(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 662 032**

(51) Int. Cl.:

C08L 27/04 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2009** **PCT/US2009/037130**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009** **WO09114788**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009** **E 09721175 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 2257595**

(54) Título: **Composición de resina a base de agua y artículos preparados a partir de la misma**

(30) Prioridad:

14.03.2008 US 36605 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2018

(73) Titular/es:

ALLEGIANCE CORPORATION (100.0%)
1430 Waukegan Road
McGaw Park, IL 60085-6787, US

(72) Inventor/es:

WANG, SHIPING;
CHEN, SEONG, FONG;
BERGER, IDA;
YEH, YUN-SIUNG, TONY y
WONG, WEI, CHEONG

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 662 032 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

Composición de resina a base de agua y artículos preparados a partir de la misma

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión de elastómero acuosa. En el presente documento también se desvela una composición de resina a base de agua que incluye la dispersión de elastómero acuosa y artículos preparados a partir de la dispersión de elastómero acuosa que proporcionan mejoras de rendimiento sustanciales cuando se comparan con los preparados a partir de composiciones de resina a base de agua preparadas de manera convencional.

Antecedentes de la intervención

El uso de dispersiones de resina a base de agua para preparar artículos tales como una película, revestimiento y adhesivo proporciona varias ventajas cuando se comparan con su homólogo a base de disolvente. En particular, los dispersiones a base de agua son ecológicas, fáciles de formular, controlan la temperatura, y regulan la maduración previa, y tienen vistosidades que se pueden ajustar.

Sin embargo, también existen varias desventajas en el uso de una dispersión de resina a base de agua convencional. Por ejemplo, hay límites tanto en la preparación de compuestos de dispersión y el artículo resultante. Después de la preparación de compuestos, se forma una barrera entre la dispersión de elastómero y los componentes restantes tales como dispersiones de ingredientes de curado y dispersiones de polímero adicionales. Durante el proceso de formación de película, los componentes restantes deben superar esta barrera dejando los límites propia dispersión (agua, tensioactivo y emulsionante), desplazándose a través del medio acuoso de la formulación de preparación de compuestos, atravesando la superficie de la dispersión de la partícula de elastómero, y por último penetrando en las partículas de elastómero. La probabilidad de que esto suceda es incluso más pequeña para los componentes de peso molecular más elevado. Este obstáculo también conduce a una limitación de la naturaleza de los componentes que se pueden usar.

La segunda desventaja son las limitaciones en el rendimiento de los artículos preparados a partir de una dispersión de elastómero convencional. Existe una miscibilidad limitada entre el elastómero y los componentes restantes, en particular cuando ambos tienen diferentes estructuras inherentes. Esto hace que el elastómero y los componentes sigan en sus estados brutos e inhibe su capacidad para difundirse y mezclarse una manera homogénea. Como resultado, los artículos preparados a partir de dispersiones de elastómero convencionales tienen propiedades inferiores.

La tercera desventaja es la complejidad de la formulación de dispersiones de elastómero convencionales y una falta de flexibilidad para alterar las formulaciones la vez que se intenta mejorar el rendimiento de los artículos preparados a partir de las dispersiones de elastómero convencionales.
Los documentos US6075073, US2004/071909 y DE2135266 muestran vías alternativas para conseguir dispersiones de caucho acuosas o polvo de caucho.
El documento US 2002/173563 desvela un sistema que produce artículos de poliisopreno sintético que presentan propiedades de resistencia a la tracción similares a las de los procesos a base de disolvente que usan látex de caucho natural que comprende una composición acelerador a en el estado de curado previo en conjunto con un estabilizante.
El documento WO 01/90236 desvela una mezcla de polímero que comprende al menos un copolímero de acrilonitrilo y al menos un polímero a base de butadieno. La mezcla de polímero se puede formar en diversos artículos que incluyen guantes.

Sin embargo, existe la necesidad de desarrollar una nueva dispersión de elastómero que pueda reducir o eliminar estas desventajas. Esto dará como resultado una drástica mejora del rendimiento de los artículos resultantes.

Sumario de la Invención

La invención se refiere a un método para preparar una dispersión de elastómero acuosa. En el presente documento también se desvela la dispersión de elastómero acuosa y artículos preparados a partir de la dispersión de elastómero acuosa. La dispersión de elastómero acuosa incluye una fase dispersa y una fase acuosa. La fase dispersa incluye un elastómero tal como poliisopreno y una cantidad menor de al menos un aditivo. La fase acuosa incluye agua y otros componentes opcionales disueltos en la misma.

La dispersión de elastómero acuosa se puede preparar disolviendo un elastómero y un acelerador en una mezcla de disolventes y a continuación convirtiendo la solución resultante en una emulsión acuosa. La emulsión acuosa se concentra retirando el material de fase acuosa usando un agente de cremado y el disolvente se extrae de la emulsión concentrada para producir un látex diluido. El látex diluido que se obtiene se concentra preferentemente de nuevo hasta un contenido sólido deseado.

Los artículos preparados a partir de la dispersión de elastómero acuosa incluyen guantes médicos, condones, cubiertas de sonda, barreras dentales de látex, fundas para dedo, catéteres y similares.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método preferente de la invención para preparar la dispersión de elastómero acuosa.

Descripción detallada de la invención

La presente invención supera los obstáculos discutidos anteriormente.

Los siguientes términos y definiciones se proporcionan para aclarar el significado de términos específicos:

Una "dispersión" coloidal es un producto intermedio entre una solución real de una mezcla, o suspensión. También se puede considerar una "emulsión", que consiste en dos fases líquidas, una "fase dispersa", trozos microscópicos, que se distribuyen a través de la "fase de dispersión". En una dispersión de aceite en agua (O/W), la fase de dispersión también se denomina fase acuosa. La emulsión generalmente se denomina polímero coloidal sintético, en la que el polímero se puede preparar mediante polimerización (nitrilo, policloropreno), coordinación (Ziegler-Natta) polimerización (cis-poliisopreno) o polimerización aniónica (cis-poliisopreno) de la emulsión.

Originalmente se denominaba "látex" una savia de un árbol de caucho para fabricar productos de caucho. Por lo tanto, se considera todos, dispersiones, emulsiones y látex, son sistemas coloidales cinéticamente estables y estos términos se usan indistintamente para los sistemas de elastómeros a base de agua del presente documento.

"Vulcanización" se refiere a un proceso de curado específico de caucho que implica la adición de azufre y normalmente se usa en un proceso de caucho sólido. Se trata de una reacción de reticulación química irreversible en la que las moléculas del polímero se unen entre sí a otras moléculas de polímero mediante puentes atómicos formados por átomos de azufre.

"Curado" se refiere a cualquiera de una reacción química que da como resultado un peso molecular más elevado o un proceso físico que se asocia con un cambio de fase solidificada. Para el proceso de la presente invención, curado y vulcanización se pueden usar como sinónimos cuando se hace referencia a un proceso que utiliza azufre o dadores de azufre.

Un "proceso de curado" convencional de un elastómero es una reacción de reticulación que usa ingredientes de curado que incluyen (1) agentes de curado/reticulación tales como azufre elemental y/o diversos dadores de azufre insolubles que liberan azufre cuando se calientan, y/o agentes de curado de peróxido, (2) aceleradores que se comportan como catalizadores para la reacción y se pueden clasificar como aceleradores primarios (por ejemplo, mercaptobenzotiazol MBT y disulfuro de mercaptobenzotiazol MBTS) o secundarios (por ejemplo, tiuram, ditiocarbamato y guanidina), y (3) activadores tales como óxidos metálicos y sales metálicas (por ejemplo, óxido de cinc).

El "cremado" es uno de varios métodos (centrifugación, electro-decantación y evaporación) desarrollados para concentrar dispersiones de elastómero recién preparadas. Este proceso puede concentrar una emulsión poco sólida a, por ejemplo, una emulsión sólida de aproximadamente un 50 %. El proceso de cremado depende de la diferencia de la gravedad específica entre el agua (1,0) y el polímero elastomérico (por ejemplo, aproximadamente 0,91) o flotación del polímero elastomérico reuniendo las partículas que están rodeadas por suero, cerca del fondo o cerca de la parte superior de la emulsión. Cuando se completa la separación, la fase acuosa del suero se retira, dejando la fase de crema de emulsión concentrada. El cremado se puede acelerar mediante la adición de ciertos agentes de cremado tales como alginato sódico, alcohol de polivinilo o derivados de celulosa.

La dispersión de elastómero acuosa desvelada en el presente documento incluye una fase dispersa y una fase acuosa. La fase dispersa incluye un elastómero y una cantidad menor de un acelerador. La fase acuosa incluye componentes solubles en agua que se usan en formulaciones de dispersión de elastómero convencionales, tales como tensioactivos, agentes de ajuste del pH y otros adyuvantes solubles en agua. La cantidad de componentes solubles en agua en la fase acuosa de la dispersión de elastómero por lo general no es superior a aproximadamente un 10 %, y es preferentemente de aproximadamente un 2-10 % en peso de los sólidos de la dispersión total.

El elastómero puede ser un dieno conjugado alifático curable que incluye, pero no se limita a, poliisopreno, policloropreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de bloque estireno y caucho de butilo. El elastómero de la invención preferente es poliisopreno, que puede ser natural o sintético. Se puede usar cualquier poliisopreno sintético, lineal, de alto peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 3.000.000 que esté disponible en el mercado.

La fase dispersa de la dispersión de elastómero acuosa puede incluir al menos un aditivo que es al menos uno de ingredientes de curado, ingredientes de no curado y polímeros adicionales, que se analizarán a continuación, con estructuras químicas iguales, similares o diferentes a las del elastómero. La cantidad total de aditivo(s) usado es de aproximadamente un 0,5-49 % en peso de sólidos de la dispersión total.

Los ingredientes de curado pueden incluir cualquiera de los ingredientes de ese tipo encontrados en formulaciones de compuestos de dispersión de elastómeros convencionales. Por ejemplo, los ingredientes de curado pueden incluyen, pero no se limitan a, azufre/dadores de azufre, aceleradores (primarios y secundarios) y activadores de curado con azufre (o vulcanización) y agentes de curado/reticulación de peróxido que son conocidos por los expertos en la materia. No hay limitación en cuanto a la química y el número de ingredientes de curado, pero deberían ser capaces de disolverse o dispersarse en el sistema de disolvente de la solución elastomérica que se describe a continuación con detalle. La estructura química de los ingredientes de curado y su actividad no tienen que mantenerse intactos durante todo el proceso de emulsificación, pero la incorporación de ingrediente(s) de curado no debería influir de forma adversa en el rendimiento deseable del artículo resultante fabricado con la dispersión que se desvela en el presente documento.

