



PL0000350

RZECZPOSPOLITA  
POLSKAUrząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑲ PL ⑪ 169177

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 295304

⑤① IntCl<sup>6</sup>:  
C08L 23/10

㉑ Data zgłoszenia: 16.07.1992

Opis patentowy  
przedrukowano ze względu  
na zauważone błędy

⑤④

Sposób wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu

④③ Zgłoszenie ogłoszono:  
24.01.1994 BUP 02/94⑦③ Uprawniony z patentu:  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa, PL④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
28.06.1996 WUP 06/96⑦② Twórcy wynalazku:  
Zbigniew Zimek, Warszawa, PL  
Zofia Bułhak, Warszawa, PL  
Jerzy Bojarski, Warszawa, PL  
Krzysztof Mirkowski, Legionowo, PL  
Wacław Stachowicz, Warszawa, PL

⑤⑦

Sposób wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu o jakości medycznej, **znamienny tym**, że do homopolimeru polipropylenu, jako składnika podstawowego, dodaje się kopolimeru propylen-etylen zawierającego 10-50% wagowych etylenu w ilości 5-50% wagowych w stosunku do masy polipropylenu a następnie kopolimeru etylen-octan winylu zawierającego 5-50% wagowych octanu winylu w ilości 1-15% wagowych w stosunku do masy polipropylenu i polistyrenu suspensyjnego w ilości 0-5% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, składniki te poddaje się mieszaniu, a następnie modyfikacji drogą mikroheterogenizacji w stanie stopionym w temperaturze 190-270°C i korzystnie granulowaniu.

PL 169177 B1

## SPOSÓB WYTWARZANIA KOMPOZYCJI POLIMERÓW NA BAZIE POLIPROPYLENU

### Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu o jakości medycznej, z n a m i e n n y   t y m, że do homopolimeru polipropylenu, jako składnika podstawowego, dodaje się kopolimeru propylen-etylen zawierającego 10-50% wagowych etylenu w ilości 5-50% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, a następnie kopolimeru etylen-octan winylu zawierającego 5-50% wagowych octanu winylu w ilości 1-15% wagowych w stosunku do masy polipropylenu i polistyrenu suspensyjnego w ilości 0-5% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, składniki te poddaje się mieszaniu, a następnie modyfikacji drogą mikroheterogenizacji w stanie stopionym w temperaturze 190-270°C i korzystnie granulowaniu.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu o jakości medycznej. Znane są sposoby wytwarzania polipropylenu odpornego radiacyjnie o określonych kompozycjach. W większości z nich do polipropylenu dodaje się duże ilości związków małowcząsteczkowych w postaci antyutleniaczy, stabilizatorów, ich mieszaniny oraz środków zwiększających ruchliwość łańcuchów polimeru, takich jak wosk polietylenowy, olej parafinowy, olej silikonowy. Dodatki te zwiększają odporność na promieniowanie jonizujące, jednakże powodują zwiększenie zawartości związków organicznych małowcząsteczkowych, co ogranicza zastosowanie ich do produkcji sprzętu medycznego ze względu na wymagania Farmakopei Europejskiej. Według tych wymagań polipropylen lub jego modyfikacje, stosowane do wytwarzania sprzętu medycznego sterylizowanego radiacyjnie, oprócz odporności radiacyjnej na dawki 25-35 kGy i zachowania wytrzymałości mechanicznych przez 3 lata składowania, musi się charakteryzować zawartością związków organicznych oznaczanych w wyciągu heksanowym niższą niż 0,2, określonych metodą spektrofotometryczną.

W opisie patentowym RPA nr ZA 8.509.604 podano skład mieszaniny polipropylen z 5-30% wagowych kopolimeru etylen-octan winylu z dodatkiem stabilizatorów, jako materiału do produkcji strzykawkę jednorazowego użytku. Nasze badania w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej wykazały jednak, że dwuskładnikowe mieszaniny bez procesu mikroheterogenizacji w stanie stopionym nie blokują rodników alkilowych, alilowych i nadtlenkowych i po jednomiesięcznym składowaniu następuje obniżenie wytrzymałości mechanicznej aż do pęknięcia korpusów strzykawkę włącznie.

