

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 637**

51 Int. Cl.:

C08J 3/20 (2006.01)

C08L 9/10 (2006.01)

C08J 5/02 (2006.01)

A61F 6/04 (2006.01)

B29C 41/00 (2006.01)

A61B 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2007 E 07712882 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2001936**

54 Título: **Preservativos de poliisopreno**

30 Prioridad:

31.03.2006 GB 0606536

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.11.2015

73 Titular/es:

**LRC PRODUCTS LIMITED (100.0%)
103-105 Bath Road
Slough, Berkshire SL1 3UH, GB**

72 Inventor/es:

**ATTRILL, JULIE, ANN;
BALLARD, MELISSA, JANE y
ALSAFFAR, EMAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 550 637 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preservativos de poliisopreno

La presente invención se refiere a procedimientos de fabricación de látex de poliisopreno sintético según la reivindicación 1 y a preservativos de poliisopreno sintético, y a preservativos obtenidos a partir de dichos procedimientos según la reivindicación 13.

El caucho natural, que está compuesto principalmente por cis-1,4-poliisopreno, se ha usado ampliamente como material para la construcción de objetos moldeados por inmersión, tales como guantes quirúrgicos, globos, preservativos y similares. No obstante, los artículos moldeados a partir de látex de caucho natural están asociados a una serie de problemas de salud. Algunos usuarios experimentan reacciones alérgicas u otras reacciones adversas (tales como dermatitis irritante) al caucho natural (más específicamente, a proteínas remanentes en el caucho natural o a productos químicos añadidos para promover el curado de la película), que pueden tener como consecuencia síntomas dolorosos o desagradables.

Se han usado diversos elastómeros sintéticos como sustitutos de caucho natural. Se han usado, por ejemplo, materiales de caucho sintético de nitrilo y cloropreno en la fabricación de guantes quirúrgicos y guantes para examinación. Sin embargo, estos materiales no tienen los valores de referencia de resiliencia alta y de tracción baja (resiliencia) del caucho natural. Se ha usado también poliuretano como sustituto del caucho natural, pero aunque los poliuretanos tienen una resistencia a la tracción muy alta, carecen de los valores de referencia de resiliencia y de tracción baja del caucho natural. Como consecuencia, se ha encontrado que los poliuretanos son inadecuados para muchas aplicaciones de caucho natural.

El desarrollo de un reemplazo verdadero para el caucho natural se ha demostrado que es difícil, con variantes sintéticas que tienen normalmente, por ejemplo, diferentes características de peso molecular que el caucho natural. Esto ha dado como resultado, a su vez, películas de poliisopreno sintético que tienen un balance inferior de propiedades en comparación con las de una película de caucho natural vulcanizado.

En particular, en intentos de uso de cis-1,4-poliisopreno (el componente principal del caucho natural) sin la proteína que se conserva a partir de fuentes de caucho natural, se ha hallado que los productos moldeados por inmersión resultantes, en particular preservativos, carecen de las características de tracción que son una propiedad importante de estos dispositivos, y pueden ser, mecánicamente, menos fuertes. Por ejemplo, el documento US 3.917.746 reconoce que los productos moldeados a partir de cis-1,4-poliisopreno sin modificar se deforman al extraer el artículo curado del molde, y contienen estrías y surcos en la película de caucho, lo que produce deficiencias mecánicas.

Diversos documentos describen intentos para mejorar la resistencia a la tracción de caucho de poliisopreno sintético aumentando la reticulación del caucho de poliisopreno usado.

El documento US 3215649 divulga látices de caucho de poliisopreno que pueden curarse usando azufre y alquilditiocarbamatos de cinc y cinc-mercaptobenzotiazol con óxido de cinc como activador. El látex se prevulcaniza a 40 °C o 50 °C a una densidad de reticulación adecuada durante 72 horas a 40 °C o 16 horas a 50 °C. Este tiempo puede reducirse usando temperaturas más elevadas, pero no son recomendables temperaturas superiores a 65 ° - 70 °C, ya que el látex comienza a degradarse. El valor máximo de resistencia a la tracción dado es de 460 psi (aproximadamente 3 MPa), que es inadecuado para un preservativo.

El documento US 6329444 divulga dispositivos fabricados mediante la inmersión en látex de caucho de poliisopreno, pero sin usar componentes que contienen azufre. En general, usan peróxidos y altas temperaturas o radiación de alta energía. El curado con peróxidos requiere que se excluya el oxígeno del sistema durante el curado, e incluye la inmersión del látex de caucho de poliisopreno en un baño de sales fundidas (por ejemplo a 180 °C). La técnica excluye el uso de una línea de inmersión de preservativos de látex convencional, de modo que no es adecuada para fabricar preservativos.

