

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056277.6

[51] Int. Cl.

C08L 101/16 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/57 (2006.01)

A61M 5/178 (2006.01)

[43] 公开日 2008年5月14日

[11] 公开号 CN 101177537A

[22] 申请日 2007.11.6

[21] 申请号 200710056277.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 栾世方 殷敬华 姜国伟

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

降解型医用注射器用树脂基材及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于降解型医用注射器的基材材料及其制备方法。该发明提供了用于一次性注射器外套、芯杆、针座及针头帽的系列降解型基材及其制备方法。该可降解基材由可降解高分子主料、增塑剂、稳定剂、稳定助剂及填料等配成。各组分重量配比为：可降解高分子主料 100 份，增塑剂 0-8 份，稳定剂 0-4，稳定助剂 0-8，填料 0-35 份。经过挤出造粒后，得到成品粒料。该降解型注射器基材的配方合理，工艺简单，性能稳定，适合在净化车间内大规模生产，从而取代传统的一次性注射器基材材料。

1. 一次性注射器用的系列可降解基材材料，其为用于注射器外套或针座的可降解基材，用于注射器芯杆的可降解基材，或用于注射器针头帽的可降解基材，其特征在于：

所述的用于注射器外套或针座的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 0-8 份，稳定助剂 0-8 份；

所述的可降解高分子主料为：聚乳酸、聚对二氧环己酮、聚丁烯琥珀酸酯、聚己酸内酯或聚羟基酸酯；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷或它们的混合物；

所述的用于注射器芯杆的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 2-8 份，稳定剂 0.5-4 份，稳定助剂 2-8 份，填料 0-35 份；

所述的可降解高分子主料为：纤维素、淀粉、聚羟基酸酯、聚丁烯琥珀酸酯、聚乳酸、聚己酸内酯、聚对二氧环己酮、聚二氧化碳树脂或它们的共混物；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、二月桂酸二正丁锡、月桂酸马来酸二丁锡或它们的混合物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷或它们的混合物；

所述的填料为：白色碳酸钙、白色滑石粉、白色二氧化硅或白色硫酸钡；

所述的用于注射器针头帽的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 2-8 份，稳定剂 0.5-4 份，稳定助剂 2-8 份；

所述的可降解高分子主料为：聚乳酸、聚对二氧环己酮、聚丁烯琥珀酸酯、聚己酸内酯或聚羟基酸酯；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、二月桂酸二正丁锡、月桂酸马来酸二丁锡或它们的混合物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷或它们的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的一次性注射器用的系列可降解基材材料的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

第一步：将按配比配好的用于注射器外套或针座的可降解基材，用于注射器芯杆的可降解基材，或用于注射器针头帽的可降解基材；分别送入高搅机内，转速 600-800 转 / 分，混合 5-10 分钟，分别制成均匀的用于注射器外套或针座的可降解基材，用于注射器芯杆的可降解基材，或用于注射器针头帽的可降解基材的混合料；

第二步：将第一步分别制成的用于注射器外套或针座的可降解基材，用于注射器芯杆的可降解基材，或用于注射器针头帽的可降解基材的混合料，分别在 50-100℃ 下，真空干燥 4-24 小时，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 60-100℃，混料段 90-130℃，塑化段 120-180℃，机头 100-160℃，螺杆转速 30-50 转 / 分，经过切粒机切粒后，分别制得用于注射器外套或针座的可降解基材，用于注射器芯杆的可降解基材，或用于注射器针头帽的可降解基材料。

降解型医用注射器用树脂基材及其制备方法

技术领域

本发明属于降解型一次性医疗器械领域，涉及降解型医用注射器用树脂基材及其制备方法。

背景技术

目前，一次性注射器大多使用聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等材料制成，废弃的注射器不能在自然环境中自行降解或销毁，从而变成医疗垃圾，污染环境，并危害人们的身体健康。通常多采用集中焚烧销毁的办法处理废弃的注射器，该方法不但违背资源可持续发展的原则。而且处理后，会产生大量黑烟、氯化氢气体及强毒性的二恶英等物质，严重污染环境。另一方面，由于部分医疗机构管理不善或利益驱使，一次性注射器被非法回收、贩卖及重复利用。注射器的重复使用，给交叉感染留下了隐患，引起疾病传播。为此，我国政府致力推广自毁型注射器，但结构复杂、制造成本高，它的推广使用在一定程度上受到了制约。基于上述原因，开发可降解一次性注射器，不但避免废弃注射器污染环境，并节约资源，还能真正实现一次性注射器的一次使用。然而，由于一次性注塑器自身的性能要求，文献和专利报道了一些可降解塑料基材及制备方法并不能用于一次性注射器。中国专利CN 1541720A公开了自毁降解型一次性医疗注射器具及其制造方法。该方法将乳酸脱水缩聚，环化为丙交酯，经开环聚合制得分子量

