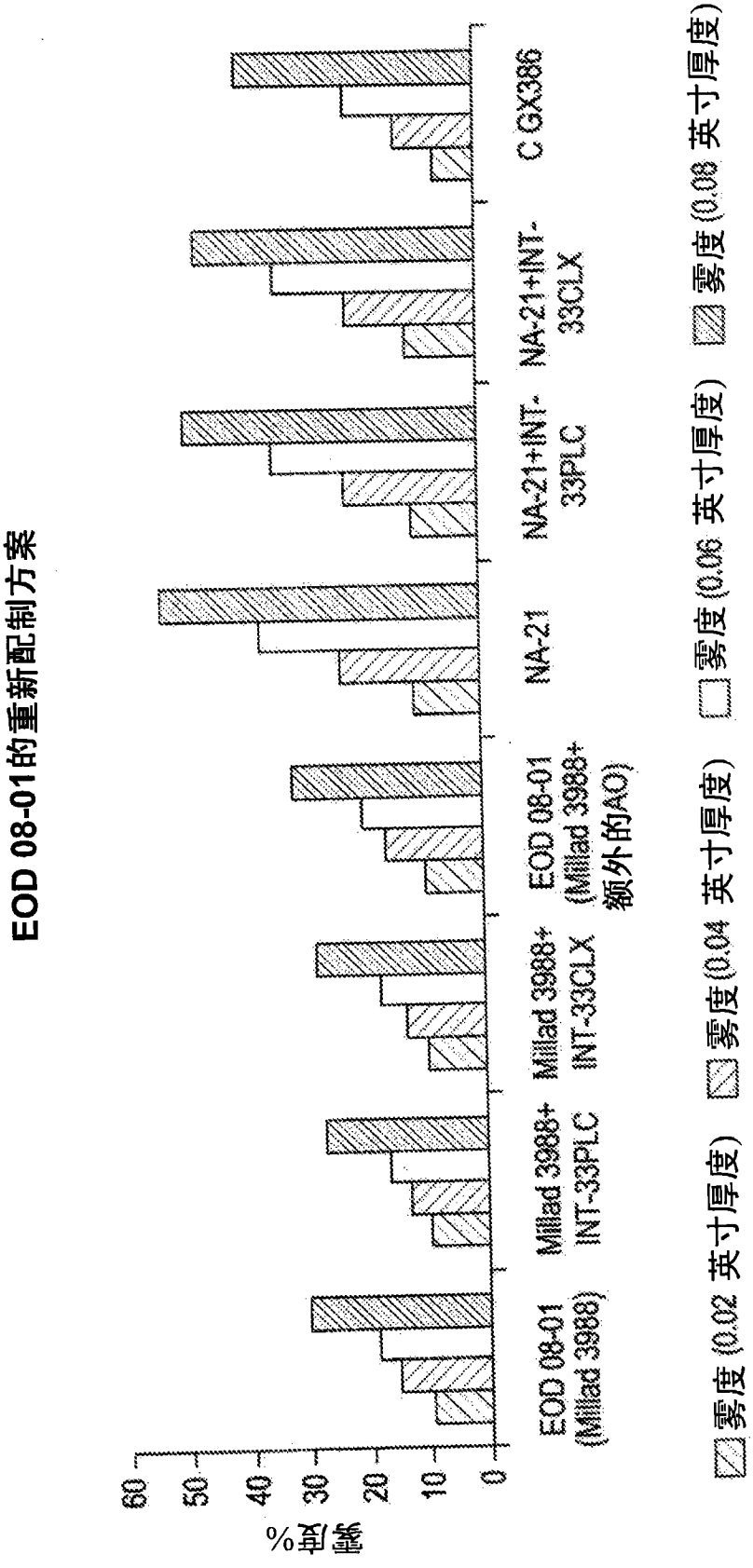

EOD 08-01的重新配制方案
雾度%
0
10
20
30
40
50
60
EOD 08-01 (Miliad 3988)
Miliad 3988+ INT-33PLC
Miliad 3988+ INT-33CLX
EOD 08-01 (Miliad 3988+ 额外的AO)
NA-21
NA-21+INT-33PLC
NA-21+INT-33CLX
C GX386
雾度 (0.02 英寸厚度)
雾度 (0.04 英寸厚度)
雾度 (0.06 英寸厚度)
雾度 (0.08 英寸厚度)

图 1