El documento US 6618861 divulga un procedimiento de fabricación de guantes que tiene una porción de muñeca transparente, a partir de una serie de materiales que incluyen látex de caucho de poliisopreno. Los detalles del procedimiento dados están limitados, pero se proporciona una formulación para látex de caucho de poliisopreno en el Ejemplo 2 que incluye cinco aceleradores (disulfuro de tetrametiluram, cinc-2-mercaptobenzotiazol, dibutilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc y 1,2-difenil-2-tiourea), así como azufre y óxido de cinc como agentes de vulcanización. Las propiedades de tracción de las películas producidas a partir de estos componentes aceleradores preferentes dan como resultado una resistencia a la tracción significativamente reducida: el uso de un sistema acelerador de tres partes se enseña, por lo tanto, que es esencial. El procedimiento comprende una etapa de prevulcanización después de la mezcla, lo que requiere calentamiento superior a 20 °C, preferentemente de 25 a 30 °C, y la inmersión se lleva a cabo también a temperaturas de 20 °C o superiores. Las temperaturas de precurado de 20 °C proporcionan valores malos de resistencia a la tracción (equivalentes a 15-17 MPa), lo que sugiere que deberían usarse temperaturas más elevadas. El valor de resistencia a la tracción comunicado más elevado obtenido usando el procedimiento reivindicado es de 3939 psi (equivalente a 27,2 MPa), después de un almacenamiento durante 6 días a temperatura ambiente. Son deseables para preservativos

resistencias a la tracción más elevadas.

El documento US-A1-2004/071909 divulga un procedimiento de fabricación de artículos de poliisopreno de pared fina a alta temperatura.

5 El documento WO2006/081415 divulga productos de película usando poli(óxidos de nitrilo) como agentes reticulantes.

10 El documento WO 03/072340 divulga preservativos fabricados a partir de látex de caucho de poliisopreno curado usando aceleradores seleccionados de uno o más de polisulfuro de diisopropilxantogeno, disulfuro de tetraetiluram y dietilditiocarbamato de cinc. Esta memoria descriptiva se refiere a un artículo de poliisopreno de la técnica anterior fabricado usando una mezcla de azufre, óxido de cinc y ditiocarbamato como paquete de curado. No obstante, se indica que el látex muestra una estabilidad en almacenamiento mala, coagulándose en un periodo de pocos días después de la mezcla.

15 Existe una necesidad establecida de un preservativo que no muestre deterioro en sus propiedades físicas con el envejecimiento y de preservativos que no muestren deterioro en sus propiedades después de la maduración del látex de caucho de poliisopreno mezclado. No se proporcionan datos en la memoria descriptiva que muestren que la formulación reivindicada proporcione estas propiedades, de hecho no se proporcionan datos sobre el efecto del envejecimiento en el preservativo o en el látex.

La memoria descriptiva indica también que los sistemas aceleradores convencionales (presumiblemente aquellos que no contienen xantatos), que usan ditiocarbamatos de cinc tales como dibencilditiocarbamato de cinc, proporcionan vidas en inmersión aceptables significativamente más cortas para el látex de caucho de poliisopreno.

20 Los parámetros del procedimiento dados requieren que la primera inmersión se seque a 60 °C durante 3-4 minutos, se enfríe a TA o una temperatura inferior y después la segunda inmersión se seque a 60 °C durante 3-4 minutos, se forme la perla, el preservativo se lixivie a 60 °C o una temperatura superior durante 1 min y después se cure a 300 °C [sic] durante 5 minutos antes de una lixiviación final a 60 °C-65 °C durante 1 min. Se establece que el látex inicial (Tabla 2) tiene una temperatura de 77 °F (25 °C).

25 El documento US 6828387 divulga un procedimiento de fabricación de artículos a partir de látex de caucho de poliisopreno. Se usa un sistema acelerador de tres partes que comprende un ditiocarbamato, un tiazol y una guanidina y se establece que el látex mezclado muestra una estabilidad en almacenamiento prolongada de hasta 8 días en comparación con los 3-5 días típicos para látex de caucho de poliisopreno.

30 Existe un procesamiento de precurado inicial realizado a menos de 35 °C durante 90-150 minutos y el látex mezclado puede almacenarse hasta 8 días a 15 °C-20 °C. En los ejemplos, el látex se mezcla a una temperatura de 25 °C y se mantiene a una temperatura inferior a 25 °C. Los conformadores de guantes, con un recubrimiento anticoagulante, se sumergen en el látex de caucho de poliisopreno mezclado a temperatura ambiente a una temperatura entre 20 °C-25 °C, se calienta a 70 °C durante 1 minuto, después se lixivía a 65 °C durante 5 minutos, después se seca a 70 °C durante 5 minutos antes del curado final a 120 °C durante aproximadamente 20 minutos.

35 En todos los procedimientos descritos previamente, se introducen algunos grados de prevulcanización en el látex. Los inventores han hallado que incluso bajos niveles de prevulcanización pueden tener un efecto adverso sobre las propiedades físicas de los productos fabricados. Habiendo apreciado este problema, los inventores han ideado ahora un modo de superarlo o de minimizarlo sustancialmente.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un látex de poliisopreno sintético mezclado adecuado para fabricar películas de látex, procedimiento que comprende (a) mezclar un látex de poliisopreno sintético con ingredientes de mezcla adecuados, (b) madurar el látex y opcionalmente (c) almacenar el látex; caracterizado porque las etapas (a), (b) y (c) si están presentes se llevan a cabo a una temperatura inferior a 17 °C para minimizar la prevulcanización del látex. La invención también incluye la fabricación de artículos de película fina, en particular se proporcionan preservativos a partir del látex mezclado.

