



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 692 15 448 T3** 2010.06.10

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 524 802 B2**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 65/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **692 15 448.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **92 306 664.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.07.1992**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.01.1993**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.11.1996**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **07.10.2009**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.06.2010**

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

181164/91 **22.07.1991** **JP**

181044/92 **08.07.1992** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, MC,
NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

Daikyo Gomu Seiko, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Sudo, Morihiro, Sumida-ku, Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

(54) Bezeichnung: **Behälter für hygienische Artikel**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft einen Behälter für hygienische Artikel und insbesondere Behälter, in denen Substanzen, die gemäß dem Japanischen Arzneibuch, dem Gesetz über Lebensmittelhygiene usw. zugelassen sind, stabil aufbewahrt werden können, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren. Dazu gehören beispielsweise pharmazeutische Präparate wie Impfstoffe, Antibiotika, Vitamine, Zucker, Aminosäuren, Elektrolyte usw., Substanzen, die hygienisch gelagert werden müssen, wie z. B. Nährstoffe, Transfusionsflüssigkeiten, Kosmetika, Gewürze und andere Lebensmittel.

[0002] Seit jeher wurde Glas als der unter hygienischen Gesichtspunkten am besten geeignete Behälter für Pharmazeutika, Nährstoffe, Transfusionsflüssigkeiten, Lebensmittel usw. verwendet. Bei vielen dieser Glasarten handelt es sich um Sodakalkglas, das auf einfache Weise hergestellt und mit geringem Kostenaufwand verarbeitet werden kann. Allerdings hat dieses Sodakalkglas die Eigenschaft, daß alkalische Komponenten stärker eluiert und dadurch feine Körnchen abgetrieben werden. Wenn man es also als Behälter für Pharmazeutika verwendete, war es erforderlich, ein Puffermittel zur Steuerung des pH des Inhalts, ein Mittel, das das Verderben des Inhalts hemmt, ein Antioxidans usw. zuzusetzen. Alternativ verwendete man ein Borsilicatglas mit weniger alkalischen Komponenten für die Herstellung von Röhren, Flaschen oder Phiolen. Das Borsilicat ist jedoch nicht vollkommen und weist einige Probleme auf. Um diese Probleme zu lösen, wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem man die Innenfläche einer Glasflasche mit Schwefel, Schwefeldioxidgas, Ammoniumsulfat usw. beschichtet, um die Erzeugung aufschwimmender feiner Teilchen in einem Medikament zu verringern oder die Wasserabweisungsfähigkeit einer Glasoberfläche zu senken. Möglich ist auch ein Verfahren, bei dem ein Silikonöl oder eine modifizierte Silikonverbindung auf die innere Oberfläche eines Glasbehälters gesprüht oder aufgebracht und dann wie in der Japanischen OS Nr. 165466/1982 beschrieben bei etwa 250 bis 300°C einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

[0003] Bei in jüngerer Zeit vorgeschlagenen Verfahren wird die Innenfläche eines Behälters mit einem Metalloxid beschichtet und dann einer Wärmebehandlung unterzogen (Japanische OS Nr. 192436/1990) oder das Innere eines Glasbehälters erhitzt und mit einem gummiähnlichen Blockcopolymer vom Styroltyp beschichtet (Japanische OS Nr. 222738/1986).

[0004] Was die Glasqualität bei Verwendung eines Glasmaterials als Behälter für Pharmazeutika betrifft, gibt es verschiedene Testverfahren oder Qualitätsvorgaben, z. B. in der "12. Auflage des Japanischen Arzneimittelbuchs" (nachstehend als JP 12) bezeichnet, das "Testverfahren für Glasbehälter für Injektionsflüssigkeiten" im Arzneimittelbuch XXI der U.S.A. (USP) und der Britischen Norm 3263 (BS).

[0005] In jüngerer Zeit sind zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Problemen weitere aufgetreten. Eines besteht darin, daß dann, wenn eine Injektionsflüssigkeit aus einer Glasflasche entnommen wird, um einem Patienten eingespritzt zu werden, die Flüssigkeit durch den Flaschenhals fließt, gleichzeitig jedoch bakterienhaltige Luft aus dem Krankenzimmer in die Flasche eintreten kann. Dadurch wird die Flüssigkeit mit den Bakterien kontaminiert und kann beim Spritzen in den menschlichen Körper gelangen.

[0006] Wie in der Technik bekannt, wird eine Glasampulle mit einem flüssigen Medikament gefüllt und verschlossen. Eine wirksamere Verschlussmöglichkeit gibt es nicht. Beim Öffnen wird die Glasampulle jedoch durch eine Feile oder ein anderes Werkzeug angekratzt und abgebrochen. Dabei können Glasteilchen in ein flüssiges Medikament und damit in den menschlichen Körper gelangen.

[0007] Viele Lebensmittel wie Öl oder Pharmazeutika werden durch Licht oder UV-Strahlen angegriffen. Um ihre Zersetzung zu verhindern, setzt man den Glasmaterialien Eisen- oder Manganverbindungen zu. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß diese Metallverbindungen von der Oberfläche eines Glasbehälters abgetrieben werden und als feine Teilchen in Lebensmittel oder Pharmazeutika gelangen.

[0008] Anstelle der Glasbehälter, bei denen solche Probleme auftreten, hat man verbreitet Kunststoffbehälter verwendet. In der 8. Auflage des Japanischen Arzneimittelbuchs von 1971 sind beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid vorgegeben. Außerdem gibt es ein Testverfahren für Kunststoffbehälter für Transfusionsflüssigkeiten (U.S. Arzneibuch XVII (USP), British Standard (BS), Französisches Arzneibuch, Schweizer Arzneibuch, Nördliches Arzneibuch und die westdeutsche Industrienorm (DIN 58 365)). Dies ist auch im "Fond Sanitation Act" gemäß den offiziellen Verlautbarungen Nr. 370 und 20 des Gesundheits- und Wohlfahrtsministeriums (Februar 1982) und der Vorschrift F "Fond Additive Support" der amerikanischen Behörde FDA enthalten.

[0009] Ein Hauptmerkmal von Kunststoffen ist ihr geringes Gewicht. Andererseits weisen auch sie verschiedene Probleme auf. Zum Beispiel hat PVC einen Erweichungspunkt von 60 bis 100°C, kann Wasser absorbieren und ist feuchtigkeitsdurchlässig. Bei der Verarbeitung können Additive wie Weichmacher (DOP, DOA), Stabilisierungsmittel (Schwermetalle oder Leichtmetallsalze) oder PVC-Monomer aufschwimmen oder eluiert werden, was zu Hygieneproblemen führt.

[0010] Bei PE mit einem Erweichungspunkt von 115 bis 125°C ist es zweifelhaft, ob es sich als Material eignet, das der Sterilisation bei hohen Temperaturen standhalten muß. Außerdem ist PE als Material für einen Behälter, der längere Zeit gelagert werden soll, ungeeignet, weil es in starkem Maße Sauerstoff, Luft, inerte Gase (Stickstoff usw.) und Kohlendioxid absorbiert bzw. dafür permeabel ist, so daß der Inhalt oxidiert wird. Hierbei handelt es sich um ein lichtundurchlässiges Harz.

[0011] Auch PP ist ein Material, dessen Inhalt oxidiert und verdirbt, so daß er unangenehm zu riechen beginnt. Wie bei PE ist auch hier eine hohe Absorption von bzw. Permeabilität für Sauerstoff, Luft, inerte Gase usw. dafür verantwortlich. PP ist ein lichtundurchlässiges und nicht biegsames Harz. Außerdem treten noch weitere Probleme auf, wenn man PP als Material für einen Behälter verwendet. Zum Beispiel kann es vor allem während der Dampf- oder Hochdrucksterilisation hart werden und brechen. Deshalb hat man oft Zusammensetzungen oder Copolymere mit PP und anderen Monomeren verwendet, doch auch hier traten zahlreiche Probleme auf.

[0012] Polyethylenterephthalat (PET) ist ein Harz, das häufig als Behälter für Pharmazeutika oder Lebensmittel verwendet wurde. Dieses Harz verfügt nicht nur über eine hohe Permeabilität für Dampf, sondern auch für andere Gase wie Sauerstoff. Außerdem ist es so wenig beständig gegen Säuren oder Laugen, daß ein daraus hergestellter Behälter schlecht fixiert werden kann und zu Deformationen neigt.

[0013] Ethylenvinylacetat-Copolymer (EVA) neigt zur Alterung, d. h. zur Oxidation durch Hitze oder Sauerstoff und beginnt dann unangenehm zu riechen. Außerdem hat es die Eigenschaften, daß es seinen Inhalt wie z. B. Pharmazeutika absorbiert.

[0014] Polyvinylidenchlorid oder Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Copolymer (PVDC) von hoher Reinheit hat die Tendenz zur thermischen Zersetzung und Verfärbung; außerdem läßt es sich schlecht verarbeiten. Um ein Austreten der Monomere zu verhindern, gibt man einen Weichmacher oder ein Stabilisierungsmittel zu. Folglich kommt es zur Elution des Weichmachers oder Stabilisierungsmittels.

[0015] Es wurde ein Vergleich der Eigenschaften der vorstehen beschriebenen Harze sowie der im Handel erhältlichen Harze durchgeführt, um die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zu erhalten. Darin bedeutet PS Polystyrol, PC Polycarbonat, Nylon Polycaprolactam, LDPE Polyethylen von niedriger Dichte, MDPE Polyethylen von mittlerer Dichte und HDPE Polyethylen von hoher Dichte.

Tabelle 1

Material	Dampfsperre	Gaseigenschaften	Transparenz	Beständigkeit gegen			Festigkeit	Verarbeitbarkeit
				Wasser	Hitze	Kälte		
LDPE	O	X	O	⊙	Δ	O	X	⊙
MDPE	O	X	O	⊙	Δ	O	X	⊙
HDPE	⊙	X	Δ	⊙	O	O	X	⊙
PP	O	X	O	⊙	O	Δ	Δ	•
PET	O	O	⊙	O	O	⊙	⊙	⊙
PVC	O	O	⊙	O	Δ	Δ	O	•
PS	Δ	X	⊙	O	O	O	O	•
PC	Δ	X	⊙	O	⊙	⊙	⊙	O
Nylon	Δ	⊙	⊙	Δ	⊙	O	⊙	⊙
EVA	Δ	X	O	O	Δ	⊙	O	O
PVDC	•	⊙	O	O	O	O	O	O

[0016] Die Eigenschaften der Substanzen in Tabelle 1 werden wie folgt bewertet:

•: ausgezeichnet ☉: sehr gut o: gut Δ: zufriedenstellend x: nicht gut

[0017] Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wird PVDC mit "gut" bewertet. Es eignet sich jedoch nicht für Arzneimittel, weil wie vorstehend beschrieben ein Problem bezüglich der Elution eines Weichmachers oder Stabilisierungsmittels besteht. Da es kein Harz gibt, das besser als alle diese Materialien bewertet wird, verdirbt der Inhalt eines Behälters aus irgendeinem der beschriebenen Harze innerhalb kurzer Zeit, und es ist praktisch unmöglich, die ursprüngliche Qualität zu erhalten.