Cuando se cura usando azufre, el principal agente de curado comprende preferentemente azufre elemental (generalmente se cree que se encuentra en forma de S8, pero no se limita a la misma). Este se puede usar solo o en combinación con un dador de azufre. También se puede usar un sistema sin azufre, pero este requiere un dador de azufre. Los dadores de azufre pueden incluir, pero no se limitan a, polisulfuros de tiuram tales como disulfuro de tetrametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram, que también funcionan como aceleradores de vulcanización, y polisulfuros xantógenos tales como disulfuro de butilxantógeno, CPB, polisulfuro de diisopropil xantógeno DIXP y disulfuro de diisopropil xantógeno.

Los peróxidos pueden incluir, pero no se limitan a, peróxidos de dibenzoílo tal como uno fabricado por R.T. Vanderbilt como Varox A-75, que tiene una temperatura de curado de 120 ºC /20 minutos para el látex de poliisopreno, peróxidos de dicumilo tal como uno fabricado por Akzo Nobel como Perkadox BC-40B, que tiene una temperatura de curado de caucho de poliisopreno de 120 ºC/20 minutos, y combinaciones de los mismos.

Los aceleradores pueden incluir, pero no se limitan a, ditiocarbamatos tales como dimetil ditiocarbamato de cinc (ZDMC), dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), dibutil ditiocarbamato de cinc (ZDBC), dibencil ditiocarbamato de cinc (ZBEC) y pentametilen ditiocarbamato de cinc (ZPD), tiazoles tales como 2-mercaptobenzotiazol (MBT), 2-mercaptobenzotiazol sódico (SMBT) y 2-mercaptobenzotiazol de cinc (ZMBT), sulfuros de tiuram tales como disulfuro de tetrametil tiuram (TMTD), disulfuro de tetraetil tiuram (TETD y disulfuro de tetrapentametilen tiuram (TPTD), guanidinas tales como difenilguanidina (DPG) y di-o-tolilguanidina (DOTG), y tioureas tales como tiourea y difenil tiourea. Para formular la dispersión de elastómero se usa uno o más aceleradores.

Los activadores ponen incluir, pero no se limitan a, óxido de cinc, óxido de magnesio y óxido de plomo. El éxito de cinc es el activador de la vulcanización usado más comúnmente. Se puede usar un solo acelerador o una combinación sinérgica de aceleradores.

La inclusión de ingredientes de curado tales como azufre/dadores de azufre, aceleradores y/o activadores en el proceso de emulsificación mejor al mecanismo de curado y modifica las características topológicas de los artículos curados. Por ejemplo, proporciona artículos fabricados con calidades tales como una película más fina, un nivel menor de residuo químico, y un aumento de la eficacia de curado en comparación con un artículo fabricado preparado de forma convencional mediante dispersión de resina que contiene solamente el elastómero e ingredientes de curado añadidos como dispersiones acuosas.

La mayoría de los ingredientes de no curado usados en formulaciones de dispersión de elastómero acuosas de la técnica son sólidos, sensibles a la humedad y tienen un peso molecular elevado. Esto hace que el artículo resultante fabricado a partir de la dispersión de elastómero tenga problemas tales como baja eficacia del uso de ingredientes, decoloración, deterioro de propiedades y dificultades de procesamiento. Estos problemas se pueden superar con la dispersión de elastómero acuosa. En una preparación de la dispersión de elastómero, los ingredientes de no curado se pueden incluir en la formulación sin una serie de procesos fisicoquímicos tales como agregación, difusión y migración (que se producen con la formulación de una dispersión de elastómero convencional). En consecuencia, se mejora el rendimiento del artículo resultante, tal como guantes.

En la dispersión de elastómero acuosa se cree usar cualquier ingrediente de no curado que se use de forma convencional en formulaciones de formación de compuestos de dispersión elastomérica. Por ejemplo, los ingredientes de no curado pueden incluir, pero no se limitan a, antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, agentes antiozono, pigmentos, cargas, agentes antimicrobianos, indicadores y polímeros adicionales.

Los antioxidantes adecuados que se pueden añadir a la dispersión de elastómero acuosa pueden incluir, pero no se limitan a, fenoles con impedimentos estéricos tales como hidroxitolueno butilado (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) y bis-di-t-butil-4-hidroxifenil propionato de tiodietileno, polifenoles con impedimentos estéricos tales como productos de reacción butiladtodos de p-cresol y diciclopentadieno, fenol con impedimentos estéricos/polifenoles con

impedimentos estéricos tales como trimetil-tris (di-t-butil-4-hidroxibencil)-benceno o di-t-butil-4-hidroxifenil propionato de octadecilo, aminas tales como una mezcla de 6PPD con metil estireno y bis-alfa-dimetilbencil difenil amina, mezclas tales como cinc mercaptotulumimidazol/fenólico, derivados de triazinona tales como mezclas de triazinona-fenol, aminas poliaromáticas tales como poli(m-anisidina), hidrazidas antioxidantes fenólicos tales como fenólicos con copolímero anhídrido, fenólicos tales como 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), cresoles tales como 2,4-dimetil-6-(1-metilciclohexil)-p-cresol, y fenoles estirenados. Es preferente el uso de compuestos polifenólicos con impedimentos estéricos.

A la fase acuosa también se pueden añadir estabilizantes coloidales que incluyen álcalis para ajustar el pH, tensioactivos y caseinatos alcalinos como caseinato sódico.

Los agentes plastificantes adecuados que se pueden añadir a la dispersión de elastómero acuosa pueden incluir, pero no se limitan a, sales grasas, aceites minerales y plastificantes de éster.

Se puede añadir un agente antiozonante a la dispersión de elastómero acuosa porque el ozono daña severamente algunos artículos elastoméricos, tales como artículos de poliisopreno altamente insaturados. Cuando se incluyen en la dispersión de elastómero acuosa, ciertos polímeros de alto peso molecular, tales como cera de parafina, EPDM y polidieno hidrogenado pueden proporcionar a los artículos de este tipo una resistencia al ozono excelente. Otros ejemplos de agentes antiozonantes que se pueden usar en la invención pueden incluir, pero no se limitan a, p-fenilenodiaminas de alquilo/arilo tales como N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina 6PPD, complejos de organoarcilla antiozonantes tales como arcilla que contiene esmectita con alquil-aril-p-fenilendiamina, benzotriazoles funcionalizados tales como para-fenilendiamina N,N-disustituida, triazinas tales como tris (N-1,4-dimetilpentil-p-fenilendiamino) 1,3,5-triazina y tris (N-alquil-p-fenilendiamino) 1,3,5-triazina, y p-fenilendiaminas tales como N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD). Además, como agentes antiozonantes se pueden usar polímeros que incluyen ceras tales como cera parafínica (PM = 300-500), cera microcristalina (PM = 600-700) (con cera parafínica) y cera de PE de bajo PM (PM = 100-1100), agentes antiozonantes poliméricos tales como difenildiamina polimérica, y polímeros inertes de ozono tales como EPDM y copolímero de isobutileno/ ara-metilestireno bromado (BIMSM). Es preferente el uso de ceras.

Los pigmentos adecuados que se pueden añadir a la dispersión de elastómero pueden incluir una amplia gama de pigmentos naturales tales como dióxido de titanio y óxidos de hierro, y pigmentos sintéticos.

Las cargas adecuadas que se pueden añadir a la dispersión de elastómero acuosa pueden incluir, pero no se limitan a, cargas inorgánicas tales como arcillas, carbonato cálcico, talco y sílice y cargas orgánicas tales como metacrilato de polimetilo reticulado, partículas de resina de uretano finamente divididas y microesferas de polietileno.

La prevención de infección se puede conseguido de manera eficaz cuando un agente antimicrobiano se dispersa en la dispersión de elastómero acuosa. El artículo resultante, tal como un guante antimicrobiano, es más seguro para su uso porque el agente antimicrobiano no se lixivia en grado apreciable (por ejemplo, al menos un 95 % se retiene en el artículo, después de su almacenamiento a temperatura ambiente y con una humedad relativa de un 60 % durante tres meses), ya que se mezcla/dispersa de forma minuciosa con el poliisopreno. Los ejemplos de agentes antimicrobianos que se pueden usar en la dispersión de poliisopreno incluyen, pero no se limitan a, compuestos de fenol orgánicos insolubles en agua tales como 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (triclosán), 2-hidroxi-2,4,6-cicloheptatrien-1-ona, o-fenilfenol, 2-bencil-4-clorofenol, clorofenol, clorotimol, y para-cloro-meta-xilenol (PCMX), compuestos de plata inorgánicos tales como partículas de zeolita-ion de plata y sulfadiazina de plata, compuestos de cinc tales como cinc piritione, compuestos de cobre tales como óxido de cobre, ésteres grasos tales como monocaprato de glicerol y monolaurato de glicerol, polímeros de silicona y amonio, polímeros que contienen nitrógeno tales como poliésteres de polihexametilen biguanida y polímeros que contienen hidroxibenzoato tales como hidroxibenzoato que contiene poli(metacrilato). Es preferente el uso de compuestos orgánicos de fenol.

En la dispersión de elastómero acuosa también se pueden incluir indicadores de cambio de estado para proporcionar una señal de cambio de estado del artículo de látex, por ejemplo, cuando se rompe un guante. Se usan diversos indicadores en función de sus propiedades físicas y químicas y funcionan mediante diferentes mecanismos. Por ejemplo, los indicadores de humedad pueden incluir, pero no se limitan a, sales inorgánicas tales como cloruro de cobalto, ozónido de metal y éster de ozónido, colorantes tales como triarilmetano, colorante azoico y alfazurina, colorantes de ftaleína tales como timolsulfonftaleína y fenolftaleína, sales orgánicas tales como colorantes (fenolftaleína, azul de timol, púrpura de m-cresol) junto con metales de transición y colorantes solvatocrómicos tales como betaína. Los indicadores microbianos pueden incluir, pero no se limitan a, colorantes solvatocrómicos tales como betaína/colorante de Reichardt, zwitterión/merocianina y de yoduro piridinio, colorantes de pH ácidos tales como púrpura de bromocresol y ftaleína, y colorantes de antocianina. Los indicadores sanguíneos pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos intermedios de colorantes (bases débiles) tales como O-tolidina OTO y O-dianisidina (3,3'-dimetoxibencidina), indicadores ácido-base tales como fenolftaleína y quimioluminiscentes tales como 5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinadiona (Luminol). Son preferentes las sales orgánicas, los colorantes solvatocrómicos y los indicadores ácido-base.

Un polímero(s) adicional se puede usar en la fase dispersa de la dispersión de elastómero acuosa. Los polímeros de

este tipo se seleccionan preferentemente de modo que cuando el polímero copolímeros adicionales se disuelven o disuelven en el sistema de disolventes, a al menos parte de la molécula polimérica es miscible con el elastómero. Las diferencias entre el elastómero y un polímero adicional pueden incluir composición química, configuración de la cadena, conformación del polímero, distribución de peso molecular/peso molecular y combinaciones de los mismos. El polímero(s) adicional puede estar implicado en el proceso de curado o no, pero su existencia no debería comprometer el rendimiento final del artículo fabricado. Tanto si se usa o no poliisopreno como el elastómero de dieno conjugado con alifático curable, el polímero(s) adicional puede incluir, pero no se limita/limitan a, poliisopreno líquido, poliisopreno de peso molecular menor, isómeros o análogos de poliisopreno, un derivado de poliisopreno con grupo funcional terminal, un copolímero de poliisopreno, policloropreno, un copolímero de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de bloques de estireno, caucho de butilo, y formas modificadas de estos polímeros. La dispersión de elastómero acuosa puede tener un intervalo de un 0,5 a un 49 % del polímero adicional en la fase dispersa.