45 También se proporciona, en un segundo aspecto, un procedimiento de fabricación de un preservativo de poliisopreno sintético, procedimiento que comprende sumergir un conformador con la forma adecuada en un látex de poliisopreno sintético mezclado y vulcanizar el látex para formar un preservativo, caracterizado porque durante la preparación y el almacenamiento opcional el látex se mantiene a una temperatura baja para minimizar la prevulcanización del látex. La preparación del látex está de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

50 Los inventores han hallado que las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior indicados anteriormente, sorprendentemente, pueden superarse o reducirse sustancialmente controlando la cantidad de prevulcanización del látex a niveles muy bajos. Los inventores han hallado que esto puede lograrse enfriando el látex a una temperatura en la que tenga lugar una prevulcanización muy reducida o que no tenga lugar sustancialmente ninguna prevulcanización. "Temperatura baja" se refiere a temperaturas en las que tienen lugar niveles muy reducidos de prevulcanización y serán normalmente de varios grados °C inferiores a la temperatura ambiente (25 °C); por ejemplo, usamos temperaturas inferiores a 17 °C.

Es preferente mantener o enfriar el látex a una temperatura de aproximadamente 17 °C o inferior, preferentemente de 15 °C o inferior. Son particularmente preferentes temperaturas de 15 °C ± 2 °C. Los inventores han hallado que las películas de látex, en particular los preservativos, producidas a partir de látex que tiene un nivel muy reducido de prevulcanización poseen una serie de características ventajosas. Las películas curadas poseen mejores propiedades de rotura, en términos de volumen y presión de rotura, y propiedades de tracción superiores, y estas propiedades se mantienen después de envejecimiento incluso a temperaturas de hasta 70 °C. Estas características se muestran tanto en preservativos lubricados como secos.

La presente invención también tiene como consecuencia defectos de película mínimos tales como "agrietado de barro" y minimiza el flujo no uniforme del látex, que puede producir variaciones no deseables en el espesor de la película.

De forma adecuada, el látex de poliisopreno sintético se mantiene a temperatura baja, en particular aproximadamente 15 °C ± 2 °C, durante todas las etapas preliminares del procedimiento, es decir, durante la mezcla del látex, la maduración, el almacenamiento en los tanques de reserva, la transferencia a la línea de inmersión y mientras sea posible durante la inmersión, hasta el punto de vulcanización.

En consecuencia, un tercer aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de fabricación de un látex de poliisopreno sintético mezclado adecuado para fabricar películas de látex, procedimiento que comprende (a) mezclar un látex de poliisopreno sintético con ingredientes de mezcla adecuados, (b) madurar el látex y opcionalmente (c) almacenar el látex; caracterizado porque las etapas (a), (b) y (c) si están presentes se llevan a cabo a aproximadamente 17 °C o una temperatura inferior, de forma adecuada a aproximadamente 15 °C ± 2 °C.

También se proporciona, en un cuarto aspecto, un procedimiento de fabricación de un preservativo de poliisopreno sintético, procedimiento que comprende sumergir un conformador de forma adecuada en un látex de poliisopreno sintético mezclado y vulcanizar el látex para formar un preservativo, caracterizado porque durante la preparación y el almacenamiento opcional el látex se mantiene a aproximadamente 17 °C o una temperatura inferior, de forma adecuada a aproximadamente 15 °C ± 2 °C.

Una medida de la cantidad de prevulcanización en el látex es la densidad de reticulación, y esta puede determinarse, por ejemplo, mediante una medición del módulo relajado de prevulcanizado (PRM). El procedimiento de medición del módulo relajado se basa en un procedimiento original ideado por Gorton y Pendle (Natural Rubber Technology, 1976, 7(4), 77-81). La medición del módulo relajado de películas moldeadas a partir de prevulcanizados proporciona una indicación reproducible del estado de vulcanización de la película, es decir, de la densidad de reticulación de la película. El PRM puede determinarse usando el procedimiento siguiente:

1. Asegurarse de que el látex se ha agitado
2. Tomar un tubo de extremo redondo tal como un tubo de ebullición (de circunferencia conocida, C centímetros), sumergirlo en el látex y extraerlo lentamente y de forma continua
3. Dejar que el exceso de látex escurra y disponer el tubo en un horno a 70 °C durante 2,5 minutos
4. Limpiar el exceso de látex del borde del extremo abierto del tubo con un pañuelo de papel
5. Enrollar la película de látex a lo largo de la longitud del tubo desde el extremo abierto para formar un anillo y retirar el anillo del tubo.
6. Pesar el anillo en una balanza analítica para hallar su masa (M gramos)
7. Disponer el anillo en soportes adecuados en un analizador de tracción y estirar el anillo al 100 % de extensión y sujetarlo.
8. Después de un minuto medir la carga en newtons ejercida por el anillo.
9. Usando la lectura de carga y la masa del anillo, calcular el PRM (en megapascales) del modo siguiente:

$$PRM(MPa) = \frac{F \times d \times C}{2M}$$

en la que:

F = carga (N) ejercida por el anillo después de un minuto al 100 % de extensión

d = densidad el anillo de látex (g.cm⁻³)

C = circunferencia exterior del tubo de inmersión (cm)

M = masa del anillo de látex (g)

Normalmente, el PRM se mide en cuatro muestras y se registra la media. El análisis puede llevarse a cabo usando, por ejemplo, el analizador de módulos relajados RRM, modelo M403, disponible de Malaysian Rubber Board (véase www.lgm.gov.my/services/rptu/rrimrelax.html).