[0018] Man hat daher darüber nachgedacht, mindestens zwei Kunststoffe zu kombinieren, um einen Verbund- oder laminierten Behälter bzw. ein Verpackungsmaterial herzustellen. Ein leichter Behälter, der nicht von Sauerstoff, Luft oder Licht durchdrungen werden kann, wird bereits im Handel angeboten. Wenn man PE oder PVC, die Hitze schlecht vertragen, mit einem hitzebeständigen Material kombiniert, kann man einen Behälter herstellen, der für Sterilisationszwecke erforderlichen Hitze standhält. Kombinationen aus Kunststoffen, die bereits bekannt sind und über verhältnismäßig gute Sanitäreigenschaften verfügen, sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Kombiniertes (laminiertes) Material	Permeabilität für Sauerstoff	Permeabilität für Wasser
PET/Al/PE		höchstens 1
PET/PE		mindestens 12
PET/EVOH/LDPE	0,3–1,0	0,9–2,1
Nylon/EVOH/LDPE	5	8
Nylon/PVDC/PP	4,2	2,1
PP/EVOH/PE	4	6
PE/EVOH/PE	4	7

[0019] Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Kombinationen sind auch PE/Nylon/PE, PET/Nylon/PET, Nylon oder PVDC/PE, PET/PVDC/PE, PP/Nylon/PE, Nylon/PE, Al zum Formen/PP, PE/EVA/LDPE, PVDC/PP/PE, PVC/PE und PC/PP bekannt.

[0020] Wenn Kunststoffe biaxial gereckt werden, nehmen im allgemeinen die Härte und die Zugfestigkeit zu und die Sauerstoffpermeabilität ab, d. h. die Gassperreigenschaften sowie die Transparenz verbessern sich. Deshalb verwendet man einen Kunststoffbehälter, der durch Spritzgießen eines Harzes, erneutes Erhitzen, Recken (in vielen Fällen Blasrecken) und Abkühlen hergestellt wird, für Öle, Sojasoße, Miso (Sojabohnen) usw. Seine Eigenschaften sind jedoch nicht zufriedenstellend.

[0021] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, einen Behälter für Sanitärartikel zur Verfügung zu stellen, mit dem viele der vorstehend beschriebenen Probleme gelöst werden können.

[0022] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, einen Behälter für einen Sanitärartikel zur Verfügung zu stellen, in dem Lebensmittel, Nährstoffe, Arzneimittel, Kosmetika, Gewürze usw. über längere Zeit aufbewahrt werden und gleichzeitig ihre bei der Herstellung vorhandenen Eigenschaften erhalten werden können.

[0023] Diese Aufgaben können durch einen Behälter für Sanitärartikel gelöst werden, der aus einem Material besteht, das ein aus einer cyclischen Olefinverbindung oder einer verbrückten polycyclischen Kohlenwasserstoffverbindung als polymere Komponente hergestelltes Harz enthält.

[0024] Die Begleitzeichnungen sollen das Prinzip und die Vorzüge der Erfindung im einzelnen erläutern.

[0025] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht eines aus einem cyclischen Harz bestehenden Ampullenbehälters, der mit einem flüssigen Medikament gefüllt ist.

[0026] [Fig. 2](#) ist eine Querschnittsansicht eines Behälters aus einer Glasphiole, deren Innenfläche mit einem erfindungsgemäßen cyclischen Harz laminiert ist.

[0027] Fig. 3 ist eine Querschnittsansicht eines Transfusionsbehälters für Flüssigkeiten, der aus einem erfindungsgemäßen cyclischen Harz besteht.

[0028] Fig. 4 ist eine Querschnittsansicht einer Flasche aus einem erfindungsgemäßen cyclischen Harz.

[0029] Fig. 5 ist eine Querschnittsansicht einer anderen Flasche aus einem erfindungsgemäßen cyclischen Harz, deren Hals von einem Gummistopfen umschlossen ist.

[0030] Fig. 6 ist eine schematische Ansicht eines Behälters für Proben in kleinen Mengen, der aus einem cyclischen Harz als eine Ausführungsform der Erfindung besteht.

[0031] Die Erfinder haben verschiedene Studien angestellt, um einen Behälter zu entwickeln, der sich für die stabile und hygienische Aufbewahrung von Arzneimitteln wie Impfstoffen, Antibiotika, Vitaminen, Zucker, Aminosäuren, Elektrolyten usw. sowie von Substanzen wie Nährstoffen, Transfusionsflüssigkeiten, Kosmetika, Gewürzen und anderen Lebensmitteln, die ebenfalls hygienisch gelagert werden müssen, eignet und dabei herausgefunden, daß ein Harz, das aus einer cyclischen Olefinverbindung oder einer verbrückten polycyclischen Kohlenwasserstoffverbindung als polymere Komponente besteht, diesen Zweck erfüllt.

[0032] Folglich stellt die Erfindung einen Behälter für einen Sanitärartikel zur Verfügung, wie in Anspruch 1 definiert.

[0033] Als die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße verbrückte polycyclische Kohlenwasserstoffverbindung verwendet man bevorzugt solche, die mindestens eine ungesättigte Bindung im Ring oder Substituenten aufweisen.

[0034] In der Erfindung kann ein Harz, das die vorstehend beschriebene verbrückte polycyclische Kohlenwasserstoffverbindung als polymere Komponente enthält (die im folgenden als "cyclisches Harz" bezeichnet wird), eine Mischung mit Olefinharzen und/oder synthetischem Kautschuk sein.

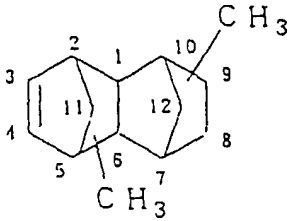
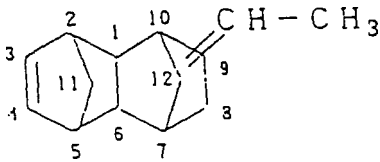
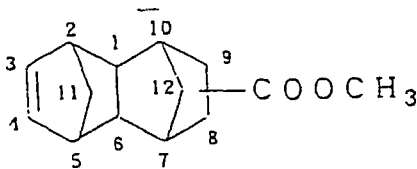
[0035] Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße cyclische Harz vorzugsweise eine der folgenden Eigenschaften, nämlich eine Bromzahl von höchstens 1 und einen Erweichungspunkt von mindestens 130°C, auf.

[0036] Außerdem stellt die Erfindung einen Behälter für einen Sanitärartikel zur Verfügung, auf dessen Oberfläche mindestens eine Schicht laminiert ist. Mindestens eine der laminierten Schichten besteht aus einem Material, das ein Harz aus einer cyclischen Olefinverbindung als polymere Komponente enthält. Der Behälter, der mit dem cyclischen Olefinharz oder der cyclischen Harzzusammensetzung laminiert wird, besteht vorzugsweise aus Glas, Metall oder Kunststoff.

[0037] In jüngerer Zeit sind charakteristische Harze durch neue Techniken entwickelt worden, bei der man Monomere von C₅-C₉-Fraktionen und Polymerisationskatalysatoren der Monomere trennt und reinigt. Vor allem sind bemerkenswerte Fortschritte bei Polymeren der cyclischen Olefinmonomere erzielt worden.

[0038] Die Erfinder haben herausgefunden, daß ein Harz, das eine cyclische Olefinverbindung oder eine verbrückte polycyclische Kohlenwasserstoffverbindung als polymere Komponente enthält, ein nichtkristallines Material mit ausgezeichneten Eigenschaften in bezug auf Alkali- und säurebeständigkeit, Wasserfestigkeit und Beständigkeit gegen Chemikalien ist. Außerdem hat es einen hohen Schmelzpunkt, ist hitze- und oxidationsbeständig und transparent. Es eignet sich sehr gut als Behältermaterial für einen Sanitärartikel, erfüllt die Vorgaben des Japanischen Arzneibuchs und läßt sich ohne weiteres formen. Auf diese Erkenntnis gründet sich die Erfindung.

[0039] Die als Behältermaterial für einen erfindungsgemäßen Sanitärartikel verwendete polymere Komponente des cyclischen Harzes wird nachstehend im einzelnen erläutert.

Ethylidentetraacyclo[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-dodecenMethyloxycarbonyltetraacyclo[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]-3-dodecen

[0040] Die Synthese des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes kann auf bekannte Weise erfolgen, wie z. B. in den Japanischen PS Nr. 11818/1972, 43412/1983, 1442/1986 und 19761/1987 und den Japanischen OS Nr. 75700/1975, 129434/1980, 127728/1983, 168708/1985, 115916/1986, 271308/1986, 22118/1988, 221118/1988, 243103/1988 und 180976/1990 offenbart.

[0041] Insbesondere können die folgenden drei Verfahren angewendet werden:

- (1) Das Verfahren zur Herstellung eines verbrückten cyclischen Kohlenwasserstoffharzes, bei dem man ein Olefin oder cyclisches Olefin einer zusätzlichen Cyclisierungsreaktion (Diels-Alder-Reaktion) unterzieht, um ein verbrücktes cyclisches Kohlenwasserstoffmonomer zu erhalten, das resultierende Monomer in einem Lösungsmittel unter Verwendung einer Aluminium-, Alkylaluminium-, Vanadium-, Wolfram- oder Borverbindung als Katalysator polymerisiert, um ein harzartiges Produkt herzustellen, und dieses harzartige Produkt reinigt.
- (2) Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes, bei dem man ein Monomer, das zur polymeren Komponente des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes werden soll, z. B. eine niedere Alkylcycloalkenverbindung, Cycloalkadienverbindung, verbrückte polycyclische Alkadienverbindung, verbrückte polycyclische Alkenverbindung usw. einer Polymerisation in einem Lösungsmittel unter Verwendung einer Vanadium-, Aluminium-, Wolfram- oder Borverbindung als Katalysator unterzieht, um ein harzartiges Produkt von hohem Molekulargewicht zu erhalten und das harzartige Produkt dann unter Verwendung eines Nickel- oder Platinkatalysators hydriert, um ein erfindungsgemäßes cyclisches Harz zu erhalten.
- (3) Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes, bei dem man ein Acryloylderivat einer verbrückten polycyclischen Verbindung durch Licht und/oder ein organisches Peroxid polymerisiert, um ein verbrücktes cyclisches Harz herzustellen und das Harz dann reinigt, um das erfindungsgemäße cyclische Harz zu erhalten.

