(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103025514 B
(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201180036886.X
(22)申请日 2011.06.27
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103025514 A
(43)申请公布日 2013.04.03
(30)优先权数据
61/358,721 2010.06.25 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/042028 2011.06.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/163662 EN 2011.12.29

(73)专利权人 忠诚股份有限公司
地址 美国伊利诺伊州
(72)发明人 陈星芳 黄为强 楼启逸
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 庞立志 林森

(51)Int.Cl.
B32B 1/08(2006.01)
B65D 1/00(2006.01)
B29D 22/00(2006.01)

审查员 吴玉菡

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

致敏性降低的硫化组合物

(57)摘要

本发明通常涉及用于硫化弹性体制品的硫化组合物,其中与使用具有非短效促进剂的硫化组合物形成的弹性体制品相比,该硫化组合物具有降低的致敏性。本发明还涉及使用该硫化组合物形成的弹性体制品。本发明进一步涉及制造降低了致敏性的硫化组合物的方法,并涉及使用该硫化组合物以硫化弹性体制品的方法。

CN 103025514 B

1.一种胶乳分散体,其包含:

聚氯丁烯,和

由以下成分组成的硫化组合物:

单质硫,

多硫化二异丙基黄原酸酯,和

金属氧化物,

其中该胶乳分散体不包括充当用于硫化弹性体的促进剂的任何附加化合物。

2.制备致敏性降低的聚氯丁烯弹性体制品的方法,其包括:

提供如权利要求1所述的胶乳分散体,

通过凝固浸渍法用该胶乳分散体涂布模型以形成第一弹性体层,和

干燥并硫化该第一弹性体层。

3.如权利要求2所述的方法,其进一步包括:

用第二胶乳分散体涂布涂有第一弹性体层的模型以形成第二弹性体层,

其中该第二弹性体层在干燥和硫化该第一弹性体层之前施加。

4.如权利要求3所述的方法,其中该第二弹性体层具有与该第一弹性体层相同的组成。

5.如权利要求3所述的方法,其中该第二弹性体层具有不同于该第一弹性体层的组成。

6.如权利要求5所述的方法,其中该第二弹性体层由进一步包含第二聚合物胶乳的胶乳分散体形成,所述第二聚合物胶乳选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及合成聚异戊二烯。

7.用于弹性体制品的涂层组合物,其包含:

如权利要求1所述的聚氯丁烯胶乳分散体;

第二聚合物胶乳,其选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及合成聚异戊二烯;和

水,

其中该涂层组合物的总固含量为3%至15%。

8.如权利要求7所述的涂层组合物,其中该第二聚合物胶乳选自丁腈橡胶和合成聚异戊二烯。

9.使用如权利要求1所述的胶乳分散体形成的弹性体制品,其中该弹性体制品不包括充当用于硫化弹性体的促进剂的任何附加化合物。

10.使用如权利要求7所述的涂层组合物形成的弹性体制品,其中该弹性体制品不包括充当用于硫化弹性体的促进剂的任何附加化合物。

11.一种胶乳分散体,其包含:

聚氯丁烯,和

由以下成分组成的硫化组合物:

单质硫,

多硫化二异丙基黄原酸酯,和

金属氧化物,

其中该胶乳分散体不包括任何非短效促进剂。

12.制备致敏性降低的聚氯丁烯弹性体制品的方法,其包括:

提供如权利要求11所述的胶乳分散体，

通过凝固浸渍法用该胶乳分散体涂布模型以形成第一弹性体层，和

干燥并硫化该第一弹性体层。

13.如权利要求12所述的方法，进一步包括：

用第二胶乳分散体涂布涂有第一弹性体层的模型以形成第二弹性体层，

其中该第二弹性体层在干燥和硫化该第一弹性体层之前施加。

14.如权利要求13所述的方法，其中该第二弹性体层具有与该第一弹性体层相同的组成。

15.如权利要求13所述的方法，其中该第二弹性体层具有不同于该第一弹性体层的组成。

16.如权利要求15所述的方法，其中该第二弹性体层由进一步包含第二聚合物胶乳的胶乳分散体形成，所述第二聚合物胶乳选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及合成聚异戊二烯。

