

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 484**

51 Int. Cl.:

A41D 19/015 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2009 PCT/US2009/041756**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09134702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2009 E 09739504 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2280618**

54 Título: **Artículos de látex de poliisopreno sintético formados por inmersión con reticulaciones intrapartícula e interpartícula mejoradas**

30 Prioridad:

01.05.2008 US 49637
19.08.2008 US 194118

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

19.07.2017

73 Titular/es:

Ansell Healthcare Products LLC (100.0%)
200 Schulz Drive
Red Bank, NJ 07701, US

72 Inventor/es:

LUCAS, DAVID, M.;
AMARASEKERA, SUGATH;
NARASIMHAN, DAVE y
KUNG, ADELINE, AI LIN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 625 484 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

Artículos de látex de poliisopreno sintético formados por inmersión con reticulaciones intrapartícula e interpartícula mejoradas

Campo

- 5 La invención se refiere a condones de poliisopreno sintético con una unión interpartícula e intrapartícula mejorada usando partículas prevulcanizadas controladas de látex sintético que se forma por inmersión hasta un artículo de látex fino a partir de una emulsión acuosa de látex.

Antecedentes

- 10 Los condones y guantes se preparan típicamente a partir de caucho natural vulcanizado. El caucho natural es producido en forma de látex por el árbol *Hevea brasiliensis*, y tiene características únicas. Estas características hacen al caucho natural particularmente útil para la preparación de productos de protección de barrera. Entre las características únicas del caucho natural está su alto nivel de estereorregularidad, lo que significa que el polímero del que está comprendido es una cadena que consiste casi exclusivamente en unidades de cis-1,4-isopreno. El látex de caucho natural es también un polímero altamente ramificado, con un peso molecular alto y una distribución de pesos moleculares amplia. Estas características del látex base dan como resultado productos de película de caucho vulcanizado que tienen una combinación única de resistencia y elasticidad. Sin embargo, el poliisopreno natural también contiene proteínas, que se ha demostrado que producen reacción alérgica dérmica en algunos individuos susceptibles.

- 20 Se ha desarrollado poliisopreno sintético para proporcionar un material con los beneficios del caucho natural y para eliminar el potencial de la alergia a las proteínas. Sin embargo, el desarrollo de un reemplazo verdadero para el caucho natural ha resultado ser difícil, con variantes sintéticas tales como la producida por Kraton Inc. por polimerización por adición aniónica que tiene típicamente un nivel más bajo de estereorregularidad (es decir, menos que 90% de cis-1,4-isopreno) y características de peso molecular reducidas. Este carácter molecular, a su vez, ha dado como resultado películas de poliisopreno sintético que tienen un equilibrio de propiedades inferior comparadas con las de películas de caucho natural vulcanizado. Por consiguiente, la adición de un agente de reticulación tiende a producir más reticulaciones interpartícula y menos reticulaciones intrapartícula durante la post-vulcanización, dando como resultado propiedades de curado no homogéneas que conducen a artículos de película de látex que tienen propiedades de resistencia y alargamiento deficientes, tales como huecos y grietas debido a la formación de fracturas en las regiones interpartícula. Además, el látex de poliisopreno sintético flocula fácilmente, lo que da como resultado defectos en las películas sumergidas, y el tanque de inmersión del látex tiene un tiempo de vida en que está disponible para artículos de inmersión muy limitado. Es, por lo tanto, imperativo que las películas de poliisopreno sintético sean reticuladas mejor para imitar la estructura polimérica ramificada de un caucho natural, proporcionando de este modo propiedades mejoradas.

- 35 En los procedimientos de moldeo por inmersión, la mayoría del trabajo con poliisopreno natural o sintético se ha centrado en el desarrollo de guantes de poliisopreno, usando un procedimiento de inmersión por coagulación. En este tipo de procedimiento, se sumerge primero un molde con forma de guante en una disolución coagulante que se sabe que desestabiliza la formulación de látex. Después la capa coagulante resultante se seca, antes de sumergir el molde en un baño de una formulación de látex compuesta para formar un gel de látex húmedo coagulado. Este gel de látex húmedo coagulado se lixivia típicamente en agua para retirar el tensioactivo residual antes de ser secado a una temperatura relativamente alta para completar la reticulación de la película de caucho. El uso de una capa coagulante es indeseable en la fabricación de condones, porque impide la posibilidad de producir una capa de látex fina, y por lo tanto los condones se sumergen sobre un formador exento de coagulante.

- 45 El uso de agentes de vulcanización o de reticulación de azufre en la fabricación de artículos de caucho es bien conocido. La eficacia de los agentes de reticulación de azufre es mejorada por aceleradores convencionales, que incluyen ditiocarbamatos, tiazoles, guanidinas, tioureas, aminas, disulfuros, tiuramos, xantatos y sulfonamidas. El uso de agentes de vulcanización en la fabricación de caucho de poliisopreno se describe en D'Sidocky et al., patente de EE.UU. N° 5.744.552, y Rauchfuss et al., patente de EE.UU. N° 6.114.469.

- 50 La patente de EE.UU. N° 3.971.746, de Hirai et al., describe látex de caucho de poliisopreno sintético producido emulsionando una disolución de caucho de poliisopreno en un disolvente orgánico que incluye 4-20% en peso de benceno, tolueno o xileno con agua. Después de la inmersión, el disolvente se retira por evaporación de la emulsión aceite en agua resultante.

- 55 La patente de EE.UU. N° 4.695.609, de Stevenson, describe composiciones de caucho vulcanizables que contienen menos que 0,4 partes en peso de materiales nitrosables por 100 partes en peso de caucho de polisulfuro de xantógeno y compuestos de xantato. Esta composición de caucho contiene un polisulfuro de dihidrocarbixantógeno y un xantato seleccionado de hidrocarbixantatos y dihidrocarbixantatos metálicos. Aunque se discuten composiciones de látex acuosas comerciales en los Ejemplos 9A-E, las composiciones de látex acuosas no comprenden poliisopreno sintético. Además, la emulsión 9E de látex acuosa contiene azufre, óxido de cinc y dietilditiocarbamato de cinc, es estable durante sólo cuatro días, y es capaz de producir un producto que tiene una

resistencia a la tracción en la fractura de sólo 22,4 MPa, y un alargamiento de 830%.

La patente de EE.UU. N° 5.254.635, de Stevenson, describe una composición de caucho que contiene sulfuro de dibenciltiuram. Un sulfuro de dibenciltiuram, tal como disulfuro de tetrabenciltiuram, se combina con un polisulfuro de dihidrocarbilsantógeno y/o un xantato para proporcionar una composición, que reticula el caucho natural a 120-180°C sin proporcionar nitrosables perjudiciales. Esta composición de látex natural, sin embargo, está exenta de azufre y no reticula regiones intrapartícula de un cis-1,4-poliisopreno sintético que tiene bajos niveles de estereorregularidad. Por lo tanto, el uso de este paquete de agentes de reticulación para látex de poliisopreno sintético dará como resultado un artículo no uniforme con propiedades inferiores.

La patente de EE.UU. N° 6.221.447, de Munn et al., describe la preparación de productos de caucho hipoalergénicos, que se encogen desde una segunda forma y tamaño a su forma y tamaño originales tras la aplicación de calor. Los ejemplos incluyen un condón de poliisopreno, que se encogerá para ajustarse al usuario individual durante el uso. El paquete de curado usado para preparar este condón consiste en agentes tales como peróxidos y/o azufre.

La patente de EE.UU. N° 6.391.326, de Crepeau et al., describe emulsiones estables, métodos de preparación y aplicaciones, tal como en la formación de películas elastoméricas. Las emulsiones estables para preparar una película elastomérica comprenden (1) una fase A que contiene un elastómero disuelto en un disolvente apolar o ligeramente polar, en el que se dispersa (2) una fase B que contiene un polímero en disolución o dispersado en un disolvente polar, que es inmisible con la fase A, y (3) un agente de dispersión seleccionado del grupo que consiste en polímeros de bloques e injertados. Se forman gotitas de fase B que tienen un diámetro de 10 µ en la fase A. Crepeau et al. no muestra o sugiere métodos para estabilizar una emulsión de látex de poliisopreno sintético contra la formación de "flóculos".

La patente de EE.UU. N° 6.618.861, de Saks, et al., describe guantes médicos con capacidades para ver el reloj. Esta patente describe un compuesto de látex de poliisopreno que incluye un sistema acelerador de 2,0 partes por cien ("phr") de disulfuro de tetrametiltiuram ("TMTD"), 0,2 phr de 2-mercaptobenzotiazol ("ZMBT"), 0,2 phr de dibutilditiocarbamato de cinc ("ZDBC"), 0,2 phr de 1,3-difenil-2-tiourea y 0,2 phr de dietilditiocarbamato de cinc ("ZDEC"). Sin embargo, después del curado, este sistema acelerador proporciona un producto que tiene una resistencia a la tracción de sólo aproximadamente 13,1 MPa (1.900 psi).

Las patentes de EE.UU. Nos. 6.653.380 y 7.048.977, de Dzikowicz, describen un compuesto de película de látex con resistencia al desgarro mejorada. El método potencia la resistencia al desgarro, la resistencia a la tracción y las propiedades de envejecimiento de un producto de látex añadiendo un sinergista de antioxidante con un antioxidante a un compuesto de látex. El compuesto de látex comprende un polímero, un sistema estabilizante, un acondicionador de superficies de películas y un sistema de curado que comprende un activador, reticulador y acelerador. Los sinergistas de antioxidantes incluyen 2-mercaptobencimidazol (MBI), 2-mercaptotoluimidazol (MTI), 2-mercaptobencimidazol de cinc (ZMBI) y 2-mercaptotoluimidazol de cinc (ZMTI). Los productos de látex formados pueden ser guantes, pero también pueden incluir hilos, globos y otros productos relacionados con el látex. El látex usado no es poliisopreno sintético, y la adición de antioxidantes no prevulcaniza el látex de poliisopreno sintético.

