



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245695 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 200980151610. 9 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2009. 12. 01 C08L 9/06 (2006. 01)
C08L 23/00 (2006. 01)
(30) 优先权数据 C08L 53/02 (2006. 01)
61/138, 028 2008. 12. 16 US A61M 39/00 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 审查员 李蔚慰
2011. 06. 15
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/066270 2009. 12. 01
(87) PCT国际申请的公布数据
W02010/074896 EN 2010. 07. 01
(73) 专利权人 普立万公司
地址 美国俄亥俄州
(72) 发明人 金世铉 W·桑顿
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 王颖

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

可溶剂粘结的热塑性弹性体

(57) 摘要

本发明揭示了一种基本无卤素、无增塑剂的热塑性弹性体配混物。该配混物包含 10-80 重量%的苯乙烯含量小于 20 重量%的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物 ;20-90 重量%的聚烯烃 ;以及小于约 3 重量%的抗氧化剂。该配混物能与另一种热塑性材料通过单独的环己酮或者环己酮与甲乙酮的混合物进行溶剂粘结或熔接。该配混物尤其适合用作与医疗设备的其他部件连接的医疗管。只有在粘结若干天之后,才能正确测定该配混物与其他热塑性材料的粘结强度。

1. 一种医疗管套件,其包括 (a) 由选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯和聚碳酸酯的热塑性材料制造的连接件,和 (b) 由基本无卤素、无增塑剂的热塑性弹性体配混物制造的医疗管,所述热塑性弹性体配混物包含:

- (i) 10-80 重量 % 的苯乙烯含量小于 20 重量 % 的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物;
- (ii) 20-90 重量 % 的聚烯烃;和
- (iii) 小于 3 重量 % 的抗氧化剂;

其中所述连接件和所述管通过单独的环己酮或者环己酮与甲乙酮的混合物溶剂粘结或熔接在一起。

2. 如权利要求 1 所述的医疗管套件,其特征在于,所述热塑性弹性体配混物还包含芥酸酰胺蜡。

3. 如权利要求 1 所述的医疗管套件,其特征在于,所述热塑性弹性体配混物的苯乙烯含量范围为 7-13%。

4. 如权利要求 1 所述的医疗管套件,其特征在于,所述热塑性弹性体配混物还包含第二氢化的苯乙烯丁二烯共聚物。

5. 如权利要求 1 所述的医疗管套件,其特征在于,所述热塑性弹性体配混物还包含第二聚烯烃。

6. 一种将由选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯和聚碳酸酯的热塑性材料制造的连接件与由基本无卤素、无增塑剂的热塑性弹性体配混物制造的管连接的方法,所述热塑性弹性体配混物包含:(i) 10-80 重量 % 的苯乙烯含量小于 20 重量 % 的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物;(ii) 20-90 重量 % 的聚烯烃;和 (iii) 小于 3 重量 % 的抗氧化剂;所述方法包括以下步骤:(a) 向所述管的外部施加包含环己酮的溶剂,和 (b) 使所述管与所述连接件接触足够长的时间,使得所述溶剂在所述管和连接件之间形成粘结。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述足够长的时间至少为两天。

可溶剂粘结的热塑性弹性体

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2008 年 12 月 16 日提交的代理人案卷号为 12008024 的美国临时专利申请序列第 61/138028 号的优先权,该临时申请通过参考结合于此。

发明领域

[0003] 本发明涉及热塑性弹性体,其为表现出弹性同时保持热塑性的聚合物配混物,适用于医疗产品,尤其是医疗管。

技术背景

[0004] 聚合物领域得到了快速发展,将材料科学从 19 世纪的木材和金属转变成 20 世纪中期的热固性聚合物的应用,进而转变成 20 世纪晚期的热塑性聚合物的应用。