Powszechnie znana metoda sterylizacji sprzętu medycznego tlenkiem etylenu, celem uzyskania jego jałowości, spotyka się w medycynie z oceną krytyczną ze względu na dużą pozostałość tlenku etylenu i jego pochodnych w sprzęcie medycznym, co ma szkodliwy wpływ na zdrowie pacjentów. Natomiast sterylizacja wiązką elektronów lub promieniami gamma zapewnia jałowość sprzętu medycznego, spełnia wymagania zawarte w Farmakopei Europejskiej, normach międzynarodowych i pozwala na uzyskanie wyrobów o najwyższej jakości.

Homopolimer polipropylenu nie jest odporny radiacyjnie i pod wpływem promieniowania jonizującego w czasie sterylizacji tworzą się w nim rodniki alkilowe, alilowe, a następnie w połączeniu tych rodników z tlenem z otoczenia w procesie autoutlenienia powstają rodniki nadtlenkowe. Rodniki te prowadzą do degradacji łańcuchów homopolimeru, zmian w strukturze fizycznej aż do wystąpienia kruchości wyrobów. Rodniki alkilowe, alilowe i nadtlenkowe w polipropylenie wymagają dodatkowego procesu blokowania ich, celem zabezpieczenia łańcuchów homopolimeru przed degradacją i zmianami właściwości fizycznych, zwłaszcza wytrzymałości mechanicznych.

Kompozycją polipropylenu o jakości medycznej, użytej w wynalazku, jest modyfikacja wieloskładnikowa następujących polimerów: homopolimer polipropylenu jako składnik podstawowy, kopolimer propylen-etylen zawierający od 10 do 50% wagowych etylenu w ilości 10-50% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, kopolimer etylen-octan winylu zawierający 5-50% wagowych octanu winylu w ilości 1-15% wagowych w stosunku do masy polipropylenu oraz polistyren suspensyjny ogólnego zastosowania w ilości 0-5% wagowych w stosunku do masy polipropylenu w zależności od tego, czy sprzęt medyczny wykonany z tej kompozycji, sposobem według wynalazku, będzie sterylizowany wiązką elektronów, czy też promieniami gamma. Składniki te mogą być wprowadzane do procesu modyfikacji oddzielnie lub w postaci przedmieszek wieloskładnikowych otrzymanych metodą mieszania.

Sposób wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu według wynalazku polega na tym, że do homopolimeru polipropylenu jako składnika podstawowego o zmiennej procentowej zawartości, dodaje się granulaty kopolimeru propylen - etylen zawierający od 10 do 50% wagowych etylenu w ilości 5 - 50% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, a następnie dodaje się granulaty kopolimeru etylen-octan winylu zawierający 5-50% wagowych octanu winylu w ilości 1-15% wagowych w stosunku do masy polipropylenu, a na końcu dodaje się polistyren suspensyjny w postaci perełek w ilości 0-5% wagowych w stosunku do masy polipropylenu. Jeśli sprzęt medyczny wykonany z tej kompozycji sterylizowany ma być wiązką elektronów nie dodaje się polistyrenu suspensyjnego. Jednak sterylizacja promieniami gamma wyrobów medycznych wymaga dodatku polistyrenu. Wszystkie składniki miesza się w mieszalniku szybkoobrotowym o regulowanych obrotach mieszania. Otrzymaną mieszaninę składników poddaje się następnie procesowi mikroheterogenizacji w stanie stopionym w temperaturze 190°C - 270°C. Proces stapiania mieszaniny składników prowadzi się w wyciśnarce ślimakowej o średnicy d=90 mm, o stosunku długości ślimaka średnicy L/d=20, z cylindrem zakończonym siem spiętrzającym i głowicą z otworami na pręty przeznaczone do granulacji. Proces ten prowadzi się w zakresie temperatur poszczególnych stref ogrzewania elektrycznego od 190°C do 270°C. Proces mikroheterogenizacji mieszaniny składników przebiega w tych temperaturach dzięki naprężeniom ścinającym i szybkości ścinania wytwarzanych przy 90 obrotach na minutę ślimaka w wyciśnarce. Końcowym etapem sposobu wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu, według wynalazku, jest korzystne granulowanie prętów wychodzących z głowicy wyciśnarki.