17.用于弹性体制品的涂层组合物，其包含：

如权利要求11所述的聚氯丁烯胶乳分散体；

第二聚合物胶乳，其选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及合成聚异戊二烯；和

水，

其中该涂层组合物的总固含量为3%至15%。

18.如权利要求17所述的涂层组合物，其中该第二聚合物胶乳选自丁腈橡胶和合成聚异戊二烯。

19.使用如权利要求11所述的胶乳分散体形成的弹性体制品，其中该弹性体制品不包括任何非短效促进剂。

20.使用如权利要求17所述的涂层组合物形成的弹性体制品，其中该弹性体制品不包括任何非短效促进剂。

21.如权利要求19所述的弹性体制品，其中该弹性体制品与使用常规促进剂形成的弹性体制品相比表现出降低的致敏性。

22.如权利要求19所述的弹性体制品，其中该弹性体制品选自手套、探头套、手指套、导管、牙科橡皮障和避孕套。

23.如权利要求19所述的弹性体制品，其中该弹性体制品是无粉的。

致敏性降低的硫化组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2010年6月25日提交的题为“Vulcanization Accelerator Composition Having Reduced Allergenic Potential,And Elastomeric Articles Formed Therewith”的共同未决美国临时专利申请号61/358,721的优先权，其全部内容经此引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 1.发明领域

[0005] 本发明通常涉及包括用于硫化弹性体制品的促进剂组合物的硫化组合物，其中该硫化组合物与使用常规硫化组合物形成的弹性体制品相比具有降低的致敏性。本发明还涉及使用该硫化组合物形成的基于聚氯丁烯基弹性体制品。本发明还涉及制造降低了致敏性的硫化组合物的方法，和涉及使用该硫化组合物硫化弹性体制品的方法。按照某些方面，该硫化组合物可以包括硫、促进剂组合物和活化剂组合物。按照另一方面，该促进剂组合物可以包括短效硫化促进剂，该活化剂组合物可以包括氧化锌。按照再一方面，该弹性体制品可以包括手套、手指套、导管和避孕套。

[0006] 2.相关技术描述

[0007] 存在两类型与医疗领域中使用弹性体制品有关的过敏反应：(a)I型速发型超敏反应，IgE介导的过敏症；和(b)IV型迟发型超敏反应，细胞介导的过敏症。

[0008] I型过敏性反应通过IgE免疫球蛋白介导，效果是速发的。通常，症状在暴露于过敏原下几分钟内出现，并可以包括局部风疹、脸部肿胀、流泪、鼻炎、哮喘，并且在极罕见的情况下出现过敏性休克。I型过敏症已经与天然胶乳产品中存在的残留的可溶性蛋白联系在一起。

[0009] 可以采用多种技术以减少胶乳手套中的可溶性蛋白，如水浸出、氯化和使用低蛋白或脱蛋白的胶乳。但是，建议对天然胶乳蛋白过敏的医护人员和患者使用合成手套。通常使用的合成材料包括聚异戊二烯、丙烯腈-丁二烯(腈)、聚氯丁烯(氯丁橡胶)、聚氨酯和聚氯乙烯。

[0010] 作为响应与天然橡胶蛋白质接触的I型反应发病率的结果，已经转向使用不含天然胶乳蛋白的合成胶乳，尤其是用于制造与皮肤接触的医疗器材。考虑到成本与性能，适于手套制造的合成胶乳包括用于检查用手套的丁腈胶乳和聚氨酯胶乳，和用于外科用手套的聚氯丁烯胶乳和聚异戊二烯胶乳。用于外科用手套，聚异戊二烯胶乳通常优于聚氯丁烯，即使其更为昂贵，因为其提供了具有模拟天然橡胶的那些性质的手套，特别是拉伸强度、极限伸长、柔软度和舒适感。

[0011] 但是，IV型过敏反应可以由天然或合成弹性体制品导致。由于使用了可以在该配合胶乳(compounded latex)中找到的某些化学品，合成胶乳也会导致过敏反应。IV型迟发型过敏性反应是对特定化学品的细胞介导过敏反应。症状仅在接触后大约48-96小时变得明显。可以诱发IV型过敏反应的化学品包括硫化促进剂，如秋兰姆、巯基苯并噻唑、二硫代氨基甲酸盐、二苯胍和硫脲，其用于制备该弹性体制品的工艺中。美国食品和药物管理局

