

[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 200710114896.6

[51] Int. Cl.

*C08L 53/02 (2006.01)*

*B29C 47/40 (2006.01)*

*B29B 9/12 (2006.01)*

*C08L 23/12 (2006.01)*

*C08L 23/06 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年6月10日

[11] 公开号 CN 101451011A

[22] 申请日 2007.11.29

[21] 申请号 200710114896.6

[71] 申请人 威高集团有限公司

地址 264200 山东省威海市高技区世昌大道  
312号

共同申请人 中国科学院长春应用化学研究所

[72] 发明人 朱连超 殷敬华 李忠志

[74] 专利代理机构 威海科星专利事务所

代理人 梁翠荣

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种聚烯烃热塑性弹性体共混树脂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种聚烯烃热塑性弹性体共混树脂及其制备方法。该树脂采用熔融共混的方法制备，其组分包括：(A) 占总重量 60% ~ 80% 的嵌段共聚物，其中间部分为乙烯与 1-丁烯的无规共聚物链段，两端由苯乙烯链段封端；(B) 占总重量 10% ~ 30% 的聚丙烯树脂；(C) 占总重量 5% ~ 20% 的聚乙烯树脂。本发明的共混树脂完全无毒；加工时不需要添加增塑剂，不会发生该类化合物析出、污染药液和进入人体的危险；可用来制造贮存人体血液及血液成分的容器。

1. 一种聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征是：其组分包括：
  - (A) 占总重量 60%~80%的嵌段共聚物，此嵌段共聚物的中间部分由乙烯与 1-丁烯的无规共聚物链段构成，两端由苯乙烯链段封端；
  - (B) 占总重量 10%~30%的聚丙烯树脂；
  - (C) 占总重量 5%~20%的聚乙烯树脂。
2. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于所说的嵌段共聚物中包含 60%~80% (重量) 的中间嵌段共聚物，熔体流动速率 (230℃, 5kg) 为 0.5~10.0 g/10min。
3. 根据权利要求 2 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于所说的嵌段共聚物中包含 65%~75% (重量) 的中间嵌段共聚物，熔体流动速率 (230℃, 5kg) 为 0.5~5.0 g/10min。
4. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于所说的聚丙烯树脂中的共聚单体为乙烯，含量为 4%~18% (重量)，熔体流动速率 (230℃, 2.16kg) 为 0.5~20.0 g/10min。
5. 根据权利要求 4 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于聚丙烯树脂中的共聚单体为乙烯，含量为 5%~8% (重量)，熔体流动速率 (230℃, 2.16kg) 为 1.0~10.0 g/10min。
6. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于所说的聚乙烯树脂中共聚单体为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，含量为 1%~8% (重量)，熔体流动速率 (190℃, 2.16kg) 为 0.5~10.0 g/10min。
7. 根据权利要求 6 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于聚乙烯树脂中共聚单体为 1-辛烯，含量为 3%~6% (重量)，其熔体流动速率 (190℃, 2.16kg) 为 0.5~5.0 g/10min。
8. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其特征在于该树脂由下述组分组成：
  - (a) 占总重量 70%~78%的嵌段共聚物，此嵌段共聚物的中间部分由乙烯与 1-丁烯的无规共聚物构成，两端由苯乙烯链段封端；

(b) 占总重量 12%~20%的聚丙烯树脂;

(c) 占总重量 8%~12%的聚乙烯树脂。

9. 一种根据权利要求 1~8 之任一项所述的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂的制备方法, 其特征在于将按重量配比的上述原料加入到 Henschel 混合器、转鼓混合器或 V 型混合器中机械混合 2~10 分钟; 将得到预混树脂加入到双螺杆挤出机, 设定挤出机沿加料口至口模方向温度为 130~250℃, 口模温度为 190~230℃, 共混物料在挤出机中的停留时间为 1.5~3.0 分钟; 最后, 共混物经口模挤出、切粒、干燥即得产品。