- 5 De forma adecuada, el PRM no debería ser superior a aproximadamente 0,1 MPa. Minimizar la prevulcanización del látex se refiere esencialmente a mantener el PRM (y, por implicación, la densidad de reticulación) sustancialmente a este nivel o a uno inferior.

10 Un valor de PRM de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,10 MPa es preferente, de modo que los látices que tienen esta propiedad son particularmente adecuados. El tiempo de maduración del látex mezclado puede ajustarse en consecuencia para proporcionar el PRM (densidad de reticulación) deseado.

15 Por lo tanto, también se proporciona en un quinto aspecto de la invención un procedimiento de fabricación de un látex de poliisopreno sintético mezclado adecuado para fabricar películas de látex, procedimiento que comprende (a) mezclar un látex de poliisopreno sintético con ingredientes de mezcla adecuados, (b) madurar el látex y opcionalmente (c) almacenar el látex; caracterizado porque las etapas (a), (b) y (c) si están presentes se llevan a cabo a una temperatura inferior a 17 °C, de modo que el PRM del látex sea de aproximadamente 0,1 MPa o inferior, y para minimizar la prevulcanización del látex.

20 Un sexto aspecto de la invención también proporciona un procedimiento de fabricación de un preservativo de poliisopreno sintético, procedimiento que comprende sumergir un conformador de forma adecuada en un látex de poliisopreno sintético mezclado y vulcanizar el látex para formar un preservativo, caracterizado porque durante la preparación y el almacenamiento opcional el látex se mantiene a una temperatura baja de modo que el PRM del látex sea de aproximadamente 0,1 MPa o inferior. La preparación del preservativo de poliisopreno está de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

25 Existe también un preservativo que puede obtenerse mediante los procedimientos del segundo, cuarto y sexto aspectos de la invención y artículos de películas de látex, en particular preservativos, que pueden obtenerse a partir del látex de poliisopreno sintético mezclado proporcionado por el primer, tercer y quinto aspectos de la invención. La invención también abarca el uso de látices mezclados proporcionados en el presente documento para fabricar artículos de película de látex, particularmente preservativos.

A modo de antecedentes, existen tres enfoques de mezcla básicos para fabricar películas de látex.

a) Látex sin vulcanizar

30 El látex se mezcla (es decir, los productos químicos que efectuarán el curado se mezclan con el látex) sin calentamiento y el látex se añade después a la planta de inmersión, el producto se sumerge y finalmente se vulcaniza (=se cura) en planta.

b) Látex parcialmente prevulcanizado

35 El látex se mezcla y se prevulcaniza a temperatura elevada, se deja madurar y después se mezcla adicionalmente si es necesario antes de añadirlo a la planta de inmersión, se sumerge el producto y se completa la vulcanización. Este es el enfoque más común.

c) Látex totalmente prevulcanizado

40 El látex se mezcla y se vulcaniza totalmente fuera de planta. Después se añade a la planta de inmersión y se sumerge el producto. No tiene lugar ninguna vulcanización en la planta, o esta se produce solo de un modo limitado.

Todo lo anterior puede ser "inmersión directa", en la que no se usa coagulante del látex, o "inmersión con coagulante", en la que una inmersión en un coagulante precede a la inmersión en el látex. La inmersión directa se usa en general para la fabricación de productos de pared fina tales como preservativos, mientras que la inmersión con coagulante se usa en la fabricación de productos más gruesos tales como guantes.

45 Un procedimiento de prevulcanización típico para látex de caucho natural (NRL) incluirá:

1) prevulcanización: los ingredientes de mezcla se añaden al NRL, y el látex se calienta con agitación a 60 °C + 2 °C y se mantiene a esta temperatura durante 14 horas;

2) maduración: el látex se enfría a temperatura ambiente y se añade activador de vulcanización adicional (si es necesario) y el látex se deja madurar a temperatura ambiente durante seis a diez días;

50 3) reserva (o etapa final de mezcla): se añade activador de vulcanización adicional si es necesario y el látex se calienta a 40 °C ± 2 °C durante 18 horas;

4) transferencia: el látex se enfría a temperatura ambiente, la viscosidad se ajusta y el látex se transfiere a tanques de inmersión en la planta;

5) inmersión: el látex presente en los tanques de inmersión se mantiene a temperatura ambiente (normalmente > 20 °C).