[0042] Bei jedem der vorstehend beschriebenen drei Polymerisationsverfahren verursacht die Gegenwart der als polymere Komponente verwendeten Monomeren, Oligomeren mit niedrigem Molekulargewicht, metallischen Katalysatoren usw. im erfindungsgemäßen cyclischen Harz einen schlechten Geruch und beeinträchtigt die Sanitätseigenschaften. Dies ist ungünstig.

[0043] Deshalb sollte das erfindungsgemäße cyclische Harz vorzugsweise einen Erweichungspunkt von mindestens etwa 130°C haben (ASTM D1525).

[0044] Das cyclische Harz hat vorzugsweise eine Bromzahl von höchstens 1 (JIS K2543). Ist die Bromzahl nämlich höher als 1, kann es in einem Behälter für Sanitärartikel zu Verfärbungen kommen. Als Maßnahme

gegen eine solche Verfärbung setzt man ein Mittel zur Hemmung der Alterung ein.

[0045] Beispiele für das Mittel zur Hemmung der Alterung, das dem erfindungsgemäßen cyclischen Harz zugesetzt wird, sind 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Octadecyl-3-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)propionat (Handelsname: Irganox 1076, hergestellt von Ciba Geigy Co.), Tetrakis[methylen(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]-methan (Handelsname: Irganox 1010, hergestellt von Ciba Geigy), Tocopherol, 4,4'-Thiobis-(6-tert-butyl-3-methylphenol) (Handelsname: Antage RC, hergestellt von Kawaguchi Kagaku KK), Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat (Handelsname: Sanol LS-770, hergestellt von Sankyo KK), 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-n-octyl-spiro[4,5]decan-2,4-dion (Handelsname: Sanol LS-772, hergestellt von Sankyo KK), Distearylthiodipropionat (Handelsname: Antigen TPS, hergestellt von Sumitomo Kagaku KK), Pentaerythritetrakis-(β -laurylthiopropionat) (Handelsname: Sumilizer TPD, hergestellt von Sumitomo Kagaku KK), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol (Handelsname: Ionox 330, hergestellt von ICI) und Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Handelsname: Irganox 168, hergestellt von Ciba Geigy Co.).

[0046] Diese Mittel zur Hemmung der Alterung haben die Funktion zu verhindern, daß das erfindungsgemäße cyclische Harz durch Hitze, Licht oder Sauerstoff geliert. Die zuzusetzende Menge der Mittel zur Hemmung der Alterung beträgt im allgemeinen 0,1 bis 1 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile des cyclischen Harzes.

[0047] Der Gehalt eines cyclischen Olefinmonomeren im erfindungsgemäßen cyclischen Harz beträgt vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%. Das cyclische Harz hat ein Molekulargewicht von 5.000 bis 100.000.000. Ein Harz mit niedrigem Molekulargewicht ist ein hoch viskoses Material, während ein Harz mit hohem Molekulargewicht eine pulverisierte Substanz ist.

[0048] Bei der Verarbeitung eines Harzes, z. B. beim Formen eines Harzgegenstandes bedient man sich vorzugsweise eines Hilfsmittels, wenn der Formvorgang schwierig ist. Als solches Hilfsmittel verwendet man vorzugsweise mindestens eine höhere Fettsäure oder einen höheren Fettsäureester, Silikonöle und fluorierte Öle in einem Verhältnis von 0 bis 10 Gew.-% auf 100 Gewichtsteile des cyclischen Harzes.

[0049] Das erfindungsgemäße cyclische Harz hat folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht:	0,98–1,3 (ASTM D792)
Zugfestigkeit:	200–100 kg/cm ² (ASTM D638)
Verlängerung bei Zugbeanspruchung:	3–30% (ASTM D638)
Elastizitätsmodul:	1–50 × 10 ⁴ kg/cm ² (ASTM D790)
Erweichungspunkt:	130°C oder höher (ASTM D1525)
Transparenz:	90 bis 100% (ASTM D1003)
Wasserabsorptionsverh.:	0,01 bis 0,1% (ASTM D570)
Bromzahl	0–1 (JIS K2543)

JP 12-48 Testverfahren für Gummistopfen für Transfusionen: bestanden

JP 12-49 Testverfahren für Kunststoffbehälter für Transfusionen bestanden

[0050] Wie vorstehend beschrieben, hat das erfindungsgemäße cyclische Harz ein besonders hohes Molekulargewicht und einen hohen Erweichungspunkt, ausgezeichnete physikalische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und hohe Zähigkeit. Es ist inert gegen Säuren und Laugen, absorbiert nur sehr wenig Feuchtigkeit, weist eine geringe Permeabilität für Feuchtigkeit, Sauerstoff und Luft auf, ist sehr gut kälte- und hitzebeständig, nicht kristallin und transparent.

[0051] Das erfindungsgemäße cyclische Harz oder die Harzzusammensetzung kann außerdem mindestens ein Harz vom Olefintyp enthalten. Beispiele dafür sind verschiedene Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Nylon einschließlich amorphes Nylon, PET, PBT, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polybutene, Methylbuten-Copolymere, Ethylen-Buten-Copolymere, Methyl-Penten-Copolymere und Pfropf- oder Blockcopolymere von Olefinverbindungen.

[0052] In der Erfindung kann das vorstehend beschriebene cyclische Harz oder die cyclische Harzzusammensetzung eine Mischung oder Legierung mit einem synthetischen Kautschuk sein. Beispiele für den synthetischen Kautschuk sind Isoprenkautschuk, Butadienkautschuk, Ethylen-Propylenkautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere, Butadien-Isopren-Copolymere, Isopren-Isobutylenkautschuk usw.

[0053] Wenn das erfindungsgemäße cyclische Harz wie vorstehend beschrieben mit Harzen oder Kautschuk vermischt wird, macht es vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung aus. Liegt der Gehalt des cyclischen Harzes unter 30 Gew.-%, sind die erfindungsgemäßen Sanitäreigenschaften, z. B. die Beständigkeit gegen Laugen, nicht ausreichend, d. h. es besteht kaum ein Unterschied zu Gefäßen oder Behältern aus den üblichen Harzen.

[0054] Der erfindungsgemäße Behälter für Sanitärartikel kann dadurch hergestellt werden, daß man das erfindungsgemäße cyclische Harz bzw. die Harzzusammensetzung mit einem anderen Harz laminiert. Beispiele für das andere Harz sind EthylenVinylalkohol-Copolymerharze (EVOH), Polyvinylalkohol (PVA), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder deren verseifte Produkte (EVA), Nylon einschließlich amorphes Nylon, Ethylen-Vinyl-Copolymerharze, PE, PP, PET, Polymethylpentene, PVDC, Acrylharze, modifizierte Acrylharze, Ethylen-Propylen-Copolymerharze, EthylenButen-Copolymerharze sowie Ppropf- und Blockcopolymerere von Olefinverbindungen.

[0055] In dem vorstehend beschriebenen Behälter für einen erfindungsgemäßen Sanitärartikel führt die Gegenwart des cyclischen Harzes und des eine polare Gruppe enthaltenden Harzes, die aufeinander laminiert bzw. miteinander verbunden sind, zu einer Verbesserung der Qualitätsgarantie des Behälterinhalts. Gleichzeitig läßt sich durch Verwendung einer laminierten Schicht, die aus einer Mischung beider Harze und Klebstoffen besteht, eine gute Bindung erreichen und dadurch die Sanitäreigenschaften des cyclischen Harzes noch weiter verbessern.

[0056] Um zu verhindern, daß der Inhalt eines Behälters durch Lichteinfluß (UV-Strahlung) oder Oxidation verdirbt, kann dem Harz vor der Laminierung ein UV-Absorptionsmittel oder UV-Schutz zugesetzt werden. Beispiele für ein solches UV-Absorptionsmittel bzw. UV-Schutz sind p-tert-Butylphenylsalicylat, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2(2'-Hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, Bis(2,2,6,6-dimethyl-4,4-piperidin)sebacat (Handelsname: Sanol LS 770, hergestellt von Ciba Geigy Co.), feinkörniges Titanoxid oder Zinkoxid u. ä. Diese UV-Absorptions- bzw. Schutzmittel können einzeln oder in Kombination in einem Verhältnis von 0,01 bis 2 Gew.-% verwendet werden.

[0057] Das erfindungsgemäße cyclische Harz ist durch ausgezeichnete Sanitäreigenschaften gekennzeichnet. Als erstes Bewertungskriterium hat das erfindungsgemäße cyclische Harz beispielsweise das Prüfungsverfahren für Arzneimittel, d. h. JP 12, USP, BS, ISO usw. bestanden. Außerdem kann das erfindungsgemäße cyclische Harz auch einen besonders strengen Test bezüglich seiner pharmazeutischen und sanitären Eigenschaften bestehen und eignet sich demnach als Behälter oder Verpackungsmaterial für Kosmetika und Lebensmittel. Um als Lebensmittelbehälter, z. B. für Öl oder Sojasoße, verwendet zu werden, muß es durch Hitze sterilisiert werden können und gegen die Oxidation durch Luft beständig sein, um das Aroma zu erhalten. Außerdem muß es ähnlich wie bei Arzneimitteln leicht transportierbar sein.

[0058] Da es zahlreiche Sanitärartikel und Substanzen wie Lebensmittel, Kosmetika, Arzneimittel gibt, die jeweils problemlos transportiert werden, ästhetisch aussehen und vor allem die ihre Qualität bewahren sollen, verwendet man verschiedene Behälter, z. B. große Zylinder, Fässer (für Flüssigkeiten), Dosen, Flaschen, Kartons oder Säcke, Phiolen, Blisterpackungen, Beutel, unterteilte Gefäße, Ampullen u. ä. Für alle diese Behälter kann das erfindungsgemäße cyclische Harz verwendet werden.

[0059] Genauer gesagt kann der erfindungsgemäße Behälter die Qualität von Medikamenten über einen langen Zeitraum hinweg aufrechterhalten, selbst wenn diese eigentlich instabil sind. Beispielsweise können antibiotische Substanzen, die stark hygroskop sind und dazu neigen, durch Luft oxidiert zu werden, 3 bis 5 Jahre mit einer Potenz von 90 bis 110 aufbewahrt werden. Hormone, die in Formulierungen instabil sind, werden üblicherweise gefriertgetrocknet. Auch dabei kann der erfindungsgemäße Behälter mit Erfolg eingesetzt werden. Bei Injektionsflüssigkeiten ist das erfindungsgemäße cyclische Harz geeignet, um drei Arten von Aminosäure, Traubenzucker und Elektrolyt (Salz usw.) in Form eines durchsichtigen Sacks aufzunehmen, in dem die Qualität des Inhalts gewahrt bleibt. Außerdem läßt sich dieser Behälter ohne weiteres transportieren, z. B. um einen Notfallpatienten zu versorgen. Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße cyclische Harz für viele Arten von Behältern wie z. B. die Kapseln von Pellets, Tabletten oder Blisterpackungen verwendet werden, wobei die Qualität der Medikamente oder des sonstigen Inhalts über einen längeren Zeitraum unverändert bleibt.