Un poliisopreno líquido fluido con un peso molecular de aproximadamente 25.000-50.000 se puede usar como un adyuvante de procesamiento en una formulación de elastómero y se puede co-dispersar con poliisopreno de alto peso molecular convencional. Además de su aplicación como sellado de barrera, revestimiento adhesivo y elastomérico (véase el documento de Patente de Estados Unidos N.º 7.335.807), también puede mejorar la formación de películas y proporcionar películas finas tales como guantes cuando se incluye en la dispersión de poliisopreno. Los ejemplos de materiales de poliisopreno líquido no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, DPR de caucho despolimerizado y poliisopreno líquido sintético tal como Claprene L-IR-30.

Los poliisoprenos de peso molecular más bajo funcional del mismo modo que los agentes plastificantes más reactivos de modo que pueden modular el proceso de curado. Estos poliisoprenos de peso molecular pueden hacer el artículo más fino, más blando y aumentar la sensibilidad al tacto. Por lo general, el peso molecular de los polímeros de este tipo se encuentra en el intervalo de aproximadamente 20.000-100.000. Estos pueden incluir, pero no se limitan a, Lycopene, Isolene, Synotex 800, y Natsyn 2210.

Los isómeros estructurales incluyen poliisopreno/3 ciclado, 4-poliisopreno, trans-1,4-poliisopreno, y elastómeros de poliisopreno ramificado/con forma de estrella. El poliisopreno/3 ciclado, 4-poliisopreno, tal como Synotex 800 e Isogrip, pueden mejorar la resistencia al desgarro, agarre en húmedo, resistencia a la tracción y módulo menor para artículos fabricados debido a su estructura ciclada. El trans-1,4-poliisopreno, por ejemplo TP-301, proporciona una configuración de cadena diferente para estabilidad de la película frente al envejecimiento de la película y cambios dimensionales. El poliisopreno ramificado y con forma de estrella, tal como Shellvis 250, proporciona un ajuste mejorado para los artículos, tales como guantes, y una disminución de la pegajosidad debido a una propiedad única de relajación de tiempo-temperatura de su estructura no lineal (véase relajación terminal Y difusión de polímeros de estrella de tres ramas entrecruzados: Temperature and molecular weight dependencies, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 35 (15) 2503 - 2510 1997). Su eficacia depende del índice de ramificación y es preferente un valor superior a 1 (véase Rheological Properties of 1,4-Polyisoprene over a Large Molecular Weight Range, Macromolecules, 37 (21), 8135 - 8144, 2004).

Un ejemplo de un elastómero análogo es un poliisopreno hidrogenado disponible como LIR 920. Puede proporcionar un artículo fabricado, tal como un guante, con un módulo bajo, degradación en el envejecimiento baja, buen ajuste y recuperación después de estiramiento. Esto se debe a su cadena alifática blanda para proporcionar lubricación en la movilidad de la cadena polimérica cuando se forma una película.

Los derivados del poliisopreno con grupo funcional terminal pueden incluir, pero no se limitan a, poliisopreno acrilado, poliisopreno carboxilado, poliisopreno epoxidado, poliisopreno sulfonado, y poliisopreno hidroxilado. El poliisopreno acrilado puede incluir pero no se limita a, poliisopreno modificado con HEMA y ácido acrílico. Pueden proporcionar un artículo fabricado, tal como un guante, con una mejora del proceso de cloración por medio de una disminución del nivel de cloración total. El poliisopreno carboxilado puede proporcionar una mejora de la estabilidad en la dispersión de elastómero acuosa. Además, proporcionan el artículo fabricado con mejores propiedades de formación de película. Su naturaleza hidrófila hace que absorba la humedad y proporciona al artículo fabricado capacidad de respiración. El poliisopreno sulfonado proporciona un artículo fabricado con propiedades tales como propiedades antiestáticas, antimicrobianas, mejora de su colocación en estado húmedo, y anticoagulación.

Los copolímeros de poliisopreno que se pueden usar en la fase dispersa de la dispersión de elastómero acuosa pueden incluir, pero no se limitan a, copolímeros de di-bloques y tri-bloques. Los ejemplos de copolímeros de di-bloques pueden incluir poliisopreno-b-polibutadieno, poliestireno-b-poliisopreno, poliisopreno-b-metacrilato de polimetilo, y poliisopreno-b-ácido poliacrílico. Los ejemplos de copolímeros de tri-bloques pueden incluir estireno-isopreno-estireno (SIS) y estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS). Los copolímeros se pueden disolver en un disolvente tal como tolueno antes de su incorporación en la fase dispersa. Los copolímeros de este tipo proporcionan al artículo fabricado resultante una barrera mejorada.

Una formulación generalizada para vulcanización de látex a base de agua y la adición de diversos aditivos tales como el que se muestra en la Tabla 1 que sigue a continuación se puede usar para preparar la dispersión de elastómero acuosa. Con la excepción de los estabilizantes, todos los ingredientes en la formulación de la Tabla 1 se

encuentran en forma de dispersiones acuosas (para sólidos) o emulsiones acuosas (para líquidos).

Tabla 1

Ingrediente	Partes en peso seco de caucho (phr)	
	Intervalo	Preferente
Látex de caucho	100	100
Azufre y/o Dadores de azufre	0,1-5	0,5-2
Aceleradores	0,1-10	0,5-5
Activadores	0,1-5	0,5-2
Antioxidantes	0,1-5	0,5-2
Estabilizantes	si fuera necesario	
Plastificantes	0-15	0-5
Antiozonantes	0-5	0,5-2
Pigmentos	0-5	0-2
Cargas	0-30	0-10
Agentes Antimicrobianos	0-5	0-1
Indicadores	0-5	0-1
Polímeros Adicionales	0-49	0,5-25

La formulación en la Tabla 1 se puede usar para el látex de caucho natural o en los látex de caucho sintéticos disponibles en el mercado en la actualidad. Generalmente, el uso de aditivos como se ha descrito anteriormente en diversas combinaciones o concentraciones proporciona propiedades superiores que no se pueden conseguir con los látex sintéticos disponibles en la actualidad. La formulación de la Tabla 1 se puede modificar para preparar la dispersión de elastómero acuosa. En particular, para ciertas aplicaciones, puede ser deseable una concentración menor de los aditivos para proporcionar propiedades mejores o similares.

En una realización de la invención, el agente de reticulación, preferentemente azufre, no se añade en el látex ya que éste puede causar una reticulación excesiva prematura del caucho en las partículas de látex. En otras realizaciones de la invención, el agente de reticulación, preferentemente azufre y/o dadores de azufre, se añade/añaden en forma de una dispersión acuosa durante la formación del compuesto del látex acuoso antes de su uso. De forma análoga, ya que el activador de vulcanización, preferentemente óxido de cinc, es inorgánico, éste no se disuelve en un disolvente orgánico y no se puede incorporar en la dispersión de látex. Por lo tanto, el activador de vulcanización se puede añadir como una dispersión acuosa durante la formación del compuesto del látex acuoso antes de su uso.

Un método para preparar la dispersión de elastómero acuosa a partir de un elastómero tal como caucho seco, con aditivos en la fase dispersa de acuerdo con la invención se ilustra en el diagrama de flujo de la Figura 1. El método se describe como sigue a continuación y en los Ejemplos. Las etapas básicas que se describen en la Figura 1 no pretenden limitar el alcance de la invención y se pueden repetir o realizar en diferentes órdenes para preparar diversos tipos de látex de acuerdo con la invención.

Como se muestra en la Figura 1, el elastómero de partida, tal como caucho, se procesa opcionalmente para reducir su tamaño de manera que se pueda disolver fácilmente en un disolvente. Un intervalo de tamaños preferente para las partículas de caucho es de aproximadamente 1-3 mm.

A continuación, se prepara una solución del elastómero y una cantidad menor de al menos un aditivo en un sistema de disolventes. El sistema de disolventes proporciona un medio para mezclar de forma homogénea el elastómero y el aditivo adicional antes de la emulsificación. Los aditivos que se incluirán en la fase dispersa se disuelven en un disolvente o una mezcla de disolventes. Los disolventes para los aditivos no están limitados, pero debería ser posible mezclarlos con disolventes que se usarán para disolver el elastómero. Los disolventes adecuados para aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, diclorometano (DCM), cloroformo, tetracloruro de carbono, acetona y alcoholes.

Las concentraciones de los aceleradores añadidos se pueden basar en la formulación para vulcanizar el caucho que se proporciona en la Tabla 1 y están optimizadas para proporcionar propiedades deseadas del caucho vulcanizado. Se añade una cantidad suficiente de disolvente para asegurar que los aditivos aún sean solubles en el disolvente para el caucho. Los aditivos se pueden disolver primero en el disolvente aditivo y a continuación se pueden combinar

con el disolvente de caucho o se pueden disolver en una mezcla del disolvente aditivo y el disolvente de caucho.

El caucho se disuelve en la solución que contiene el disolvente(s) y los aditivos. Como alternativa, el caucho se puede disolver primero en su propio disolvente antes de añadirlo a la mezcla de aditivos y sus disolventes. Los disolventes adecuados para elastómeros pueden incluir, pero no se limitan a, pentano, hexano, heptano, penteno, tolueno, ciclopentano y ciclohexano. Los disolventes para los elastómeros pueden ser líquidos orgánicos que tienen un punto de ebullición inferior a 100 ºC, y preferentemente inferior a 70 ºC, preferentemente a presión atmosférica o, si fuera necesario, con la aplicación de un vacío parcial. El sistema de disolventes puede incluir un solo disolvente o una mezcla disolventes que incluye un codisolvente.

La concentración del caucho en el disolvente está gobernada por la solubilidad del caucho en el disolvente. Es preferente disolver la mayor cantidad de caucho posible en la solución. Sin embargo, su concentración preferentemente no debería ser superior a un 80 %, más preferentemente no superior a un 60 %, y lo más preferentemente no superior a un 50 % del límite máximo de solubilidad porque a la máxima solubilidad, la solución puede ser demasiado viscosa para mezclarla con la solución de emulsionante y para descomponer la en pequeñas gotas para formar una emulsión.

El recipiente que contiene la mezcla de caucho/aditivo/disolvente se puede cerrar para minimizar la evaporación y se puede agitar hasta que el caucho se disuelva por completo. La temperatura del disolvente se mantiene preferentemente a aproximadamente 25-35 ºC, más preferentemente a aproximadamente 28-30 ºC.

