

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 502**

51 Int. Cl.:

C09D 115/00 (2006.01)

C08K 5/16 (2006.01)

C09D 119/02 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08J 3/21 (2006.01)

C08C 19/22 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.02.2012** **PCT/MY2012/000039**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO2013129905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012** **E 12713802 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016** **EP 2820095**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo de polímero y artículo resultante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

NOBEL SCIENTIFIC SDN. BHD (100.0%)
38D-2A Jalan Radin Anum Bandar Baru Seri
Petaling Wilayah Persekutuan
Kuala Lumpur, MY

72 Inventor/es:

CHIENG, DIING, YAW y
MAR, HUNG THAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 617 502 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

Método de fabricación de un artículo de polímero y artículo resultante

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona con métodos de fabricación de artículos de polímero y los artículos resultantes, y más particularmente a métodos para reducir el tiempo y costo de fabricación de dichos artículos.

10 Antecedentes de la invención

Los artículos de polímero pueden estar hechos a partir de una serie de materiales y en una variedad de formas. típicamente los compuestos orgánicos en una forma líquida se mezclan juntos en un procedimiento donde la reticulación de los compuestos ocurre para formar artículos de polímeros elastoméricos sólidos, véase por ejemplo el documento EP0121083 que divulga un método para la reticulación de resinas de látex que contienen carboxilo llevadas por agua o resinas orgánicas solubles en agua carboxiladas neutralizadas. Los procedimientos conocidos consumen relativamente energía y tiempo, y pueden comprender recubrimiento por inmersión y moldeo por inyección, por ejemplo. En particular, los procedimientos conocidos para fabricar artículos de polímeros tienen un paso de maduración después de hacer reaccionar los compuestos juntos que normalmente toman varios días. La reticulación adicional a través de un paso de vulcanización puede ser relativamente lento. Adicionalmente, muchos procedimientos para fabricar artículos de polímeros comprenden un paso de lixiviación donde se retiran las impurezas superficiales que también pueden consumir tiempo relativamente. Todos estos pasos aumentan el costo requerido para hacer artículos de polímeros. Los ejemplos típicos de dichos procedimientos se divulgan en el documento JP11060667 que ilustra compuestos de policarbodiimida para recubrimiento de artículos, el documento JP2008291222 que divulga una película sellante que comprende un compuesto de carbodiimida, un peróxido orgánico y un etileno con base en copolímero, el documento WO03/76537 que divulga un método de fabricación de nitrilo butadieno hidrogenado carboxilado y el documento WO2011/068394 que divulga la formulación para fabricar una película delgada de caucho elastomérico sin usar azufre y aceleradores.

30 Será deseable proporcionar un método mejorado de fabricación de artículos de polímeros que reducen costos mediante la reducción del tiempo requerido para fabricar, que incluye reducir la cantidad de tiempo para madurar, vulcanizar y lixiviar. Será deseable proporcionar artículos de polímeros que proporcionen reducción de susceptibilidad a las alergias químicas.

35 Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un artículo de polímero que comprende, los pasos de:

40 fabricar una solución de polímero mezclando un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida con un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados; pretratar el formador con un prereducimiento, en el que el prereducimiento comprende al menos un tensioactivo, un agente de liberación y una solución iónica; aplicar la solución de polímero a un formador, en el que el paso de aplicar ocurre dentro de las 2 horas de la fabricación de la solución de polímero; curar la solución de polímero; y separar el artículo de polímero del formador.

45 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de polímero formado a partir de un látex de nitrilo carboxilado curado, empleando el método del primer aspecto, que comprenden: un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida, un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados; un ajustador de pH que consiste en hidróxido de amonio; y en el que el látex está libre de cualquiera de un agente reticulante que contiene azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y un acelerador.