[0060] Der erfindungsgemäße Sanitärbehälter wird wie vorstehend beschrieben entweder durch direktes Formen des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes bzw. der Harzzusammensetzung oder Laminierten mit einem anderen Material hergestellt. Alternativ kann die Oberfläche von Behältern aus anderen Materialien, z. B. Glas,

Metall, Kunststoff, auf bekannte Weise durch Beschichten, Verbinden, Schmelzverbinden oder Aufbringen eines Films aus dem erfindungsgemäßen cyclischen Harz mit dem erfindungsgemäßen cyclischen Harz laminiert werden.

[0061] Die Herstellung eines Behälters für einen Sanitärartikel unter Verwendung des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes kann durch jede bekannte Formtechnik für Olefinharze erfolgen. Zum Vermischen kann man Brabender-Mixer, Plastographen, mono- und biaxiale Strangpressen, Mixer mit starken Schrauben, Banbury-Mixer, Knetwalzen usw. verwenden. Das Formen kann auf verschiedene Weise erfolgen, z. B. Spritzgießen, Komprimieren oder Strangpressen (Blasformen). Dabei wird das cyclische Harz erhitzt, weich gemacht und in einem Mixer vermischt, mittels einer T-Form gewalzt, um einen Film zu bilden, und dann schmelzverbunden. Dadurch erhält man eine sackförmige Verpackung. Gleichzeitig können auch andere Harze wie Nylon, PVDC, PVOH, PP und PE, Papier und Aluminium zusammen mit dem durch eine T-Form gewalzten Film extrudiert werden, um einen mehrschichtigen Film zu bilden. Anschließend stellt man eine Packung oder einen Behälter her.

[0062] Man kann ein Spritz-/Blasystem zum Formen eines Behälters unter Verwendung des erfindungsgemäßen cyclischen Behälters verwenden. Wenn das Blasystem mit einer Strangpresse kombiniert wird, kann man verschiedene Harze in mehreren Schichten blasformen, um einen Behälter zu erhalten. Im Fall eines solchen mehrschichtigen blasgeformten Artikels kann man Behälter oder Verpackungen erhalten, die mit Nylon, PVDC, EVA, PVOH oder PE-Filmen laminiert oder schmelzverbunden sind und je nach ihrem Zweck sehr gute Leistung zeigen.

[0063] Das cyclische Olefinharz oder verbrückte polycyclische Harz wird mit anderen Harzen laminiert, um einen Vorformling zu bilden. (Dies bedeutet einen weich gemachten, durch Strangpressen oder Spritzgießen zu einem Rohr geformten Kunststoff, der üblicherweise hohl ist, ehe er durch Luftdruck in einer Metallform expandiert. Manchmal kann das Rohr bei Bedarf auch perforiert sein.) Dieser Vorformling wird dann erhitzt, gereckt und abgekühlt, um einen gereckten Behälter zu bilden. Das Recken wird meistens biaxial und zweimal durchgeführt. Das erfindungsgemäße cyclische Harz eignet sich für diese Art der Verarbeitung.

[0064] Wenn das erfindungsgemäße cyclische Harz mit einem anderen Harz laminiert, schmelzverbunden und dann bei hohem Druck sterilisiert wird, kommt es kaum zu Blasenbildung oder einem Abtreiben von Teilchen. Abhängig von der Kombination der Harze kann es zum Abtreiben von Teilchen kommen. In diesem Fall können die betroffenen Oberflächen durch Verwendung bekannter Klebstoffe, der manchmal die Reinigung durch Vakuumzerstäuben vorausgeht, gebunden werden. Als Klebstoffe verwendet man Harze mit Carbonylgruppen wie Ionomere, Harze mit Phthalsäureanhydridgruppen, EVA, Silankopplungsmittel u. ä. Dadurch läßt sich eine sehr starke Bindung erzielen. Die beiden Harze, die verbunden werden sollen, werden entsprechend gemischt und laminiert, um einen fest verbundenen Gegenstand mit zwei oder mehr Schichten zu bilden.

Beispiele

[0065] Im folgenden werden Syntheseverfahren für das erfindungsgemäße cyclische Harz und Herstellungsverfahren für Sanitärartikel unter Verwendung des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes anhand von Beispielen vorgestellt, die die Erfindung jedoch nicht einschränken.

Beispiel 1 für die Synthese von cyclischem Harz: DCP-Polymer (nicht gemäß der Erfindung)

[0066] 3,6 l gereinigtes und dehydratisiertes Toluol und 1,2 kg Tricyclo[4,3,0,1^{2,5}]-3,8-decen (DCP) wurden in einen mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten 10 l Reaktor eingebracht. Dann gab man bei 5°C in einer Stickstoffatmosphäre 72 g Triethylaluminium, 236 g Triethylamin und 62 g Titan-tetrachlorid zu, erhitze die Mischung auf 25°C und rührte sie 24 Stunden, um sie zu polymerisieren. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und das resultierende Harz mit Methanol ausgefällt. Anschließend wurde es mit Aceton-Isopropylalkohol (1:1) gewaschen und bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet. Dadurch erhielt man 800 g Polymer.

[0067] Das so erhaltene Polymer wurde in einen mit einer Rührvorrichtung ausgestatteten 5 l Autoklaven eingebracht. Dazu gab man in einer Wasserstoffatmosphäre 25 g Palladiumkohlenstoff und ersetzte ihn durch Wasserstoff, indem man die Temperatur auf 120°C erhöhte und Wasserstoff bei einem Wasserstoffdruck von 70 atm zuführte, um über 12 Stunden eine Hydrierung durchzuführen. Nach der Hydrierung wurde die Reaktionsmischung zentrifugiert, um den Katalysator abzutrennen, und dann in eine große Menge eines gemischten Lösungsmittels aus Aceton und Isopropylalkohol (1:1) ausgefällt. Auf 100 Gewichtsteile des resultierenden

Harzes gab man 0,4 Gewichtsteile BHT und 0,1 Gewichtsteil Antigen TPS (Handelsname) als Mittel zur Hemmung der Alterung. Dadurch erhielt man 560 g eines Harzes (als Harz (a) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von 152°C und einer Bromzahl von 0,2.

Beispiel 2 für die Synthese eines cyclischen Harzes: DCP-Ethylen-Copolymer (nicht gemäß der Erfindung)

[0068] In ein mit einer Rührvorrichtung und einem Tropftrichter ausgerüstetes Reaktionsgefäß brachte man 5 l gereinigtes und dehydratisiertes Toluol und anschließend 350 g gereinigtes und dehydratisiertes DCP ein. Während man die Temperatur auf unter 3°C hielt, gab man tropfenweise 105 g Ethylaluminiumsesquichlorid und 110 g Dichlorethoxyoxovanadium als Katalysator zu und leitete dabei ein gemischtes Gas aus trockenem Ethylen und Stickstoffgas (1:2) darüber. Nach zwei Stunden Rühren bei 20°C war die Polymerisation abgeschlossen. Die Copolymerisation wurde durch Verwendung von 30 ml Methanol gestoppt. Ein Copolymer wurde in Methanol ausgefällt, mit Aceton gewaschen und bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet.

[0069] Das so erhaltene Copolymer wurde in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung in Cyclohexan in einen mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten 5 l Autoklaven eingebracht und in einer Wasserstoffatmosphäre mit 25 g Palladiumkohlenstoff versetzt. Anschließend wurde dieser durch Wasserstoff verdrängt und die Temperatur unter Rühren auf 120°C erhöht. Dann wurde der Wasserstoffdruck bei gleicher Temperatur auf 70 atm erhöht und Wasserstoff beim gleichen Druck nachgefüllt, um über 10 Stunden eine Hydrierung durchzuführen. Nach der Hydrierung wurde der Katalysator durch Zentrifugieren aus der Reaktionsmischung abgetrennt und diese in eine große Menge eines gemischten Lösungsmittels aus Aceton und Isopropylalkohol (1:1) ausgefällt und filtriert. Auf 100 Gewichtsteile des resultierenden Harzes gab man 0,6 Gewichtsteile BHT und trocknete es im Vakuum. Dadurch erhielt man 300 g eines Harzes (als Harz (b) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von 146°C und einer Bromzahl von 0,1.

Beispiel 3 für die Synthese eines cyclischen Harzes: Copolymer aus einem verbrückten polycyclischen Kohlenwasserstoff und einem monocyclischen Olefin (nicht gemäß der Erfindung)

[0070] In ein mit einer Rührvorrichtung ausgerüstetes 10 l Reaktionsgefäß gab man 4,5 l gereinigtes und dehydratisiertes Toluol und 300 g gemischte Monomere aus gereinigtem und dehydratisiertem Hexacyclo[6,6,1,1^{3,6},1^{10,13},0^{2,7},0^{9,14}]-4-heptadecen und Cyclopenten (1:1). Bei einer Temperatur von höchstens 5°C wurden in einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise 90 g Ethylaluminiumsesquichlorid und 15 g Dichlorethoxyoxovanadium dazu. Nach Erhöhung der Temperatur auf 10°C wurde die Reaktionsmischung 24 Stunden gerührt, um die Polymerisation durchzuführen. Anschließend wurde die Polymerisation durch Verwendung von 150 ml Methanol gestoppt, das Copolymer in Methanol ausgefällt, gewaschen und filtriert. Dann wurde das Copolymerharz analog zu Synthesebeispiel 2 hydriert. 0,3 Gewichtsteile Irganox 1076 (Handelsname) wurden zu 100 Gewichtsteilen des resultierenden Copolymeren gegeben, gleichmäßig vermischt und die Mischung im Vakuum getrocknet, um 160 g eines Harzes (als Harz (c) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von 136 bis 156°C und einer Bromzahl von 0,2 zu erhalten.

Beispiel 4 für die Synthese von cyclischem Harz (gemäß der Erfindung)

[0071] In ein mit einer Rührvorrichtung ausgerüstetes 10 l Reaktionsgefäß gab man 5 l gereinigtes und dehydratisiertes Cyclohexan und 300 g gereinigtes und dehydratisiertes Dimethyltetracyclo[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen. Dazu gab man bei höchstens 5°C in einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise 20 g Dichlorethoxyoxovanadium und 110 g Ethylaluminiumsesquichlorid. Eine Gasmischung aus Stickstoff und Wasserstoff (150:1) wurde bei 10°C 15 Stunden hindurchgeleitet, um die Polymerisation zu bewirken. Dann wurde die Polymerisation durch Zugabe von 1000 ml Isopropylalkohol gestoppt, das Polymer in Isopropylalkohol ausgefällt und gewaschen. 0,1 Gewichtsteile Irganox 168 (Handelsname) und 0,2 Gewichtsteile Ionox 330 (Handelsname) wurden zu 100 Gewichtsteilen des resultierenden Polymeren gegeben und dieses im Vakuum getrocknet, um 182 g eines Harzes (als Harz (d) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von 141 bis 150°C zu erhalten.