La patente de EE.UU. N° 6.828.387, de Wang et al., describe artículos de poliisopreno y un procedimiento para preparar los mismos. Este procedimiento produce artículos de poliisopreno sintético que exhiben propiedades de resistencia a la tracción similares a las de procedimientos basados en disolventes que usan látex de caucho natural. El procedimiento combina un látex sintético con azufre, óxido de cinc y una composición aceleradora que comprende un ditiocarbamato, un tiazol y un compuesto de guanidina, que se necesita que estén presentes los tres en la etapa de precurado. En una realización preferida, la composición aceleradora comprende dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), 2-mercaptobenzotiazol de cinc (ZMBT) y difenilguanidina (DPG), conjuntamente con un estabilizador, que es principalmente sal de proteína de leche, tal como caseinato de sodio. El látex de poliisopreno (típicamente 60% de sólidos) y el estabilizador (p.ej., caseinato de sodio) se combinan a temperatura ambiente (aproximadamente 20-25°C). Después de mezclar durante un periodo de tiempo, se diluye la mezcla entonces hasta 40% de sólidos en agua. Después se añade Wingstay L, y la mezcla se agita durante aproximadamente 15 min. En este punto, el pH puede ajustarse a un intervalo de aproximadamente 8,5 a 9,0. Se añade óxido de cinc, seguido del azufre y compuestos aceleradores. El producto de poliisopreno elastomérico preparado por el procedimiento es un guante de cirujano sumergido en un formador revestido con coagulante. La emulsión de látex acuosa es estable, con una estabilidad máxima de ocho días. La resistencia a la tracción del producto del guante quirúrgico obtenido es aproximadamente 20,6 MPa (3.000 psi) (según ASTM D412). Los aceleradores se añaden a la emulsión de látex, pero se mantienen a una temperatura baja durante hasta ocho días. Los aceleradores de ditiocarbamato, un tiazol y una guanidina deben estar presentes en el látex juntos. El estabilizador del látex es caseinato de sodio. La estabilidad de esta composición de látex acuosa es mejor que la de Stevenson (patente de EE.UU. N° 4.695.609). Los formadores de guantes se sumergen en una disolución coagulante que contiene nitrato de calcio, que es inadecuada para la inmersión exenta de coagulante del condón de látex de poliisopreno sintético.

La patente de EE.UU. N° 7.041.746, de Dzikowicz, describe un sistema acelerador para látex de poliisopreno sintético. El sistema acelerador comprende ditiocarbamato y tiourea, y puede producir películas de poliisopreno sintético que tienen una resistencia a la tracción de 20,6 MPa a 34,5 MPa (3.000 psi a 5.000 psi) a temperaturas de

curado bajas. El sistema acelerador no contiene disulfuro de tetrametiluram ni difenilguanidina ni dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), ni polisulfuro de diisopropilxantógeno (DXP), pero contiene tiourea. Los aceleradores no están indicados para prevulcanizar las partículas de poliisopreno sintético, y el artículo de látex producido tiene un módulo muy bajo de 1,5 MPa a 300% de alargamiento y una resistencia a la tracción de 20,6 a 34,4 MPa.

La solicitud de patente británica GB 2.436.566, de Attrill et al., describe minimizar la prevulcanización de látex de poliisopreno. Este procedimiento para preparar un látex de poliisopreno comprende combinar un látex de poliisopreno sintético con ingredientes combinantes y madurar el látex a una temperatura baja para minimizar la prevulcanización. La inmersión de condones se realiza también a temperaturas bajas, típicamente 15°C a menos que 20°C. La ausencia de prevulcanización se verifica asegurando que la resistencia de un anillo preparado tiene un módulo relajado de prevulcanizado que tiene un valor menor que 0,1 MPa, indicativo de la ausencia de prevulcanización. La emulsión de látex puede contener acelerador, tal como ditiocarbamato. La solicitud de patente '566 excluye de su descripción la prevulcanización antes de la inmersión de las partículas de látex.

Hay una necesidad, por lo tanto, de una composición en emulsión de látex de poliisopreno sintético estable que no se aglomere o flocule, proporcionando tiempos de vida de la emulsión utilizables. La composición debe conseguir una reticulación intrapartícula e interpartícula sustancial en el producto final. Tal composición permitiría la formación por inmersión de artículos en ausencia de un coagulante, de tal modo que puedan obtenerse artículos que tienen capas más finas, continuas y exentas de defectos, con resistencia potenciada y estirabilidad mejorada. Tales artículos no se deteriorarían y mantendrían su integridad física con el tiempo. Es un objeto de la presente invención proporcionar tal composición, así como un método para preparar y usar tal composición para formar por inmersión artículos, y los artículos así producidos. Estos y otros objetos y ventajas, así como rasgos inventivos adicionales, se harán evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada en la presente memoria.

El documento US 2004/0164456 A1 se refiere a un método para preparar artículos de caucho exentos de poros por moldeo por inmersión en un medio de inmersión que incluye un agente de vulcanización, sumergiendo después el formador por inmersión en un baño líquido calentado que es inerte.

El documento US 2004/0071909 A1 se refiere a artículos de caucho de paredes finas para uso al contacto con tejido vivo. Los artículos de caucho se preparan a partir de látex acuoso de caucho natural o bien de cis-1,4-poliisopreno sintético por vulcanización para producir reticulaciones tanto carbono-carbono como carbono-(azufre)_n-carbono. La vulcanización se realiza en ausencia de cualesquiera componentes combinantes que contengan grupos amina secundaria o cualesquiera componentes que tengan tendencia a producir nitrosaminas.

El documento US 2004/0169317 A1 se refiere a un procedimiento para preparar artículos de poliisopreno elastoméricos. Los artículos se preparan sumergiendo un formador en una composición de látex combinada que comprende una composición aceleradora y un estabilizador, y curando la composición de látex combinada en el formador. La composición aceleradora comprende un ditiocarbamato, un tiazol y un compuesto de guanidina, y el estabilizador comprende preferiblemente una sal de proteína de leche tal como caseinato de sodio.

Compendio

El tema de la presente invención es un condón de poliisopreno sintético como se define en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones particulares del mismo.

La presente invención proporciona un artículo de látex que se forma sumergiendo un formador con forma de condón en una emulsión de látex sintético prevulcanizado sin el uso de ningún coagulante, y curar el condón así producido. Está disponible látex de poliisopreno sintético en Kraton, que se produce por polimerización aniónica con un alto contenido de cis-1,4. Las partículas de látex sintético en la emulsión de látex son prevulcanizadas por la incorporación de azufre dentro de los intersticios de las partículas de látex. Esta incorporación de azufre dentro de los intersticios de las partículas de látex sintético se lleva a cabo 1) usando una emulsión de azufre que tiene un alto contenido de azufre soluble con estructura de anillo S₈; 2) siendo dicha estructura de anillo interrumpida o rota por la actividad catalítica de ditiocarbamato de cinc, dando como resultado cadenas de azufre lineales en la emulsión de látex adaptadas para una fácil migración hacia las partículas de poliisopreno sintético en la emulsión de látex; 3) usando un tensioactivo de caprilato de potasio y tensioactivo de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) para humedecer las partículas de poliisopreno sintético en la emulsión de látex, con lo que las cadenas de azufre, junto con ditiocarbamato de cinc con azufre capturado, están disponibles para la permeación en dichas partículas; 4) dejar un tiempo suficiente a una temperatura de procedimiento seleccionada en el intervalo de 20°C a 30°C para que se permee progresivamente el azufre en dichas partículas de poliisopreno sintético; 5) validar la permeación del azufre y la prevulcanización mediante un ensayo del índice de isopropanol en donde las partículas de poliisopreno sintético ya no son muy pegajosas sino que exhiben un menor grado de pegajosidad, con un índice de isopropanol de 3. El ditiocarbamato de cinc es un complejo de cinc de ditiocarbamato, e incluye dimetilditiocarbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibutilditiocarbamato de cinc. Además, la emulsión de látex de poliisopreno sintético tiene otros agentes de reticulación, tales como dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), disulfuro de tetrabenciltiuram, diisopropilxantógeno, disulfuro de tetraetiltiuram, sulfuro de xantógeno, para curar las regiones interpartícula durante la vulcanización o ciclo de curado. El azufre insoluble tal como azufre amorfo o poliazufre presente en el azufre

añadido a la emulsión de látex se vuelve soluble a la temperatura de curado de postvulcanización y reacciona con el acelerador de ditiocarbamato de cinc curando las regiones interpartícula. Durante el curado de postvulcanización, las partículas de poliisopreno sintético prevulcanizadas con el azufre permeado también se curan completamente en las regiones intrapartícula. Por lo tanto, usando esta metodología de usar un paquete acelerador de prevulcanización y paquete acelerador de postvulcanización, se produce una película de condón de látex sintético curado sustancialmente uniforme.

El producto así producido tiene varios rasgos distinguidos que tienen huellas de esta metodología de prevulcanización y postvulcanización. Dado que la fina película de látex de poliisopreno sintético se cura con una densidad de reticulación mejorada, el peso molecular entre reticulaciones exhibe un valor más bajo. Dado que el complejo de cinc de ditiocarbamato rompe catalíticamente el anillo S_8 del azufre y como catalizador, está disponible para uso posterior y no penetra fácilmente en el poliisopreno sintético debido a su gran tamaño molecular. El tamaño molecular del dibutilditiocarbamato de cinc es mayor que el del dietilditiocarbamato de cinc, el cual tiene un tamaño molecular mayor que el del dimetilditiocarbamato de cinc. El dibencilditiocarbamato de cinc y el difenilditiocarbamato de cinc son moléculas incluso más grandes, y resistirán la permeación en las partículas de látex de poliisopreno sintético. Por tanto el complejo de ditiocarbamato de zinc preferido para la prevulcanización de las partículas de látex sintético en la emulsión de látex es el dibutilditiocarbamato de cinc (ZDBC) o el dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC). Hay una acumulación de compuesto que contiene cinc que rodea cada una de las partículas de poliisopreno sintético originales, y este rasgo microestructural puede observarse fácilmente por análisis elemental de microsonda usando un microscopio electrónico. Las películas de poliisopreno sintético producidas tienen típicamente alta resistencia a la tracción, alto módulo a la tracción y alargamiento a la fractura, con el frente de factura pasando a través tanto de las regiones interpartícula como intrapartícula, indicando que las regiones intrapartícula y las regiones interpartícula son sustancialmente de igual resistencia dentro de las películas de látex sintético producidas.