2.6-5.0×10⁴聚乳酸，将得到的单一组成的聚乳酸不经任何处理，直接挤压、造粒、吹塑、成型，制得一次性医疗器具。该专利未涉及具体的医疗器具及相应的成型工艺。可以说目前并没有一次性注射器专用的可降解基材材料及其制备方法的报道或专利。

发明内容

本发明的创新之处在于：制备了系列专用于降解型医用注射器各个配件的基材材料。该发明中的基材材料配方、挤出造粒工艺详尽合理，得到的降解型医用注射器用基材及注射器真正具有应用前景。

本发明第一目的是提供降解型医用注射器用基材材料。

本发明第二目的是提供降解型医用注射器用基材材料制备方法。

本发明提供的可降解基材由已产业化生产的聚乳酸、聚己内酯、淀粉、聚二氧化碳树脂为主料与相应的辅助材料配制而成。由该可降解基材制备的降解型注射器，具有降解速度快、安全适用，不需要对现有的一次性注射器模具的形状、结构及加工方法做大的改变，并且注射器的生产成本较低。此外，最为重要的是，用本发明提供的可降解基材材料加工的降解型注射器的各项指标完全符合国家标准“一次性使用无菌注射器（GB 15810-2001）”。因此，该发明公开的降解型一次性注射器专用的可降解基材材料真正具有应用价值。

本发明的技术方案为：将可降解高分子树脂主料、增塑剂、稳定剂、稳定助剂及填料按比例配好后，经高搅机混合均匀，真空干燥后，由单螺杆挤出机挤出，切粒机切粒，得到可降解基材材料。

用于注射器外套或针座的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 0-8 份，稳定助剂 0-8 份；

所述的可降解高分子主料为：聚乳酸、聚对二氧环己酮、聚丁烯琥珀酸酯、聚己酸内酯或聚羧基酸酯；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷或它们的混合物；

用于注射器芯杆的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 2-8 份，稳定剂 0.5-4 份，稳定助剂 2-8 份，填料 0-35 份；

所述的可降解高分子主料为：纤维素、淀粉、聚羧基酸酯、聚丁烯琥珀酸酯、聚乳酸、聚己酸内酯、聚对二氧环己酮、聚二氧化碳树脂或它们的共混物；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、二月桂酸二正丁锡、月桂酸马来酸二丁锡或它们的混合物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷

或它们的混合物；

所述的填料为：白色碳酸钙、白色滑石粉、白色二氧化硅或白色硫酸钡；

用于注射器针头帽的可降解基材，其成分及重量配比为：

可降解高分子主料 100 份，增塑剂 2-8 份，稳定剂 0.5-4 份，稳定助剂 2-8 份；

所述的可降解高分子主料为：聚乳酸、聚对二氧环己酮、聚丁烯琥珀酸酯、聚己酸内酯或聚羟基酸酯；

所述的增塑剂为：柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三正丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二仲辛酯、三醋酸甘油酯、环氧大豆油酸辛酯或它们的共混物；

所述的稳定剂为：硬脂酸钙、硬脂酸锌、二月桂酸二正丁锡、月桂酸马来酸二丁锡或它们的混合物；

所述的稳定助剂为：环氧大豆油、山梨醇、甘油、三羟甲基丙烷或它们的混合物。

本发明的降解型医用注射器用树脂基材的其制备方法，步骤和条件为：

第一步：将按配比较好的用于注射器外套或针座的可降解基材；用于注射器芯杆的可降解基材；或用于注射器针头帽的可降解基材；分别送入高搅机内，转速 600-800 转 / 分，混合 5-10 分钟，分别制成均匀的基材 1、基材 2 或基材 3 的混合料；

第二步：将第一步分别制成的用于注射器外套或针座的可降解基材；用于注射器芯杆的可降解基材；或用于注射器针头帽的可降解基材的混合料，分别在 50-100℃下，真空干燥 4-24 小时，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 60-100℃，混料段 90-130℃，塑化段 120-180℃，机头 100-160℃，螺杆转速 30-50 转 / 分，经过切粒机切粒后，分别制得基材 1、基材 2 或基材 3 的粒料。

在可降解基材造粒过程中，水会促使基材材料降解，造粒前要对粒料进行真空干燥。此外，造粒过程中扭矩较大会加速基材材料降解，故使用单螺杆挤出机挤出造粒。

本发明的有益效果：其生物降解基材的制造设备与通用塑料的设备相同，可用普通设备连续生产；其一次性注射器专用生物降解基材不需要对现有的一次性注射器模具的形状、结构及加工方法做人的改变，并且注射器的生产成本较低；可完全降解，利于环境保护。