50 A partir de la divulgación anterior y la siguiente descripción más tallada de diferentes realizaciones será aparente para aquellos expertos en la técnica que la presente invención proporciona un avance significativo en la tecnología de fabricar artículos de polímeros. Particularmente significativo en este respecto es el potencial que la invención aporta para proporcionar artículos de polímero de alta calidad a costos mucho más bajos. Las características adicionales y ventajas de diferentes realizaciones se entenderán mejor en vista de la descripción detallada proporcionada abajo.

60 Descripción detallada de ciertas realizaciones

65 Será aparente para aquellos expertos en la técnica, es decir, para aquellos que tienen conocimiento o experiencia en esta área de tecnología, que son posibles muchos usos y variaciones de diseño para la fabricación de artículos de polímeros divulgados aquí. La siguiente discusión detallada de diferentes características alternas y realizaciones ilustrará los principios generales de la invención con referencia a la fabricación de artículos de polímeros de pared delgada. Otras realizaciones adecuadas para otras aplicaciones serán aparentes para aquellos expertos en la técnica dado el beneficio de esta divulgación.

La presente invención se relaciona con métodos de fabricación de artículos de polímeros. Los ejemplos representativos de artículos de polímeros que pueden ser hechos usando el procedimiento descrito aquí comprenden guantes y preservativos médicos, quirúrgicos y/o de laboratorio. Otros artículos de polímeros adecuados serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica dado el beneficio de esta divulgación.

5 Ventajosamente, los artículos de polímeros fabricados por este procedimiento divulgados aquí pueden ser libres de agentes de reticulación tales como azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y aceleradores tales como carbamatos, tiazoles, tiuramas, tioureas, sulfenamidas, xantatos, guanidinas y sus derivados.

10 De acuerdo con la invención, un método de fabricación de un artículo de polímero comprende fabricar una solución de polímero mezclando un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida con un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados. Se pretrata un formador con un prerecubrimiento, en el que el prerecubrimiento comprende al menos un tensioactivo, un agente de liberación y una solución iónica. Se aplica la solución de polímero al formador, y se cura la solución de polímero. De acuerdo con una característica altamente ventajosa de la invención, se aplica la solución de polímero al formador dentro de las 2 horas de la fabricación de la solución de polímero, disminuyendo considerablemente el tiempo de fabricación total.

15 Como se usa aquí, el término "polímero" es una molécula grande que comprende repetición de unidades estructurales y puede ser un polímero elastomérico o látex que incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y sus modificaciones, incluyendo mezclas de polímeros. El término solución de polímero es una mezcla de al menos un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida y un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados, junto con cualquier solvente necesario. Un artículo de polímeros es un artículo formado como un resultado de un procedimiento divulgado aquí, tal como un par de guantes.

20 Los ejemplos adecuados de primeros compuestos con grupos carbodiimida comprenden, por ejemplo, mono-, di-, tri-, tetra-, oligo- o poli-carbodiimidas, alifáticos o aromáticos, y mezclas de los mismos, que tienen un grupo carbodiimida funcional $-N=C=N-$. Los ejemplos de mono-carbodiimidas adecuadas incluyen, pero no están limitadas a dicitlohexilcarbodiimida, diisopropilcarbodiimida, dimetilcarbodiimida, diisobutilcarbodiimida, di-t-butilcarbodiimida, t-butilisopropilcarbodiimida, dioctilcarbodiimida, difenilcarbo-diimida, N,N'-Bis(2 metilfenil)carbodiimida, 1,3-Di-p-tolilcarbodiimida, di- β -naftilcarbodiimida, etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida, 1,3-bis-(trimetilsilil)carbodiimida, N-(tert-butil)-N'-(2,6-diclorofenil)carbodiimida, N-(tert-butil)-N'-(1-(2-clorofenil)-1-metiletil) carbodiimida y N-butyl-N'-(1-(2-clorofenil)-1-metiletil)carbodiimida. Los ejemplos de poli-carbodiimidas adecuadas comprenden, por ejemplo, policarbodiimidas terminadas con diisocianatos aromáticos, alifáticos o alicíclicos y mezclas de los mismos, por ejemplo, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-dicitlohexilmetano, diisocianato de tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 1,4-fenileno-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, 3-isocianato-metil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato, 1,6-hexilidiisocianato, 1,4-ciclohexil-diisocianato, norbonildiisocianato, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenil-dimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, y diisocianato de metilciclohexano. Otras carbodiimidas adecuadas serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica dado el beneficio de esta divulgación.