El método para producir productos de poliisopreno sintético comprende el uso de una emulsión de látex sintético que incluye una composición de prevulcanización y composición de postvulcanización junto con aditivos de emulsión de látex convencionales que comprenden estabilizadores, agentes de control del pH, antioxidantes, conservantes. Preferiblemente, las partículas de poliisopreno sintético son cis-1,4-poliisopreno, tienen un diámetro en el intervalo de 0,2 a 2 micrómetros, y se mantienen en un medio acuoso de la emulsión de látex. El látex Kraton® 'IR-KP401A' es suministrado por Kraton Polymers Group, 15710 John F. Kennedy Blvd., Suite 300, Houston, TX 77032, y tiene estas propiedades. La composición de prevulcanización tiene azufre con alto contenido en azufre soluble, típicamente de la estructura de anillo S_8 , acelerador de ditiocarbamato de cinc que puede romper o interrumpir la estructura de anillo S_8 , una combinación de tensioactivos que incluyen caprilato de potasio, conocido también como sal de potasio del ácido octánico, y dodecilsulfonato de sodio (SDBS). La referencia a "alto contenido de azufre soluble" significa que tiene suficiente azufre soluble presente para que se forme suficiente para permear en las partículas de látex en la emulsión de látex acuosa y reticular durante el curado para conseguir artículos aceptables en el mercado tales como condones y/o guantes. La prevulcanización de las partículas de látex sintético en la emulsión de látex se produce durante un periodo de tiempo entre 9 horas a 2 días, dependiendo de la temperatura de la emulsión de látex, que está generalmente entre 20°C a 30°C. El grado de prevulcanización de las partículas de látex sintético se monitoriza mediante un ensayo de índice de isopropanol, y las partículas de látex progresan desde una sensación muy pegajosa (índice ~ 1,0) hasta un menor grado de sensación pegajosa (índice 3) según se incorpora el azufre prevulcanizante dentro de la partícula. La composición de postvulcanización incluye azufre amorfo o poliazufre, que es insoluble a la temperatura de emulsión del látex pero es soluble a la temperatura de vulcanización o curado. Otros aceleradores en la emulsión acuosa de látex sintético incluyen, pero no se limitan a, dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de cinc (ZDBC), dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), un compuesto de tiuram y polisulfuro de diisopropilxantógeno (DXP). También puede añadirse óxido de cinc como activador.

Una composición de emulsión de látex de poliisopreno sintético típica se proporciona en términos de 100 partes en peso de caucho seco (phr). La composición de prevulcanización incluye azufre en el intervalo de 0,6 a 1,8% en peso; el paquete acelerador incluye acelerador de ZDEC y/o ZDBC, acelerador de SDBC, el acelerador de DXP junto con activador de óxido de cinc reactivo se usa con un contenido de acelerador total en el intervalo de 0,6% en peso a 2,5%. El paquete de tensioactivos incluye caprilato de potasio, dodecilsulfonato de sodio y éter cetílico/estearílico de polioxietileno, con los tensioactivos en el intervalo de 0,3 a 1,5% en peso; el Wingstay L o producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno como conservante antioxidante, está en el intervalo de 0,3 a 1% en peso; el hidróxido de amonio está en el intervalo de 0 a 0,36% en peso. Como se indicó anteriormente, la composición de prevulcanización de la composición de látex de poliisopreno sintético incluye azufre soluble, acelerador de ZDEC y/o ZDBC, tensioactivo de caprilato de potasio y tensioactivo de SDBS y tensioactivo de éter cetílico/estearílico de polioxietileno. La composición de postvulcanización incluye azufre, especialmente el que es insoluble, acelerador de SDBC, acelerador de DXP, ZDEC y/o ZDBC. La composición de prevulcanización proporciona la disponibilidad del azufre para las partículas de látex de poliisopreno sintético en la emulsión acuosa de poliisopreno sintético, prevulcanizando las regiones intrapartícula, y la partícula entera de poliisopreno sintético es reticulada durante el ciclo de curado por vulcanización. La composición de postvulcanización proporciona la capacidad de reticular las regiones entre las partículas de poliisopreno sintético o regiones interpartícula, asegurando de este modo un producto de poliisopreno sintético curado de manera sustancialmente uniforme de alta calidad.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una micrografía electrónica de transmisión de la porción central de una película de látex de poliisopreno sintético prevulcanizado y postvulcanizado preparada de acuerdo con la presente invención, en donde 10 muestra redes reticuladas, distribuidas uniformemente, de partículas de poliisopreno, 11 muestra una región interpartícula, que también evidencia reticulación distribuida uniformemente, y 13 muestra restos de poliestireno, que se usa para hinchar la película en la preparación para la micrografía.

La Fig. 2 es una micrografía electrónica de barrido de una sección transversal de un condón de poliisopreno sintético que fue congelado en nitrógeno líquido y escindido. La muestra se revistió con una fina película de iridio para impedir la carga del condón de caucho de látex aislante por el haz de electrones. Debido a la baja temperatura del nitrógeno líquido, el material del condón de poliisopreno sintético se comportó como un sólido quebradizo que mostró superficies de fractura concoidales o similares a conchas a lo largo de X1-X1 y X2-X2. No hubo granos visibles en esta superficie de fractura, indicando que la resistencia a la fractura en la región intragrano y la región intergrano fue casi la misma y por lo tanto la superficie de fractura fue casi isotrópica en todas partes. Un marcador dimensional muestra una línea, que está calibrada para ser de 20 micrómetros de longitud.

La Fig. 3 es un mapa de rayos X de elementos químicos presentes en la muestra mostrada en la FIG. 2. Muestra uno o más picos de rayos X para Zn, S y Ir además de carbono.

La Fig. 4A es un conjunto de tres imágenes fotográficas. Una primera imagen proporciona una micrografía electrónica de barrido de la sección transversal mostrada en la FIG. 2 en una ubicación seleccionada cercana a la marca superior de X1. También se muestra una imagen de un mapa de rayos X de cinc en el mismo área y una imagen de un mapa de rayos X de azufre. Se reconoce que, generalmente, tras su creación, los mapas de rayos X de cinc y azufre son habitualmente una fotografía de fondo negro con haces de rayos X de cinc o azufre emitidos desde la muestra que proporcionan una serie de puntos blancos. Las imágenes del mapa del cinc y del mapa del azufre de la FIG. 4A, sin embargo, fueron invertidas en contraste por claridad. Se muestra en las tres imágenes una región seleccionada marcada como P1. Como se ve en el mapa de rayos X del cinc, la región P1 abarca una serie de puntos negros de cinc que definen una región, sin puntos negros de cinc dentro de la región. El mapa de rayos X del azufre correspondiente muestra una pluralidad de puntos negros de azufre. A partir de esta imagen, se concluye que este era un único grano de partícula de poliisopreno en la emulsión de látex de poliisopreno. También se concluye que durante la etapa de prevulcanización, la molécula de azufre fue catalizada por el ZDBC, dejando entrar al azufre en la partícula de poliisopreno, como se ve en el mapa de rayos X del azufre. El cinc, por otra parte, se quedó fuera debido al gran tamaño molecular del ZDBC, decorando el exterior de la partícula de poliisopreno, como se ve en el mapa de rayos X del cinc. La Figura 4B muestra los mapas de rayos X de cinc y azufre en la región P1 que han sido aumentados por claridad, donde los puntos negros de cinc y los puntos negros de azufre son claramente visibles. La partícula de poliisopreno en la región P1 tiene una dimensión aproximada de 4 micrómetros.

La Fig. 5 es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de fractura de un condón que fue roto soplando nitrógeno a alta presión para formar un globo que finalmente estalló. Este ensayo se hizo a temperatura ambiente. La muestra se revistió con una fina película de iridio para impedir la carga del condón de caucho de látex aislante por el haz de electrones. La superficie de fractura mostrada en esta figura muestra una superficie de fractura que fue casi plana, sin rasgos que indicaran regiones intrapartícula o interpartícula. Esta ausencia de rasgos intrapartícula de poliisopreno e interpartícula de poliisopreno significa que la superficie de fractura se propagó sin preferencia por alguna de las regiones intrapartícula o las regiones interpartícula, indicando que ambas regiones inter- e intrapartícula fueron aproximadamente de igual resistencia o estaban reticuladas de manera casi igual. El condón de látex se fracturó a temperatura ambiente como un sólido elástico, mostrando una superficie de fractura plana, no una superficie de fractura concoidal o similar a una concha. No hubo granos visibles en esta superficie de fractura, indicando que la resistencia a la fractura en la región intragrano y la región intergrano fue casi la misma, y por lo tanto la superficie de fractura fue casi isotrópica en todas partes. Un marcador dimensional muestra una línea, que está calibrada para ser de 20 micrómetros de longitud.

La Fig. 6 es un mapa de rayos X de elementos químicos presentes en la muestra mostrada en la FIG. 5. Muestra uno o más picos de rayos X para Zn, S y Ir además de carbono.

La Fig. 7A es un conjunto de tres imágenes fotográficas. Una primera imagen proporciona una micrografía electrónica de barrido de la fractura en una ubicación seleccionada cerca del rasgo circular cercano a la ubicación central de la Fig. 5. También se muestra una imagen de un mapa de rayos X del cinc en el mismo área y una imagen de un mapa de rayos X del azufre. Se reconoce que, generalmente, tras su creación, los mapas de rayos X de cinc y azufre son habitualmente una fotografía de fondo negro con haces de rayos X de cinc o azufre emitidos desde la muestra que proporcionan una serie de puntos blancos. Las imágenes del mapa del cinc y del mapa del azufre de la FIG. 7A, sin embargo, fueron invertidas en contraste por claridad. Se muestra en las tres imágenes una región seleccionada marcada como P2. Como se ve en el mapa de rayos X del cinc, la región P2 abarca una serie de puntos negros de cinc que definen una región, sin puntos negros de cinc dentro de la región. El mapa de rayos X del azufre correspondiente muestra una pluralidad de puntos negros de azufre. A partir de esta imagen, se concluye que este era un único grano de partícula de poliisopreno en la emulsión de látex de poliisopreno. También se concluye que durante la etapa de prevulcanización, la molécula de azufre fue catalizada por el ZDBC, dejando entrar al azufre

en la partícula de poliisopreno, como se ve en el mapa de rayos X del azufre. El cinc, por otra parte, se quedó fuera debido al gran tamaño molecular del ZDBC, decorando el exterior de la partícula de poliisopreno, como se ve en el mapa de rayos X del cinc. La Figura 7B muestra los mapas de rayos X de cinc y azufre en la región P2 que han sido aumentados por claridad, donde los puntos negros de cinc y los puntos negros de azufre son claramente visibles. La partícula de poliisopreno en la región P2 tiene una dimensión aproximada de 4 micrómetros.