具体实施方式

实施例 1 注射器外套及针座用可降解基材配方

材 料	组 分
聚乳酸	100
柠檬酸三乙酯	2.5
环氧大豆油	2.0

实施例 2 注射器外套及针座用可降解基材配方

材 料	组 分
聚乳酸	100
乙酰柠檬酸三正丁酯	2.0
山梨醇	2.5

实施例3 注射器外套及针座用可降解基材配方

材 料	组 分
聚丁烯琥珀酸酯	100
乙酰柠檬酸三乙酯	2.5
环氧大豆油	2.5

实施例4 注射器外套及针座用可降解基材配方

材 料	组 分
聚对二氧环己酮	100
三醋酸甘油酯	3.0
环氧大豆油	2.0

实施例5 注射器芯杆用可降解基材配方

材 料	组 分
聚乳酸	100
柠檬酸三乙酯	4.5
硬脂酸钙	1.0
硬脂酸锌	1.2
环氧大豆油	4.0
碳酸钙	12.0

实施例6 注射器芯杆用可降解基材配方

材 料	组 分
聚乳酸	100
柠檬酸三乙酯	5.0
二月桂酸二正丁锡	0.8
月桂酸马来酸二丁锡	1.4
山梨醇	4.5
碳酸钙	10.0

实施例7 注射器芯杆用可降解基材配方

材料	组分
聚乳酸	100
聚丁烯琥珀酸酯	30
柠檬酸三乙酯	4.0
二月桂酸二正丁锡	0.8
月桂酸马来酸二丁锡	1.4
山梨醇	4.5
碳酸钙	8.0

实施例8 注射器芯杆用可降解基材配方

材料	组分
聚丁烯琥珀酸酯	100
淀粉	15
柠檬酸三乙酯	3.5
硬脂酸钙	0.8
硬脂酸锌	1.4
环氧大豆油	4.5
碳酸钙	10.0

实施例9 注射器芯杆用可降解基材配方

材料	组分
聚乳酸	100
聚二氧化碳树脂	20
柠檬酸三乙酯	5.0
硬脂酸钙	0.8
硬脂酸锌	1.0
环氧大豆油	4.0
碳酸钙	10.0

实施例10 注射器针头帽用可降解基材配方

材料	组分
----	----

聚乳酸	100
柠檬酸三乙酯	4.5
硬脂酸钙	1.0
硬脂酸锌	1.2
环氧大豆油	3.5

实施例 11 注射器针头帽用可降解基材配方

材 料	组 分
聚乳酸	100
乙酰柠檬酸三正丁酯	5.0
二月桂酸二正丁锡	1.0
月桂酸马来酸二丁锡	1.5
山梨醇	5.0

实施例 12 注射器针头帽用可降解基材配方

材 料	组 分
聚对二氧环己酮	100
三醋酸甘油酯	5.0
硬脂酸钙	1.4
硬脂酸锌	1.2
环氧大豆油	4.0

实施例 13 注射器针头帽用可降解基材配方

材 料	组 分
聚丁烯琥珀酸酯	100
三醋酸甘油酯	5.0
二月桂酸二正丁锡	1.0
月桂酸马来酸二丁锡	1.2
山梨醇	4.5

实施例 14 注射器外套及针座用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 1、例 2 的可降解基材均采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 20-30 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 80℃，混料段 150℃，塑化段 165℃，机头 155℃，在螺杆转速 30 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，待用。

实施例 15 注射器外套及针座用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 3 的可降解基材采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 20-30 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 60℃，混料段 120℃，塑化段 140℃，机头 130℃，在螺杆转速 30 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，待用。

实施例 16 注射器芯杆用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 5、例 6 的可降解基材均采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 30-40 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 100℃，混料段 160℃，塑化段 175℃，机头 165℃，在螺杆转速 40 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，待用。

实施例 17 注射器芯杆用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 8 的可降解基材采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 30-40 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 60℃，混料段 125℃，塑化段 145℃，机头 130℃，在螺杆转速 40 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，待用。

实施例 18 注射器针头帽用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 10、例 11 的可降解基材均采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 20-30 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 80℃，混料段 155℃，塑化段 170℃，机头 160℃，在螺杆转速 30 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 80℃ 下，真空干燥 8 小时后，待用。

实施例 19 注射器针头帽用可降解基材挤出造粒工艺

对实施例 12 的可降解基材材料采用如下挤出造粒工艺：

第一步：按配比将可降解基材的材料送入高速混炼机内，混合 20-30 分钟，制成均匀的混合料后，待用。

第二步：将第一步制得的混合料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，送入单螺杆挤出机中，温度控制为：加料段 60℃，混料段 110℃，塑化段 125℃，机头 120℃，在螺杆转速 30 转 / 分下，经切粒机切粒后，制得粒料。粒料在 60℃ 下，真空干燥 24 小时后，待用。

本发明公开的可降解基材，还可用于制造其它降解型一次性医疗注射器具及其它医疗用品。