[0005] 热塑性弹性体结合了热固性聚合物(例如硫化橡胶)的弹性和热塑性聚合物的加工性的益处。

[0006] 医疗管由多种材料制造,通常是灭菌的,直径较小。玻璃、金属、塑料和硅橡胶管被用于多种医疗应用中。常用于医疗管的材料是塑化的聚氯乙烯(PVC)。但是,塑化的 PVC 被认为是不利的,其原因不仅在于塑化剂迁移到表面,而且还在于不利的含卤素化合物。因此,人们通常对开发用于医疗管的替代性非卤素材料来代替塑化的 PVC 产生很大的兴趣。

[0007] 例如,弹性材料的一个制造商卡朗唐聚合物美国有限公司(Kraton Polymers U. S. LLC) 为市场带来两种氢化的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBC),这两种共聚物被认定为适用于医疗应用,称为 MD6932 级和 MD6945 级。卡朗唐聚合物美国有限公司已经提交了专利申请 WO 2005/095511 A1(Maris 等),该申请认定氢化的苯乙烯类嵌段共聚物组合物适合于在医疗管应用中用于外包模塑(overmolding)。

[0008] 发明概述

[0009] 但是,市场和这些领先苯乙烯嵌段共聚物树脂的制造商都没有认识到需要某种配混物,该配混物可以在需要耐久性连接的情况下用于医疗管。

[0010] 更具体来说,需要在医疗管中使用非卤化的配混物的制造商还需要某种管,其能与由其他塑料(如 PVC、聚碳酸酯(PC)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))制造的连接件之类的其他部件形成牢固连接。

[0011] 更具体来说,将医药流体递送给病人的静脉内管套件(set)的制造商需要某种用于管的配混物,能将该管与连接件粘结或熔接,所述连接件能与注射装置的其他部件连接,例如流体储器、泵、压力枕、和其他管。

[0012] 对于管与连接件的连接,溶剂粘结或熔接是优选的技术,因为这些技术便于操作、粘结或熔接具有强度和耐久性。而且,这些技术是比较廉价的工艺,能承受医疗产品的后续处理,例如灭菌。由于注射装置或套件的大部分部件出于医疗原因被设计成单次使用,因此必须能方便地处置,所述管、连接件和其他单次用品的制造成本是特别重要的。已经用于 PVC 的典型溶剂是环己酮或其与甲乙酮的混合物。

[0013] 因此,在本领域中需要这种一种配混物,其能用作医疗管,是非卤化的配混物,而且能与 PVC、PC 或 PMMA 溶剂粘结。

[0014] 已经发现,用于医疗管的配混物需要具备以下性质:可挤出性,与连接件的可溶剂粘结性,耐扭折性,无气味, γ 射线稳定性,对于流过管的药物的耐化学性,从管的低的可萃取性,从管的低的可浸出性,以及灭菌后的无粘性。为了传送医药流体,还强烈优选该管具有透明性,用于监控关键医药流体的流动。

[0015] 本发明解决了这些问题,获得一种热塑性弹性体配混物,其可用作医疗管,尤其是用于与连接件溶剂粘结或熔接从而与其他医疗设备一起使用的目的。

[0016] 本发明的一个方面是一种基本无卤素、无增塑剂的热塑性弹性体配混物,其包含 (a) 10-80 重量%的苯乙烯含量小于 20 重量%的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物;(b) 20-90 重量%的聚烯烃;和 (c) 小于约 3 重量%的抗氧化剂,其中该配混物能通过单独的环己酮或与甲乙酮混合的环己酮与另一种热塑性材料溶剂粘结或熔接。

[0017] 本发明的另一个方面是一种医疗管套件,其包括 (a) 由选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯和聚碳酸酯的热塑性材料制造的连接件,和 (b) 由上述热塑性弹性体配混物制造的医疗管,其中所述连接件和管通过单独的环己酮或与甲乙酮混合的环己酮溶剂粘结或熔接在一起。

[0018] 本发明的另一个方面是一种将上述连接件与上述管连接的方法,其包括以下步骤:(a) 向管外部施加包含环己酮的溶剂,和 (b) 使管与连接件接触足够长的时间,使得溶剂在管和连接件之间形成粘结。