Descripción detallada

La presente invención está basada en el descubrimiento de que el azufre soluble, tal como anillos S_8 de azufre, es catalizado por un complejo de cinc de ditiocarbamato en combinación con tensioactivo de caprilato de potasio y dodecilsulfonato de sodio (SDBS) que crean partículas de poliisopreno sintético prevulcanizadas en una composición de látex. Esta composición de látex permite la producción de artículos de película de látex sumergiendo formadores revestidos con coagulante o exentos de coagulante en la composición. Un paquete de tensioactivos inhibe la aglomeración y floculación de las partículas de poliisopreno sintético. La película sumergida de látex tiene partículas de poliisopreno sintético que se vuelven reticuladas y las regiones entre las partículas se reticulan durante el curado por vulcanización, formando tanto uniones intrarreticuladas como interreticuladas. Los artículos que resultan comprenden una película de látex de alta calidad y uniforme.

La composición estabilizante del látex es una que mantiene a las partículas de poliisopreno sintético separadas unas de otras en el medio acuoso. Dado que las partículas de poliisopreno no se tocan unas a otras, son incapaces de aglomerarse y flocular. Esto es importante, porque, una vez que las partículas empiezan a aglomerarse, las partículas nunca pueden ser separadas debido a las fuerzas de van der Waals. Preferiblemente, la composición estabilizante del látex comprende un paquete de tensioactivos que comprende al menos un tensioactivo. Se prefiere un tensioactivo aniónico, especialmente uno que pueda ser mantenido de manera estable durante un periodo superior a un mes y hasta dos meses o más. Un ejemplo de tal tensioactivo es el dodecilsulfonato de sodio (SDBS). Otros ejemplos incluyen, pero no se limitan a, otros alquilarilsulfonatos, alquilsulfonatos, olefinsulfonatos (p.ej. olefinsulfonato C14, que se vende bajo el nombre comercial Calsoft AOS-40 (Pilot Chem. Co., Red Bank, NJ), y alcohol sulfatos (p.ej. laurilsulfato de sodio). El SDBS u otro alquilarilsulfonato está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1-0,35% en peso, en base al peso seco del poliisopreno. El SDBS u otro alquilarilsulfonato puede ser combinado con uno o más otros tensioactivos, tales como caprilato de potasio, éter cetílico/estearílico de polioxietileno. Por ejemplo, el SDBS u otro alquilarilsulfonato puede ser combinado con caprilato de potasio, en solitario o en combinación además con éter cetílico/estearílico de polioxietileno. Cuando el SDBS u otro alquilarilsulfonato se usa en combinación con uno o más de otros tensioactivos, preferiblemente cada tensioactivo está presente en una cantidad de 0,05-1,2% en peso, en base al peso seco del poliisopreno, y la cantidad total del paquete de tensioactivos es 0,4-1,2% en peso, en base al peso seco del poliisopreno. Cuando el SDBS u otro alquilarilsulfonato se usan en combinación con caprilato de potasio y éter cetílico-estearílico de polioxietileno, preferiblemente el éter cetílico-estearílico de polioxietileno está presente en una cantidad de 0,1-0,5% en peso, en base al peso seco del poliisopreno.

A la vista de lo anterior, la presente invención proporciona una composición de látex de poliisopreno sintético, prevulcanizada, estabilizada con tensioactivos, que tiene un valor del índice de isopropanol de 3,0. El ensayo del índice de isopropanol mide el grado de prevulcanización de las partículas de látex sintético en una emulsión acuosa de látex combinando volúmenes iguales de látex e isopropanol a temperatura ambiente y dejando que la mezcla repose durante 3 min. El isopropanol coagula el látex, y la consistencia resultante se califica numéricamente. La consistencia del coágulo indica el grado de prevulcanización del látex. Según se hace más prevulcanizado el látex, el coágulo pierde más de su pegajosidad, y se hace más desmenuzable. Una calificación de 2,5 indica que se forman pequeños grumos, mientras que una calificación de 3,0 indica que los grumos son no pegajosos, una calificación de 3,5 indica que no sólo son los grumos no pegajosos, sino que los grumos se desintegran fácilmente, y una calificación de 4,0 indica que se forman migas secas, evidenciando un alto grado de prevulcanización de las partículas de látex sintético. La prevulcanización se monitoriza para asegurar que la emulsión de látex sintético está lista para la formación por inmersión de condones de poliisopreno.

La composición de prevulcanización incluye caprilato de potasio y SDBS u otros tensioactivos de alquilarilsulfonato con ditiocarbamato de cinc y azufre soluble. La emulsión de látex con tensioactivos humedece las partículas de poliisopreno sintético, la acción catalítica del ditiocarbamato de cinc rompe el anillo de la molécula de S_8 soluble formando una cadena lineal de partículas de azufre soluble que prevulcanizan las partículas de poliisopreno sintético. La composición de postvulcanización tiene azufre y otros aceleradores que causan reticulación interpartícula durante el curado por vulcanización. Tal reticulación da como resultado una película de látex más homogénea que tiene mayores propiedades de resistencia y alargamiento y densidad de reticulación.

Preferiblemente, la composición de prevulcanización comprende (i) un paquete de reticulación que comprende acelerador de dietilditiocarbamato de cinc o dibutilditiocarbamato de cinc y azufre soluble, (ii) un agente humectante. Durante la prevulcanización, el azufre, con su estructura de anillo rota por la acción catalítica del acelerador de ditiocarbamato de cinc, penetra en las partículas de poliisopreno e interactúa inicialmente con los dobles enlaces del isopreno en las mismas. La reactividad catalítica del ditiocarbamato de cinc se detalla en la publicación titulada "The Mechanism of Zinc(II)-Dithiocarbamate-Accelerated Vulcanization Uncovered; Theoretical and Experimental Evidence", de Nieuwenhuizen, et al., está publicada en J. Am. Chem. Soc., 121 (1), 163-168, 1999. Una segunda

publicación titulada "Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization", de Nieuwenhuizen, publicada en Applied Catalysis A: General 207 (2001) 55-68. Estas dos publicaciones discuten el mecanismo de la acción catalítica de los ditiocarbamatos de cinc, específicamente el dimetilditiocarbamato de cinc, con el azufre. El libro publicado por Gary R. Hamed, profesor en la Universidad de Akron, cuyo capítulo 2 está disponible en la página web files.hanser.de/hanser/docs/20040401_244515439-6683_3-446-21403-8.pdf, indica claramente en el Capítulo 2.3.1.1 que para que el azufre sea soluble debe tener anillos S₈. El mismo capítulo indica que, con ZDBC, se necesita sólo una pequeña cantidad de azufre, dado que el ZDBC es un acelerador ultrarrápido. El artículo en la web <http://www.chemistrymag.org/cji/2007/097032pe.htm> titulado "Effect of adding pyridine ligand on the structure and properties of complex Zn(S₂CNBz₂)₂", de Zhong et al., indica que el dibencilditiocarbamato de cinc y el dipiridinaditiocarbamato de cinc tienen también similar funcionalidad de actividad catalítica con el azufre.

Se reconoce que, a diferencia de los anillos S₈ del azufre soluble, el azufre amorfo o polimérico no es soluble. Sin embargo el azufre amorfo o polimérico se vuelve soluble a 120°C, lo que está en o cerca de la temperatura de curado del látex, por tanto el azufre insoluble o polimérico permanece fuera de las partículas de poliisopreno sintético en la emulsión de látex y facilita la reticulación de las regiones interpartícula. Según realizaciones de la presente invención, la difusión del azufre en la partícula de poliisopreno sintético requiere que el azufre sea soluble. Los agentes humectantes usados de acuerdo con la presente invención facilitan el humedecimiento de las partículas de poliisopreno y llevan al azufre soluble, con la estructura de anillo rota por la acción del ditiocarbamato de cinc, al contacto con la superficie de las partículas de poliisopreno, y se produce la permeación del azufre durante el tiempo de procesamiento proporcionado. La estructura prevulcanizada de la emulsión acuosa de látex es estable durante varios días, p.ej., hasta 5 días.

El azufre está presente preferiblemente en la emulsión de látex de poliisopreno sintético en una cantidad de 0,8-1,8% en peso, en base al peso seco del poliisopreno. Si se usa óxido de cinc, preferiblemente está presente en una cantidad de 0-0,5% en peso, en base al peso seco del poliisopreno.

Los ejemplos de agentes humectantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales (p.ej., sal de sodio o sal de potasio) de ácidos grasos, que son aniónicas, p.ej., estearato de sodio, oleato de sodio y caprilato de potasio. El caprilato de potasio se usa ventajosamente con una sal de un ácido graso de cadena corta, SDBS y éter cetílico/estearílico de polioxietileno.

La penetración de los componentes de la composición de prevulcanización en las partículas de poliisopreno es función en gran medida del tamaño de partícula y la distribución de tamaños del poliisopreno. Típicamente, las partículas más pequeñas tienen un área de superficie más grande, y los componentes de la composición de prevulcanización penetran en estas partículas pequeñas más rápidamente. Sin embargo, estas áreas de superficie más grandes dan como resultado más regiones interpartícula, que son reticuladas por el agente enlazante durante la postvulcanización. En contraste, las partículas más grandes tienen un área de superficie más pequeña, y los componentes de la composición de prevulcanización penetran en estas partículas grandes más lentamente. Las áreas de superficie más pequeñas dan como resultado menos regiones interpartícula. Los agregados de partículas más pequeñas aparecen como una partícula grande, que se comporta de manera diferente a una partícula grande. Por lo tanto, hay un delicado equilibrio al seleccionar el tamaño y distribución de intervalos de tamaño de las partículas de poliisopreno para producir propiedades de resistencia óptimas que equilibren la reticulación intrapartícula de prevulcanización con la reticulación interpartícula de postvulcanización. Como se indicó anteriormente, las partículas en el intervalo de aproximadamente 0,2-2 micrómetros proporcionan resultados óptimos. La penetración de los componentes de la composición de prevulcanización en las partículas de poliisopreno es función también del proceso de difusión en sí, que es una función lineal del tiempo y una función exponencial de la temperatura, reflejando un proceso activado térmicamente. Por lo tanto, aumentar la temperatura en unos cuantos grados durante la etapa de prevulcanización aumenta significativamente la velocidad de prevulcanización. Por ejemplo, la prevulcanización a temperatura ambiente requiere de 3-5 días o tanto como aproximadamente 9 días, mientras que la prevulcanización a una temperatura elevada, p.ej., 50-70°C, requiere sólo 3-7 horas.