Zaletą sposobu wytwarzania kompozycji polimerów na bazie polipropylenu według wynalazku z wykorzystaniem zastosowanego składu jest uzyskanie nieoczekiwanego efektu technicznego. Polega on na tworzeniu się nadcząsteczkowych struktur aglomeracyjnych w stanie stopionym, obecność których powoduje blokadę rodników alkilowych, alilowych i nadtlenkowych w polipropylenie, co zapewnia odporność tej kompozycji na promieniowanie jonizujące wyrobów medycznych sterylizowanych zarówno wiązką elektronów, jak i promieniami gamma, a również zapewnia jakość medyczną i zachowanie wytrzymałości mechanicznej wyrobów przez 3 lata zgodnie z wymaganiami Farmakopei Europejskiej i normami.

Przedmiot wynalazku jest bliżej zilustrowany przykładami wykonania.

**P r z y k ł a d I.** 8 kg polipropylenu o nazwie Malen P J601 o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 6,7 g/10 min zmieszano z 1,5 kg kopolimeru propylen-etylen o nazwie Malen P J330, o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 2g/10 min, z 0,4kg kopolimeru etylen-octan winylu, o symbolu UL00115 i wskaźniku płynięcia WSP/190°C, 2,16kg/ = 6g/10 min, z 0,1kg polistyrenu o nazwie Owispol SD i o wskaźniku płynięcia WSP/190°C, 2,16kg/ = 5g/10 min. Mieszaninę polimerów wprowadzono do ciągu granulującego, złożonego z wyciśnarki ślimakowej o stosunku L/d = 25, głowicy z otworami o  $\phi$  3 mm, wanny chłodzącej i granulatora. Proces fizyczny modyfikacji polipropylenu nastąpił w cylindrze i głowicy wyciśnarki w stanie stopionym w temperaturze 220-250°C w czasie intensywnego mieszania przy obrotach ślimaka 95 obr/min. Uzyskano w efekcie 9,95 kg granulatu kompozycji polipropylenu o jakości medycznej, odpornego radiacyjnie o symbolu umownym PP-J601-MKE93, o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 6,1g/10 min. Wyciąg heksanowy tej kompozycji polipropylenu wyniósł 0,09. Kompozycja zawierająca polistyren przeznaczona jest na wyroby medyczne sterylizowane promieniami gamma.

P r z y k ł a d II. 8,5 kg polipropylenu o nazwie Malen P J601 o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg = 6,7g/10 min zmieszano z 1,0kg kopolimeru propylen-etylen o nazwie Malen P J330, o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 2g/10 min, z 0,4kg kopolimeru etylen-octan winylu o symbolu UL00115 i wskaźniku płynięcia WSP/190°C, 2,16kg/ = 6g/10 min, a następnie wprowadzono do ciągu granulującego. Zakres temperatury cylindra i głowicy wyciarki tego ciągu wynosił 225 - 255°C, obroty ślimaka wyciarki 98 obr/min. Uzyskano w efekcie 9,93kg granulatu kompozycji polipropylenu odpornego radiacyjnie o jakości medycznej i wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 6,2g/10 min, o symbolu umownym PP-PJ601-MKE93. Wyciąg heksanowy PP-PJ601-MKE93 wyniósł 0,12. Kompozycja bez polistyrenu przeznaczona jest do produkcji sprzętu medycznego sterylizowanego wiązką elektronów.