40 Los ejemplos adecuados de segundos compuestos que contienen grupos carboxilados comprenden, por ejemplo látex de caucho natural modificado, polímeros sintéticos con base en acrilonitrilo, butadieno, isopreno, estireno, cloropreno, etileno, cloruro de vinilo y copolímeros, mezclas y mezclas de los mismos. Los grupos carboxilados en el polímero comprenden, por ejemplo, ácido carboxílico tal como ácido prop-2-enoico, ácido 2-metilpropenoico, ácido 2-metilidenobutanodioico, ácido (Z)-butenodiaco, ácido (E)-butenodioico y ácido (E)-but-2-enoico, o un anhídrido del mismo con un éster prop-2-enoico tal como propenoatos de metilo, etil-, butil-, 2-etilhexilo y 2-hidroxiethyl, o un monómero acrílico tal como acrilamida y acrilonitrilo, o a-metilestireno, acetato de vinilo. En un ejemplo, el segundo compuesto puede ser un acrilonitrilo con terpolímero de ácido 2-metilpropenoico, con una cantidad equivalente de ácido 2-metilpropenoico de aproximadamente 1 a 10% en peso seco del polímero base, preferiblemente de 2 a 7% en peso seco del polímero base. Otros polímeros adecuados con grupos carboxilados serán rápidamente aparentes para aquellos expertos en la técnica dado el beneficio de esta divulgación.

55 La solución de polímero comprende una mezcla del primer compuesto que tiene grupos carbodiimida, un segundo compuesto que tiene grupos carboxilados y agua, tal como agua desmineralizada. De acuerdo con una característica altamente ventajosa, un álcali débil como un ajustador de pH también puede estar presente en la solución de polímero. El álcali débil puede comprender, por ejemplo, hidróxido de amonio en aproximadamente una concentración de 5-10% en peso del peso total de la solución. La solución de polímero también puede incluir aditivos tales como antioxidantes tal como producto de reacción butilado de p-cresol y ciclopentadieno (BPC), anti-ozonantes tales como una cera de parafina, cargas minerales, lubricantes, reodorantes, colorantes, biocidas, espesantes, antiespumantes, agentes humectantes, pigmentos tales como dióxido de titanio.

60 De acuerdo con la característica altamente ventajosa, se puede mezclar la solución de polímero bajo condiciones suaves, tal como 30-40°C bajo agitación lenta por menos de dos horas, o menos de una hora, o incluso menos de treinta minutos. Por lo tanto el paso de aplicar la solución de polímero puede ocurrir dentro de dos horas, dentro de una hora, o incluso dentro de treinta minutos del paso de hacer la solución de polímero. Este paso corto de

maduración elimina la necesidad de cantidades grandes de la solución de polímero que va ser almacenada en el sitio de fabricación por múltiples días.

5 Una vez la solución de polímero está hecha y lista para ser aplicada, se puede aplicar a un formador. El término "formador" se entiende ampliamente para indicar un formador de forma estándar, tal como un elemento al cual la solución de polímero recubre antes de curar y puede comprender, por ejemplo, un formador usado en un procedimiento de recubrimiento de inmersión. Dependiendo del artículo de polímero deseado, la superficie de una cavidad de molde usada en un procedimiento de moldeo por inyección también puede servir como el formador.