La solución resultante que contiene el caucho, aditivos y disolvente se convierte a continuación en una emulsión acuosa mediante un proceso conocido por los expertos en la materia, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 3.250.737, 3.285.869, 3.971.746, 3.968.067 y 6.329.444. El proceso puede incluir emulsionar la solución de polímero usando una composición emulsionante, retirar el disolvente o licuar la solución de polímero, y combinarla con un medio acuoso en condiciones que son favorables para estabilizar la emulsión. Como alternativa, la dispersión a base de agua se puede formar siguiendo las etapas de emulsificación de la solución de polímero usando una composición emulsionante en un medio acuoso y a continuación retirando el disolvente, como se presenta en la Figura 1.

En general, el emulsionante debería ser capaz de formar una emulsión estable que pueda soportar el calor durante la evaporación del disolvente y el látex formado posteriormente se podría desestabilizar con iones de metales alcalinotérreos, tales como iones calcio (por ejemplo, del nitrato cálcico usado para inmersión en coagulante para fabricar guantes). Los agentes emulsionantes pueden incluyen, pero no se limitan a, dodecil sulfato sódico, dodecil benceno sulfonato sódico, y jabones de ácido carboxílico tales como jabón de ácido caprílico, jabón de ácido cáprico, jabón de ácido láurico, jabón de ácido oleico y jabón de ácido de colofonia o mezcla de los mismos. Los emulsionantes adecuados deberían tener preferentemente bajas tendencias a la formación de espuma de modo que no se produzca una formación de espuma excesiva durante las diversas etapas del proceso de aislamiento del concentrado de látex de poliisopreno. El peso de la solución de emulsionante es de aproximadamente un 1-5 % en p/vol, preferentemente un 1-3 % en p/vol, basándose en el volumen del disolvente. Por ejemplo, a se puede usar una solución de emulsionante de Nekal BX seco al 2 % (BASF, alquil naftaleno sulfonato sódico al 68 %) en agua ajustado a un pH de 10,5-11,0 con, por ejemplo, solución de hidróxido potásico al 3 %.

La emulsión de látex se prepara a continuación vertiendo la solución de caucho/aditivo/disolvente en la solución de emulsionante que preferentemente se agita, por ejemplo, con una mezcladora Silverson L4RT de laboratorio equipada con un Square Hole High Shear ScreenTM a aproximadamente 3500-4500 rpm. La velocidad de la mezcladora varía hasta que las espumas que se forman se rompen. En un proceso a modo de ejemplo, después de agitar durante aproximadamente 5 minutos a 3500-4500 rpm, la velocidad de la mezcladora se puede aumentar a aproximadamente 5000-7000 rpm y se puede agitar durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, la velocidad de la mezcladora se puede reducir a aproximadamente 500-1000 rpm y agitar durante aproximadamente 5 minutos tiempo durante el que las espumas que se forman se rompen. Si se produce una formación de espuma excesiva después de un tiempo de cizallamiento a alta velocidad (50007000 rpm), la velocidad de mezclado se puede reducir a aproximadamente 1000 rpm y la agitación continúa hasta que las espumas se rompen. A continuación, la velocidad de mezclado puede aumentar de nuevo a 5000-7000 rpm y la mezcla continúa hasta que el tiempo total de cizallamiento a esta velocidad sea de aproximadamente 10 minutos.

La velocidad de agitación no está limitada a los intervalos mencionados anteriormente, pero que se elige de modo que el diámetro medio final de las partículas de elastómero sea similar al de los productos comerciales de látex. Por ejemplo, los productos de látex de poliisopreno comerciales tienen un diámetro medio volumétrico de aproximadamente 1 micrómetro. Por lo general, es deseable un diámetro de partícula medio volumétrico de aproximadamente 0,5 a 1,5 micrómetros. Las velocidades de agitación más elevadas dan como resultado una partícula de látex de elastómero final que tiene un diámetro de partícula más pequeño. El intervalo de velocidades se puede ampliar, dependiendo de la aplicación deseada. Por ejemplo, aproximadamente 5000 rpm - 8000 rpm deberían proporcionar el tamaño de partícula final deseado dependiendo del tiempo total de mezcla de alto cizallamiento. Cuando se usa la velocidad más alta se requiere un tiempo ligeramente más corto, y una velocidad menor dará como resultado un tamaño de partícula más grande.

A continuación, la emulsión acuosa se concentra, de modo que al menos un 20 %, preferentemente al menos un 30 %, y más preferentemente al menos un 40 % de la fase acuosa se retira dando como resultado un primer concentrado de emulsión. La emulsión se concentra usando un agente de cremado para aumentar la velocidad de separación. El agente de cremado puede incluir, pero no se limita a, alginato sódico, alginato de amonio, metil celulosa, goma de algarrobo, goma de tragacanto, y carragenina.

La emulsión que contiene el agente de cremado se agita a una tasa de aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos, por ejemplo. A continuación, la mezcla se puede filtrar a través de un paño de muselina y se puede verter en un embudo de decantación. Después de dejar la mezcla en el embudo de decantación durante aproximadamente 16-20 horas, la emulsión se separa en dos fases. La fase superior incluye una emulsión concentrada y la fase acuosa inferior incluye agua y posiblemente una pequeña cantidad de emulsión, que se retira mediante drenaje.

Otras formas de concentrar la emulsión incluyen el uso de un separador centrífugo continuo (por ejemplo, fabricado por Alpha Laval, Westphalia o Sharples), la evaporación usando un evaporador de película fina tal como el evaporador de capa fina Luwa, o ultrafiltración usando membranas. A escala industrial, la emulsión se puede mantener en un tanque cilíndrico alto y, en un momento apropiado, la fase inferior de espuma se puede retirar por drenaje dejando una fase superior de emulsión concentrada para su procesamiento posterior.

Una vez que la fase acuosa de la emulsión concentrada se retira, al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 %, más preferentemente al menos un 98 %, y lo más preferentemente al menos un 99 % de los disolventes se extraen de la emulsión concentrada para producir un látex diluido. Los disolventes se pueden extraer de la emulsión concentrada, por ejemplo, calentando en un rotavapor de laboratorio, tal como un rotavapor Buchi, en el que un matraz de evaporación se sumerge parcialmente en un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 50-55 ºC. El matraz de evaporación se puede girar de 150 a 200 rpm para que se forme continuamente una película fina recién preparada de la emulsión aumentando de ese modo el área superficial para que se produzca la evaporación.

El vapor del disolvente se puede condensar y recuperar haciendo circular el etilenglicol. A una temperatura de aproximadamente -15 a -25 ºC a través de la bobina de recuperación del evaporador y también por inmersión del matraz receptor del evaporador en un baño de etilenglicol a la temperatura mencionada anteriormente.

Por lo general, una temperatura de aproximadamente 10-15 ºC por encima del punto de ebullición de los disolventes retiran los disolventes por evaporación con bastante rapidez. Sin embargo, para retirar mediante evaporación las trazas de disolvente residual al final del proceso de evaporación, los líquidos se pueden calentar a una temperatura más elevada de aproximadamente 20-25 ºC por encima de sus puntos de ebullición. El intervalo de temperatura se puede ampliar. Por ejemplo, si el punto de ebullición del disolvente es elevado, por ejemplo, aproximadamente 60-100 ºC o superior a 100 ºC, entonces podría ser deseable aplicar un vacío parcial a la emulsión de modo que el punto de ebullición se reduce a menos de aproximadamente 60 ºC.

Como alternativa al uso de un rotavapor para retirar el disolvente, se puede usar cualquier dispositivo adecuado que incluya un evaporador de película fina tal como un evaporador de capa delgada Luwa, por ejemplo. En una escala industrial, se puede usar un rotavapor a gran escala.

Después de extraer el disolvente, la emulsión que contiene látex se puede concentrar de nuevo para retirar cualquier componente acuoso restante mediante cremado, por ejemplo, usando alginato sódico. Por ejemplo, se puede añadir aproximadamente un 0,1 % de alginato sódico (como una solución acuosa al 2 %) basándose en el volumen de la emulsión con respecto a la emulsión y se mezcla bien con agitación. A continuación, la mezcla se puede transferir en un embudo de decantación y dejar durante una noche durante aproximadamente 16-18 horas tiempo durante el que la mezcla se separa en dos fases. La fase superior contiene látex concentrado y la fase inferior generalmente contiene una solución acuosa ligeramente turbia y posiblemente una cierta cantidad de látex. La fase inferior acuosa se retira mediante drenaje y se obtiene un látex concentrado. Preferentemente, en esta segunda etapa de concentración, el contenido de sólidos total del látex diluido aumenta al menos tres veces, preferentemente al menos cuatro veces, y más preferentemente al menos cinco veces. El contenido de sólidos total aumenta en un 45-65 % en peso.

El látex concentrado se puede mantener en un embudo de decantación para separación adicional. Si esto es lo que se desea, después de un cierto periodo de tiempo, la fase inferior y predominantemente acuosa se puede retirar de nuevo mediante drenaje. A continuación, el látex se puede filtrar a través de un paño de muselina. El contenido de sólidos total que se puede obtener a partir de este proceso es preferentemente de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 70 % en peso, dependiendo de cuánto tiempo se deje separar el látex.
Teniendo en cuenta los costes de transporte, generalmente es preferente un contenido de sólidos total de látex más elevado ya que el transporte de látex con un contenido de sólidos total más elevado significa transportar más caucho y menos agua.

Para fabricar guantes, el contenido de sólidos del látex formado (es decir, después de vulcanizado y de haber añadido otros aditivos al látex) es de aproximadamente un 25 % a un 40 % dependiendo del grosor de los guantes requeridos. Por lo general, los guantes con un grosor más elevado requieren un contenido de sólidos total más

elevado.

Después de concentrar el látex hasta el contenido de sólidos deseado, el pH del látex obtenido se puede ajustar, por ejemplo, con una solución de hidróxido potásico aproximadamente al 5 %. El pH se puede ajustar basándose en la aplicación pretendida. Por ejemplo, el intervalo de pH del látex de poliisopreno para fabricar guantes es de aproximadamente 10 a 11.

Un método para preparar un látex de poliisopreno de acuerdo con las etapas de Figura 1 y la descripción mencionada anteriormente se describirá con detalle a continuación en el Ejemplo 1.

Ejemplo 1 - Látex de Poliisopreno con aditivos Wingstay L, ZDEC y DPG

En este ejemplo, los aditivos Wingstay L, un antioxidante (obtenido en Goodyear), y dietil ditiocarbamato de cinc (ZDEC) y difenil guanidina (DPG), aceleradores de vulcanización (ambos obtenidos en Flexsys), se disuelven primero en disolventes. Las soluciones se preparan disolviendo 0,4 g de Wingstay L en 60 ml de DCM, disolviendo 0,2 g de DPG en 10 ml de DCM y disolviendo 0,1 g de ZDEC en 10 ml de DCM y a continuación añadiendo estos en 600 ml de pentano (obtenido en Merck) en un vaso de precipitados de 1 litro.