## 一种聚烯烃热塑性弹性体共混树脂及其制备方法

### 技术领域

本发明属于聚烯烃共混树脂的技术领域，具体说，本发明涉及医用聚烯烃热塑性弹性体共混树脂及其制备方法，该树脂可用于制造贮存人体血液及血液成分的容器。

### 背景技术

我们知道，由于聚氯乙烯（PVC）价格便宜，综合物理机械性能优良，在国内外普遍用作一次性输液器具、输血器具的生产原料。随着临床应用的广泛深入和相关医学科学技术的发展，人们发现 PVC 材料本身存在安全隐患，加工、使用性能上亦有种种不足。如 PVC 树脂中残留有极少量的氯乙烯单体，该化合物已被证实是致癌物质。为了获得软质 PVC 制品，在加工时必须使用增塑剂（高达 40%~60%重量份数的各种有机酯类化合物，如 DEHP 等），制成成品后增塑剂会被药液和血液逐渐抽提出来，并随之进入人体。美国 FDA 器械及放射健康研究中心公布：DEHP 有毒，可释放雌性激素，接触 DEHP 可导致生殖系统发育不良，如女孩早熟和男孩生理发育不健全等。为防止 PVC 加工时热分解，通常加入含金属离子（钙离子和锌离子为主）的化合物作稳定剂，这些金属化合物与人体接触时对健康有危害。PVC 医用耗材的废弃处理困难，地下掩埋几十年不降解，焚烧则产生有毒气体二噁英，二者均对环境造成严重污染。此外，PVC 加工时会分解产生微量的氯化氢，对加工设备造成腐蚀，对操作人员的健康带来威胁。

以贮存人体血液及血液成分的容器（血袋）为例：PVC 血袋（含保养液）的保质期较短，空袋放置半年后，醇溶出物、还原物质、锌离子和 pH 值等会超过国家相关标准规定的指标。PVC 血袋制品不能采用  $\gamma$ -射线或电子束辐照方法进行灭菌处理，会导致 PVC 材料的老化和变色。含有保养液的血袋制品不能用环氧乙烷灭菌，因为环氧乙烷蒸汽可溶于保养液中。不含保养液的血小板血袋可用环氧乙烷灭菌，但灭菌不彻底，可能存在死角。血袋的另一重要特征是透气性。对于 PVC 血袋材料，随着增塑剂用量的减少，透气性一般降低。透气性的降低对某些血液成分，比如血小板的贮存是不利的。

有鉴于此，国内外都在研发价格上可与 PVC 抗衡、性能上与之相当的新材料。20 世纪 80 年代起的二十年间，美国百特公司申请了一系列有关非 PVC 血袋材料方面的专利，它们主要是聚烯烃和热塑性弹性体的共混物：美国专利 5,026,347 公开的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物/丁酰柠檬酸三正己酯/聚丙烯的共混物；中国专利 CN 95191306.9 公开的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物/超低密度聚乙烯的共混物；美国专利 5,952,423 公开的聚丙烯/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物/尼龙/柠檬酸酯/维生素 E 的共混物；美国专利 5,683,768 公开的聚丙烯/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物/尼龙的共混物；美国专利 6,579,583 公开的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯的共聚物/超低密度聚乙烯共混物等。专利也曾报导了可用于生产血袋的其他非 PVC 材料，如美国专利 4,479,989 公开的线性低密度聚乙烯/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物共混物；美国专利 4,561,110 公开的聚烯烃/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的共混物；美国专利 5,529,821 公开的多层复合膜等。

#### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服上述现有技术的不足，提供一种配方合理，性能稳定，柔性、弹性、韧性好，销毁时不污染环境，可取代 PVC 用作一次性输血器具的聚烯烃热塑性弹性体共混树脂及制备该树脂的方法。

本发明解决上述技术问题采用的技术方案是：一种聚烯烃热塑性弹性体共混树脂，其组分包括：

组分 A，一种由乙烯和 1-丁烯的无规共聚物链段作为中间部分，并由苯乙烯链段封端构成的嵌段共聚物，其中包含 60%~80%（重量）的中间嵌段共聚物，其熔体流动速率（230℃，5kg）为 0.5~10.0 g/10min。优选中间嵌段共聚物含量为 65%~75%，熔体流动速率为 0.5~5.0 g/10min 的嵌段共聚物。组分 A 在共混体系中所占重量比为 60%~80%，优选 70%~78%。组分 A 在共混体系中主要起增加透明度、并提供回弹性的作用。

组分 B，一种聚丙烯树脂，其共聚单体为乙烯，含量为 4%~18%（重量），其熔体流动速率（230℃，2.16kg）为 0.5~20.0 g/10min。优选乙烯含量为 5

%~8%，熔体流动速率为 1.0~10.0 g/10min 的聚丙烯树脂。组分 B 在共混体系中所占重量比为 10%~30%，优选 12%~20%。组分 B 具有一定的刚性和强度，可以保证共混树脂的物理机械性能。

组分 C，一种聚乙烯树脂，其共聚单体为 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，含量为 1%~8% (重量)，其熔体流动速率(190℃, 2.16kg)为 0.5~10.0 g/10min。优选共聚单体为 1-辛烯，单体含量为 3%~6%，熔体流动速率为 0.5~5.0 g/10min 的聚乙烯树脂。组分 C 在共混体系中所占重量比为 5%~20%，优选 8%~12%。组分 C 可以保证共混树脂具有良好的热封性能。