10 Para el procedimiento de recubrimiento por inmersión, antes del paso de sumergir el formador en la solución de polímero, es deseable un paso de pretratar el formador. El paso puede comprender, por ejemplo, pretratar el formador con un prerecubrimiento que comprende al menos un tensioactivo, un agente de liberación y una solución iónica. Por ejemplo, un prerecubrimiento puede comprender una mezcla de una primera solución de prerecubrimiento de 8-20% en peso de la primera solución de iones de calcio, una segunda solución de prerecubrimiento de 0.05-0.25% en peso de la segunda solución de un tensioactivo libre de silicio no iónico, y una
15 tercera solución de prerecubrimiento de 0.5-2.5% en peso de la tercera solución de un agente de liberación prehomogenizado. El formador puede tener el prerecubrimiento aplicado (por inmersión, por ejemplo), y secado a 110-130°C por 60 segundos o más. Preferiblemente el formador tiene una temperatura superficial de aproximadamente 50-60°C cuando se aplica la solución de polímero al formador.

20 Una vez se prepara el formador, se puede aplicar la solución de polímero al formador. Que puede ser hecho en una o diferentes formas. Por ejemplo, se puede sumergir el formador (opcionalmente prerecubierto) en la solución de polímero por un periodo de tiempo limitado (5-20 segundos) en condiciones de ambiente generalmente, y después secado. El secado puede ocurrir en un horno a 110-130°C por 30-60 segundos. El resultado es que el formador está recubierto con un gel húmedo. Opcionalmente, este gel húmedo puede ser tratado con un ácido orgánico suave para
25 ayudar a reducir el pH del gel húmedo. Opcionalmente un paso de pre-lixiviación también puede comprender sumergir el formador recubierto con gel húmedo en agua tibia. También se puede aplicar un lubricante al gel húmedo. Se puede enrollar el borde del gel húmedo semiseco para formar un cordón. El cordón puede ayudar con la separación del artículo de polímero del formador.

30 Adicionalmente para reducir los tiempos de maduración, también se puede reducir el paso de curar la solución de polímero. Curar la solución de polímero crea un sólido intermedio. Por ejemplo, donde el segundo compuesto es un látex de elastómero de acrilonitrilo de butadieno, el paso de curado se puede acelerar, puede realizarse a temperaturas más bajas y puede ocurrir en menos de 20 minutos para formar un látex de nitrilo carboxilado curado. Más preferiblemente, la etapa de curado puede ocurrir en 8 a 20 minutos, o 12 a 16 minutos en un horno a una
35 temperatura de 80-130°C, o incluso 80-90°C.

40 El látex o sólido intermedio, se puede someter a un paso de lixiviación para eliminar impurezas superficiales. De acuerdo con una característica altamente ventajosa, también se puede reducir el tiempo requerido para el paso de lixiviación ya que puede no haber aceleradores, azufre, óxido de zinc u otros agente reticulantes para eliminar. El paso de lixiviación puede ocurrir sumergiendo el látex en agua teniendo una temperatura de 50-60°C por únicamente 50-120 segundos, preferiblemente únicamente 50-70 segundos. Una vez se completa el paso de lixiviación, se puede secar el látex y se puede retirar el artículo de polímero resultante (tal como un artículo de pared delgada de espesor de 0,03 a 0,33 mm, que forma un guante, una cuna de dedo, un condón, un globo, una bolsa de vejiga, un
45 catéter, un tubo, una goma, un torniquete, una banda elástica, un diafragma, una presa dental, una funda, etc.) del formador. Opcionalmente se le puede permitir al producto resultante formado por el procedimiento divulgado anteriormente que se establezca por 12-24 horas en una habitación con humedad controlada.