[0019] 通过参考以下实施方式,本发明的特性将变得更为明显。

[0020] 发明实施方式

[0021] 氢化的苯乙烯丁二烯共聚物

[0022] 卡朗唐聚合物美国有限公司出售 Kraton G 品牌的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物,也称为苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS)。在许多等级的 Kraton 品牌 SEBS 聚合物中,已经发现苯乙烯含量小于 20%的 Kraton 品牌 SEBS 聚合物树脂适合于本发明,原因在于,需要低的苯乙烯含量来实现医疗管所需的肖氏 A 硬度值,尤其是当配混物中不存在增塑剂的时候。苯乙烯含量宜小于 18%,优选小于 15%。在这些候选产品中,优选使用 Kraton MD6945 SEBS。已知 Kraton MD6945 SEBS 的苯乙烯百分含量约为 11-14%,玻璃化转变温度为 -38°C ,肖氏 A 硬度为 35。

[0023] 出人意料地发现具有低的苯乙烯含量的 SEBS 能与医疗装置连接件溶剂粘结或熔接。这种出人意料地发现来源于对粘结强度的长达 3 天的自发测试。在粘结强度测试之前进行的其他测试不需要等待如此长的时间。

[0024] 通过比较发现,其他等级的氢化的 SBC(苯乙烯嵌段共聚物)不适合本发明,原因在于,它们的苯乙烯含量大于 20 重量%。这些等级的例子包括来自卡朗唐聚合物美国有限公司的 Kraton G 1650SEBS 和 Kraton G 1651 SEBS,以及来自美国库瑞公司 (Kuraray America Inc.) 的 Septon 8004 和 Septon 4033,以及各个氢化 SBC 制造商的类似产品。

[0025] 聚烯烃

[0026] 对于热塑性弹性体配混物,需要将热塑性聚合物与上述优选的弹性 SEBS 混合。由于聚烯烃的成本和性能方面的性质,优选使用聚烯烃作为用于热塑性弹性体配混物的热塑

性聚合物。

[0027] 在候选的聚烯烃中,优选聚丙烯。所述聚丙烯可以是均聚物或共聚物。

[0028] 有若干个跨国公司和国营公司生产聚烯烃。其中包括爱尼斯公司 (Ineos), 该公司制造用于本发明目的的可接受的聚丙烯。

[0029] 任选的添加剂

[0030] 本发明的热塑性弹性体配混物可以包含常规的塑料添加剂,其含量足以使得所述配混物获得所需的加工或性能性质。所述含量应当既不会造成添加剂浪费,又不会有害于配混物的加工或性能。热塑性配混物领域的技术人员不需要过多的实验,通过参考塑料设计图书馆 (www.williamandrew.com) 的“塑料添加剂数据库 (Plastics Additives Database)”(2004) 之类的论文,就能从多种不同的添加剂中进行选择,加入本发明的配混物中。

[0031] 任选的添加剂的非限制性例子包括粘合促进剂;生物杀灭剂(抗菌剂、杀真菌剂、和杀霉菌剂),抗雾化剂;抗静电剂;粘结剂,起泡剂和发泡剂;分散剂;填料和增量剂;烟雾抑制剂;可膨胀的焦炭形成剂(expandable char former);抗冲改性剂;引发剂;润滑剂;云母;颜料,着色剂和染料;增塑剂;加工助剂;其他聚合物;释放剂;硅烷,钛酸盐和锆酸盐;滑移剂和抗粘连剂;稳定剂;硬脂酸盐;紫外光吸收剂;粘度调节剂;蜡;以及它们的组合。

[0032] 但是必须注意,对于无气味产品的严格要求排除了粘结促进剂或其他添加剂的使用,而所述粘结促进剂或其他添加剂可能有助于溶剂粘结或熔接,但是对所述配混物作为医疗管的性能造成抑制。

[0033] 因此,期望基本无卤素的热塑性配混物主要由以下组分组成:(a) 10-80 重量%的苯乙烯含量小于 20 重量%的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物;(b) 20-90 重量%的聚烯烃;和(c) 小于约 3 重量%的抗氧化剂。

[0034] 表 1 显示本发明的热塑性弹性体配混物中各组分的可接受的、期望的、和优选的范围。

[0035]