Se cortan 20 g de caucho de poliisopreno (Kraton IR) en piezas pequeñas si se añaden lentamente en un vaso de precipitados que se agita continuamente y que contienen la solución de aditivo que incluye 600 ml de pentano Y 80 ml de disolvente DCM que contiene, disueltos previamente, 2 phr de Wingstay L, 1 phr de DPG y 0,5 phr de ZDEC. La concentración en el Ejemplo 1 es aproximadamente un 2,9 por ciento en peso de poliisopreno/volumen disolvente. Una concentración más elevada de aproximadamente un 6 % en peso/volumen podría ser factible.

El vaso de precipitados se cubre fuertemente, por ejemplo, con una lámina de polietileno para minimizar la evaporación y la mezcla de caucho/aditivo/disolvente se agita hasta que el caucho se disuelve completamente. La temperatura del disolvente se mantiene a aproximadamente 25-32 ºC, más preferentemente a aproximadamente 28-30 ºC.

La mezcla de caucho/aditivo/disolvente se convierte en una emulsión acuosa usando un agente emulsionante adecuado y una mezcladora de alto cizallamiento. Una solución de emulsionante de un 2 % de Nekal BX seco (BASF, alquil naftaleno sulfonato sódico al 68 %) se prepara disolviendo 18 g de Nekal BX seco en 900 ml de agua y ajustando el pH a 10,5-11,0 con, por ejemplo, una solución de hidróxido potásico al 3 %. La emulsión de látex de poliisopreno se prepara a continuación vertiendo lentamente la solución de caucho/aditivo/disolvente en la solución de emulsionante que se agita, por ejemplo, con una mezcladora Silverson L4RT de laboratorio equipada con un Square Hole High Shear ScreenTM a aproximadamente 3500-4500 rpm.

Después de agitar durante aproximadamente 5 minutos a esta velocidad, la velocidad de la mezcladora se aumenta a aproximadamente 6000-7000 rpm y se agita durante aproximadamente 10 minutos. A continuación la velocidad de la mezcladora se reduce a aproximadamente 500-1000 rpm y se agita durante aproximadamente 5 minutos tiempo durante el que las espumas que se forman se rompen. A continuación, la velocidad de mezclado se pueda aumentar de nuevo a 6000-7000 rpm y la mezcla continua hasta que el tiempo total de cizallamiento a esta velocidad es de aproximadamente 10 minutos.

La emulsión se concentra añadiendo 0,45 g de alginato sódico disueltos en 25 ml de agua en la misma y se agita a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. La mezcla se filtra a través de un paño de muselina ay a continuación se vierte en un embudo de decantación. Después de dejar la mezcla en el embudo de decantación durante aproximadamente 16-20 horas, la emulsión se separa en 2 fases. La fase superior incluye una emulsión concentrada (aproximadamente 700-750 ml) y la fase acuosa inferior incluye agua y posiblemente una pequeña cantidad de emulsión, que se retira mediante drenaje.

Los disolventes (en este ejemplo, pentano y DCM) a continuación se extraen de la emulsión concentrada, por ejemplo, calentando en un rotavapor de laboratorio, tal como un rotavapor Buchi en el que un matraz de evaporación se sumerge parcialmente en un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 50-55 ºC. El matraz de evaporación se girar de 150 a 200 rpm para que se forme continuamente una película fina recién preparada de la emulsión aumentando de ese modo el área superficial para que se produzca la evaporación.

Después de extraer el disolvente, la emulsión que contiene látex de poliisopreno se concentra de nuevo mediante cremado, por ejemplo, usando alginato sódico. Aproximadamente un 0,1 % de alginato sódico (como una solución acuosa al 2 %) basándose en el volumen de la emulsión se añade a la emulsión y se mezcla bien con agitación. A continuación, la mezcla se transfiere en un embudo de decantación y se deja durante una noche durante aproximadamente 16-18 horas tiempo durante el que la mezcla se separa en dos fases. La fase superior contiene látex concentrado y la fase inferior contiene una solución acuosa ligeramente turbia con una pequeña cantidad de látex. La fase inferior acuosa se retira mediante drenaje y se obtiene un látex concentrado.

El látex concentrado se mantienen en el embudo de decantación para separación adicional. Después de

aproximadamente 7 días, la fase inferior y predominantemente acuosa se retira de nuevo mediante drenaje. El látex se filtra a través de un paño de muselina, su pH se ajusta a 10,6, por ejemplo, con una solución de hidróxido potásico al 5 %.

Otro ejemplo para preparar un látex de poliisopreno de acuerdo con las etapas de la Figura 1 se describirá con detalle a continuación en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2 - Látex de Poliisopreno con aditivos Wingstay L, ZDEC, DPG y MBT

Una solución que contiene cuatro aditivos se prepara por disolviendo 0,44 g de Wingstay L (obtenido en Goodyear, 2 phr) en 60 ml de DCM (obtenido en Merck), disolviendo 0,22 g de DPG (obtenido en Flexsys, 1 phr) en 20 ml de DCM, disolviendo 0,11 g de ZDEC (obtenido en Flexsys, 0,5 phr) en 20 ml de DCM, disolviendo 0,11 g de MBT (obtenido en Merck, 0,5 phr) en 50 ml de acetona (obtenida en Merck) y a continuación añadiendo las soluciones de una vez a 600 ml de pentano (obtenido en Merck, disolvente para poliisopreno) en un vaso de precipitados de 1 litro.

Se cortan 22 g de caucho de poliisopreno (Kraton IR) en trozos pequeños y se añaden lentamente en la mezcla de disolventes agitada de forma continua que contenía los cuatro aditivos disueltos previamente que se han descrito anteriormente. El vaso de precipitados se cubre firmemente con un trozo de lámina de polietileno para minimizar la evaporación y la mezcla de caucho/aditivos/pentano/DCM/acetona se agita hasta que el caucho se disuelve completamente. La temperatura de la mezcla de disolventes se mantiene preferentemente a aproximadamente 25-32 ºC, más preferentemente a aproximadamente 28-30 ºC.

Una solución de emulsionante de un 2 % de Nekal BX seco (BASF, alquil naftaleno sulfonato sódico al 68 %) se prepara disolviendo 18 g de Nekal BX seco en 900 ml de agua y ajustando el pH a 10,5-11,0, por ejemplo, con una solución de hidróxido potásico al 3 %.

A continuación se prepara una emulsión de caucho de poliisopreno/aditivos/disolvente vertiendo lentamente la solución de caucho/aditivo/disolvente en la solución de emulsionante que se agita, por ejemplo, con una mezcladora Silverson L4RT de laboratorio equipada con un Square Hole High Shear ScreenTM a aproximadamente 4000-4500 rpm. Después de agitar durante aproximadamente 5 minutos a esta velocidad, la velocidad de la mezcladora se eleva a aproximadamente 5800-6000 rpm y la agitación continúa durante aproximadamente 10 minutos. A continuación la velocidad de la mezcladora se reduce a aproximadamente 500-1000 rpm y la agitación continúa durante aproximadamente 5 minutos tiempo durante el que las espumas que se formaron se rompen. Después de romperse las espumas, la velocidad de mezcla se vuelve a aumentar a 5800-6000 rpm y la mezcla continua a esta velocidad durante aproximadamente 10 minutos.

La emulsión se concentra añadiendo 0,5 g de alginato sódico (obtenido en Kimitsu Chemical Industries, Japón) disuelto en 25 ml de agua y agitando a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. La mezcla se filtra a través de un año de muselina y a continuación se vierte en un embudo de decantación. Después de dejar la mezcla durante aproximadamente 16-20 horas, la emulsión se separa en 2 fases. Una fase superior es una emulsión concentrada (aproximadamente 720 ml) y una fase acuosa inferior puede contener una pequeña cantidad de emulsión, que se retira mediante drenaje.

Los disolventes (en este caso pentano/DCM/acetona) se retiran por extracción de la emulsión concentrada, por ejemplo, mediante evaporación con calor en un rotavapor Buchi calentándolos en un matraz de evaporación sumergido parcialmente en un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 50-55 ºC. El matraz de evaporación se gira de aproximadamente 150 a 180 rpm de modo que se forma continuamente una película fina recién preparada de la emulsión, aumentando de ese modo el área superficial para que se produzca la evaporación. Cuando la evaporación se ralentiza (después de aproximadamente 2 horas), la temperatura del agua de calentamiento se puede aumentar a 60-65 ºC para completar la evaporación (aproximadamente 3 horas). Generalmente, el tiempo de evaporación total es de aproximadamente 5 horas.

Después de retirar mediante extracción el disolvente, la emulsión (que es látex de poliisopreno) se concentra de nuevo mediante cremado, por ejemplo, usando alginato sódico. Aproximadamente un 0,15 % alginato sódico (como una solución acuosa al 2 %) basándose en el peso de la emulsión se añade a la emulsión y se mezcla bien mediante agitación. A continuación, la mezcla se transfiere en un embudo de decantación y se deja durante 11 días de modo que la mezcla se separó en dos fases. Una fase superior contiene látex concentrado y una fase inferior contiene una solución acuosa ligeramente turbia, potencialmente con una pequeña cantidad de látex. La fase acuosa inferior se retira mediante drenaje y se obtiene un látex concentrado. El látex se filtra a través de un paño de muselina y su pH se ajustó a 10,9, por ejemplo, con una solución de hidróxido potásico al 5 %.

Las dispersiones de elastómero acuosas de la invención, preparadas por ejemplo como se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2, presentan propiedades tales como contenido de sólidos, tamaño de partícula, y pH comparables con las dispersiones de elastómero convencionales que están disponibles en el mercado. Para demostrar esta característica, se sometieron a ensayo muestras del látex de poliisopreno con aditivos Wingstay L, DPG y ZDEC, preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, y se compararon con dos muestras diferentes de los productos de

látex Kraton® IR401 PI ampliamente disponibles. Los datos resumidos en la Tabla 2 que sigue a continuación indican que las propiedades del látex de poliisopreno acuoso de los Ejemplos 1 y 2, tales como diámetro de partícula medio volumétrico, contenido de sólidos y pH, son comparables con el producto de poliisopreno Kraton.

Tabla 2

Propiedades del Látex	Látex de PI Acuoso, Ejemplo 1	Látex de PI Acuoso, Ejemplo 2	Lote B1070119 de Kraton IR401	Lote B1070629 de Kraton IR401
Diámetro de Partícula Medio Volumétrico (µm)	0,45	0,49	0,94	1,04
Contenido de Sólidos Total (%)	51,6	52,97	64,8	65,6
pH	10,6	10,9	10,7	10,7
Nota: Tamaño de partícula medido usando Mastersizer S de Malvern Instruments Ltd.				

Los ejemplos adicionales para preparar látex de poliisopreno de acuerdo con las etapas de la Figura 1 descritos anteriormente pero que presentan un aumento de las concentraciones de aceleradores en comparación con las de los Ejemplos 1 y 2 se describen con detalle a continuación en los Ejemplos 3-5. Un látex del Ejemplo de Control, preparado con un método diferente, también se somete a ensayo para comparación con los látex de los Ejemplos 3-5.