5 Como se ha indicado anteriormente, determinada técnica anterior también describe artículos fabricados a partir de látex de poliisopreno sintético o procedimientos para fabricarlos, y en cada caso se madura el látex mezclado para introducir algún grado de prevulcanización en el mismo. Los inventores han hallado que la introducción incluso de niveles bajos de prevulcanización antes de la inmersión puede tener un efecto significativo en los productos fabricados, como que tengan propiedades físicas inadecuadas o las propiedades se degraden rápidamente después de un envejecimiento a alta temperatura o un almacenamiento a largo plazo. Además, la prevulcanización puede afectar de un modo adverso a las propiedades de formación de película del látex de poliisopreno.

Los materiales de partida para el presente procedimiento están fácilmente disponibles comercialmente y pueden obtenerse de cualquier fuente adecuada. Por ejemplo, el látex de poliisopreno bruto puede obtenerse de Kraton Corporation, Houston, Texas.

15 Como se entenderá en la técnica, el látex bruto puede mezclarse con ingredientes de mezcla adecuados para proporcionar un látex que pueda curarse subsiguientemente para proporcionar una película de látex. Una formulación de látex mezclado típica es la siguiente:

Tabla 1: formulación de látex

Función del ingrediente	pphr ¹
Látex de poliisopreno sintético	100
Estabilizantes	0-9 ²
Ajustador del pH	0-0,1
Agente de vulcanización	0,6-1,0
Activador de vulcanización	0,1-0,4
Acelerador	0,5-1,0
Antidegradante	0,5-1,5
Agua	0-20
¹ pphr = partes por cien de caucho	
² estabilizantes –pueden comprender una serie de mezclados separados	

20 La formulación anterior se proporciona solo a modo de ilustración, entendiéndose que en principio puede usarse cualquier látex de poliisopreno sintético mezclado. Debería indicarse que aunque el poliisopreno es el principal (o único) polímero de caucho, la invención no excluye la presencia de pequeñas cantidades de otros polímeros adecuados.

25 Puede usarse en la formulación cualquier acelerador adecuado o cualquier mezcla de aceleradores adecuada. No obstante, los inventores han hallado que cuando las etapas de mezcla, de maduración y opcionalmente almacenamiento del procedimiento para fabricar un látex de poliisopreno sintético mezclado se llevan a cabo a temperatura baja, para minimizar la prevulcanización del látex, es posible usar un único acelerador. En consecuencia, es preferente el uso de un único acelerador antes que de una mezcla. Por ejemplo, el único acelerador es, de forma adecuada, un ditiocarbamato, preferentemente dibutilditiocarbamato de cinc. Es preferente no usar tiazoles o guanidinas.

30 La etapa de mezcla comprende el mezclado de látex bruto con los ingredientes de mezcla deseados, y puede llevarse a cabo en cualquier recipiente adecuado en el que pueda controlarse la temperatura del látex. Durante la mezcla, el látex se mantiene de forma adecuada a aproximadamente 17 °C o menos, preferentemente a 15 °C + 2 °C, para minimizar cualquier prevulcanización. Pueden usarse cualesquiera ingredientes de mezcla adecuados; los expertos en la técnica son conscientes de mezclados adecuados que pueden usarse.

35 Después de la mezcla, el látex, normalmente, se madurará. Por ejemplo, esto implicará normalmente almacenamiento del látex mezclado durante un periodo de tiempo, antes de su transferencia a tanques de

inmersión. Preferentemente, el tiempo de maduración es mínimo. Un periodo adecuado es de aproximadamente 24-48 horas. El tiempo de maduración está regido por el desarrollo de densidad de reticulación en el látex. Es preferente que el tiempo de maduración no sea superior a un periodo que dé como resultado un PRM de aproximadamente 0,1 MPa o inferior, más preferentemente de 0,08-0,1 MPa, aunque el PRM puede ser inferior a este intervalo si se desea. La maduración debería realizarse a baja temperatura, preferentemente a aproximadamente 17 °C o menos, incluso más preferentemente de aproximadamente 15 °C ± 2 °C, por ejemplo durante un periodo de 24 a 48 horas.

La reticulación/maduración mínima del látex posibilita el ajuste correcto de la reología del látex y ayuda a prevenir defectos tales como el "agrietamiento de barro" y el flujo no uniforme; este último provoca variaciones de espesor en la película.

La medida de densidad de reticulación convencional requiere normalmente que se corte un disco de un diámetro especificado de la película de látex. Este se dispone después en un disolvente tal como tolueno o n-heptano, lo que hace que la película se hinche; el diámetro del disco se mide cuando se equilibra el hinchamiento y los diámetros final e inicial se usan para calcular el "índice de hinchamiento". No obstante, las películas de la presente invención se disgregan todas cuando se hinchan en estos disolventes de hidrocarburo, demostrando el nivel extremadamente bajo de densidad de reticulación en las mismas. La técnica anterior que describe la medición de la densidad de reticulación muestra invariablemente el hinchamiento de las muestras de película en un disolvente, demostrando de este modo que han desarrollado un nivel significativamente más alto de reticulación que las películas fabricadas según la presente invención.