组分(重量%)	可接受的	期望的	优选的
苯乙烯含量小于 20%的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物	10-80%	20-70%	20-60%
聚烯烃	20-90%	30-80%	40-80%
抗氧化剂	0-3%	0-2%	0-1%
其他添加剂	0-15%	0-10%	0-5%

[0036] 处理

[0037] 选择了合适的组分之后,本发明配混物的制备并不复杂。本发明的配混物可以按

间歇或连续操作制备。

[0038] 连续工艺的混合通常在挤出机中进行,该挤出机已经升温至足以熔化聚合物基质的温度,所有添加剂都在进料口加入,或者通过注射或侧面进料器在下游加入。挤出机速度约为 50-500 转 / 分钟 (rpm),优选约为 400rpm。通常将来自挤出机的输出物制粒,供之后挤出或模制成聚合物制品。

[0039] 随后的挤出或模制技术是热塑性聚合物工程设计领域的技术人员众所周知的。不需要过多的实验,只要参考“挤出,决定性工艺指导和手册 (Extrusion, The Definitive Processing Guide and Handbook)” ;“模制部件的收缩和翘曲手册 (Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage)” ;“专门化模制技术 (Specialized Molding Techniques)” ;“旋转模制技术 (Rotational Molding Technology)” ;和“模具、工具和模头修复焊接手册 (Handbook of Mold, Tool and Die Repair Welding)”,这些文献都由塑料设计图书馆 (www.williamandrew.com) 出版,可以使用本发明的配混物制造任意设想的形状和外观的制品。

实施例

[0040] 表 2 显示各实施例的组分来源。

[0041]

表 2	
组分	商业来源
Kraton MD6945 SEBS (13%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州休斯顿的 卡朗唐聚合物美国有限公司(Kraton Polymers U.S. LLC, Houston, Texas)
R01C-01 聚丙烯共聚物, 含有澄清剂 (2 MFR)	美国得克萨斯州里格城的艾尼斯公司 (Ineos, League City, Texas)
Profax PD 702NW 聚丙烯 (35 MFR)	美国得克萨斯州休斯顿的 利安德巴塞尔公司(LyondellBasell, Houston, TX)
Kraton G 1642 SEBS (21%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州休斯顿的卡朗唐聚合 物美国有限公司
Kraton G 1650 SEBS (30%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州休斯顿的卡朗唐聚合 物美国有限公司
Kraton G 1651 SEBS (30% 苯乙烯含量)	美国得克萨斯州休斯顿的卡朗唐聚合 物美国有限公司
Kraton G 1652 SEBS (30%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州休斯顿的卡朗唐聚合 物美国有限公司

[0042]

表 2	
组分	商业来源
Hybrar 7311 SEBS (12%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州帕萨迪纳的 美国库瑞公司(Kuraray America Inc., Pasadena, Texas)
Kraton FG1901X SEBS (粘结促进剂)	美国得克萨斯州休斯顿的卡朗唐聚合 物美国有限公司
SEPTON 8006 SEBS (35%苯乙烯含量)	美国得克萨斯州帕萨迪纳的美国库瑞 公司
SEPTON 4033 氢化的聚(苯乙烯-b-异戊 二烯/丁二烯-b-苯乙烯) (SEEPS)	美国得克萨斯州帕萨迪纳的美国库瑞 公司
Plexiglas VM100 PMMA (粘结促进剂)	美国宾西法尼亚州费城的沃特拉斯国 际公司(Altuglas International, Philadelphia, PA)
矿物油	日用品供货商(Commodity Suppliers)
D-040-W6 聚丙烯	美国宾西法尼亚州费城的松科化学公 司(Sunoco Chemicals Philadelphia, PA)
Regalite R1125 完全氢化的热塑性树脂 (粘结促进剂)	美国田纳西州金斯波特的 伊斯曼化学公司(Eastman Chemicals, Kingsport, TN)
芥酸酰胺(erucamide)润滑剂	美国亚利桑那州格伦代尔的艾卡沙化 学和染料公司(Aakash Chemicals & Dye Stuffs Inc, Glendale Hts, IL)
Irganox 1010 抗氧化剂	美国纽约州塔利顿的汽巴专业化学公 司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)
Ethanox 330 抗氧化剂	美国纽约州塔利顿的汽巴专业化学公 司
Irgafos 168 抗氧化剂	美国纽约州塔利顿的汽巴专业化学公 司