Ejemplos 3-5 y Control - Látex de poliisopreno con cantidades variables de aditivos Wingstay L, ZDEC, DPG y ZMBT

En los Ejemplos 3-5, se incorporan cantidades variables de Wingstay L, ZDEC, y DPG, como se muestra en la Tabla 3 que sigue a continuación, con látex de poliisopreno en una sola dispersión siguiendo el método que se ha descrito anteriormente en referencia a la Figura 1. El Ejemplo de Control tienen la misma formulación que el Ejemplo 3, como se muestra en la Tabla 3, pero no se prepara de acuerdo con los métodos de la presente invención. En su lugar, el Ejemplo de Control se prepara de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387 (véase col. 7, línea 45 a col. 8, línea 67). En el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387, cada uno de los aceleradores se formuló en una dispersión separada y se añadió individualmente una solución que contenía látex en agua. En el Ejemplo de Control, los aceleradores ZDEC, DPG, Y ZMBT y Wingstay L que ya estaban en forma de dispersión se añadieron al látex en una solución acuoso y a continuación se mezclaron juntos.

Los tamaños de las partículas de látex para los Ejemplos 3-5 se aumentaron a partir de los valores proporcionados en el Ejemplo 1 y 2 mediante agitación de las emulsiones a una velocidad menor. Para los Ejemplos 3 y 4, la velocidad de agitación de alto cizallamiento fue 5000 rpm +/- 100 rpm durante 10 minutos en lugar de 5900 rpm +/- 100 rpm durante 10 minutos. Para el Ejemplo 5, la velocidad de agitación fue 5500 rpm +/- 100 rpm durante 10 minutos. Los tamaños de partícula para los Ejemplos 3-5 se proporcionan en la Tabla 3 que sigue a continuación.

Aproximadamente 25 g del látex de cada uno de los Ejemplos 3-5 y del Control se pesaron en un vaso de precipitados y se agitó con un imán. Además, S, ZnO, ZMBT se añadieron como dispersiones acuosas y se añadió caseinato sódico como una solución acuosa a cada látex en cantidades que se muestran en la Tabla 3 que sigue a continuación. Para el Control, también se añadieron Wingstay L, ZDEC y DPG como dispersiones. Se añadió agua para diluir el látex formado hasta aproximadamente un contenido de sólidos total de un 45 % y el pH del látex preparado se ajustó a aproximadamente 10,5 con una solución diluida de hidróxido potásico. Cada mezcla de látex se filtró a continuación a través de un paño de muselina. Las mezclas se agitaron continuamente durante aproximadamente 18 horas a una temperatura ambiente de aproximadamente 28 ºC.

Las películas de látex se prepararon fundiendo aproximadamente 6-8 g de látex en placas de vidrio niveladas que tenían un haría cerrada de aproximadamente 60 mm por 100 mm. El látex se dejó secar durante aproximadamente 24 a 48 horas. Un agente de antipegado tal como carbonato de calcio o almidón en polvo se aplicó a la película seca de las películas se retiraron por extracción de las placas de vidrio. A continuación las películas se lixiviaron en agua a 70 ºC durante 1 hora y se permitió que se secaran al aire durante 30 minutos. A continuación las películas se curaron en un horno de aire caliente a 135 ºC durante aproximadamente 20 minutos. Las muestras de ensayo de Dumbbell de las películas curadas se cortaron para ensayo físico usando el troquel D de acuerdo con ASTM y se sometieron ensayo de acuerdo con el método de ensayo D412-98a de ASTM. Los resultados de los ensayos de diversas propiedades físicas se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Ingredientes (phr)	Ejemplo			
	3	4	5	Control
Wingstay L	2,0	2,0	2,0	2,0
ZDEC	0,5	0,75	0,75	0,5
DPG	1,0	1,0	1,0	1,0
Caseinato sódico	0,75	0,75	0,75	0,75
S	1,25	1,25	1,25	1,25
ZnO	0,5	0,5	0,5	0,5
ZMBT	0,5	0,5	0,69	0,5
Propiedades Sometidas a Ensayo				
Resistencia a la tracción (MPa)	-	9,4	18,0	21,2
Tensión a Elongación de un 500 % (MPa)		0,7	1,3	1,7
Elongación Máxima (%)		1210	1080	1022
Diámetro de Volumen Medio (µm)	0,75	0,68	0,64	N/D

La película curada del Ejemplo 3 era blanda y pegajosa y no se pudo someter a ensayo. Como se muestra en la Tabla 3, el aumento de la cantidad de ZDEC incorporado en las partículas de látex de 0,5 phr en el Ejemplo 3 a 0,75 phr en el Ejemplo 4 proporcionaba una película curada con una resistencia a la tracción de 9,4 MPa. La película del Ejemplo de Control presentaba resistencias a la tracción más elevada que las del Ejemplo 4.

El aumento de la cantidad de ZDEC incorporado en las partículas de látex de 0,5 phr a 0,75 phr y la cantidad de ZMBT durante la formación del compuesto de 0,5 phr a 0,69 phr en el Ejemplo 5 daba como resultado películas curadas con propiedades físicas comparables a las demostradas en el Ejemplo de Control, que se preparó usando El método conocido que se describe en el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387. En general, los resultados en la Tabla 3 indican que el nuevo látex de PI preparado de acuerdo con la presente invención puede proporcionar buenas propiedades físicas tales como resistencia a la tracción. El patrón de clasificación de Tipo II de D3577-06 de ASTM para guantes quirúrgicos requiere una resistencia a la tracción mínima de 17 MPa, una tensión máxima a una elongación de un 500 % de 7,0 MPa, y una elongación máxima mínima de un 650 %.

Otro enfoque es seleccionar aceleradores que tengan una baja solubilidad en la fase acuosa, tales como los que tienen una cadena de hidrocarburo más larga o un peso molecular más elevado. Los ejemplos de aceleradores de este tipo pueden incluir, pero no se limitan a, dibencil ditiocarbamato de cinc, dinonil ditiocarbamato de cinc, diisononil ditiocarbamato de cinc, y N-dodecil-N-isopropil ditiocarbamato de cinc. Los aceleradores de este tipo tienen una solubilidad más elevada en la fase de caucho y una solubilidad más baja en la fase acuosa.

En el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387, las cantidades de ZDEC, ZMBT y DPG añadidas a la mezcla estaban en el intervalo de aproximadamente 0,50 a 1,00 phr. En la presente invención, las cantidades de cada uno de estos aceleradores pueden ser más elevadas. En particular, la cantidad de ZDEC puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 phr a aproximadamente 7,0 phr, preferentemente de aproximadamente 0,5 phr a aproximadamente 3,0 phr, la cantidad de DPG puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 10,0 phr, preferentemente de aproximadamente 0,5 phr a aproximadamente 4,0 phr, y la cantidad de ZMBT puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 phr a aproximadamente 10,0 phr, preferentemente de aproximadamente 0,5 phr a aproximadamente 4,0 phr.

En el látex preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención, los aditivos ya se han incorporado en el elastómero antes de formar el compuesto. Esto se debe a que los aditivos se disuelven en un disolvente adecuado, combinados con la solución de poliisopreno, y a continuación se preparan en una dispersión. Este método se diferencia de otros métodos conocidos, tal como el método que se menciona en el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387 y en el Ejemplo de Control mencionado anteriormente, en los que las dispersiones/emulsiones separadas de cada uno de los componentes (elastómero y aditivos) se obtienen a partir de proveedores y a continuación se combinan en conjunto.

Las dispersiones/emulsiones son, por naturaleza, sistemas termodinámicamente inestables, y en un proceso de formulación múltiple, existen muchos desafíos para obtener una mezcla uniforme deseable. En particular, es difícil emparejar la estabilización de cada uno de los sistemas de dispersiones/emulsión individuales, y debido a esto, a

menudo surge una amplia distribución del tamaño de partícula. El método de la presente invención puede superar esta desventaja.

Además, el proceso para convertir la solución que contienen estos tres aditivos en el látex es el mismo que el usado para convertir una solución de poliisopreno sin los aditivos en el látex. Por lo tanto, este método no requiere energía extra. Este proceso permite ahorro de energía, coste de equipo, materiales (se necesita una cantidad menor de tensioactivo para estabilizar la dispersión), el trabajo requerido para dispersar estos tres ingredientes cuando se compara con el método mencionado en el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.828.387.

Además de Wingstay L, ZDEC y DPG, los copolímeros de poliisopreno se pueden incorporar en la fase dispersa del látex de poliisopreno con el método que se describe a continuación en los Ejemplos 6 y 7, que sigue el método presentado en la Figura 1.

Ejemplo 6 - Látex de Poliisopreno con aditivos Wingstay L, ZDEC, DPG y SIS (Quintac 3421)

El copolímero de poliisopreno usado en este ejemplo era un copolímero de dibloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) obtenido en Zeon Chemicals con el nombre comercial Quintac 3421. Quintac 3421 tiene un contenido de estireno de un 14 %. Una solución se preparó disolviendo 0,44 g de Wingstay L (obtenido en Goodyear, 2 phr) en 60 ml de DCM (obtenido en Merck), disolviendo 0,22 g de DPG (obtenido en Flexsys, 1 phr) en 20 ml de DCM, disolviendo 0,165 g de ZDEC (obtenido en Flexsys, 0,75 phr) en 20 ml de DCM, y disolviendo 3,3 g de Quintac 3421 (obtenido en Zeon Chemicals, 15 phr) en 30 ml de tolueno (obtenido en Merck). A continuación las soluciones se añadieron de una en una a 600 ml de pentano (obtenido en Merck, disolvente para poliisopreno) en un vaso de precipitados de 1 litro. La solución de Quintac 3421 en tolueno era muy viscosa y se usaron 3 ml de tolueno para aclarar el residuo que se pega en el recipiente de vidrio.

Se cortaron 22 g de caucho de poliisopreno (Kraton IR) en trozos pequeños y se añadieron lentamente en la mezcla de disolventes agitada de forma continua que contenía los cuatro aditivos disueltos previamente que se han descrito anteriormente. El vaso de precipitados se cubrió firmemente con un trozo de lámina de polietileno y se ató con una banda de caucho para minimizar la evaporación y la mezcla de caucho/aditivos/pentano/DCM/tolueno se agitó magnéticamente durante aproximadamente 3 horas de modo que el caucho se disolvió completamente. La temperatura de la mezcla de disolventes se mantuvo a aproximadamente 28-30 ºC.

Una solución de emulsionante de un 2 % de Nekal BX seco (BASF, alquil naftaleno sulfonato sódico al 68 %) se preparó disolviendo 18 g de Nekal BX seco en 900 ml de agua y ajustando el pH a 10,5-11,0 con unas gotas de solución de hidróxido potásico al 3 %.