50 EJEMPLOS 1-5. Se hicieron los artículos de polímero teniendo las fórmulas expuestas en la Tabla 1, se mezclaron a una temperatura de aproximadamente 30°C por aproximadamente 60 minutos. Se mezclaron los compuestos comercialmente disponibles que contienen grupos carboxilados (ELx-A, ELx-B, ELx-C, ELx-E y ELx-F) con un compuesto de carbodiimida (CDI), junto con hidróxido de amonio, un antioxidante (producto de reacción butilado de p-cresol y ciclopentadieno (BPC)), y dióxido de titanio (TiO₂). La cantidad de cada componente de la solución de polímero se establece con base en 100 partes secas en peso del compuesto que contiene los grupos carboxilados.
55 Se añadió agua desmineralizada al compuesto para producir una formulación que contiene 15-20% de sólidos. Se recubrieron uniformemente los formadores limpios con un prerecubrimiento, y después con diferentes soluciones de polímero de la Tabla 1. Se curó el gel húmedo en los formadores a 130°C por 15 minutos. Se separaron las películas formadas de los formadores y se condicionaron por 24 horas.

60 Tabla 1

Formulación	Ej. 1	Ej.2	Ej. 3	Ej.4	Ej. 5
ELx-A	100	-	-	-	-
ELx-B	-	100	-	-	-

Formulación	Ej. 1	Ej.2	Ej. 3	Ej.4	Ej. 5
ELx-C (5-6% MAA)	-	-	100	-	-
ELx-E	-	-	-	100	-
ELx-F	-	-	-	-	100
NH4OH	1	1	1	1	1
CDI eq. 430	2	2	2	2	2
BPC	1	1	1	1	1
TiO2	1	1	1	1	1

MAA = ácido 2-metilpropenoico

Las películas hechas de acuerdo con los Ejemplos 1-5 se ensayaron para resistencia a la tensión (TS), elongación, 300% módulo y 500% módulo por ASTM D-412, rompimiento por elongación (Eb), resistencia del solvente en tolueno (LS-t) y ciclohexanona (LS-c). Se muestran los resultados de estas pruebas en la Tabla 2. Los resultados mostraron que los compuestos carboxilados fueron efectivamente reticulados usando un compuesto de carbodiimida que produjo artículos de polímero con alta resistencia a la tensión y que tienen buena resistencia química a tolueno no polar (<85% hinchamiento lineal) y ciclohexano polar (<123% hinchamiento lineal).

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej.4	Ej. 5
Propiedades Físicas					
Espesor, mm	0.06-0.07	0.06-0.07	0.06- 0.07	0.06-0.07	0.06-0.07
TS, MPa	21-23	32-37	29-35	29-37	30-37
M300, MPa	1.8-2.1	2.3-2.8	1.8-2.3	2.1-2.3	1.9-2.1
M500, MPa	4-5.2	5.9-8.8	4.4-5.9	4.5-6.3	4-4.6
Eb, %	700	650-700	650-700	700-750	700-750
LS-t, %	62-68	-	73-85	50-56	65-72
LS-c, %	100-112	100-112	104-108	115-123	108-123

Hinchamiento de película lineal en: tolueno (LS-t); ciclohexanona (LS-c).

EJEMPLOS 6-9. Se hicieron los artículos de polímero de pared delgada usando el mismo método como en el Ejemplo 1, pero a partir de formulaciones con diferentes tipos de compuestos de carbodiimida (CDI) a 5 partes/100 del compuesto carboxilado como se muestra en la Tabla 3. Se muestran las características de la película en la Tabla 4. Los resultados muestran que el compuesto de carbodiimida se reticula efectivamente con el compuesto que contiene grupos carboxilados para producir artículos de polímero de pared delgada con alta resistencia a la tensión. Los artículos de polímeros son químicamente más resistentes tanto a solventes polares como no polares a una dosificación más alta de CDI en comparación con aquel de los Ejemplos 1-5.

Tabla 3

Formulación	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
ELx-C 5.5% MAA	100	100	100	100
NH4OH	1	1	1	1
CDI eq. 445	5	-	-	-
CDI eq. 590	-	5	-	-
CDI eq. 385	-	-	5	-
CDI eq. 430	-	-	-	5
BPC	1	1	1	1
TiO ₂	1	1	1	1

Eq = equivalente de carbodiimida, peso de fórmula química por 1 mol de grupo carbodiimida. Por ejemplo, CDI eq. 430 indica 1 mol del grupo carbodiimida en la cadena de polímero de policarbodiimida tiene un peso promedio de 430 g.