按总重量 100 份取上述三种组分进行配比，将配比好的原料加入到 Henschel 混合器、转鼓混合器或 V 型混合器中机械混合 2~10 分钟得到预混树脂；再将预混树脂加入到双螺杆挤出机，设定挤出机沿加料口至口模方向温度为 130~250℃，口模温度为 190~230℃；共混物料在挤出机中的停留时间为 1.5~3.0 分钟，此过程中各组分在熔融状态得到充分混合；最后，共混物经口模挤出、切粒、干燥即得产品。

该树脂的主要优点是：全部共混组分均为医用级无毒产品，其合成单体及相应的聚合物对人体完全无毒，避免了 PVC 材料本身的毒性问题；共混树脂中不含增塑剂，不会发生该类化合物析出、污染药液和进入人体的危险。

本发明的共混树脂在一次性输血器具方面有着广泛的应用，可采用吹塑、挤塑、压延等方法制备成膜；也可挤出成连接导管；并使用热熔焊接、激光焊接等方式将膜材和管材组装成血袋制品。该非 PVC 血袋具有可用于澄明度检查的光学透明性；柔软可折叠，并具备良好的低温柔软性，可在 -80℃ 下冷冻保存血液成分；具备有效的耐热性，可承受高温蒸汽灭菌过程而不变形或自粘结，特别是血小板袋可用  $\gamma$ -射线或电子束辐照灭菌；具备足够的透气性，以提供其中活的细胞成分或其它细胞物质的生活力；废弃的血袋处理相对容易，不会产生处理 PVC 血袋时的环境污染问题。

#### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步的描述，但本发明的范围不限于这些实施例。实施例所使用树脂原料的物性指标详见表 1。

实施例 1 按 42/28/20/10 的重量比将组分 A1、A2、B2 和 C1 配成共混

树脂，在高速搅拌器中混合 5 分钟，得到预混料。将上述预混料输送到反应型双螺杆挤出机中，挤出机的螺杆直径为 40mm，长径比为 36，设定挤出机沿加料口至口模方向温度为 140~230℃，口模温度为 220℃。共混物经口模挤出、冷却、切粒，得到共混树脂，并测试熔体流动速率。将共混树脂模压成 0.5mm 的标准样品测试其透光率、雾度；将共混树脂注塑成标准样条，测试表面硬度和力学性能。测试结果汇总列于表 2 中。

实施例 2 按 45/30/15/10 的重量比将组分 A1、A3、B1 和 C2 配成共混树脂，除挤出机沿加料口至口模方向温度设定为 150~240℃和口模温度设定为 230℃外，所使用的设备、加工条件和步骤等均与实施例 1 相同，采用与实施例 1 相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表 2 中。

实施例 3 按 55/25/12/8 的重量比将组分 A2、A3、B2 和 C2 配成共混树脂，所使用的设备、加工条件和步骤等均与实施例 2 相同，采用与实施例 1 相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表 2 中。

实施例 4 按 25/35/20/20 的重量比将组分 A1、A2、B3 和 C1 配成共混树脂，在高速搅拌器中混合 5 分钟，得到预混料。将上述预混料输送到反应型双螺杆挤出机中，挤出机的螺杆直径为 70mm，长径比为 48，设定挤出机沿加料口至口模方向温度为 140~230℃，口模温度为 220℃。反应物经口模挤出、冷却、切粒，得到共混树脂，并测试熔体流动速率。采用与实施例 1 相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表 2 中。

实施例 5 按 48/26/14/12 的重量比将组分 A1、A3、B1 和 C1 配成共混树脂，除挤出机沿加料口至口模方向温度设定为 150~240℃和口模温度设定为 230℃外，所使用的设备、加工条件和步骤等均与实施例 4 相同，采用与实施例 1 相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表 2 中。

实施例 6 按 36/42/10/12 的重量比将组分 A2、A3、B2 和 C2 配成共混树脂，使用设备、加工条件和步骤等均与实施例 5 相同，采用与实施例 1 相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表 2 中。

实施例 7 按 70/20/10 的重量比将组分 A2、B2 和 C1 配成共混树脂，使用设备、加工条件和步骤等均与实施例 1 相同，采用与实施例 1 相同的方法

进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表2中。

实施例8按35/40/15/10的重量比将组分A1、A2、B1和C2配成共混树脂，使用设备、加工条件和步骤等均与实施例1相同，采用与实施例1相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表2中。

实施例9按60/10/20/10的重量比将组分A3、B1、B3和C1配成共混树脂，使用设备、加工条件和步骤等均与实施例4相同，采用与实施例1相同的方法进行制样，并测试相应性能指标，结果列于表2中。