A continuación se preparó una emulsión de caucho de poliisopreno/aditivos/disolvente vertiendo lentamente la solución de caucho/aditivo/disolvente en la solución de emulsionante que se agitó con una mezcladora Silverson L4RT de laboratorio equipada con un Square Hole High Shear ScreenTM a 4400-4600 rpm. Después de agitar durante 5 minutos a esta velocidad, la velocidad de la mezcladora se elevó a 4900-5100 rpm y la agitación se continuó durante aproximadamente 10 minutos. A continuación la velocidad de la mezcladora se redujo a aproximadamente 1000 rpm y la agitación se continuó durante aproximadamente 5 minutos tiempo durante el que las espumas que se formaron se rompen. En estas condiciones no se observó una formación de espuma excesiva.

La emulsión se concentró añadiendo 0,5 g de alginato sódico (obtenido en Kimitsu Chemical Industries, Japón) disuelto en 25 ml de agua y agitando a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. La mezcla se filtró a través de un paño de muselina y después se vertió en un embudo de decantación. Después de dejar la mezcla durante aproximadamente 16-20 horas, la emulsión se separó en 2 fases. Una fase superior era una emulsión concentrada (aproximadamente 810 ml) y una fase acuosa continua contenía una pequeña cantidad de emulsión, que se retiró mediante drenaje.

Los disolventes orgánicos pentano/DCM/tolueno se retiraron por extracción de la emulsión concentrada mediante evaporación con calor en un rotavapor Buchi calentando la emulsión en un matraz de evaporación sumergido parcialmente en un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 45 ºC durante 3 horas seguido de 50 ºC durante 4 horas. El matraz de evaporación giraba aproximadamente 210 rpm de modo que se formaba continuamente una película fina de la emulsión recién preparada de la emulsión, aumentando de ese modo el área superficial para que se produzca la evaporación. El vapor de disolvente se condensó y se recuperó con etilenglicol en circulación a una temperatura de aproximadamente -15 ºC a -25 ºC a través de la bobina de recuperación del evaporador y también sumergiendo el matraz de recepción del evaporador en un baño de etilenglicol a la temperatura mencionada anteriormente. Después de eso, el tolueno que tiene un punto de ebullición más elevado, se evaporó a aproximadamente 60 ºC a presión reducida de aproximadamente 13,33 kPa durante 4 horas. El peso del látex concentrado era 246,2 g.

El látex se concentró adicionalmente mediante cremado usando alginato sódico. Se añadieron 0,25 g de alginato sódico disueltos en 15 ml de agua al látex al látex y se mezcló bien con agitación. A continuación la mezcla se transfirió a un embudo de decantación y se dejó durante 10 días durante los cuales la mezcla se separó en dos

fases. Una fase superior contenía látex concentrado y una fase inferior contenía una solución acuosa ligeramente turbia con una pequeña cantidad de látex. La fase acuosa inferior se separó mediante drenaje y se obtuvo un látex concentrado. El látex se filtró a través de un paño de muselina y su pH se ajustó a 10,95 con una solución de hidróxido potásico al 5 %. El peso del látex concentrado obtenido era 42,16 g con un contenido de sólidos total de un 55,4 %. El diámetro volumétrico medio era 0,69 micrómetros.

Este látex se combinó con 0,75 phr de caseinato sódico añadido como solución acuosa, 1,25 phr de azufre añadido como dispersión, 0,5 phr de óxido de cinc añadido como dispersión, y 0,69 phr de ZMBT añadido como dispersión. Se añadió agua para diluir la mezcla hasta un contenido de sólidos total de aproximadamente un 45 % y el pH del látex preparado se ajustó a aproximadamente 10,5 con una solución diluida de hidróxido potásico. El látex se filtró a través de un paño de muselina en un vaso de precipitados y a continuación se cubrió y se agitó con un imán durante 20 horas a temperatura ambiente (26-28 ºC). Las películas de látex se prepararon fundiendo de 7 a 8 g de látex en placas de vidrio niveladas que tenían un área cerrada de 60 mm por 100 mm. El látex se dejó secar durante aproximadamente 48 horas. Sobre las superficies de las películas secas se aplicó carbonato cálcico en polvo y las películas se retiraron mediante extracción de las placas de vidrio. A continuación las películas se lixiviaron en agua a 70 ºC durante 1 hora y se colocaron para que se secaran al aire durante 30 minutos. A continuación se curaron en un horno de aire caliente a 135 ºC durante 20 minutos.

Las muestras de ensayo de Dumbbell de las películas curadas se cortaron para ensayo físico usando el troquel D de acuerdo con ASTM y se sometieron ensayo de acuerdo con el método D412-98a de ASTM como se muestra en la Tabla 4 que sigue a continuación.

Ejemplo 7 - Látex de Poliisopreno con aditivos Wingstay L, ZDEC, DPG y SIS (Vector 4111A)

El copolímero de poliisopreno usado en este ejemplo era un copolímero de tribloques de SIS con el nombre comercial Vector 4111A (obtenido en Dexco Polymers) que tiene un contenido de estireno de un 18 %. Una solución se preparó disolviendo 0,44 g de de Wingstay L (obtenido en Goodyear, 2 phr) en 60 ml de DCM (obtenido en Merck), disolviendo 0,22 g de DPG (obtenido en Flexsys, 1 phr) en 20 ml de DCM, disolviendo 0,165 g de ZDEC (obtenido en Flexsys, 0,75 phr) en 20 ml de DCM, disolviendo 3,3 g de Vector 4111A (obtenido en Dexco Polymers, 15 phr) en 30 ml de tolueno (obtenido en Merck) y a continuación añadiendo las soluciones de una vez a 600 ml de pentano (obtenido en Merck, disolvente para poliisopreno) en un vaso de precipitados de 1 litro. La solución de Vector 4111A en tolueno era muy viscosa y se usaron 3 ml de tolueno para aclarar el residuo que se pega en el recipiente de vidrio.

Se cortaron 22 g de caucho de poliisopreno (Kraton IR) en trozos pequeños y se añadieron lentamente en la mezcla de disolventes agitada de forma continua que contenía los cuatro aditivos disueltos previamente que se han descrito anteriormente. El vaso de precipitados se cubrió firmemente con un trozo de lámina de polietileno y se ató con una banda de caucho para minimizar la evaporación y la mezcla de caucho/aditivos/pentano/DCM/tolueno se agitó magnéticamente durante aproximadamente 3 horas de modo que el caucho se disolvió completamente. La temperatura de la mezcla de disolventes se mantuvo a aproximadamente 28-30 ºC.

Una solución de emulsionante de un 2 % de Nekal BX seco (BASF, alquil naftaleno sulfonato sódico al 68 %) se preparó disolviendo 18 g de Nekal BX seco en 900 ml de agua y ajustando el pH a 10,5-11,0 con unas gotas de solución de hidróxido potásico al 3 %.

A continuación se preparó una emulsión de caucho de poliisopreno/aditivos/disolvente vertiendo lentamente la solución de caucho/aditivo/disolvente en la solución de emulsionante que se agitó con una mezcladora Silverson L4RT de laboratorio equipada con un Square Hole High Shear ScreenTM a 4400-4600 rpm. Después de agitar durante 5 minutos a esta velocidad, la velocidad de la mezcladora se elevó a 4900-5100 rpm y la agitación continuó durante aproximadamente 10 minutos. A continuación la velocidad de la mezcladora se redujo a aproximadamente 1000 rpm y la agitación continuó durante aproximadamente 5 minutos tiempo durante el que las espumas que se formaron se rompen. En estas condiciones no se observó una formación de espuma excesiva.

La emulsión se concentró añadiendo 0,5 g de alginato sódico (obtenido en Kimitsu Chemical Industries, Japón) disuelto en 25 ml de agua y agitando a aproximadamente 1500 rpm durante 5 minutos. La mezcla se filtró a través de un paño de muselina y a continuación se vertió en un embudo de decantación. Después de dejar la mezcla durante aproximadamente 16-20 horas, la emulsión se separó en 2 fases. Una fase superior era una emulsión concentrada (aproximadamente 800 ml) y una fase acuosa continua contenía una pequeña cantidad de emulsión, que se retiró mediante drenaje.

Los disolventes orgánicos pentano/DCM/tolueno se retiraron por extracción de la emulsión concentrada mediante evaporación con calor en un rotavapor Buchi calentando la emulsión en un matraz de evaporación sumergido parcialmente en un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 45 ºC durante 3 horas seguido de 50 ºC durante 4 horas. El matraz de evaporación giraba aproximadamente 210 rpm de modo que se formaba continuamente una película fina de la emulsión recién preparada de la emulsión, aumentando de ese modo el área superficial para que se produzca la evaporación. El vapor de disolvente se condensó y se recuperó con etilenglicol

en circulación a una temperatura de aproximadamente -15 ºC a -25 ºC a través de la bobina de recuperación del evaporador y también sumergiendo el matraz de recepción del evaporador en un baño de etilenglicol a la temperatura mencionada anteriormente. Después de eso, el tolueno, que tiene un punto de ebullición más elevado, se evaporó a aproximadamente 60 ºC a presión reducida de aproximadamente 13,33 kPa durante 4 horas. El peso del látex concentrado era 241,0 g.

El látex se concentró adicionalmente mediante cremado usando alginato sódico. Se añadieron 0,25 g de alginato sódico disueltos en 15 ml de agua al látex y se mezcló bien con agitación. A continuación la mezcla se transfirió a un embudo de decantación y se dejó durante 10 días durante los cuales la mezcla se separó en dos fases. Una fase superior contenía látex concentrado y una fase inferior contenía una solución acuosa ligeramente turbia con una cierta cantidad de látex. La fase acuosa inferior se separó mediante drenaje y se obtuvo un látex concentrado. El látex se filtró a través de un paño de muselina y su pH se ajustó a 10,99 con una solución de hidróxido potásico al 5 %. El peso del látex concentrado obtenido era 41,52 g con un contenido de sólidos total de un 54,27 %. El diámetro volumétrico medio era 0,57 micrómetros.

Se mezclaron 25 g del látex con 0,75 phr de caseinato sódico añadido como solución acuosa, 1,35 phr de azufre añadido como dispersión, 0,60 phr de óxido de cinc añadido como dispersión, y 0,75 phr de ZMBT añadido como dispersión. Se añadió agua para diluir la mezcla hasta un contenido de sólidos total de aproximadamente un 45 %, y el pH del látex preparado se ajustó a aproximadamente 10,5 con una solución diluida de hidróxido potásico. A continuación el látex se filtró a través de un paño de muselina en un vaso de precipitados y se cubrió y se agitó con un imán durante 40 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 26-28 ºC). En este ejemplo, el látex se agitó durante 40 horas en lugar de 20 horas como en el Ejemplo 6.

El compuesto se convirtió en una película curada, como se ha descrito en el Ejemplo 6 mencionado anteriormente. Las muestras de ensayo de Dumbbell de las películas curadas se cortaron para ensayo físico usando el troquel D de acuerdo con ASTM y se sometieron ensayo de acuerdo con el método D412-98a de ASTM.