Tabla 4

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Propiedades físicas				
Espesor, mm	0.06-07	0.06-0.07	0.06-0.07	0.06-0.07
TS, MPa	28-36	35-37	34-40	35-40
M300, MPa	3.6-4.7	1.9-2.6	4.1-5.4	5.5-7.5
M500, MPa	12.7-25	4.1-5.6	32-38	28-36
Eb, %	500-550	650-750	500-550	500-550
LS-t, %	40-52	40-52	40-52	40-52
LS-c, %	81-85	96-108	73-77	77

Hinchamiento de película lineal en: tolueno (LS-t); ciclohexanona (LS-c).

5 EJEMPLOS 10-15. Se hicieron los artículos poliméricos filmados delgados usando el mismo método como en el Ejemplo 1, pero a partir de formulaciones con dosificación variante de CDI con Eq. 430, como se muestra en la Tabla 5. Se muestran las características del artículo de polímero en la Tabla 6. Los resultados muestran que CDI se pueden usar de aproximadamente 1 a 15 partes por 100 del compuesto carboxilado para producir películas delgadas con diferentes niveles de resistencia química. Los datos también muestran que el tiempo de filtración de fugas del solvente polar a través de la película elastomérica fue más de 330 minutos.

10

Tabla 5

Formulación	Ej.10	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15
ELx-C 5.5% MAA	100	100	100	100	100	100
NH4OH	1	1	1	1	1	1
CDI eq. 430	1	2	3	5	10	15
BPC	1	1	1	1	1	1
TiO ₂	1	1	1	1	1	1

TABLA 6

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Propiedades físicas				
Espesor, mm	0.07-0.08	0.07-0.08	0.07-0.08	0.07-0.08
TS, MPa	27-41	29-35	30-44	30-35
M300, MPa	1.5-2.1	1.8-2.3	2.6-4	4.8-5.1
M500, MPa	2.7-5.1	4.4-5.9	9.5-16.5	19-20
Eb, %	700-750	650-700	600-650	550-600
LS-t, %	-	73-85	-	40-52
LS-c, %	123-135	100	85-88	77-88
LS-h, %	0-4	0-4	0-4	0-4
LS-a, %	42-50	35-48	35-42	27-35
BT-c, min	-	-	-	> 360

Hinchamiento lineal de película en: tolueno (LS-t); ciclohexanona (LS-c); hexano (LS-h); acetona (LS-a) BT-c = tiempo de ruptura de la ciclohexanona a través de la película elastomérica.

TABLA 6 - CONTINUACIÓN

	Ej. 14	Ej. 15
Propiedades físicas		
Espesor, mm	0.09-0.1	0.08-0.09
LS-t, %	40-44	40-44
LS-c, %	68-72	64-68
LS-h, %	0-4	0-4
LS-a, %	30-38	30-38
BT-c, min	> 334	> 330

Ejemplos comparativos.

5 EJEMPLO COMPARATIVO 16. Se hicieron las películas elastoméricas usando una formulación libre de acelerador y libre de azufre adoptada del Ejemplo en la Publicación de Patente US 2002/0114943 A1, como se muestra en la Tabla 7. Se usó óxido de zinc (ZnO) para reticular el látex carboxilado. Se usó la solución de hidróxido de potasio (KOH) para ajustar el pH del compuesto aproximadamente 9.5.

10 EJEMPLO COMPARATIVO 17. Se hicieron las películas elastoméricas usando una formulación libre de zinc adoptada del Ejemplo en la Patente US 6,451,893, como se muestra en la Tabla 7. Se usaron aceleradores de di-n-

butilditiocarbamato de zinc (ZDBC) y mercaptobenzotiazol de zinc (ZMBT) y azufre para reticular el látex carboxilado. Se incorporó antioxidante 2,2'-metilenobis- (4-metil-6-butilfenol) (MBPC).