Beispiel 5 für die Synthese von cyclischem Harz (nicht gemäß der Erfindung)

[0072] 500 g Bis(methacryloxy)tricyclo[4,3,0,1^{2,5}]decan und 500 g Cyclohexan wurden in einen mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten 5 l Reaktor eingebracht und unter Hindurchleiten von Stickstoffgas mit 30 g Benzoylperoxid versetzt. Anschließend wurde die Mischung gründlich gemixt und allmählich auf 120°C erhitzt, um die Polymerisation über 7 Stunden durchzuführen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 30 g tert-Butylperoxybenzoat und 3 g 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol) gleichmäßig dazugegeben, bei einer Formtemperatur von 170°C 10 Minuten erhitzt, um ein harzhaltiges Pulver zu erhalten und ausreichend mit

warmem Wasser gewaschen, um ein Harz (als Harz (e) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von mindestens 320°C und einer Bromzahl von 1,3 zu erhalten.

Beispiel 6 für die Synthese von cyclischem Harz: Verbrückte polycyclische Verbindung (gemäß der Erfindung)

[0073] In einen mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten 2 l Reaktor gab man 250 g Methyloxycarbonyltetracyclo-[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, 1000 ml 2-Dichlorethan, 1,9 g Hex-1-en, 46 ml einer Chlorbenzollösung von 0,05 Mol/l Wolframhexachlorid als Katalysator, 35 ml einer 1,2-Dichlorethanlösung von 0,1 Mol/l Paraldehyd und 19 ml einer Toluollösung von 0,5 Mol/l Triisobutylaluminium in einer Stickstoffatmosphäre und führte die Polymerisation 10 Stunden bei 60°C durch. 50 ml Methanol wurden dem Polymerisationssystem zugesetzt, um die Polymerisation zu stoppen. Dann verdampfte man das Lösungsmittel, wusch das Produkt mit einer gemischten Lösung aus Aceton und Methanol (1:1) und trocknete es im Vakuum. Das polymerisierte Produkt wurde in 4500 ml Tetrahydrofuran aufgelöst und mit 23 g eines Palladium-Aluminiumoxidkatalysators, der 5 Gew.-% Palladium enthielt, versetzt. Dann wurde die Mischung bei einer Temperatur von 170°C und einem Wasserstoffgasdruck von 100 kg/cm² 5 Stunden einer Hydrierungsreaktion unterzogen. Anschließend wurde das Produkt analog zu der Behandlung nach der Hydrierung in Beispiel 1 für die Synthese eines cyclischen Harzes behandelt, um ein polymerisiertes Harz zu erhalten. 0,5 Gewichtsteile BHT wurden zu 100 Gewichtsteilen des Harzes gegeben, um ein Harz (als Harz (f) bezeichnet) mit einem Erweichungspunkt von 147°C und einer Bromzahl von 0,05 zu erhalten.

Beispiel 7 für die Synthese eines cyclischen Harzes (nicht gemäß der Erfindung)

[0074] In ein mit einer Rührvorrichtung ausgerüstetes 10 l Reaktionsgefäß brachte man 5 l gereinigtes und dehydratisiertes Toluol ein. Dazu gab man 152 g gereinigtes und dehydratisiertes Tetracyclo[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, 19 g Methylcyclohexen, 18 g Ethylaluminiumsesquichlorid und 11 g Vanadiumoxytrichlorid und mischte die Substanzen in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von höchstens 5°C. Eine Gasmischung aus Ethylen und Stickstoff (1:2) wurde aus einem Gasbeschickungsrohr durch die Mischung geleitet, die Temperatur auf 10°C erhöht und die Polymerisation über eine Stunde unter Verwendung des gemischten Gases durchgeführt. Dann wurde die Polymerisation durch Verwendung von 50 ml Methanol gestoppt, das Polymer in eine große Menge Methanol ausgefällt und mit einem gemischten Lösungsmittel aus Aceton und Isopropylalkohol (1:1) gewaschen. Zu 100 Gewichtsteilen des resultierenden Polymeren gab man 0,3 Gewichtsteile Irganox 1070 (Handelsname), um ein Harz zu erhalten (als Harz (g) bezeichnet), das einen Erweichungspunkt von mindestens 152°C und eine Bromzahl von 0,5 hatte.

Beispiel 8 für die Synthese eines cyclischen Harzes (nicht gemäß der Erfindung)

[0075] In ein mit einer Rührvorrichtung ausgerüstetes 10 l Reaktionsgefäß brachte man 7 l gereinigtes und dehydratisiertes Toluol ein. Dazu gab man 930 g Tetracyclo-[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, 70 g Bicyclo[2,2,1]-2-heptoen, 5 g 1-Hexan, 6 g Wolframhexachlorid und 7 g Tetraphenyle ein. Dann wurde die Polymerisation über 3 Stunden bei einer Temperatur von 50°C durchgeführt. Nach der Polymerisation wurde Methanol dazugegeben, um ein Harz auszufällen, das Harz mit einer gemischten Lösung aus Aceton und Methanol (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet, um 980 g Harz zu erhalten. Das resultierende Harz wurde analog zu Synthesebeispiel 1 hydriert, so daß man 930 g eines Harzes mit einem Erweichungspunkt von 155 bis 160°C erhielt. Bei Verwendung des Harzes gab man 0,5 Bew.-% BHT zu 930 g Harz (das als Harz (h) bezeichnet wird).

Beispiele 1 bis 8:

Formen von Ampullen und ihre Bewertung (nicht gemäß der Erfindung)

[0076] Die in den vorstehend beschriebenen Synthesebeispielen erhaltenen erfindungsgemäßen Harze (a) bis (g) wurden in einer Strangpresse bei einer Zylindertemperatur von 180 bis 260°C verschmolzen und weich gemacht und aus einer Düse bei einem Stickstoffdruck von etwa 6 kg/cm², einer Innentemperatur der Form von 200 bis 250°C und einer Temperatur der Ampullenform von 70 bis 100°C gespritzt, um Ampullen mit jeweils einem Volumen von 20 ml und einer Dicke von 30 µm herzustellen.

[0077] Jede der auf diese Weise hergestellten Ampullen wurde mit gereinigtem Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet, mit einer Injektionsflüssigkeit aus Ascorbinsäure (gemäß der JP-Norm) gefüllt und wie in [Fig. 1](#) gezeigt versiegelt. Die Ampulle von [Fig. 1](#) umfaßt ein erfindungsgemäßes cyclisches Harz **1**, einen Behälterkörper **2**, eine Injektionsflüssigkeit **3**, einen verschmolzenen Dichtungsteil **4**, einen engeren Halsteil **5**

sowie einen schmalen langen Röhrenteil **6**. Diese mit dem Medikament gefüllte Ampulle wurde in einen Autoklaven gelegt, dessen Boden mit destilliertem Wasser gefüllt war, und bei einem Sauerstoffdruck von 10 kg/cm² und einer Temperatur von 60°C über 48 Stunden einer Behandlung zur Beschleunigung der Verschlechterung unterzogen (gemäß ASTM D572). Die quantitative Bestimmung der Ascorbinsäure wurde gemäß JP 11 durchgeführt. Das heißt, die Probe wurde mit einer Testlösung aus 2,6-Dichlorphenol/Indophenol Na-Testlösung titriert, bis sich 5 Sekunden lang eine hellrote Farbe zeigte. Bei einer ursprünglichen Beschickung von 10% ist die rückständige Menge nach der Verschlechterungsbehandlung in Tabelle 3 aufgeführt.

[0078] Ähnlich wie in den Beispielen 1 bis 8 wurden Ampullen aus PE, PP und PET hergestellt und die Ascorbinsäure darin ebenfalls einer Behandlung zur Beschleunigung der Verschlechterung unterzogen, um die rückständigen Mengen zu bestimmen (Vergleichsbeispiele 1 bis 3). Tabelle 3 zeigt auch diese Ergebnisse.

[0079] Zum Vergleich wurde ein ähnlicher Test mit einer im Handel erhältlichen Glasampulle durchgeführt (Vergleichsbeispiel 4), dessen Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3

Beispiel	Ampullenharz	Rückständige Menge an Ascorbinsäure (%)
1	(a)	75
2	(c)	70
3	(d)	70
4	(f)	80
5	(e)	75
6	(g)	60
7	(a) + PE ¹⁾	55
8	(g) + EVA ²⁾	65
Vergleichsbeispiel		
1	PE ³⁾	20
2	PP ⁴⁾	10
3	PET ⁵⁾	40
4	Glas ⁶⁾	90

[0080] Die Anmerkungen in Tabelle 3 haben folgende Bedeutung:

¹⁾ L-LDPE (Handelsname: Ultozex, hergestellt von Mitsui Sekiyu Kagaku KK) wurde in einem Verhältnis von 20 Gewichtsteilen dazugegeben und weich gemacht.

²⁾ 10 Gewichtsteile eines teilweise verseiften Produkts mit einem Ethylengehalt von 80 Gew.-% und einem Schmelzpunkt von etwa 170 bis 200°C (Handelsname: Petrocen 282, hergestellt von Toyo Soda Kogyo KK) wurden eingemischt und weichgemacht.

³⁾ LDPE (Handelsname: Sumikacene G 201, hergestellt von Sumitomo Kagaku KK).

⁴⁾ Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% (Handelsname: Modic P-300 F, hergestellt von Mitsubishi Yukka KK).

⁵⁾ Handelsname TR-4550, hergestellt von Teijin KK.

⁶⁾ Ein im Handel erhältliches Glas wurde gewaschen und verwendet.

[0081] Bei diesem Test handelte es sich um einen beschleunigten Alterungstest, um die Zersetzung von Ascorbinsäure durch Einfluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu bestimmen. Dabei wurde ein Ampullenharz durch eine Atmosphäre mit 100% Feuchtigkeit und einer Temperatur von 60°C geleitet. Wie aus den Ergebnissen von Tabelle 3 hervorgeht, enthält der erfindungsgemäße Gegenstand im Vergleich mit PE, PP und PET eine größere rückständige Menge Ascorbinsäure. Auch zwischen den erfindungsgemäßen Beispielen gibt es Unterschiede. In Beispiel 7, wo das Harz (a) und PE zusammen verwendet werden, ist die rückständige Menge an Ascorbinsäure kleiner als bei der Ampulle, die nur das Harz (a) enthält. In Beispiel 8, wo das Harz (g) zusammen mit EVA verwendet wird, ist die rückständige Menge größer als bei Harz (g) allein. Die erfindungsgemäße Glasampulle weist eine geringere rückständige Menge auf als die im Handel erhältliche Glasampulle.