表1 实施例中所使用的热塑性弹性体和聚烯烃树脂

组分代号	商品名	型号	生产厂家	主要性能指标		
				共聚单体	表面硬度(邵氏)	MFR*
A1	Kraton	G1641H	美国科腾公司	苯乙烯, 34%	52A	<1
A2	Kraton	G1654H	美国科腾公司	苯乙烯, 31%	63A	<1
A3	SEPTON	8007	日本株式会社可乐丽	苯乙烯, 31%	75A	5.0
B1	PP	GM160E	中国石化上海石油化工有限公司	乙烯, -	96A	1.6
B2	PP	W331	新加坡私营公司	乙烯,-	94A	7.0
B3	Versify	3400	美国陶氏化学公司	乙烯, 15%	63A	8.0
C1	LLDPE	DFDA7042	中国石化吉林石化公司	1-丁烯, -	92A	1.2
C2	Affinity	2038.68G	美国陶氏化学公司	1-辛烯, -	94A	1.0

\*MFR, 熔体流动速率, 单位 g/10min。A1、A2和A3的测试条件为230℃, 5.0Kg; B1、B2和B3的测试条件为230℃, 2.16Kg, C1和C2的测试条件为190℃, 2.16Kg。

表2 实施例中各组分共混配比及共混物性能

	实施例									比较例		测试标准
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PVC1	PVC2	
组分A1	42	45		25	48			35				
组分A2	28		55	35		36	70	40				
组分A3		30	25		26	42			60			
组分B1		15			14			15	10			
组分B2	20		12			10	20					
组分B3				20					20			
组分C1	10			20	12		10		10			
组分C2		10	8			12		10				
透光率(%)	52.3	55.0	60.0	47.8	53.4	58.8	53.6	55.7	48.2	47	58	GB2410
雾度(%)	40.0	25.3	21.3	29.6	26.2	22.4	37.8	24.7	27.5	42	31	GB2410
表面硬度(ShoreA)	80	78	79	77	78	81	80	79	78	80	72	GB2411
MFR(g/10min)	2.3	1.6	2.5	2.0	1.7	3.0	1.6	1.2	3.3	/	/	GB/T3682
拉伸强度(MPa)	16.8	21.4	22.6	15.1	17.8	23.4	19.3	20.9	20.1	16.7	11.0	GB1040
断裂伸长率(%)	>500	>500	>500	>360	>500	>500	>500	>500	>410	410	275	GB1040

\*比较例中PVC1为山东威高集团医用高分子制品股份有限公司生产的红细胞血袋用PVC材料; PVC2为荷兰高比特公司生产的血小板血袋用PVC材料。



本发明上述各实施例聚烯烃热塑性弹性体共混树脂膜的透气性实验结果如下：

按 GB/T 19789- 2005 的方法测量氧气透气性。测试方法原理如下：利用待测试样将渗透腔分隔成两个独立的气流系统，首先用无氧的载气清洗，以清除系统内的残余氧气并使试样上吸收的氧气脱出，当达到稳定零点后开始测试，试样的一侧为流动的测试气体(可以是纯氧气或是含氧气的混合气体)，另一侧为流动的干燥氮气。试样两边的压力相等，但氧气分压不同。在氧浓度差的作用下，氧气透过薄膜并被氮气流送至传感器（库仑电量法传感器）中，由传感器精确测量出氮气流中携带的氧气量，从而计算出材料的氧气透过率。

所用测试设备为美国膜康公司 MOCON OX-TRAN2/21MH 气体渗透仪。实验样品尺寸为  $10.8 \times 10.8 \text{ cm}^2$ ，有效面积为  $50 \text{ cm}^2$ ，样品厚度在  $0.40 \sim 0.5 \text{ mm}$ ，测试时间 48 h，氧气浓度 10%。所得结果列于下表 3 中。

表 3. 实施例制得共混物的氧气透过量及其与 PVC 材料的比较

材料编号	氧气透过量 ( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{d}$ )
比较例 1	46.94
比较例 2	86.67
实施例 1	79.71
实施例 2	88.43
实施例 3	98.60
实施例 4	123.12
实施例 5	90.04
实施例 6	104.32
实施例 7	86.70
实施例 8	96.31
实施例 9	118.94

\*比较例1为山东威高集团医用高分子制品股份有限公司生产的红细胞血袋用PVC材料；  
比较例2为荷兰高比特公司生产的血小板血袋用PVC材料。

对比发现，实施例 1 制备的共混树脂材料的氧气透过率处于两种 PVC 血袋材料之间，略小于血小板血袋材料，而大于红细胞血袋材料的，即该材料

---

完全适于贮存红细胞。实施例 2~实施例 9 制备的共混树脂的氧气透过率均大于两种 PVC 血袋膜材的，即本专利提供的共混树脂具有更好的透气性，适宜于红细胞和血小板的贮存。