[0043] 各实施例和各比较例的所有组分都传送到双螺杆挤出机的进料口中,该挤出机的混合速度为 400rpm,温度为:1区 360 °F,2区 380 °F,3区 400 °F,4区 430 °F,5-8区和

模头 400 °F。配混之后,形成丸粒,将其模制成抗张测试用棒或板,或者挤出形成外径为 0.145-0.168 英寸且内径为 0.100-0.118 英寸的管,或者如下表中所示。

[0044] 表 3 显示所用的测试方法和所得的结果。使用标准抗张测试用棒进行标准物理性能测试,所述测试用棒是来自自由配混物模制的板的切割物。使用由配混物模制的 3.17 毫米厚度板进行雾度测试。另外,进行溶剂粘结测试,测试由配混物制造的管与由聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 制造的标准发布医疗连接件的溶剂粘结或熔接的粘着性。

[0045] 溶剂粘结测试包括将由配混物挤出的管浸入表中所述的溶剂中,然后将管连接到由 PMMA 制造的连接件中的孔中。然后以规定的时间间隔,将管和连接件样品放置在 Instron 抗张测试设备中,调节到以 20 英寸 / 分钟的速率张紧。测量从连接件拉出管所需的力,单位为磅,以评价管与连接件的粘结强度或粘着性。测得的最大时间为 3 天,对于允许粘结固化长达 7-10 天的情况而言,是最大粘结强度的良好预计。

[0046] 本发明的特性在于,已经发现对于热塑性弹性体和其他热塑性材料之间的溶剂粘结或熔接的界面进行的常规粘结强度测试不应限于仅仅一天或其一部分。本发明以以下出人意料的发现为基础,即,溶剂粘结需要几天的时间以在 SEBS TPE 和另一种塑料之间实现完全的粘结强度。

[0047] 换言之,其他人没有追求使用热塑性弹性体作为医疗管的原因部分在于,与 PVC 的溶剂粘结要在几小时之后才能实现最大粘结强度,而热塑性弹性体需要几天时间才能实现最大粘结强度。如下表 3 中所示,重要的是认识到低苯乙烯含量 SEBS 的应用,以及耐心等待到溶剂完全蒸发,并且认识到使用 SEBS TPE 作为医疗管的出人意料的结果(不含增塑剂),在管和塑料连接件之间实现可接受的粘结。

[0048] 表 3 分别显示实施例和比较例的配混物的配方,以及对这些配混物测得的性质。

[0049] 实施例 2 和 4 是内径为 0.104 英寸的管。实施例 8 的内径为 0.040 英寸。所有其他实施例和比较例都是内径为 0.118 英寸的管。

[0050]

表 3, 部分 1

		1	2	3	4	5	6	7
		配方						
Kraton MD6945		22	22	60	60	66	71	78
R01C-01		78	78	40	40	34	29	22
Kraton 1650								
Kraton 1652								
Kraton 1651								
Kraton FG1901X								
SEPTON 8006 (SEBS)								
SEPTON 4033 (SEEPS)								
Plexglas VM100								
矿物油								
D-040-W6								
Regalite R1125								
芥酸酰胺								
Irganox 1010								
Ethinox 330		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgafos 168		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		性质						
肖氏 A 硬度(ASTM D2240, 10 秒 延迟)		95	95	86	86	80	72	66
比重(ASTM D792)		0.89	0.89	0.88	0.88	0.88	0.89	0.88
抗张强度, psi (ASTM D412, 模头 C)		2263	2463	1321	1321	1360	960	1167
伸长率, % (ASTM D412, 模头 C)		573	573	397	397	618	539	483

[0051]