[0082] Man kann auch eine Phiolenflasche spritzgießen, indem man anstelle der Ampullenform eine metallische Form vom Phiolentyp verwendet.

Beispiele 9 bis 12:

Behandlung des Inneren eines Glasbehälters (gemäß der Erfindung)

[0083] Eine Mischung aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und N- β -(Aminomethyl)- γ -aminopropylmethyldimethoxysilan wurde gleichmäßig auf die Innenfläche einer Phiolen aus Sodakalkglas aufgebracht und verteilt. Dann wurde das erfindungsgemäße cyclische Harz durch Blasen auf die beschichtete Oberfläche laminiert. Anschließend wurde das Laminat etwa 5 Minuten bei einer Temperatur von $160 \pm 5^\circ\text{C}$ erhitzt und schmelzverbunden. Die Innenseite der Phiolen wurde mit gereinigtem Wasser gewaschen. Dadurch erhielt man einen Artikel mit einer Dicke von etwa $10 \mu\text{m}$ (nachstehend als α bezeichnet).

[0084] Auf eine andere Phiolen wurde Vinyltris(tert-butyloxy)-silan als Grundierung gleichmäßig aufgebracht und das erfindungsgemäße cyclische Harz durch Blasen auf die beschichtete Oberfläche laminiert. Anschließend wurde das Laminat analog zu Artikel α behandelt. Dadurch erhielt man einen Gegenstand von ähnlicher Dicke (als β bezeichnet). Dieser Gegenstand umfaßt ein erfindungsgemäßes cyclisches Harz **1**, einen Flaschenkörper **2**, einen Glasteil **7** und eine Öffnung **8**, wie in **Fig. 2** gezeigt. **Fig. 2(b)** zeigt eine Querschnittsteilansicht eines durch Wärme schmelzverbundenen Teils **10** aus einem gemischten Harz und/oder Klebstoffen.

[0085] Die auf diese Weise hergestellten Gegenstände wurden einem Test gemäß JP 11 unterzogen, und zwar dem "27. Testverfahren für Glasbehälter für Injektionen (ii), zweites Verfahren". Dabei wurde destilliertes Wasser in einem Verhältnis von 90 Volumen-% in eine Flasche eingebracht, 20 Stunden bei einer Temperatur von 121°C erhitzt und das Wasser dann mit 0,02 N Schwefelsäure titriert, um die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse zu erhalten.

[0086] Gemäß JP 12 wurde ein weiterer Test durchgeführt, und zwar das "48. Testverfahren für Kunststoffbehälter für Transfusionen", um die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse zu erhalten.

Tabelle 4

Beispiel	Laminiertes Harz	Titer (ml) von 0,02 N H_2SO_4 (JP 11: <0,10 ml)
9	α von (d)	0,05
10	β von (d)	0,05
11	α von (f)	0,05
12	β von (f)	0,05
Vergleichsbeispiel		
5	keines	0,4

Tabelle 5

Artikel	Beispiel 9	Beispiel 12	Standardwert von JP 12
Laminiertes Harz	α von (d)	β von (f)	
Blei	<0,05	<0,05	
Cadmium	<0,01	<0,01	
Aussehen	99,7	99,5	farblos und
Blasenbildung	0,5	1,0	klar in 3 min.
pH	0,3	0,4	<1,5
Chlorid	<0,5	<0,5	
SO ₄ -Salz	<0,5	<0,5	
PO ₄ -Salz	<0,3	<0,3	
NH ₃ -Salz	<0,2	0	
KMnO ₄ -Reduktionsmittel (ml)	0,1	0,2	<1,0 ml
Verdampfungsrückstand (mg)	0,05	0,05	<1,0 mg
UV-Absorptionsspektrum	0,03	0,03	<0,05
Test auf akute Toxizität	nichts Ungewöhnliches		
Fiebertest	adaptiert		
Hämolysetest	nein	nein	nein
Transplantation	nichts Ungewöhnliches		

[0087] Wie Vergleichsbeispiel 4 in Tabelle 4 zeigt, ist die eluierte Alkalimenge aus der Phiolen aus Sodakalkglas gemäß JP 11 größer, während in den Beispielen 9 bis 12, in denen das erfindungsgemäße cyclische Harz auf die Innenseite laminiert ist, die Elution von Lauge verhindert wurde. Wie Tabelle 5 zeigt, besteht der erfindungsgemäße Film den für PE und PP gemäß JP 12 angewendeten Test.

Beispiele 13 bis 19:

Behälter für Transfusionen (gemäß der Erfindung)

[0088] Das erfindungsgemäße Harz wurde in einer Schraubenstrangpresse erhitzt und weich gemacht, durch eine Form stranggepreßt und durch verschiedene Walzen geleitet, um einen Film zu bilden (T-Form-Verfahren genannt). Ein weiteres Harz wie in Tabelle 6 gezeigt wurde durch das T-Form-Verfahren geformt. Bevor die beiden Filme abgekühlt wurden, leitete man sie durch Walzen, um laminierte Filme zu bilden. Wenn notwendig, verwendete man dazu Klebstoffe. Außerdem wurden im Handel erhältliche Filme auf ähnliche Weise zu Laminaten geformt. Die Gesamtdicke der laminierten Filme betrug etwa 0,2 mm.

[0089] Der so hergestellte Film wurde zu einem weichen Behälter für Transfusionsflüssigkeiten umgewandelt, wie in [Fig. 3\(a\)](#), Querschnittsansicht, und [Fig. 3\(b\)](#), vergrößerte Ansicht des laminierten Teils. Der darin befindliche, durch Wärme schmelzverbundene Teil 10 bestand aus einem gemischten Harz und/oder Klebstoffen. Die Namen der laminierten Harze und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Bewertung erfolgt durch folgende Zeichen: \odot = sehr gut (höchstens 0,5), \circ = besser (höchstens 1), Δ = gut (mindestens 1) und X = schlecht.

Tabelle 6

Beispiel	Erfindungsgemäßes Harz (Innenschicht)	Anderes laminiertes Harz (Außenschicht)	Klebstoff	Eigenschaften des Laminats ¹⁾	
				Sauerstoffpermeabilität	Dampfpermeabilität
13	(a) + (f) 3:1	Nylon ²⁾	keiner	o	o
14 (nicht gemäß der Erfindung)	(b) + (g) 3:1	EVA ³⁾	keiner	o	o
15	(d)	gerecktes Nylon ⁴⁾	5)	o	o
16	(d)	PVDC ⁶⁾	7)	o	o
17	(d)	EVOH ⁸⁾	EVA ³⁾	o	Δ
18	gerecktes (f)	gerecktes Nylon ⁴⁾	keiner	⊙	o
19	(d)	9)	keiner	⊙	o
20	(d) + PE ¹²⁾ 4:1	10)	keiner	Δ	o
Vergleichsbeispiel					
6	PP ¹¹⁾	keines	keiner	X	o
7	PE ¹²⁾	keines	keiner	X	o

[0090] Die Einzelheiten von Tabelle 6 sind wie folgt:

¹⁾ Sauerstoffpermeabilität: ASTM-D 1434-58, Doppeltyppgas cc/m²·Tag·atm Dampfpermeabilität: JIS-Z-0208, gemessen nach Gewichtszunahme durch das Tassenverfahren bei 40°C und 90% relativer Feuchtigkeit g/m²·Tag

²⁾ Nylon MXD 6 (Handelsname), hergestellt von Mitsubishi Gas Kagaku KK

³⁾ Soarnol E (Handelsname), hergestellt von Nippon Gosei Kagaku Kogyo KK, verseiftes Harz aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

⁴⁾ Santoneal (Handelsname), hergestellt von Mitsubishi Monsanto Kasei KK, biaxial gerecktes Nylon

⁴⁾ Emblem (Handelsname), hergestellt von Unitika KK

⁵⁾ Himilan (Handelsname), hergestellt von Mitsui DuPont Polychemical KK, Ethylenethylacrylat-Metallsalz

⁶⁾ KF-Polymer (Handelsname), hergestellt von Kureha Kagaku KK

⁷⁾ Takeluck A 310 oder Takeluck A-3 (Handelsname), hergestellt von Takeda Yakuhin KK, Klebstoffe vom Urethantyp

⁸⁾ EVAL-E (Handelsname), hergestellt von Kurare KK, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer

⁹⁾ Saran UB (Handelsname), hergestellt von Asahi Kasei KK, Vinylidenchlorid/Acrylsäureester

¹⁰⁾ Admer QB 01 (Handelsname), Mitsui Sekiyu Kagaku KK, Propylen/Ethylen-Blockcopolymer

¹¹⁾ Biren Film (Handelsname), hergestellt von Toyobo KK

¹²⁾ Novatex L-300 (Handelsname), hergestellt von Mitsubishi Kasei KK, PE von niedriger Dichte

[0091] Wie Tabelle 6 zeigt, ist dann, wenn das erfindungsgemäße cyclische Harz mit einem anderen Harz laminiert wird, die Sauerstoffpermeabilität viel geringer als bei PE und PP-Filmen. Der Unterschied in der Sauerstoffpermeabilität ist auf die Vielzahl laminiertes Filme zurückzuführen. Die Reihenfolge der Sauerstoffpermeabilität ist Beispiel 17 < Beispiel 16 < Beispiel 13, 14 und 15, aber der Unterschied ist so gering, daß die Bewertungsnoten gleich sind. Auch der Unterschied in der Dampfpermeabilität ist so gering, daß die Bewertungsnoten gleich sind.

[0092] Wenn eine Salzlösung für Injektionen in einen erfindungsgemäßen Behälter für Transfusionsflüssigkeiten eingebracht und bei hohem Druck einer Dampfsterilisation (30 Minuten bei 115 bis 120°C) unterzogen wird, ist nichts Ungewöhnliches festzustellen, d. h. keiner der Behälter in den verschiedenen Beispielen wies eine Schmelzbindung, Verformung oder eine weißliche Verfärbung auf. Deshalb kann der erfindungsgemäße weiche Behälter für Transfusionen von Vitaminformulierungen, Zucker, Elektrolyten, Aminosäuren, Flüssigkeiten mit einem hohen Kaloriengehalt u. ä. verwendet werden. Er ist auch als Sanitärbehälter geeignet, aus dem

die flüssige Formulierung durch Verformen seines zylindrischen Teils hinaustropft, ohne Luft zuzuführen. Wenn das laminierte Harz dicker gemacht und mit einem Aluminiumfilm verbunden wird, kann der Behälter als Blisterpackung verwendet werden.