Preferiblemente, la composición de prevulcanización comprende dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), azufre, un compuesto de tiuram, y/o un compuesto de xantógeno, en solitario o en combinación adicional con un tensioactivo. Los ejemplos de xantógenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, polisulfuro de diisopropilxantógeno (DXP), diisopropilxantógeno, disulfuro de tetraetiltiuram, y sulfuro de xantógeno. El DXP es un xantógeno preferido. Un ejemplo de un compuesto de tiuram es disulfuro de tetrabenciltiuram. La composición de postvulcanización es una que causa reticulación interpartícula tras una activación a temperatura elevada (p.ej., 120-150°C). Además, este curado de postvulcanización también reticula las partículas de poliisopreno sintético con el azufre permeado. Tal reticulación da como resultado una película de látex más homogénea que tiene mayores propiedades de resistencia y alargamiento.

El método comprende añadir una composición estabilizante del látex, tal como una que comprende un paquete de tensioactivos que comprende al menos un tensioactivo, tal como al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en un alquilarilsulfonato (p.ej., SDBS), un alquilsulfonato (p.ej., olefinsulfonato) y un alcohol sulfato (p.ej., laurilsulfato de sodio). El SDBS puede combinarse con caprilato de potasio, en solitario o en combinación con éter cetílico/estearílico de polioxietileno. Un paquete de tensioactivos preferido comprende SDBS, caprilato de potasio y éter cetílico/estearílico de polioxietileno. Tras la adición de la composición estabilizante del látex, se agita

la emulsión, para impedir que las partículas de poliisopreno se toquen unas a otras.

Después, el método comprende las etapas de añadir una composición de prevulcanización para formular una emulsión de látex de poliisopreno sintético (a) un ditiocarbamato de cinc seleccionado de dietilditiocarbamato de cinc y dibutilditiocarbamato de cinc y combinaciones de los mismos; (b) azufre, preferiblemente con alto contenido de S₈, y (b) un agente humectante. El agente humectante es preferiblemente una sal de un ácido graso, tal como estearato de sodio, oleato de sodio o caprilato de potasio. La emulsión acuosa de látex se agita y se examina periódicamente en cuanto a la permeación de los agentes de prevulcanización en las partículas de poliisopreno sintético usando el ensayo del índice de isopropanol. La razón por la que se adopta esta secuencia es porque el látex de poliisopreno tiene una tendencia inherente a flocular y "cementarse" debido a una reacción periférica con el azufre catalizada por ZDBC o ZDEC. Esto tiene que ser impedido para que no resulten partículas unidas fuertemente. La presencia de tensioactivos y la creación de cadenas de S₈ abiertas de azufre permite la difusión del azufre en las partículas.

El método comprende además las etapas de añadir la composición de postvulcanización a la emulsión de látex de poliisopreno sintético con aceleradores seleccionados del grupo que consiste en SDBC, óxido de cinc reactivo, dietilditiocarbamato de sodio, dibutilditiocarbamato de sodio, tiuram tal como disulfuro de tetrabenciltiuram y xantógeno. Si está presente óxido de cinc reactivo, preferiblemente está presente en una cantidad de aproximadamente 0 a 0,5% en peso, en base al peso seco del poliisopreno. El tiuram puede ser disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram. El xantógeno puede ser DXP, diisopropilxantógeno o sulfuro de xantógeno. La composición así producida es estable durante hasta aproximadamente 5 días a 20°C a 25°C y puede usarse en una línea de producción.

La Tabla 1 a continuación muestra un ejemplo de una composición que exhibe un comportamiento de prevulcanización.

TABLA 1

Formulación	Cantidad por cien de caucho seco (phr)
Látex IR-KP 401 Kraton	100
alquilarilsulfonato	0,1-0,3
caprilato de potasio/oleato de potasio	0,1-0,46
éter cetílico/estearílico de polioxietileno	0,1-0,5
azufre	0,8-1,8
óxido de cinc reactivo	0,05-0,5
ZDEC/ZDBC	0,4-1,0
SDBC/SDEC	0,05-0,5
DXP/diisopropilxantógeno/sulfuro de xantógeno	0,2-0,6
Wingstay L	0,5-1,0

Una secuencia de mezcla típica de la emulsión acuosa de látex sintético se ilustra en la Tabla 2. La tabla enumera las etapas y el periodo de tiempo implicados.

TABLA 2

Fase I: Adición de químicos para la prevulcanización que incluyen azufre, ZDEC/ZDBC, paquete de tensioactivos con caprilato de potasio y éter cetílico/estearílico de polioxietileno	5 a 9 días
Fase II: adición de aceleradores de postvulcanización que incluyen DXP, SDBC, SDEC, disulfuro de tetrabenciltiuram y tensioactivos	Antes de la inmersión

- 5 Por tanto, la presente invención proporciona además un método para formar un artículo de látex de poliisopreno sintético. El método comprende sumergir un formador exento de coagulante o revestido con coagulante en la composición en emulsión acuosa de látex de poliisopreno sintético prevulcanizada descrita anteriormente al menos una vez para formar una fina capa de película de látex con partículas individuales de poliisopreno sintético prevulcanizado sobre la superficie del formador. El formador puede ser cualquier formador adecuado conocido en la técnica. La composición es particularmente útil para formar capas sobre formadores para condones y guantes.
- 10 El método comprende después dejar que la fina capa de película de látex formada sobre la superficie del formador se seque después de cada inmersión. Los espacios entre las partículas disminuyen según se seca la capa. Después de que la última capa de película de látex está seca en el caso de inmersiones múltiples del formador en la emulsión de látex de poliisopreno sintético, el método comprende además postvulcanizar la fina película de látex sobre el formador. La película puede ser postvulcanizada calentando la película, p.ej., hasta aproximadamente 120 a 150°C durante aproximadamente 8 a 15 min. Durante este periodo, las regiones interpartícula se reticulan. Las regiones intrapartícula también sufren reticulación adicional, produciendo un producto de látex más homogéneo. Después, el método comprende retirar la película de látex del formador.
- 15 En ausencia de prevulcanización de las partículas de poliisopreno sintético, la reticulación se produce predominantemente en la periferia de las partículas de poliisopreno sintético, dando como resultado partículas débiles. Los intentos de reticular la región interpartícula dentro de las partículas sólo durante la postvulcanización dan como resultado sobrerreticulación de las regiones intrapartícula, lo que, a su vez, da como resultado un producto de látex con propiedades de resistencia deficientes.
- 20 La Tabla 3 enumera una secuencia de inmersión típica de un condón. Puede crearse una secuencia similar para un guante quirúrgico de poliisopreno sintético.

TABLA 3

Primera inmersión (el grosor de la película es controlado por el contenido de sólidos totales del látex en el tanque de inmersión, la viscosidad del látex y la velocidad de los formadores).
Secado de la película de látex (60-80°C; 1-3 min).
Segunda inmersión (el grosor de la película es controlado por el contenido de sólidos totales del látex en el tanque de inmersión y la velocidad de los formadores).
Secado de la película de látex (60-80°C; 1-3 min).
Enrollado/formación del anillo en el extremo abierto del condón
Secado del anillo y película de látex (70-100°C, 1-3 min).
Curado (110-130°C; 11-15 min).
Lixiviación (70-80°C; 1-2 min).
Retirada de los condones de los formadores de vidrio

- 25 La secuencia de inmersión para los condones usando la composición de látex de poliisopreno sintético prevulcanizada, estabilizada con tensioactivos, está típicamente dentro del periodo de 5 días, el tiempo de vida medio de la emulsión de látex de poliisopreno sintético en el tanque. Se sumerge un formador de condones en la composición en una primera inmersión, y el grosor de la película de látex es controlado por el contenido de sólidos totales de la composición en el tanque de inmersión y la velocidad de movimiento de los formadores. La película de látex se seca a aproximadamente 60-80°C durante aproximadamente 1-3 min. La película de látex en el formador se
- 30 sumerge de nuevo en la composición para aplicar un segundo revestimiento de inmersión. La película de látex tras la segunda inmersión se seca a aproximadamente 60-80°C durante aproximadamente 1-3 min. El extremo libre del condón es enrollado para formar un anillo y se seca a aproximadamente 70-100°C durante aproximadamente 1-3 min. La película de látex se postvulcaniza a aproximadamente 110-130°C durante aproximadamente 11-15 min. La película de látex se lixivia en agua a aproximadamente 70-80°C durante aproximadamente 1-2 min para retirar
- 35 tensioactivos residuales y agentes de reticulación de la película de látex. Después la película de látex se retira de los formadores. Los artículos de látex producidos presentan resistencia más alta y estirabilidad mejorada, incluso cuando se usa un poliisopreno de estereorregularidad baja. Los artículos de poliisopreno sintético están exentos de proteínas que causan irritación, y solucionan el problema sin resolver durante mucho tiempo de la sensibilidad al látex.
- 40 Las propiedades mecánicas de una película de látex de poliisopreno sintético producida según la presente invención se compararon con las descritas en la técnica anterior. Por ejemplo, el poliisopreno sintético descrito en la patente

ES 2 625 484 T3

de EE.UU. N° 6.828.387 (Wang) tenía una resistencia a la tracción por encima de 20,68 MPa (3.000 psi), un alargamiento mayor que aproximadamente 750% a la rotura, y un módulo a la tracción menor que aproximadamente 2,07 MPa (300 psi) a 300% de alargamiento, medido de acuerdo con ASTM D412.