P r z y k ł a d III. 5 kg polipropylenu o nazwie Malen P J601 o wskaźniku płynięcia WSP/230°C, 2,16kg/ = 6,5/10 min, zmieszano z 4,2kg kopolimeru propylen-etylen o nazwie Malen P J330, o WSP/230°C; 2,16kg/ = 2g/10 min, z 0,5kg kopolimeru etylen-octan winylu o symbolu UL00115 i WSP/190°C; 2,16kg/ = 6g/10 min, z 0,3kg polistyrenu o nazwie Owispol SO, o WSP/190°C; 2,16kg/ = 5g/10 min. Przedmieszkę polimerów wprowadzono do ciągu granulującego i wytłoczono w temperaturze cylindra wyciarki i głowicy 220-250°C, przy obrotach ślimaka wyciarki 100 obr/min. Otrzymano w efekcie 9,94 kg granulatu kompozycji polipropylenu odpornego radiacyjnie o jakości medycznej w postaci koncentratu o symbolu umownym P-J601-KMKE93-Konctr. Wskaźnik płynięcia koncentratu wyniósł WSP/230°C; 2,16kg/ = 5,4g/10 min. Wyciąg heksanowy koncentratu P-J601-KMKE93-Konctr. = 0,12. Koncentrat ten po zmieszaniu w mieszalniku z granulatem polipropylenu o nazwie Malen P J601 w stosunku 1:1 zastosowano do wtrysku wyrobów medycznych sterylizowanych radiacyjnie.

Z kompozycji polipropylenu o jakości medycznej, użytej w wynalazku o symbolu umownym PP-J601-MKE93, wskaźniku płynięcia WSP/230°C; 2,16kg = 6,1g/10 min i wyciągu heksanowym 0,09 wykonano strzykawkę jednorazowego użytku o pojemności 20ml, które następnie sterylizowano radiacyjnie wiązką elektronów dawką 35kGy. Strzykawki te przekazano Zakładowi Materiałów Medycznych Instytutu Leków w Warszawie do badań kwalifikacyjnych właściwości mechanicznych, chemicznych i biologicznych. Wyniki tych badań przedstawione są w tabeli I.

Tabela I

Wyniki badań strzykawk jednorazowego użytku o pojemności 20 ml

	Wyniki badań
1. Właściwości mechaniczne ściskanie korpusu strzykawk o pojemności 20ml do 70% odkształcenia przy prędkości ściskania 10mm/min i zakresie sił 200N	nie pękają
2. Chemiczne i biologiczne	
2.1. zawartość substancji organicznych: absorpcja w UV 20-krotnie rozcieńczonego wyciągu heksanowego	0,09 - 0,11
2.2. badania wyciągu wodnego:	
- smak, zapach, barwa, zmętnienie	brak
- alkaliczność, ml 0,01N HCl/50ml	0,0
- kwasowość, ml 0,01N NaOH/50 ml	0,0
- związki redukujące, ml 0,01 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /20ml	0,1

ciąg dalszy tabeli I

	Wyniki badań
- związki absorbujące w UV w zakresie 230 nm	0,03
- zanieczyszczenia jonami $\text{NH}_4^-$	brak
- zanieczyszczenia jonami $\text{Cl}^-$	brak
- zawartość metali ciężkich w przeliczeniu na Pb	brak
- związki niełotne z parą wodną, mg/100ml	poniżej czułości metody
- toksyczność dla ryb akwariowych	nie stwierdzono
- działanie hemolityczne, %	nie stwierdzono
- jałowość	nie stwierdzono
	obecności typowych drobnoustrojów

Na podstawie opinii Instytutu Leków i oceny użytkowania tych strzykawkę przez Akademię Medyczną w Warszawie, Ministerstwo Zdrowia i Opieki Społecznej wydało zezwolenie nr 91/92 z dnia 14 maja 1992 r. na dopuszczenie do użytku w ochronie zdrowia w/w strzykawkę.