5 EJEMPLO COMPARATIVO 18. Se hicieron las películas elastoméricas usando una formulación convencional que comprende un acelerador, azufre y óxido de zinc como se muestra en la Tabla 7.

EJEMPLO COMPARATIVO 19. Se hicieron las películas elastoméricas un látex de nitrito carboxilado reticulado (X-NBR-SXL) adoptado del documento WO 2011/068394, como se muestra en la Tabla 7.

10 Las características de película son como se muestran en la Tabla 8. Las propiedades físicas de las películas fueron buenas, pero la resistencia química de las películas fue más pobre que la de las realizaciones de los artículos de polímero de la presente invención. Los tiempos de filtración de fugas de ciclohexanona a través de las películas fue significativamente más corto para los Ejemplos Comparativos.

15 Tabla 7

Formulación	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
ELx-C 5.5% MAA	100	100	100	-
X-NBR-SXL	-	-	-	100
KOH	1	1	1	1.35
ZnO	1	-	1	1.2
ZDBC	-	1	0.5	-
ZMBT	-	1	-	-
Azufre	-	3	1	-
PC	1	-	1	1
MBPC	-	0.5	-	-
TiO ₂	1.5	0.5	1	0.75
Pigmento azul	0.15	-	-	0.05

Tabla 8

	Ej.16	Ej.17	Ej.18	Ej.19
Propiedades físicas				
Espesor, mm	0.09-0.1	0.08-0.09	0.08-0.1	0.1
TS, MPa	45-46	36-43	31-47	24-25
M300, MPa	3.8-4.5	8.9-9.3	2.1-3.6	3.1-7
M500, MPa	10-13.4	4.4-6.6	4.1-8.3	6.9-8.2
Eb, %	650-700	700-750	650-750	650-750
LS-t, %	84-88	80	70-74	68-72
LS-c, %	112-168	148	120-128	120-124
BT-c, min	8-12	15	7	10-13

Hinchamiento de película lineal en: tolueno (LS-t); ciclohexanona (LS-c); BT-c = tiempo de penetración de la ciclohexanona a través de la película elastomérica.

20 EJEMPLOS 20-23. Se hicieron los guantes elastoméricos usando la misma formulación como en el Ejemplo 11, pero curada en diferentes temperaturas desde 80 a 130°C, por 15 minutos. Se muestran las características resultantes en la Tabla 9. Los resultados muestran guantes con buenas propiedades de resistencia física y química. El desafío de la durabilidad muestra que se puede usar el guante reticulado CDI por más de 3 horas sin romper en sudor humano

25 bajo condiciones reales de trabajo de laboratorio.

Tabla 9

	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
Temperatura de curado	110°C	120°C	130°C	80°C
Propiedades físicas				
Espesor, mm	0.08-0.09	0.08-0.09	0.08-0.09	0.07-0.08
TS, M Pa	36-41	34-41	35-41	36-44

ES 2 617 502 T3

	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
M300, MPa	3.5-3.8	3.5-4	3.2-4.6	3.9-4.1
M500, MPa	10.6-12.9	8.2-14.8	9.2-13.3	10.2-11
Eb, %	600-650	600-650	600-650	650-700
LS-c, %	82-88	85-88	84-87	83-92
Durabilidad, min	> 180	> 180	> 180	> 180

Hinchamiento lineal de película en ciclohexanona (LS-c).
Durabilidad = tiempo tomado por un guante para desintegrarse, romperse o desgarrarse (especialmente en las entrepiernas) después de usarse bajo condiciones reales de trabajo

5 EJEMPLOS 24-27. Se hicieron los artículos poliméricos filmados delgados usando la misma formulación como en el Ejemplo 11, pero sumergidos en diferentes etapas de su vida útil desde 1 a 168 horas después de añadir carbodiimidias en el látex. Las características de película son como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10