5 Las propiedades de tracción del condón de producción de poliisopreno sintético medidas según el método de ensayo ISO 4074:2002 se muestran en la Tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Lote N° Tipo de condón	Envejecido/No envejecido	Resistencia a la tracción, MPa	Alargamiento a la rotura, %	Módulo a 500%, MPa
0606030106/Poliisopreno sint.	no envejecido	35,78	1.030	1,57
0606040116/Poliisopreno sint.	no envejecido	34,64	1.022	1,38
0606050116/Poliisopreno sint.	no envejecido	30,66	1.017	1,38
0606030106/Poliisopreno sint.	7 días 70°C	35,91	1.033	1,39
0606040116/Poliisopreno sint.	7 días 70°C	34,43	1.021	1,39
0606050116/Poliisopreno sint.	7 días 70°C	35,72	1.050	1,44
Caucho natural	no envejecido	29	800	2
Caucho natural	7 días 70°C	30	800	2,1

10 El desgarro es una propiedad muy importante de un material de condones. La resistencia al desgarro del condón de poliisopreno sintético se midió y se comparó con la del condón de caucho natural según el método ASTM D624: 2000, y se muestra en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Lote N°	Descripción de la muestra	Mediana de la resistencia al desgarro, N/mm	Mediana de la fuerza de desgarro, N	Resistencia al desgarro media, N/mm	Fuerza de desgarro media, N
612141816	Caucho natural no envejecido	54,26	3,62	53,29	3,57
612141816	Caucho natural envejecido 7 días 70°C	46,67	3,36	46,15	3,29
606040116	Poliisopreno sintético no envejecido	34,83	2,54	34,6	2,52
606040116	Poliisopreno sintético envejecido 7 días 70°C	34,13	2,33	34,65	2,37

La presión de estallido y el volumen de estallido de un condón es una medida crítica de su rendimiento. Las Tablas 6A y 6B muestran los datos de volumen de estallido y presión de estallido.

TABLA 6A

Tipo de condón	Lote de condón	Estallido, no envejecido (200 piezas ensayadas)						
		MV (L)	SD-V	NCV (pzs)	MP (kPa)	SD-P	NCP (pzs)	Ambas (pzs)
PI sintético	080201PI16	53,20	3,79	0	1,70	0,13	0	0
PI sintético	080202PI16	54,09	4,29	0	1,72	0,15	2	2
PI sintético	080203PI16	50,77	3,75	0	1,81	0,15	1	1
Caucho natural	0704150316	36,67	2,36	0	2,18	0,11	0	0
Caucho natural	0704590316	34,40	2,39	0	2,13	0,14	0	0

5

TABLA 6B

Tipo de condón	Lote de condón	Estallido, envejecido 7 días 70°C (200 piezas ensayadas)						
		MV (L)	SD-V	NCV (pzs)	MP (kPa)	SD-P	NCP (pzs)	Ambas (pzs)
PI sintético	080201PI16	46,73	3,41	0	1,57	0,12	1	1
PI sintético	080202PI16	49,25	3,42	0	1,54	0,12	0	0
PI sintético	080203PI16	47,24	4,35	0	1,51	0,14	4	4
Caucho natural	0704150316	36,43	2,05	0	2,05	0,12	0	0
Caucho natural	0704590316	29,30	2,88	2	2,06	0,21	0	2

Donde MV, P = Volumen, Presión, medios, respectivamente, SD-V, P = Volumen, Presión, de Desviación Estándar, respectivamente, NCV, P = Volumen, Presión, de No Conformidad, respectivamente

10 El método para medir la distribución de pesos moleculares y calcular la densidad de reticulación requiere el corte de discos de muestras de condones e hinchar las muestras de disco en tolueno hasta el equilibrio. Los discos se pesaron inicialmente, y después del hinchamiento se pesan de nuevo. La fracción de volumen en equilibrio del caucho hinchado se calculó usando la ecuación mostrada a continuación. En esta ecuación, P_r es la densidad del caucho ($0,92 \text{ g/cm}^3$), P_s es la densidad del tolueno ($0,862 \text{ g/cm}^3$), W_r es el peso del caucho antes del hinchamiento y W_s es el peso del caucho hinchado.

$$\frac{\frac{W_r}{P_r}}{\frac{W_r}{P_r} + \frac{W_s - W_r}{P_s}}$$

Se usó la fracción de volumen en la ecuación de Florey-Rehner mostrada a continuación para calcular la densidad de reticulación. En esta ecuación, n es la densidad de reticulación, V_s es el volumen molar del tolueno, el disolvente de hinchamiento, que es $106,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, V_r es la fracción de volumen de la fase de caucho en el gel hinchado, y χ es el parámetro de interacción tolueno-cis-poliisopreno, que es 0,39.

$$n = \frac{1}{V_s} \frac{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{[V_r^{\frac{1}{3}} - 0.5V_r]}$$

El peso molecular entre reticulaciones se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$M_c = \frac{P_r}{n}$$

La Tabla 7 mostrada a continuación reporta el peso molecular entre reticulaciones medido y la densidad de reticulación correspondiente para varios de los condones de poliisopreno sintético fabricados según las realizaciones de la presente invención. También se muestran los valores para un condón de poliisopreno sintético comercializado por Durex, fabricado presumiblemente según la solicitud de patente británica GB 2.436.566 LRC. También se muestran los valores para condones de caucho natural. Cuanto más alto es el peso molecular entre reticulaciones, más baja es la densidad de reticulación.

Los datos presentados indican que el procedimiento de la presente invención da como resultado condones de poliisopreno sintético que tienen un peso molecular entre reticulaciones muy consistente. Dado que los condones de poliisopreno Durex tienen un valor más alto de peso molecular entre reticulaciones, la densidad de reticulación es más baja que la producida por el presente procedimiento. El peso molecular entre reticulaciones para los condones según la presente invención es comparable al del caucho natural, y tiene propiedades mecánicas adecuadas.

TABLA 7

Condón	Peso molecular entre reticulaciones (g/mol)	Densidad de reticulación nmol/cm ³
Juego de condones de poliisopreno sintético N° 1 *	6.535	0,000141
Juego de condones de poliisopreno sintético N° 2 *	6.537	0,000141
Juego de condones de poliisopreno sintético N° 3 *	6.754	0,000136
Condón de poliisopreno sintético de Durex	8.955	0,000103
Condón regular de caucho natural	5.788	0,0000159

* Condones fabricados según la presente invención.

La Figura 1 muestra una micrografía electrónica de transmisión de un látex de condón de poliisopreno sintético prevulcanizado y postvulcanizado tomada desde la porción central del grosor del condón. La muestra se preparó usando el siguiente procedimiento. Se tomaron regiones de muestra de la muestra del condón y se extrajeron en acetona fría durante una noche para retirar cualesquiera materiales de bajo peso molecular que pudieran interferir posteriormente con el procedimiento de polimerización con estireno. Después las muestras se secaron durante aproximadamente 48 horas por debajo de 40°C para retirar cualesquiera trazas de disolvente. Las películas extraídas se hincharon después durante una noche en una disolución de estireno que contenía 1% en peso de

5 iniciador de peróxido de benzoilo y 2% en peso de plastificante de ftalato de dibutilo para ayudar al seccionamiento. Las películas hinchadas se pusieron después en cápsulas con un exceso de disolución de estireno y se calentaron a 70°C hasta que el estireno se hubo polimerizado totalmente. Las muestras polimerizadas, hinchadas con estireno, se seccionaron por ultramicrotomía a temperatura ambiente. Dejando algo de poliestireno adherido a las superficies de cada condón, fue posible preparar secciones ultrafinas que contenían la anchura entera de cada condón. Las secciones fueron relajadas cuidadosamente por exposición a niveles bajos de vapor de xileno y se transfirieron a rejillas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Después las secciones se tiñeron en vapor de tetróxido de osmio durante una hora y se examinaron por TEM. El tetróxido de osmio reacciona con los dobles enlaces carbono-carbono y, por lo tanto, comunica una mancha oscura a los polímeros que contienen grupos insaturados, mientras que deja al poliestireno sin teñir. La figura muestra en 10 las partículas de poliisopreno sintético originales mostrando una distribución uniforme de redes de reticulación. La intersección de estas partículas se muestra en 11, y muestra una distribución similar de redes de reticulación, indicado por la uniformidad de las manchas oscuras, indicando que la película de látex de poliisopreno sintético está reticulada a nivel de las partículas de poliisopreno sintético y en las intersecciones. Los restos de poliestireno se ven en 13. El tamaño de partícula global es aproximadamente 0,8 micrómetros. Este poliisopreno sintético, curado homogéneamente, da como resultado una resistencia a la tracción a la rotura mejorada, y unas propiedades de alargamiento y de desgarro superiores.

20 A la vista de lo anterior, la presente invención proporciona un artículo preparado a partir de la composición en emulsión de látex de poliisopreno sintético prevulcanizada, estabilizada con tensioactivos, descrita anteriormente. El artículo está exento de defectos, y tiene un estiramiento hasta el fallo de al menos aproximadamente 600%. La Tabla 5 muestra un alargamiento de más de 1.000% en el fallo. El artículo tiene reticulación intrapartícula e interpartícula, y bajo microscopía electrónica de transmisión (TEM) una distribución uniforme de manchas oscuras con una desviación menor que aproximadamente 5% de una ubicación a otra dentro de la micrografía TEM.

Según la presente invención, el artículo de poliisopreno sintético es un condón. Se describe en la presente memoria además un guante de poliisopreno sintético.