表 3, 部分 1

溶剂粘结测试

A= 环己酮; B= 四氢呋喃; C= 甲乙酮和环己酮的 15/85 混合物

	1	2	3	4	5	6	7
溶剂粘结测试, 1 小时 (磅)							
溶剂粘结测试, 1 小时 (磅)	9.970 A	9.970 A	7.260 A	7.260 A			
溶剂粘结测试, 8 小时 (磅)			10.150 A				
溶剂粘结测试, 19 小时 (磅)	10.760 A	10.170 A	7.170 A	7.170 A			
溶剂粘结测试, 72 小时 (磅)			8.820 A				
雾度 (ASTM D1003)	49		60				61

[0052]

表 3, 部分 2

配方						
	8	A	B	C	D	E
Kraton MD6945	78					
R01C-01	22	17				
Kraton 1650		83	11.5			
Kraton 1652				83.1		
Kraton 1651			23		32.2	
Kraton FG1901X			3.8			
SEPTON 8006 (SEBS)						27.5
SEPTON 4033 (SEEPS)						7.6
Plexglas VM100			15.3			9.5
矿物油			45.9	16.6	25.7	29.4
D-040-W6					22.5	25.6
Regalite R1125					19.3	
芥酸酰胺			0.25			
Irganox 1010			0.1		0.1	
Ethinox 330	0.1	0.1		0.14	0.14	0.19
Irgafos 168	0.1	0.1	0.15	0.11		0.19
性质						
肖氏 A 硬度 (ASTM D2240, 10 秒 延迟)	66	82	47	60	72	85
比重 (ASTM D792)	0.88	0.9	0.91	0.89	0.91	0.9
抗张强度, psi (ASTM D412, 模头 C)	1167	2072	478	917	1377	1560
伸长率, % (ASTM D412, 模头 C)	483	365	430	652	688	620

[0053]

表 3, 部分 2

溶剂粘结测试

A= 环己酮; B=四氢呋喃; C= 甲乙酮和环己酮的 15/85 混合物

	8	A	B	C	D	E
溶剂粘结测试, 1 小时 (磅)		4.7 A	1.900 B	4.300 A	5.200 C*	
溶剂粘结测试, 1 小时 (磅)						7.930 A
溶剂粘结测试, 8 小时 (磅)	5.360 A					
溶剂粘结测试, 19 小时 (磅)						8.260 A
溶剂粘结测试, 72 小时 (磅)		5.5 A	6.500 A		6.100 C*	
雾度 (ASTM D1003)						

*甲乙酮在约 2 小时内蒸发。

[0054] 实施例 1-8 都具有与比较例 A 类似的肖氏 A 硬度、比重、抗张强度和伸长率值, 证明由低苯乙烯含量 SEBS 制备的医疗管对热塑性弹性体配混物的物理性质没有不良影响。

对于本领域技术人员而言,SEBS 和聚丙烯的量的变化显示了用于医疗管的配混物的可能物理性质的范围。

[0055] 比较例 B、D 和 E 对于医疗管而言不能令人满意,因为粘结促进剂使得配混物具有不可接受的气味。

[0056] 比较例 D 和 E 是热塑性弹性体配混物,但是它们没有使用低苯乙烯含量 SEBS 作为弹性体组分。比较例 D 的溶剂粘结测试结果比实施例 1-4 差。

[0057] 所有比较例 B-E 都包含矿物油,这是一种不利的增塑剂。比较例 B-D 的溶剂粘结测试结果比实施例 1-4 差。比较例 B 和 D 即使在使用有气味的粘结促进剂的情况下,也具有不可接受的低的粘结强度。比较例 C 使用油增量的配方,不含粘结促进剂添加剂,具有不可接受的低的粘结强度。

[0058] 发现比较例 E 具有可接受的粘结强度,远大于政府规定所需的 5 磅断裂力。但是比较例 E 使用有气味的粘结促进剂,使其不能用于医疗管。

[0059] 实施例 1-4 实现了本发明的所有目的,但是不依赖于有气味的粘结促进剂。实施例 1-4 都具有远大于 5 磅断裂力的粘结强度,在大多数情况下超过 8 磅断裂力的优选商用值。