	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27
Vida útil	1 h	24 h	48 h	168 h
Propiedades físicas				
Espesor, mm	0.08	0.08	0.08	0.08
TS, MPa	40-42	34-41	35-44	24-31
M300, MPa	3.8-4	2.6-3.2	2.6-3.3	2.3-2.5
M500, MPa	16.5	7.8-12.5	9.5-12.5	5.8-7.2
Eb, %	600	550-600	600-650	650-700
LS-c, %	89	89	85	100
Durabilidad, min	> 180	> 180	> 180	> 120

Hinchamiento lineal de película en ciclohexanona (LS-c).
Durabilidad = tiempo tomado por un guante para desintegrarse, romperse o desgarrarse (especialmente en las entrepiernas) después de usarse bajo condiciones reales de trabajo

10 A partir de la divulgación anterior y descripción detallada de ciertas realizaciones, será aparente que diferentes modificaciones, adiciones u otras realizaciones alternativas son posibles. Por ejemplo, en ciertas realizaciones se pueden usar el óxido de zinc en combinación con el primer compuesto y segundo compuesto sin efecto significativo en el artículo polimérico resultante. Se escogieron y discutieron las realizaciones escogidas para proporcionar la mejor ilustración de los principios de la invención y su aplicación práctica para permitir a alguien de experiencia

15 ordinaria en la técnica usar la invención en diversas realizaciones y con diversas modificaciones que son adecuadas para el uso particular contemplado.

Reivindicaciones

1. Un método de fabricación del artículo de polímero que comprende los pasos de:
 - 5 fabricar una solución de polímero mezclando un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida con un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados;
pretratar el formador con un prerecubrimiento, en el que el prerecubrimiento comprende al menos un tensioactivo, un agente de liberación y una solución iónica;
 - 10 aplicar la solución de polímero a un formador, en el que el paso de aplicar ocurre dentro de 2 horas de la fabricación de la solución de polímero;
 - 15 curar la solución de polímero; y
separar el artículo de polímero del formador.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de aplicar la solución de polímero a un formador comprende sumergir el formador en la solución de polímero.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de polímero comprende adicionalmente agua desmineralizada.
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de fabricación de la solución de polímero es hecho sin el uso de azufre, óxido de zinc y/o un acelerador.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de aplicar ocurre dentro de 1 hora del paso de fabricación de la solución de polímero.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el paso de aplicar ocurre dentro de 30 minutos del paso de fabricación de la solución de polímero.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de curar dura 8 a 20 minutos.
- 35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el paso de curar dura 12 a 16 minutos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el paso de curado cura la solución de polímero para formar un látex de nitrilo carboxilado curado, y que comprende además el paso de lixiviación del látex por 50-120 segundos después del paso de curado.
- 40 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el paso de lixiviación del látex ocurre 50-70 segundos después del paso de curado.
- 45 11. El método de la reivindicación 1, en el que el paso de curado se realiza a una temperatura de 80-90°C.
12. Un artículo de polímero formado de un látex de nitrilo carboxilado curado, que emplea el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprenden:
 - 50 un primer compuesto que contiene grupos carbodiimida, un segundo compuesto que contiene grupos carboxilados;
un ajustador de pH que consiste en hidróxido de amonio; y
en el que el látex es libre de uno cualquiera de los agentes reticulantes que contienen azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y un acelerador.
- 55 13. El polímero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el acelerador comprende carbamatos, tiazoles, tiuramas, tioureas, sulfenamidas, xantatos, guanidinas o sus derivados.
- 60 14. El polímero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el látex comprende adicionalmente al menos un pigmento.
15. El polímero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el látex comprende adicionalmente un antioxidante y un antiozonante.
- 65 16. El polímero de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el artículo de polímero es un artículo de pared delgada que tiene un espesor de 0.03 mm a 0.33 mm.