Las propiedades físicas de las películas de látex curadas de los Ejemplos 6 y 7 se sometieron a ensayos se compararon con la Especificación Patrón D3578-05 de ASTM para clasificación de Guantes de Examen de Caucho, Tipo II. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Resistencia a la tracción (MPa)	Tensión a elongación de un 500 %, M500 (MPa)	Elongación máxima (%)
Ejemplo 6	15,2	1,5	1070
Ejemplo 7	16,4	1,4	1090
ASTM D3578-05, Tipo II	14,0 (mínima)	2,8 (máxima)	650 (mínima)

Como se indica en la Tabla 4, las películas curadas de látex de poliisopreno-SIS de los Ejemplos 6 y 7 satisfacen los patrones de D3578-05 de ASTM. Además, la tensión (o módulo) a una elongación de un 500 %, M500, eran sorprendentemente bajos y comparables con los de las películas de poliisopreno curadas discutidas anteriormente (véase el Ejemplo de Control mencionado anteriormente que tiene M500 de 1,7 MPa). Un módulo bajo es una propiedad deseable porque el producto resultante resulta blando y cómodo y proporciona una buena sensibilidad táctil al usuario. Los valores M500 de las películas de los Ejemplos 6 y 7 eran significativamente menores que los de los guantes de caucho natural que pueden tener un valor M500 de aproximadamente 3,9 MPa (Intervalo de 2,6-5,0 MPa). Los guantes de poliisopreno generalmente tienen valores M500 de aproximadamente 2,0 MPa (intervalo de 1,4-2,5 MPa).

El método de la presente invención puede incorporar hasta un 20 %, preferentemente hasta un 30 %, más preferentemente hasta un 40 %, y lo más preferentemente hasta un 49 % (en peso de sólidos totales en dispersión) de SIS con respecto a la fase dispersa. Por lo general, SIS no se puede moler para formar dispersiones tales como las usadas para azufre, aceleradores de vulcanización, antioxidantes, etc., porque no es un sólido duro y un látex de SIS comercial no está disponible. Por lo tanto, SIS no se puede mezclar con látex de poliisopreno y preparar en un producto usando métodos convencionales.

Una ventaja del uso de SIS en combinación con elastómeros tales como poliisopreno es que SIS es significativamente menos caro que el poliisopreno y la cantidad de poliisopreno usada en el látex se puede reducir incorporando SIS, reduciendo de ese modo el coste de los materiales de partida. Al incorporar SIS en la fase dispersa, se puede obtener una mejora de propiedades de resistencia al desgarro, resistencia a la punción, resistencia a disolventes, y resistencia a la degradación, así como ventajas de procesamiento.

El método que se describe en los Ejemplos 6 y 7 no se limita a la adición de SIS a elastómeros tales como

poliisopreno. Como se ha indicado anteriormente, otros polímeros también se pueden incorporar con el elastómero usando el proceso de la invención. Además, SIS se puede combinar con el elastómero sin aditivos. Un látex de elastómero-SIS aditivos de este tipo se puede convertir a continuación en una película curada usando los métodos discutidos anteriormente.

Las ventajas del látex de la invención, proceso para preparar el látex, y artículos fabricados a partir del látex incluyen mejora de la formación de la película (menos tensioactivo/emulsionante en comparación con la composición convencional), modificación del rendimiento de los guantes y otros artículos (protección de aditivos sensibles), y mejora de las propiedades de la formulación (estabilidad y compatibilidad de la formulación). Además, el látex l proporciona una mejora de las propiedades generales de los guantes y otros artículos (suavidad, resistencia a barrera y resistencia a la degradación oxidativa), reducción de la contaminación superficial, por ejemplo guantes más limpios (Menos migración de impurezas a la superficie), aumento de la eficacia de la formulación (disponibilidad de aditivos sin pérdida por difusión), mejora del proceso de maduración (no hay proceso de difusión de ingredientes/aditivos), Y reducción de los costes de fabricación (menos producción de aditivo individual).

El látex de poliisopreno acuoso de la invención demuestra beneficios con respecto al producto Kraton porque los artículos elastoméricos preparados a partir del látex de poliisopreno acuoso de la invención proporcionan mejoras sustanciales en el rendimiento de las diversas aplicaciones ya que en el látex se puede incluir una gama más amplia de aditivos. Las mejoras en el rendimiento dependen de la naturaleza y cantidad de los aditivos disueltos en la solución de poliisopreno antes de la emulsificación. Por ejemplo, las ventajas de un artículo tal como un guante preparado a partir de la dispersión de elastómero acuosa de la invención incluyen propiedades mecánicas tales como rendimiento de barrera, sensación de sensibilidad al tacto, sensibilidad táctil, resistencia al desgarro y agarre del instrumento, y rendimientos mejorados de la superficie del guante tales como actividad antimicrobiana, propiedad antiestática, una superficie limpia del guante y absorción del sudor. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, se pueden seleccionar aditivos para mejorar las propiedades específicas de los productos en una gama más amplia de aplicaciones que las eran posibles anteriormente.

La composición acuosa de elastómero a base de agua de la invención se puede procesar para preparar diversos artículos que incluyen, pero no se limitan a, guantes médicos, condones, cubiertas de sonda (es decir, para sondas ultrasónicas y transductoras), barreras dentales de látex, fundas para dedo, catéteres y similares. Los métodos para procesar la composición pueden incluir, pero no se limitan a, inmersión en coagulante, inmersión en dispersión, secado, lixiviación y curado en horno.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una dispersión de elastómero acuosa, **caracterizado por que** comprende las etapas de:

- preparar una solución de elastómero/acelerador que comprende un elastómero, un acelerador y un sistema de disolventes;
- emulsionar la solución de elastómero/acelerador para formar una emulsión;
- concentrar la emulsión para formar una emulsión concentrada usando un agente de cremado;
- retirar el sistema de disolventes de la emulsión concentrada para formar una dispersión sin disolvente.

2. El método de la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende adicionalmente una etapa de concentrar la dispersión sin disolvente después de retirar el sistema de disolventes.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el elastómero se selecciona entre el grupo que consiste en poliisopreno, policloropreno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de bloques de estireno y caucho de butilo.

4. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de elastómero/acelerador comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en azufre/dadores de azufre, agentes de curado/reticulación de peróxido, activadores de vulcanización, antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, antiozonantes, pigmentos, cargas, agentes antimicrobianos, indicadores y polímeros adicionales.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de disolventes incluye un primer disolvente o una mezcla de disolventes y un segundo disolvente o una mezcla de disolventes.

6. El método de la reivindicación 5, en el que el elastómero es soluble en el primer disolvente o la mezcla de disolventes y el al menos un aditivo es soluble en el segundo disolvente o la mezcla de disolventes.

7. El método de la reivindicación 2, en el que una o ambas de las etapas de concentración comprende adicionalmente separar un concentrado y una solución acuosa.

8. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente la etapa de ajustar el pH de la dispersión de elastómero acuosa.

9. El método de la reivindicación 2, en el que el contenido de sólidos total de la dispersión de elastómero acuosa es un 45-65 % en peso.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de cremado se selecciona entre el grupo que consiste en alginato sódico, alginato de amonio, metil celulosa, goma de algarrobo, goma de tragacanto y carragenina.

FIGURA 1
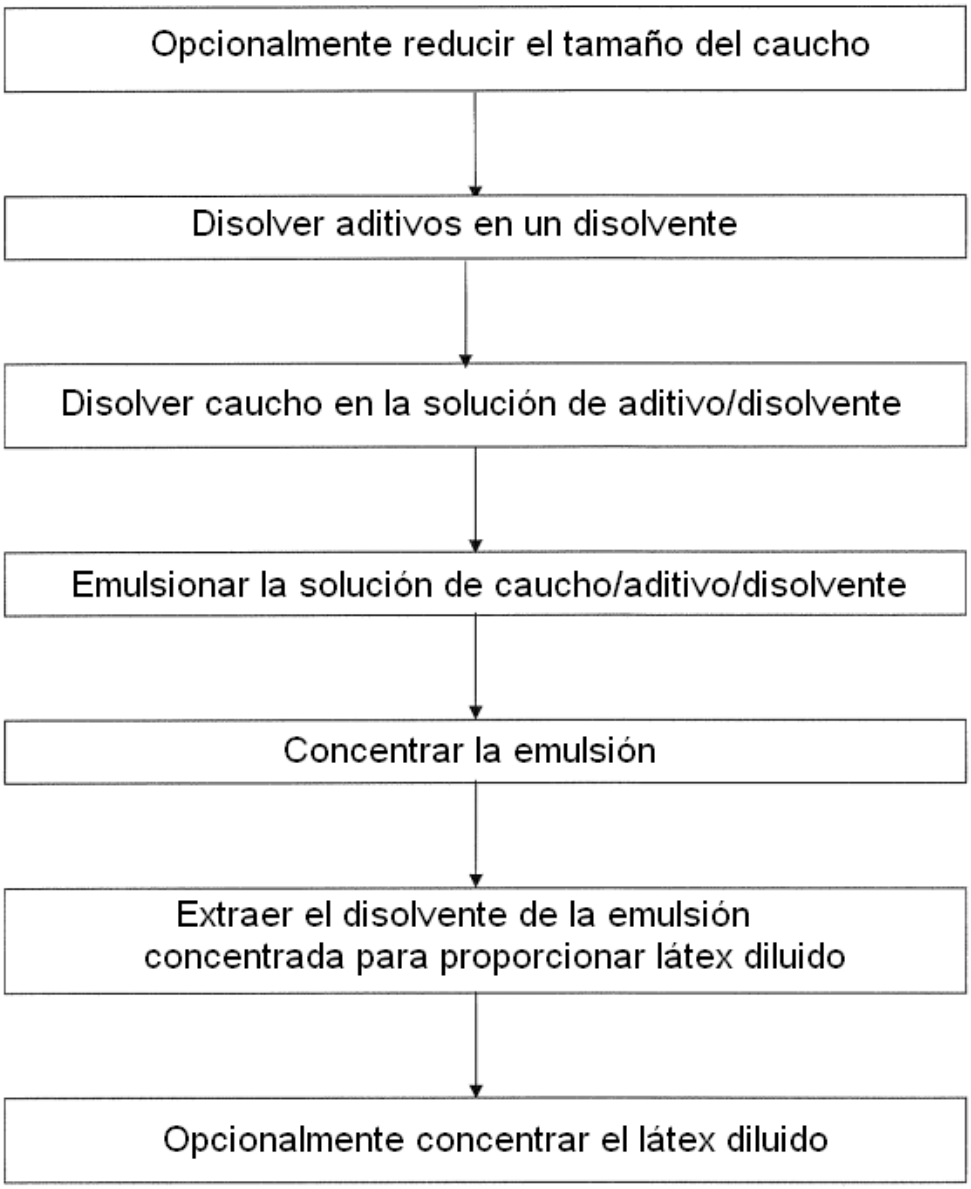
DIAGRAMA DE FLUJO DE PREPARACIÓN
DE DISPERSIÓN ACUOSA DE ELASTÓMERO