[0060] 实施例 1 和 3 与实施例 2 和 4 之间的差别显示,管的尺寸不同的确在粘结强度方面引入了一定程度的变化,但是所有的尺寸都产生远大于 5 磅断裂力的粘结强度。

[0061] 实施例 1 和 2 与实施例 3 和 4 之间的差别显示,配方中 SEBS 与聚烯烃的比例可以在很宽的范围内变化,但是仍然实现本发明的所有目的。

[0062] 使用苯乙烯含量小于 20 重量%的氢化的苯乙烯丁二烯共聚物对于本发明配混物的性能而言是关键性的。虽然比较例 A 具有与实施例 8 相当的溶剂粘结强度,因此似乎是合适的,但是还要考虑其他的重要物理性质:表面外观、透明度、以及管在扭折或夹紧之后是否能回复原样。

[0063] 实施例 9-10 和比较例 F-G

[0064] 表 4 显示了氢化的苯乙烯丁二烯共聚物的种类对由这些配混物制备的管的性能的影响。所有组分都使用 Henschel 混合器进行预混合,然后使用共同旋转的双螺杆挤出机进行配混。用 Gala 水下制粒机对挤出物进行制粒。为了测定配混物的机械性质,采用以下温度曲线和工艺条件、利用注模机模制板(12.7 厘米 × 15.2 厘米 × 0.32 厘米):

[0065] 温度:227/227/204/182°C

[0066] 工艺条件:15.17 兆帕,120rpm,0.5 秒,6.2 兆帕/6.2 兆帕,5/5/25 保持时间/堵塞时间/冷却时间,单位为秒。

[0067] 根据以下标准方法测试以下物理性质:比重:ASTM D792;硬度(肖氏 A):ASTM D2240,10 秒延迟;毛细管流变性:在 200°C 测定;抗张性质:ASTM D412,模头 C。专门化的测试方法为:

[0068] 管挤出:要评价溶剂粘结性,使用 Brabender 挤出机,在 190°C 将丸粒挤出形成 4.16 毫米(±0.63 毫米)外径且 2.79-2.95 毫米(±0.63 毫米)内径的管。使用合适的管模头,调节挤出机的 RPM,制备具有所需外径的管供粘结测试使用。

[0069] 溶剂粘结测试:对于管-连接件组合件,将管切割成长度为 10.16 厘米。将管的一端浸入环己酮中,这是一种长久以来已经用于 IV 管工业中的常用溶剂,插入由 PMMA 制备的

连接件中。1 小时、24 小时或 72 小时之后，将连接件 - 管组合件装入 Instron 中，将管从连接件中拉出，记录拉出所需的力或能量。测定拉出力为拉出管的最大力，由曲线之下的面积测定拉出所需的能量。一般来说，对于 IV 管而言，所需拉出力为最小 5 磅力 (22 牛顿)。

[0070] 管扭折测试：通过将管折叠形成 2.54 厘米直径的圆圈，对管的扭折情况进行测试。形成扭折的管不能接受用于医疗静脉内管。

[0071]

表 4				
实施例	9	10	F	G
MD6945	65.7			
7311		62.4		
G1650			65.7	
G1652				59.9
R01C-01	34.1	37.4	34.2	39.9
AO (抗氧化剂, Ethanox 330 和 Irgafos 168)	0.2	0.2	0.1	0.2
200°C 时的流变性				
粘度, 67023/秒	10.3	9.8	8.7	17.9
粘度, 11170/秒	35.7	35	33.8	71.7
粘度, 1340.5/秒	171	160	172.6	337
粘度, 223.41/秒	618	550	603.6	1286
粘度, 67.023/秒	1360	1261	1416.3	2944

[0072]