Beispiel 21: Herstellung und Bewertung einer Flasche (nicht gemäß der Erfindung)

[0093] 100 Gewichtsteile PP (Handelsname: Modic P-300 F, hergestellt von Mitsubishi Yuka KK), 10 Gewichtsteile eines mit 3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropften Polyethylens und 0,2 Gewichtsteile Irganox 1076 wurden mittels eines Henschel-Mixers vermischt und in eine Strangpresse eingespeist. Gleichzeitig wurden EVOH (Ethylengehalt 30 Mol-% EVAL F (Handelsname), hergestellt von Kurare KK), das als Zwischenschicht dienen sollte, in eine zweite Strangpresse, eine Mischung aus EVOH und dem Harz (a) (1:2) in eine dritte Strangpresse und das Harz (a) als innere Schicht in eine vierte Strangpresse eingespeist, um einen Vorformling in Zylinderform zu bilden. Dieser Vorformling wurde in einer Metallform vom Flaschentyp gereckt und zur Flasche geformt, indem man Stickstoffgas mit einem Druck von 15 kg/cm² und einer Temperatur von 145 bis 170°C einblies. Dadurch erhielt man eine mehrschichtige Flasche mit 500 ml Innenvolumen, wie in [Fig. 4](#) gezeigt. Diese bestand aus einem erfindungsgemäßen cyclischen Olefinharz **1**, dem Flaschenkörper **2**, der Flaschenöffnung **8**, einem schmelzverbundenen Stopfen **9**, einem weiteren Harz **12**, Klebstoffen oder dem durch Wärme schmelzverbundenen Teil **13** und dem gemischten Harz **14**. Die Flasche wurde gewaschen und getrocknet.

[0094] Sojaöl wurde in die Flasche eingebracht und diese mit einem schmelzgebundenen Stopfen verschlossen. Man ließ die Flasche **2** Monate bei Raumtemperatur (25 bis 30°C) stehen und bestimmte dann den Peroxidwert des Sojaöls durch ein von Nippon Yushi Kyokai (Japanese Oils and Fats Association) entwickeltes Verfahren. Dabei wird 1 g einer Probe in einer gemischten Lösung aus Essigsäure und Chloroform aufgelöst, mit 1 ml einer gesättigten Lösung von KI versetzt und 10 Minuten stehengelassen. Dann gab man 30 ml Wasser zu der Mischung, schüttelte sie kräftig und titrierte sie mit einer 0,01 N Lösung von Na₂S₂O₃. Der ermittelte Wert betrug 1,5. Wenn ein im Handel erhältlicher PP-Behälter einem ähnlichen Test unterzogen wurde, betrug der Peroxidwert 3,0. Die Iodzahl des Sojaöls ist 125.

Beispiel 22: Bewertung der Flaschenform (nicht gemäß der Erfindung)

[0095] Ein Vorformling des Hohlrohrtyps wurde dadurch geformt, daß man ein Ethylen-Propylen-Copolymerharz (Ethylengehalt 8 Mol-%, hergestellt von Mitsubishi Yuka KK) für die Außenschicht in eine Strangpresse einspeiste. Ein gemischtes Harz aus Nylon (Handelsname: Grillamid TR 25, hergestellt von Mitsubishi Kasi KK) und PE (Handelsname: Ultozet, hergestellt von Mitsui Sekiyu Kagaku KK) (4:1) wurde in eine zweite Strangpresse, eine weich gemachte Mischung aus dem vorstehend beschriebenen Nylonharz und dem erfindungsgemäßen cyclischen Harz (b) in einem Verhältnis von 1:2 in eine dritte Strangpresse und schließlich das erfindungsgemäße Harz (b) für die Innenschicht in eine vierte Strangpresse eingespeist. Dann wurde Stickstoffgas analog zu Beispiel 21 eingeblasen, so daß eine Flasche wie in [Fig. 4](#) gezeigt gereckt und geformt wurde.

[0096] Die so entstandene Flasche wurde gewaschen, getrocknet, mit Sojaöl gefüllt und dann einem ähnlichen Test wie in Beispiel 21 unterzogen. Auf diese Weise erhielt man nach 2 Monaten einen Peroxidwert von 1,9.

[0097] Das Gesetz über Lebensmittelhygiene (Food Sanitation Act), Norm 3 für Instrumente und Behälter oder Verpackungen, schreibt vor, daß Instrumente, Behälter oder Verpackungen aus synthetischen Harzen, die PE und PP als polymere Komponenten enthalten, einen Verdampfungsrückstand von höchstens 30 ppm aufweisen dürfen. Die Flaschen von Beispiel 21 bzw. 22 wiesen jeweils einen Verdampfungsrückstand von höchstens 1 ppm auf.

Beispiel 23: Formen einer Flasche (gemäß der Erfindung)

[0098] PET (Handelsname: Bayron GM, hergestellt von Toyobo KK), ein gemischtes Harz aus einem Polymer aus Maleinsäureanhydrid und modifiziertem Ethylen (Maleinsäureanhydridgehalt: 1 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi KK) und Nylon MXD 6 (Handelsname, hergestellt von Mitsubishi Gas Kagaku KK) (1:1) sowie das erfindungsgemäße cyclische Harz (f) wurden getrennt in verschiedene Spritzstrangpressen (Zylindertemperatur: 260 bis 280°C) eingespeist und ein Vorformling mit Boden bei einer Formtemperatur von etwa 80°C hergestellt. Dieser Vorformling wurde dann wie in [Fig. 5](#) gezeigt unter Verwendung einer biaxial reckenden und formenden Maschine bei einer Temperatur von 160 bis 180°C und einem Stickstoffdruck von etwa 20 kg/cm² zu einer Flasche geformt. [Fig. 5\(b\)](#) ist eine Querschnittsansicht des Flaschenkörpers (a), der einen

schmelzverbundenen Teil **10** aus einem gemischten Harz und/oder Klebstoffen umfaßt.

[0099] In der in **Fig. 5** gezeigten Flasche für ein Medikament in Pulverform ist ein Flaschenöffnungsteil **8** von einem Gummistopfen **15** umschlossen, auf dem eine mit einem Zugring **16** versehene Kappe **18** aus dem erfindungsgemäßen cyclischen Harz sitzt. Wenn man ein Medikament in Pulverform **20** verwendet, wird eine Injektionsnadel durch den Gummistopfen **15** gestochen, destilliertes Wasser für die Injektion in den Behälter eingespritzt, um das Pulver **20** aufzulösen, und der Behälter außerdem in einer Transfusionsanordnung verwendet, aus dem die resultierende Medikamentenlösung tropft. Der Behälter kann also für die hygienische Verabreichung eines flüssigen Medikaments verwendet werden.

Beispiel 24: Herstellung einer Flasche (gemäß der Erfindung)

[0100] Harz aus einer Mischung aus 75 Gewichtsteilen Soarnol E (Handelsname, hergestellt von Nippon Gosei Kagaku KK, zu 90% verseiftes Produkt von Vinylacetat) und 25 Gewichtsteile eines modifizierten Polyethylens von niedriger Dichte (Handelsname: Admer QN, hergestellt von Mitsui Sekiyu Kagaku KK) wurde für eine Zwischenschicht verwendet. Das erfindungsgemäße cyclische Harz (d) wurde auf beide Oberflächen der Zwischenschicht laminiert und durch eine Spritzformmaschine (Zylindertemperatur 250 bis 280°C) zu einem mehrschichtigen Vorformling mit Boden geformt, indem man Stickstoffgas bei einer Temperatur von 140 bis 160°C und einem Druck von 15 kg/cm² einblies. So erhielt man eine Flasche mit einem Innenvolumen von 500 ml, wie in **Fig. 5** gezeigt.

Beispiel 25: Flasche (Probe für kleine Mengen) (nicht gemäß der Erfindung)

[0101] 100 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen cyclischen Harzes (c) wurden mit 20 Gewichtsteilen eines Kautschuks aus einem Isopren-Isobutyl-Copolymer (Handelsname: JSR Butyl 268, verarbeitet von JSR) vermischt und bei einer Temperatur von 230 bis 260°C spritzgeformt, um den in **Fig. 6** gezeigten Behälter für kleine Mengen herzustellen. Eine Probe **21** von 1 ml oder weniger konnte mittels einer Spritze aus diesem Behälter entnommen werden. **22** bezeichnet die Einstichposition der Injektionsnadel, **23** eine Skalenmarkierung und **24** eine schmelzverbundene Platte. In diesem Behälter konnte die Probe lange Zeit bei gleichbleibender Qualität aufbewahrt werden.

[0102] Erfindungsgemäße wird ein Sanitärbehälter aus einem Material mit einem Harz hergestellt, das als polymere Komponente eine cyclische Olefinverbindung oder verbrückte polycyclische Kohlenwasserstoffverbindung enthält. Man kann auch die Oberfläche eines Behälters aus Metall, Kunststoff usw. mit diesem Harz laminieren. Dadurch erhält man folgenden Nutzen bzw. folgende Vorteile:

- 1) Die ursprüngliche Qualität des Inhalts wie z. B. von Lebensmitteln, Nährstoffen, Arzneimitteln, Kosmetika, Gewürzen usw. bleibt über längere Zeit erhalten.
- 2) Der Behälter ist inert gegen Säure- oder Alkalilösungen und weist kaum einen Abrieb feiner Teilchen usw. an seiner Oberfläche auf. Außerdem kommt es zu einem geringeren Ausmaß an Adsorption an der Oberfläche. Der Artikel ist also hygienisch einwandfrei.
- 3) Einflüsse auf den Inhalt durch einzelne oder mehrere äußere Faktoren wie Hitze, Sauerstoff, Luft, Feuchtigkeit, Licht (UV-Strahlen) u. ä. sowie die Umwelt an sich können verringert werden.
- 4) Der Behälter erfüllt die Vorgaben offizieller Testverfahren wie JP 12, USP, BS, ISO und der offiziellen Verlautbarung des Ministeriums für Gesundheit und Wohlfahrt.

Patentansprüche

1. Behälter für einen Sanitärartikel aus einem Material, das ein geformtes Harz, hergestellt aus einem Homopolymer von Dimethyl-tetracyclo[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, Methyloxycarbonyltetracyclo[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen oder Ethylidentetracyclo[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]-3-dodecen, wobei das Harz eine Mischung mit mindestens einer aus der aus olefinischen Harzen und synthetischem Kautschuk bestehenden Gruppe ausgewählten Komponente sein kann, wobei das Harz in einem Verhältnis von mindestens 30 Gew.-% vorhanden ist; und das Harz eine Bromzahl von höchstens 1 aufweist und einen Erweichungspunkt von mindestens 130°C hat und das Harz mit einem weiteren Harz laminiert ist.