25 El uso de los términos “un”, “uno/una”, “el/la”, y referentes similares en el contexto de describir la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) es para ser interpretado que cubre tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o sea contradicho claramente por el contexto. La recitación de intervalos de valores en la presente memoria pretende meramente servir como un método abreviado para hacer referencia individualmente a cada valor independiente que cae dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria, y cada valor independiente se incorpora en la memoria descriptiva como si fuera recitado individualmente en la presente memoria. Todos los métodos descritos en la presente memoria pueden realizarse en cualquier orden adecuado, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o sea contradicho claramente por el contexto. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o lenguaje ilustrativo (p.ej., “tales como”) proporcionado en la presente memoria, pretende meramente iluminar mejor la invención, y no plantea una limitación al alcance de la invención, a menos que se reivindique otra cosa. Ningún lenguaje en la memoria descriptiva debe ser interpretado como que indica algún elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un condón de poliisopreno sintético, que comprende:
 - partículas de poliisopreno sintético que están prevulcanizadas y curadas de tal modo que la observación microscópica electrónica del mapa de rayos X del azufre de una superficie de fractura obtenida por fractura del condón a la temperatura del nitrógeno líquido, ruptura a temperatura ambiente, o ambas, muestra la presencia de azufre dentro de una partícula de poliisopreno;
 - dichas partículas de poliisopreno sintético están unidas unas a otras mediante reticulaciones intrapartícula de poliisopreno y reticulaciones interpartícula de poliisopreno;
 - en donde las reticulaciones de intrapartícula de poliisopreno y las reticulaciones de interpartícula de poliisopreno son uniformes en dicho condón de poliisopreno sintético, de tal modo que se verifica por microscopía electrónica de barrido que una superficie de fractura pasa de manera no preferencial a través de tanto regiones interpartícula como regiones intrapartícula;
 - en donde el análisis elemental con microsonda por microscopía electrónica muestra una acumulación de cinc rodeando dichas partículas de poliisopreno sintético.
2. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, formado por inmersión exenta de coagulante.
3. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde dicho condón exhibe una fractura sustancialmente concoidal cuando se fractura a la temperatura del nitrógeno líquido.
4. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde la observación microscópica electrónica de barrido de una superficie de fractura obtenida por ruptura del condón a temperatura ambiente muestra ausencia de rasgos intrapartícula de poliisopreno y de interpartícula de poliisopreno.
5. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde la observación microscópica electrónica de barrido de los mapas de rayos X del cinc y del azufre de una superficie de fractura obtenida por fractura del condón a la temperatura del nitrógeno líquido, ruptura a temperatura ambiente, o ambas, muestra la presencia de azufre dentro de una partícula de poliisopreno que está decorada por cinc.
6. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde el peso molecular es menor que aproximadamente 6.800 g/mol entre las reticulaciones.
7. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde la TEM de un condón tratado con tetróxido de osmio muestra uniformidad de dobles enlaces de isopreno.
8. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 7, en donde la uniformidad de dobles enlaces de isopreno es demostrada por una distribución uniforme de manchas oscuras con una desviación menor que 5% de una ubicación a otra dentro de una micrografía TEM.
9. El condón de poliisopreno sintético de la reivindicación 1, en donde dichas partículas de poliisopreno sintético son prevulcanizadas en presencia de azufre soluble, un complejo de cinc de ditiocarbamato, caprilato de potasio y dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS), y curadas.
10. El condón de la reivindicación 9, que tiene una resistencia a la tracción de al menos 30 MPa, determinada según ISO 4074:2002.
11. El condón de la reivindicación 9, que tiene un alargamiento a la rotura de al menos 945%, determinado según ISO 4074:2002.