Después de la maduración del látex mezclado, puede transferirse opcionalmente a un tanque de reserva o almacenamiento antes de transferirlo a un tanque de inmersión en el que tiene lugar la inmersión de mandriles conformados en el látex. Cualquier almacenamiento del látex mezclado debería realizarse a una temperatura inferior a 17 °C, preferentemente a las temperaturas indicadas anteriormente para la mezcla y la maduración. Esencialmente, hasta la vulcanización del látex mezclado en los mandriles, es muy preferente mantener el látex a temperatura baja para evitar cualquier prevulcanización adicional una vez se ha alcanzado el nivel máximo. Preferentemente, durante todas las etapas hasta la vulcanización, el látex se mantiene a aproximadamente 15 °C ± 2 °C.

Una vez se ha transferido el látex madurado a los tanques de inmersión, es preferente comenzar la inmersión del producto tan pronto como sea posible para evitar cualquier maduración adicional. La temperatura en los tanques de inmersión es preferentemente de aproximadamente 15 °C o, más preferentemente, inferior a 15 °C.

Es preferentemente la inmersión directa, es decir, sin usar coagulación del látex. Puede usarse cualquier número de inmersiones adecuado, pero preferimos sumergir al menos dos veces (es decir, inmersión doble) en el látex. Después de la primera inmersión, los mandriles con sus películas, preferentemente, se secan, por ejemplo haciéndolos pasar a través de un horno de secado. Subsiguientemente, preferentemente, se enfrían después haciéndolos pasar a través de una unidad de refrigeración, preferentemente a aproximadamente 15 °C + 2 °C, antes de otra inmersión. Esto evita el calentamiento del látex en el segundo tanque de inmersión. La etapa de enfriamiento puede repetirse antes de cualesquiera inmersiones subsiguientes.

Después de la inmersión y el secado, puede efectuarse la posvulcanización de la película según técnicas convencionales de curado. Por ejemplo, las películas pueden calentarse durante un periodo de tiempo a temperatura elevada, normalmente de 10 minutos a 120-130 °C.

El presente procedimiento posibilita la fabricación de preservativos de alta calidad que tienen propiedades físicas superiores, usando aún mientras sistemas convencionales, por ejemplo puede usarse un sistema acelerador convencional.

Las tablas siguientes ilustran las propiedades superiores de los preservativos de la presente invención:

Tabla 2: comparación de propiedades de película de preservativos lubricados resultantes de látex prevulcanizado y posvulcanizado.

Propiedad [para preservativos lubricados]		Látex de caucho natural	Látex de caucho de poliisopreno prevulcanizado	Látex de caucho de poliisopreno posvulcanizado
Resistencia a la tracción (MPa)	Inicial	22	16	28
	7 días a 70 °C	26	-	25
	3 meses a 50°C	23	-	26

(continuación)

Propiedad [para preservativos lubricados]		Látex de caucho natural	Látex de caucho de poliisopreno prevulcanizado	Látex de caucho de poliisopreno posvulcanizado
Alargamiento de rotura, %	Inicial	800	1020	1040
	7 días a 70 °C	810	-	1040
	3 meses a 50 °C	780	-	1030
Tensión al 300 % de deformación, MPa	Inicial	1,2	1,1	1,1
	7 días a 70 °C	1,2	-	1,0
	3 meses a 50 °C	1,2	-	1,0
Volumen de rotura, dm ³	Inicial	39	48	49
	7 días a 70 °C	36	42	46
	3 meses a 50 °C	33	-	44
Presión de rotura kPa	Inicial	1,8	1,2	1,5
	7 días a 70 °C	1,7	1,1	1,4
	3 meses a 50 °C	1,8	-	1,4

El látex de poliisopreno “posvulcanizado” se ha sometido a una prevulcanización mínima, tal como se describe en el Ejemplo 3. Las propiedades superiores de los preservativos resultantes son claramente evidentes.

- 5 En consecuencia, la invención también proporciona un preservativo de poliisopreno sintético que tiene propiedades físicas superiores. En particular, la invención proporciona un preservativo de poliisopreno sintético que tiene una resistencia a la tracción inicial de 24 MPa o superior, o una resistencia a la tracción de 23 MPa o superior después de envejecimiento durante 7 días a 70 °C, o una resistencia a la tracción de 20 MPa o superior después de envejecimiento durante 3 meses a 50 °C. Como alternativa, pero además preferentemente, el preservativo tiene
- 10 también una presión de rotura inicial de 1,3 kPa o superior, o una presión de rotura de 1,2 MPa o superior después de envejecimiento durante 7 días a 70 °C, o una presión de rotura de 1,4 kPa o superior después de envejecimiento durante 3 meses a 50 °C. Como alternativa, pero además preferentemente, el preservativo tiene también un volumen de rotura inicial de 44 dm³ o superior, o un volumen de rotura de 41 dm³ o superior después de 7 días de envejecimiento a 70 °C, o un volumen de rotura de 42 dm³ después de envejecimiento durante 3 meses a 50 °C o
- 15 superior. Como alternativa, pero además preferentemente, el preservativo tiene un valor de alargamiento de rotura inicial del 1000 % o superior, o un valor de alargamiento de rotura del 1000 % después de envejecimiento durante 7 días a 70 °C o durante 3 meses a 50 °C. Preferentemente, el preservativo tiene al menos dos o tres de las propiedades de resistencia a la tracción, presión de rotura, volumen de rotura y alargamiento de rotura indicadas anteriormente. Más preferentemente, están presentes las cuatro propiedades tal como se han definido.