2. Behälter für einen Sanitärartikel nach Anspruch 1, der an seiner Oberfläche mindestens eine laminierte Schicht aufweist, welche aus einem das in Anspruch 1 definierte Harz enthaltenden Material besteht.

3. Behälter für einen Sanitärartikel nach Anspruch 2, in dem das Material, das das Harz enthält, auf die

DE 692 15 448 T3 2010.06.10

innere Oberfläche eines Glasbehälters, Metallbehälters oder Kunststoffbehälters laminiert ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

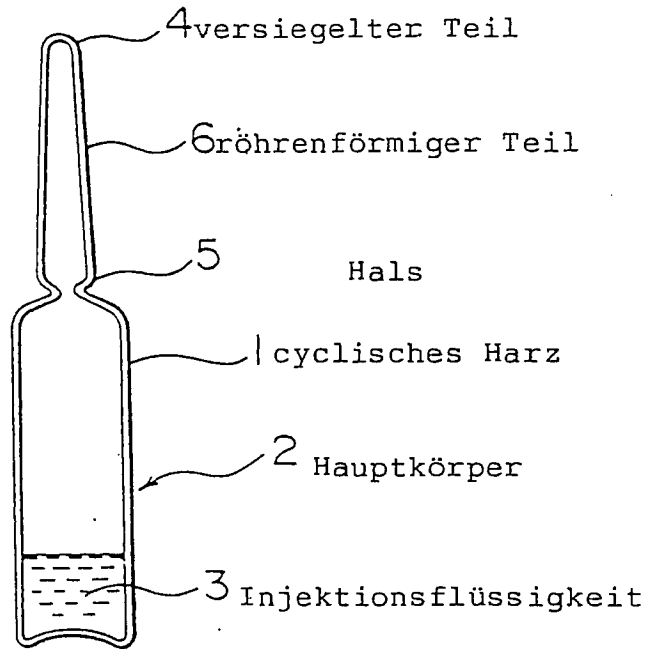


FIG. 2(a)

FIG. 2(b)

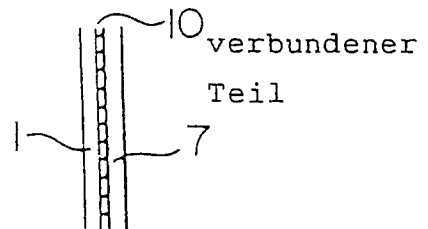
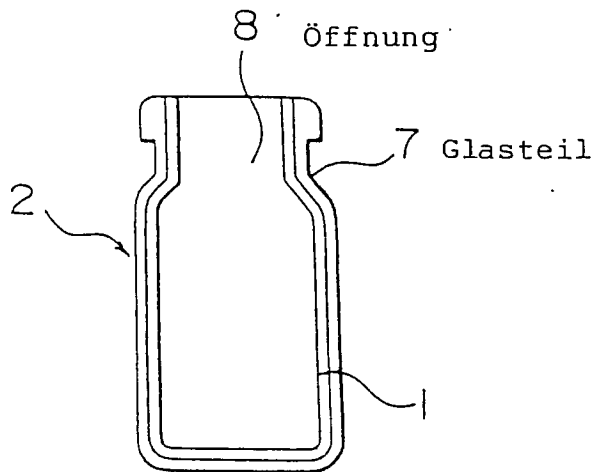


FIG. 3(a)

FIG. 3(b)

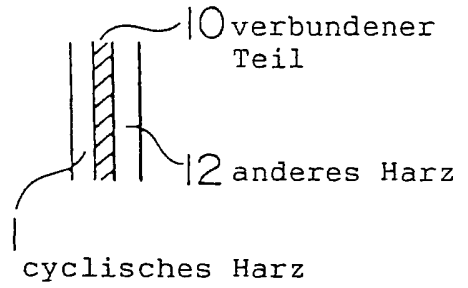
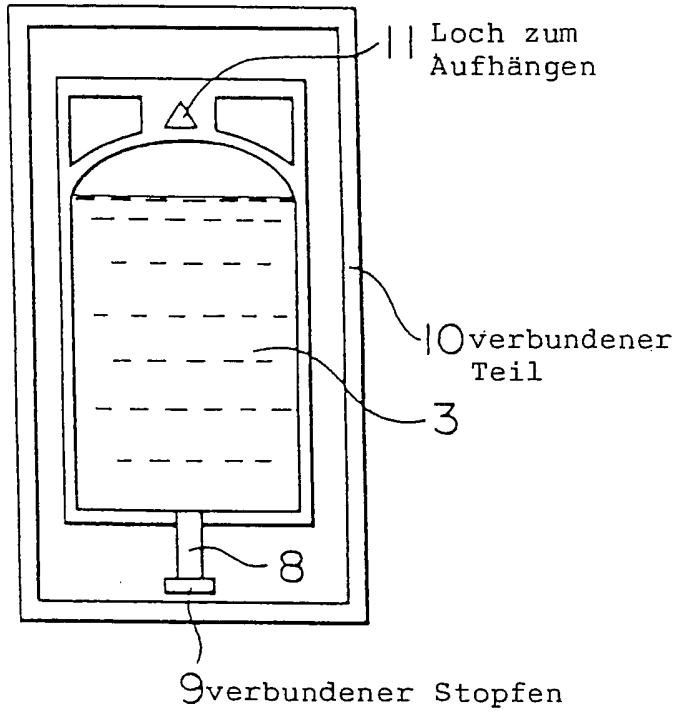


FIG. 4

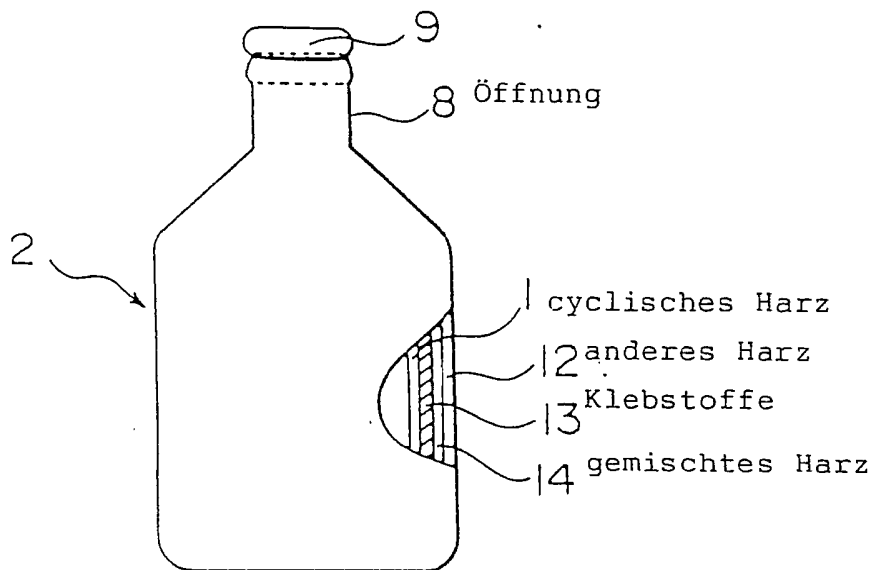


FIG. 5 (a)

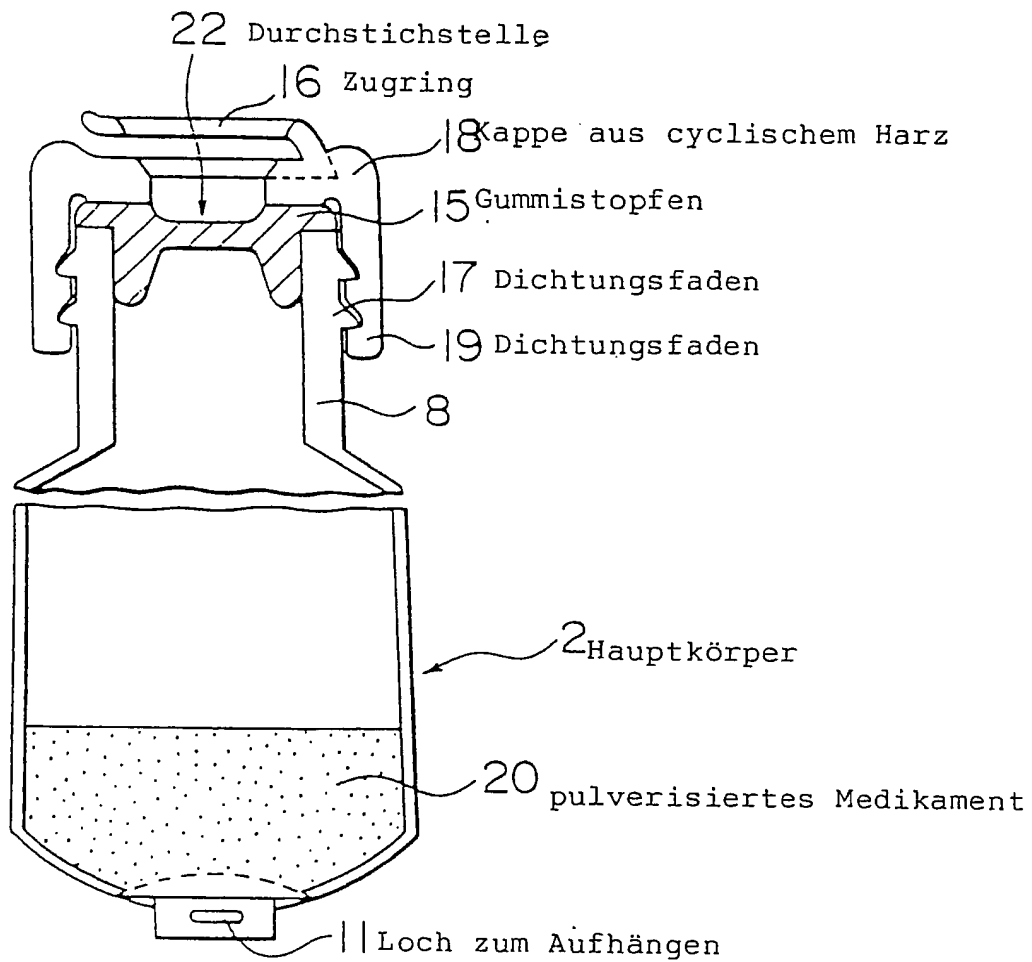


FIG. 5 (b)

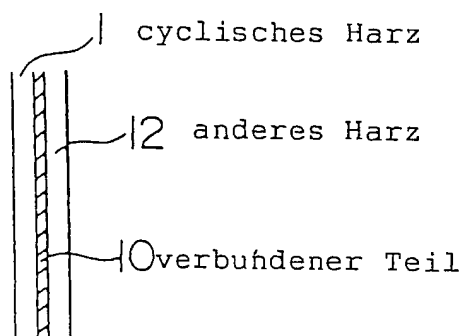


FIG. 6