Fig. 1

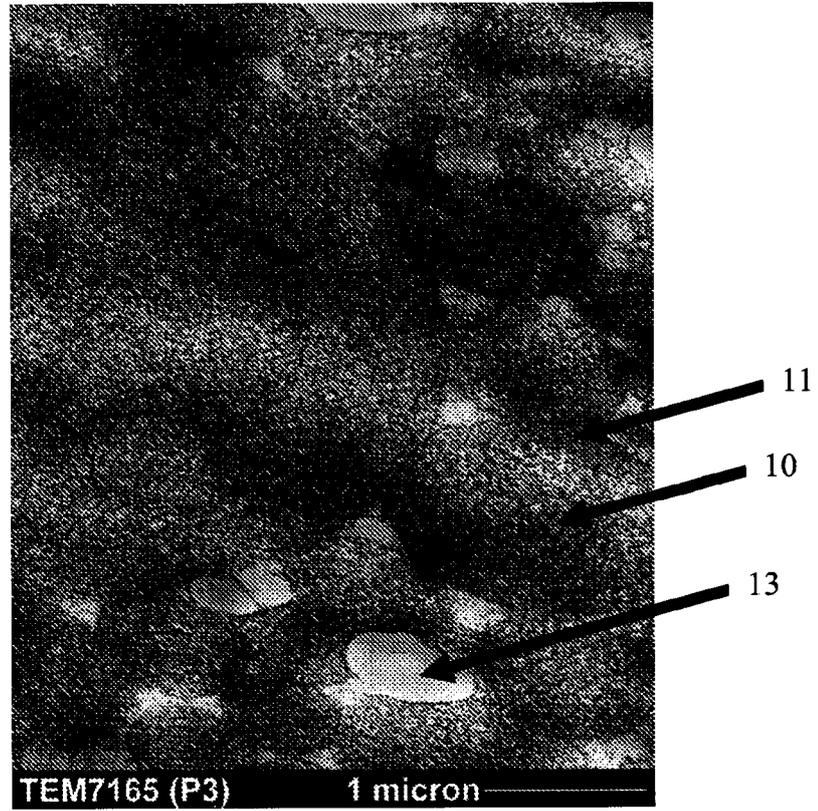


Fig. 2

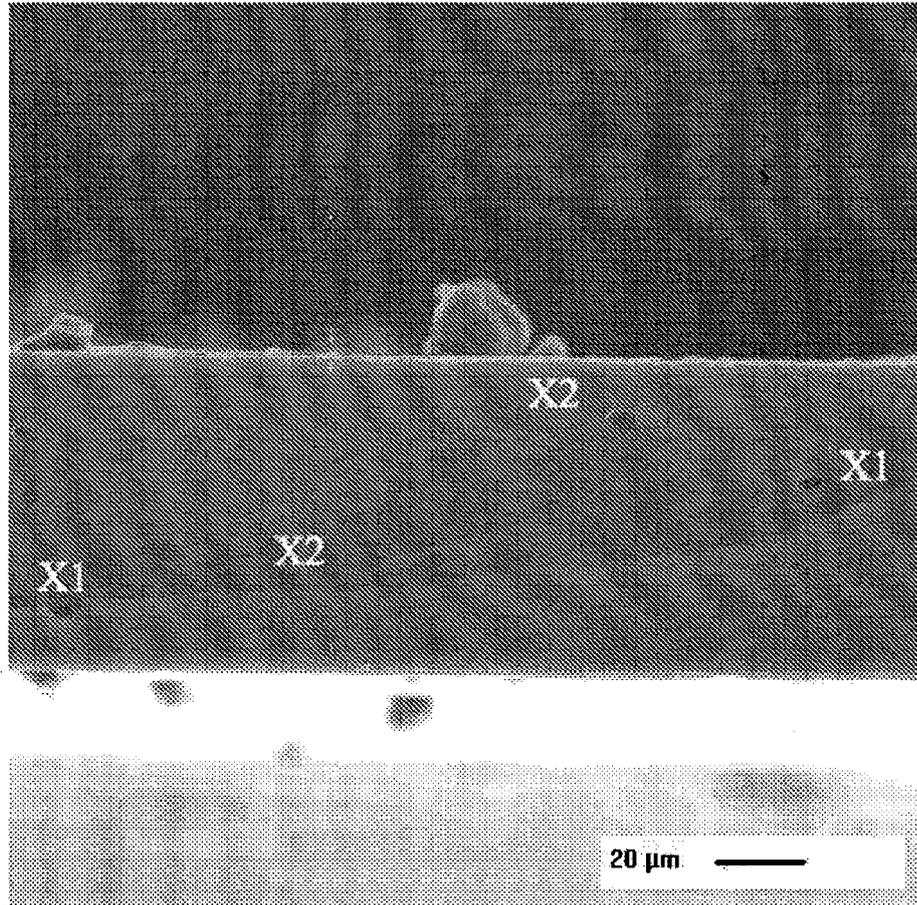


Fig. 3

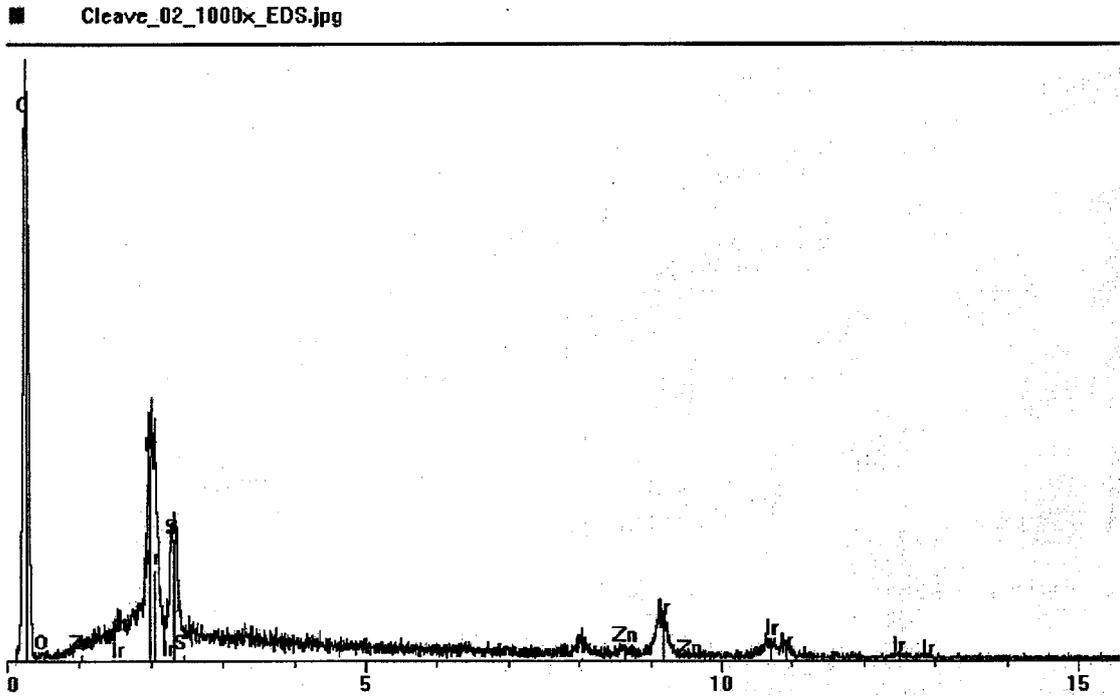


Fig. 4A

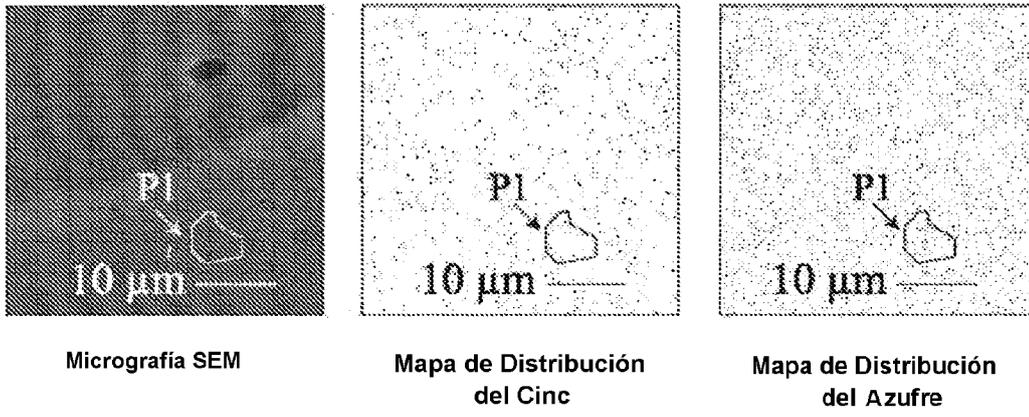


Fig. 4B

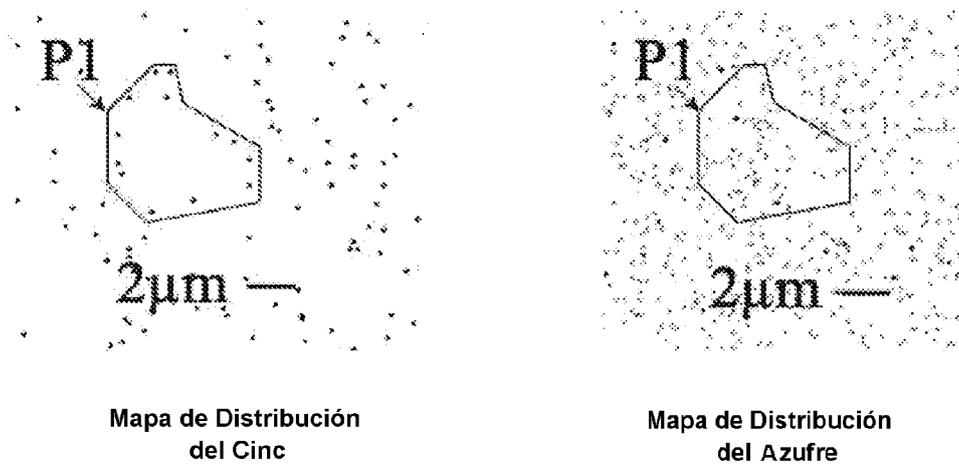


Fig. 5

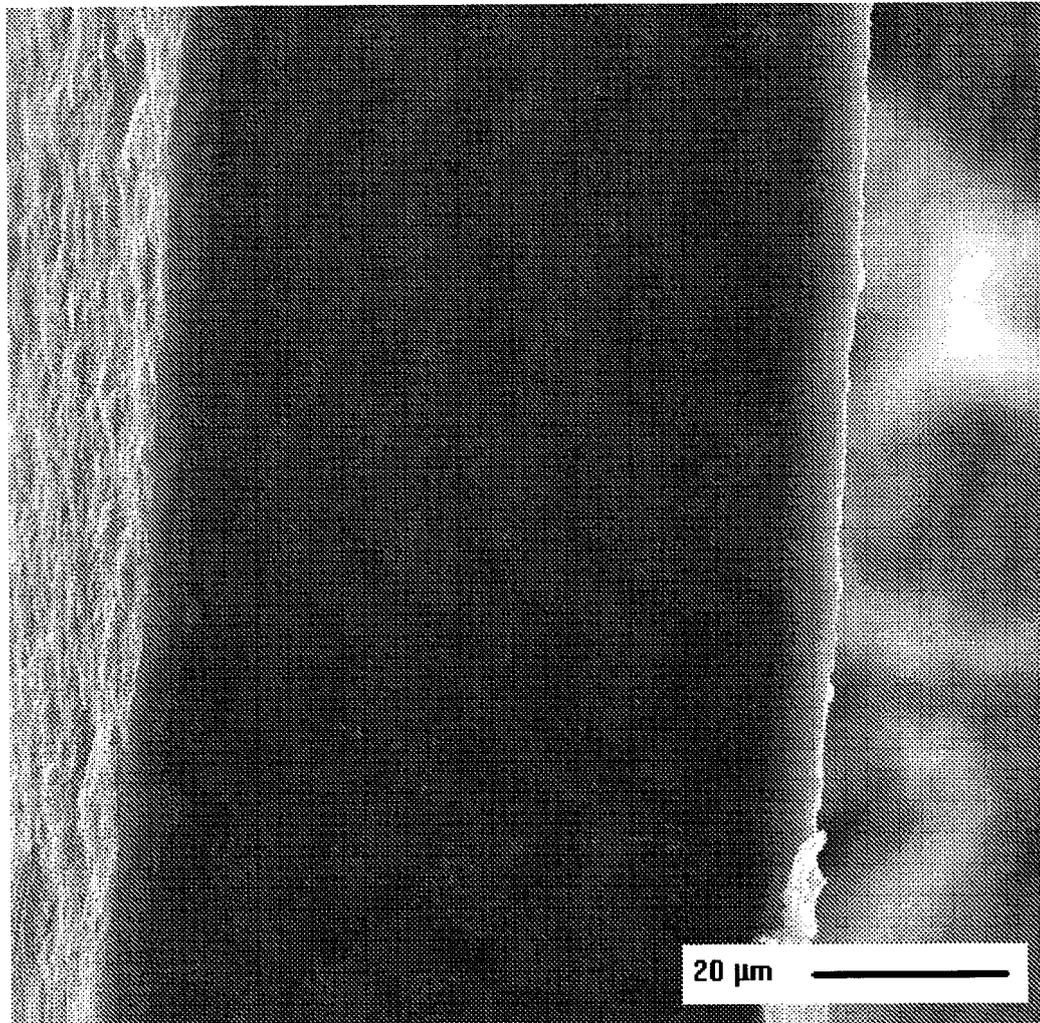


Fig. 6

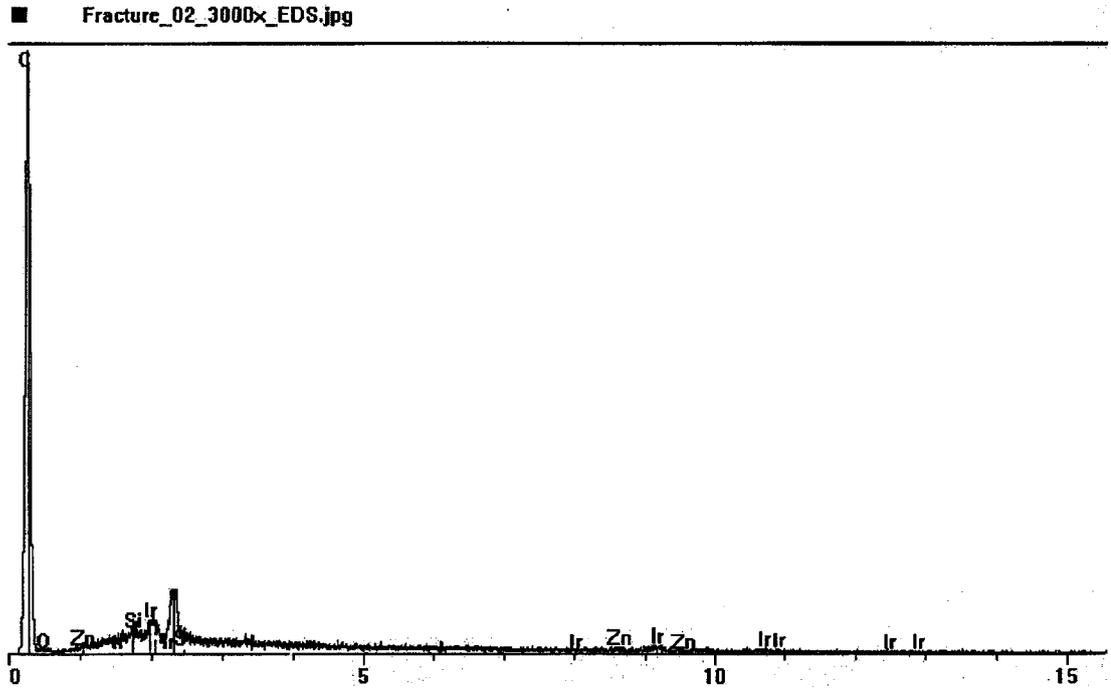
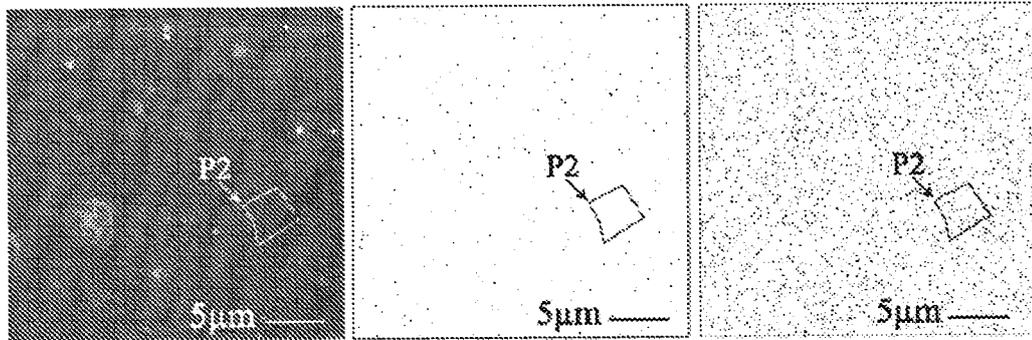


Fig. 7A

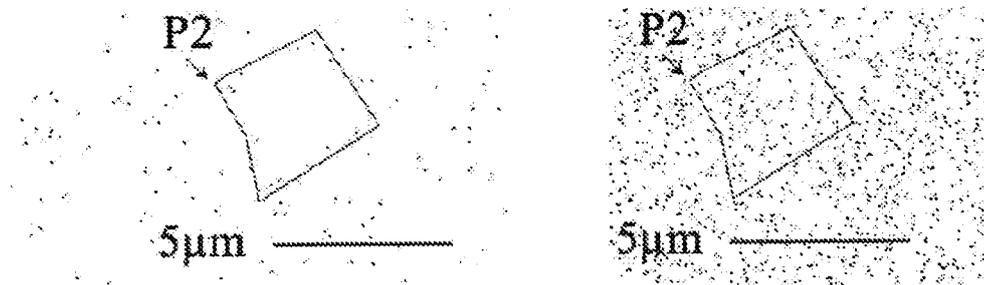


Micrografía SEM

Mapa de Distribución
del Cinc

Mapa de Distribución
del Azufre

Fig. 7B



Mapa de Distribución
del Cinc

Mapa de Distribución
del Azufre