20 Tabla 3: Propiedades de película de preservativos lubricados totalmente envasados a partir de producción en continuo

Poliisopreno sintético	Mínimos de propiedades para preservativos en bolsitas		
	Inicial	Después de 6 meses a 50 °C	Después de 28 días a 70 °C
Resistencia a la tracción (MPa)	30	27	23
Alargamiento de rotura, %	1.000	1.000	1.000
Presión de rotura, kPa	1,7	1,5	1,3
Volumen de rotura, dm ³	55	45	55

Los datos de la Tabla 3 demuestran la estabilidad de preservativos producidos según el procedimiento de la invención y almacenados totalmente envasados a 30 °C y 50 °C, respectivamente. Las propiedades superiores de

los preservativos son claramente evidentes.

En consecuencia, en una realización que no forma parte de la invención también se proporciona un preservativo de poliisopreno sintético que comprende una o más propiedades físicas seleccionadas de

- 5 (a) una resistencia a la tracción inicial de 30 MPa o superior, o una resistencia a la tracción de 23 MPa o superior después de envejecimiento de 28 días a 70 °C, o una resistencia a la tracción de 27 MPa o superior después de envejecimiento durante 6 meses a 50 °C;
- (b) una presión de rotura inicial de 1,7 kPa o superior, o una presión de rotura de 1,3 kPa o superior después de envejecimiento durante 28 días a 70 °C, o una presión de rotura de 1,5 kPa o superior después de envejecimiento durante 6 meses a 50 °C;
- 10 (c) un volumen de rotura inicial de 55 dm³ o superior, o un volumen de rotura de 55 dm³ o superior después de envejecimiento durante 28 días a 70 °C, o un volumen de rotura de 45 dm³ o superior después de envejecimiento durante 6 meses a 50 °C;
- (d) un valor de alargamiento de rotura inicial del 1000 % o superior, o un valor de alargamiento de rotura del 1000 % o superior después de envejecimiento durante 28 días a 70 °C o durante 6 meses a 50 °C.
- 15 Preferentemente, el preservativo tiene al menos dos o tres de las propiedades de resistencia a la tracción (a), presión de rotura (b), volumen de rotura (c) y alargamiento de rotura (d) indicadas anteriormente. Por ejemplo, el preservativo puede tener propiedades (a) y (b) tal como se han definido anteriormente, o el preservativo puede tener propiedades (a) y (c), o el preservativo puede tener propiedades (a) y (d), o el preservativo puede tener propiedades (b) y (c), o el preservativo puede tener propiedades (b) y (d) o las propiedades (c) y (d) tal como se han definido anteriormente. Más preferentemente, el preservativo puede tener tres de las propiedades definidas anteriormente, por ejemplo el preservativo puede tener propiedades (a), (b) y (c) tal como se han definido anteriormente, o propiedades (a), (b) y (d) tal como se han definido anteriormente, o propiedades (b), (c) y (d) tal como se han definido anteriormente, o el preservativo puede tener las propiedades (a), (c) y (d) indicadas anteriormente. Incluso más preferentemente, están presentes las cuatro propiedades (a), (b), (c) y (d) tal como se han definido anteriormente.
- 20
- 25

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención:

Ejemplo 1

Una formulación típica es tal como sigue:

Función de ingrediente	pphr ¹	Ingrediente	Disponible de
	intervalo		
Látex de caucho de poliisopreno	100	Kraton IR-401	Kraton Corp, Texas
Estabilizantes	0-0,5	Dehydol TA20 ²	Henkel Performance Chemicals, Reino Unido
	0-0,3	Oleato de potasio	Kao Corp. SA, España
	0-0,1	Anilan NC30 ³	Anikem Ltd, Reino Unido
Ajustador del pH	0-0,1	Hidróxido de potasio al 5 %	
Agente de vulcanización	0,6-1,0	Azufre	
Activador de vulcanización	0,1-0,4	Óxido de cinc	
Acelerador	0,5-1,0	Dibutilditiocarbamato de cinc	Tal como Robac ZDBC de Robinsons Brothers Ltd, Reino Unido
Antidegradante	0,5-1,5	Struktol LA229 ⁴	Schill & Seilacher Group, Alemania

(continuación)

Función de ingrediente	pphr ¹	Ingrediente	Disponible de
	intervalo		
-	0-20	Agua	
¹ partes por cien de caucho ² condensado de estearato de cetilo/óxido de etileno ³ alquilbencenosulfonato de sodio ⁴ dispersión acuosa del subproducto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno			

Ejemplo 2

Un ejemplo específico de una formulación según el Ejemplo 1 es tal como sigue:

Función de ingrediente	pphr ¹	Ingrediente
Látex de caucho de poliisopreno	100	Kraton IR-401
Estabilizantes	0,4	Dehydol TA20 ²
	0,3	Oleato de potasio
	0,1	Anilan NC30 ³
Ajustador del pH	0,1	Hidróxido de potasio al 5 %
Agente de vulcanización	0,8	Azufre
Activador de vulcanización	0,2	Óxido de cinc
Acelerador	0,8	Dibutilditiocarbamato de cinc
Antidegradante	1,0	Struktol LA229 ⁴
-	7,4	Agua
¹ partes por cien de caucho ² condensado de estearato de cetilo/óxido de etileno ³ alquilbencenosulfonato de sodio ⁴ dispersión acuosa del subproducto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno		

5

Ejemplo 3

Un procedimiento de fabricación preferente es tal como sigue:

1. Se enfría látex de poliisopreno sintético a 15 °C ± 2 °C y después se mezcla con los ingredientes del Ejemplo 1.
2. El látex de poliisopreno sintético mezclado se almacena después a 15° + 2 °C durante 24-48 horas hasta que se ha alcanzado el nivel requerido de PRM.
3. El látex de poliisopreno sintético se transfiere después a un tanque de reserva y se mantiene a 15 °C ± 2 °C.
4. El látex de poliisopreno sintético se transfiere después a los tanques de inmersión y la inmersión del producto comienza tan pronto como sea posible para evitar una maduración adicional; el látex presente en los tanques se mantiene a una temperatura < 15 °C.
5. Después de la primera inmersión, los mandriles de inmersión se hacen pasar con sus películas a través de un

10

15

horno de secado.

6. Después se hacen pasar a través de una unidad de refrigeración para enfriar los mandriles de inmersión de nuevo a $15\text{ }^{\circ}\text{C} + 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para no calentar el látex de poliisopreno sintético presente en el segundo tanque de inmersión.

- 5 7. Después de la segunda inmersión, las películas presentes sobre los mandriles de inmersión se secan y se vulcanizan a aproximadamente $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 10 minutos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de fabricación de un látex de poliisopreno sintético mezclado adecuado para fabricar películas de látex, procedimiento que comprende (a) mezclar látex de poliisopreno sintético con ingredientes de mezcla adecuados, (b) madurar el látex y opcionalmente (c) almacenar el látex; **caracterizado porque** las etapas (a), (b) y (c) si están presentes se llevan a cabo a una temperatura de 17 °C o inferior para minimizar la prevulcanización del látex.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 para fabricar un preservativo de poliisopreno sintético, procedimiento que comprende sumergir un conformador con la forma adecuada en un látex de poliisopreno sintético mezclado y vulcanizar el látex para formar un preservativo, caracterizado porque durante la preparación y el almacenamiento opcional el látex se mantiene a una temperatura de 17 °C o inferior para minimizar la prevulcanización del látex.
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el látex de poliisopreno sintético mezclado se prepara mediante un procedimiento según la reivindicación 1.
4. Un procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que el látex de poliisopreno sintético se mantiene a una temperatura baja durante la mezcla del látex, la maduración, el almacenamiento en los tanques de reserva, la transferencia a la línea de inmersión y, si es posible, durante la inmersión, hasta el momento de la vulcanización.
- 20 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en el que el látex se mantiene o se enfría a una temperatura de aproximadamente 15 °C o inferior; o en el que el látex se mantiene o se enfría a una temperatura de aproximadamente 15 °C ± 2 °C.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5 en el que durante todas las etapas previas a la vulcanización el látex se mantiene a aproximadamente 15 °C ± 2 °C.
- 25 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la temperatura es tal que la medición de los módulos relajados de prevulcanizado (PRM) del látex es aproximadamente 0,1 MPa o inferior; o en el que la temperatura es tal que la medición de los módulos relajados de prevulcanizado (PRM) del látex es de aproximadamente 0,08 a 0,10 MPa.
8. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el látex se madura durante aproximadamente 24 a aproximadamente 48 horas.
- 30 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el tiempo de maduración no es superior a un periodo que dé como resultado una medición de los módulos relajados de prevulcanizado (PRM) del látex de aproximadamente 0,1 MPa o inferior; o en el que el tiempo de maduración no es superior a un periodo que dé como resultado una medición de los módulos relajados de prevulcanizado (PRM) de aproximadamente 0,08 a 0,1 MPa.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9 que comprende una o más de las características siguientes:
 - (i) en el que la inmersión se lleva a cabo sin coagulación del látex;
 - 35 (ii) en el que la inmersión se realiza al menos dos veces;
 - (iii) en el que el látex se enfría entre inmersiones;
 - (iv) en el que se usa un único acelerador.
11. Un procedimiento según la reivindicación 17 en el que el acelerador es un ditiocarbamato, opcionalmente en el que el acelerador es dibutilditiocarbamato de cinc.
- 40 12. Un procedimiento según la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 5 - 11, en el que el procedimiento comprende además convertir el látex de poliisopreno sintético mezclado en un artículo de película de látex, opcionalmente en el que el artículo de película de látex es un preservativo.
13. Un preservativo de poliisopreno sintético producido usando una película de látex producida mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.