表 4				
实施例	9	10	F	G
模制的板				
硬度 (肖氏 A)	80	84	88	90
50 % 模量 (psi)	476	625	709	1340
挤出的管				
表面	平滑	平滑	平滑	平滑
管的透明性	透明	透明	半透明	半透明
扭折	否	否	是	是
拉出力(磅力) - 1 小时	-	-	16	23
拉出能量(磅力英寸) - 1 小时	-	-	18.2	29
拉出力(磅力) - 24 小时	6	7	14	21
拉出能量(磅力英寸) - 24 小时	20.1	13.2	11.1	19.5
总计 % 苯乙烯	8.5	7.5	19.7	17.4
η (R01C-01)/ η (橡胶), 223/秒 (η : 粘度)	0.62	0.69	$\ll 0.27$	0.27

[0073] 实施例 9-10 和比较例 F-G 之间在管性质方面的差别直接来源于配混物中苯乙烯的百分含量。对于医疗等级管而言,管的扭折和半透明是不可接受的,即使溶剂粘结结果是可接受的。

[0074] 实施例 11-18

[0075] 本发明的其他实施方式由实施例 11-16 获得。按照与实施例 9 和 10 相同的方式制备和测试配混物。表 5 显示配方和结果。在这些实施例中加入芥酸酰胺蜡,以帮助管圆周在夹紧压力卸除之后回复原样。

[0076]

表 5

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18
MD6945	59.7	59.9	59.7	59.7	50.4	50.4	65.6	50.4
G1642H	-	-	-	-	12.6	12.6	-	12.6
R01C-01	39.8	31.9	24.9	19.9	36.5	18.3	19.9	36.5
Profax PD702NW	-	8.0	14.9	19.9	-	18.3	13.9	-
蜡-芥酸酰胺	0.2	0	0.2	0.2	0.22	0.22	0.25	0.22
AO (抗氧化剂, Ethanox 330 和 Irgafos 168)	0.3	0.2	0.3	0.3	0.32	0.32	0.3	0.32
流变性, 200°C								
粘度, 67023/秒	10.4	10.2	9.8	9.9	10.8	9.7	9.9	12.0
粘度, 11170/秒	37.0	35.8	34.1	33.4	39.2	36.0	35.7	46.7
粘度, 1340.5/秒	165	166	159	160	190	175	170	218
粘度, 223.41/秒	598	597	564	581	714	640	609	802
粘度, 67.023/秒	1255	1196	1094	1179	1546	1292	1383	1688
模制的板								
肖氏 A 硬度:	83.5	84.2	83.9	81.9	80.2	80.9	80	83
比重	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	--	--
50%模量(psi):	784	586	744	632	592	581	515	658
抗张强度(psi):	1748	1463	1789	1689	1475	1608	1489.47	1429.9
抗张伸长率 (%):	471	473	533	656	533	565	492.3	411.30
挤出的管								
表面	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
扭转	否	否	否	否	否	否	否	否
拉出力(磅力)-1 小时	10	11.5	10.7	9.3	9.9	8	--	--
拉出能量(磅力英寸)-1 小时	36.9	71.2	39.6	46.8	49.5	17.3	--	--
拉出力(磅力)-24 小时	11.5	8.8	10.9	9.1	8.5	8.2	--	--

[0077]

表 5

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18
拉出能量(磅力英寸) -24 小时	48.5	34.5	38.2	20.4	32.3	23.2	--	--
总计 %苯乙烯	7.8	7.8	7.8	7.8	9.2	9.2		

[0078] 实施例 11-18 证明所有配方都能良好地加工成管, 根据橡胶和聚丙烯的种类不同, 配混物的硬度和抗张模量略有不同。拉出力取决于配混物的硬度和 / 或模量。拉出能量似乎取决于配混物中所用的聚丙烯的种类, 聚丙烯的熔体流速越高, 则拉出能量越低。蜡的存在不会影响管的溶剂粘结性, 但是的确能改善夹紧回复的时间间隔。

[0079] 由实施例 11-18 的这些配方制备的管是透明的、平滑的, 不会发生扭折。

[0080] 由于本发明在测试粘结强度时需要间隔至少两天,并且优选间隔更长时间,而且使用了低苯乙烯含量的 SEBS,因此,本发明出人意料地能有益地用于拯救生命的医疗管市场。

[0081] 本发明不限于以上实施方式。权利要求如权利要求书中所述。