(FDA)承认橡胶产品中的噻唑、秋兰姆和氨基甲酸盐可以在人体中诱发IV型过敏反应。“Guidance for Industry and FDA Reviewers/Staff:Premarket Notification[510(k)] Submissions for Testing for Skin Sensitization to Chemicals in Natural Rubber Products”,U.S.Department of Health and Human Services(1999)。因此,重要的是尽量降低所用促进剂的量,以使最终的弹性体制品中残余促进剂量极低。

[0012] 通常采用胶乳浸渍法制造弹性体制品,其包括将模具或模型浸渍到凝结剂溶液(通常为含水硝酸钙)中。在蒸发掉溶剂后,涂有凝结剂的模具/模型随后浸渍到配合胶乳中,使得在其上沉积凝结的橡胶颗粒的膜。用热将胶乳膜凝胶化后,将湿凝胶化的胶乳膜在水中浸析并随后在热空气炉中干燥并硫化。在硫化过程中橡胶分子化学交联。

[0013] 最通常地,该交联剂是硫。但是,单独的硫对形成交联效率不佳。常规地,通常与硫化促进剂和活化剂结合来使用硫。

[0014] 硫化促进剂通常是提高硫交联的速率与效率的有机化合物,而活化剂是提高该促进剂效率的化合物。用于胶乳配合的促进剂的实例包括秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、巯基苯并噻唑、二苯胍和硫脲。在硫化后,取决于所用的促进剂的量,部分或大部分促进剂化学键合到该橡胶基质上,但是部分未反应,并会作为残余物保留在制成的弹性体制品中。

[0015] 用于胶乳配合的硫化活化剂通常是金属氧化物,如氧化锌、氧化镁和氧化铅。

[0016] 已经尝试了多种用于尽量减少或消除硫化促进剂导致的IV型过敏反应的方法,包括不使用硫和硫化促进剂进行交联。途径包括(a)使用γ辐射交联,(b)使用有机过氧化物交联,(c)单独使用氧化锌经羧基-锌离子键合交联,和(d)向聚合物骨架中引入可以在制得该产品后形成交联的官能团。一般来说,所有这些途径都存在缺陷。例如途径(a)和(b)获得与用硫硫化的产品相比物理性质和耐老化性较差的产品。

[0017] 另一途径是使用更安全的促进剂。其为具有较低致敏性的促进剂。例如,可以使用具有低致敏性的高分子量促进剂,包括例如二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)和二异壬基二硫代氨基甲酸锌(ZDNC)。由于它们的高分子量,这些类型的促进剂与天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶更相容,因此在橡胶基质中具有更高的溶解度。因此,非常少的高分子量促进剂会浮现到橡胶表面并与使用者接触以导致潜在的过敏反应。出于相同的原因,极少的高分子量促进剂可以从该橡胶中提取。ZDNC比ZBEC更为优选,因为其在天然橡胶中具有更高的溶解度(大约3%重量/重量),而ZBEC的溶解度仅为大约0.5%重量/重量。

[0018] 再一途径是使用短效促进剂的组合,即在硫化过程中完全耗尽,在产品中不留下残余物的促进剂。此类短效促进剂的实例包括黄原酸酯,如多硫化二异丙基黄原酸酯(DIXP)或二硫化二丁基黄原酸酯(DBXD)。将DIXP单独加热至高温不会使其完全挥发或分解为气态产物。但是,当DIXP与硫和氧化锌一起使用以交联含二烯的聚合物或橡胶时,其完全消耗,形成硫交联、异丙醇和二硫化碳作为主要反应产物,由于异丙醇和二硫化碳在交联/硫化温度下将会挥发,在聚合物或橡胶上几乎不留残余物。由于DIXP在其化学结构中不含氮,其也不可能生成与秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐促进剂相关的N-亚硝胺。此外,某些亚硝胺被认为是致癌的,应避免生成它们。但是,单独的DIXP不会充分促进硫交联以产生足够的硫交联以获得可用产品。所得制品的拉伸强度太低。因此,DIXP常常与另一种促进剂结合使用。

[0019] 现有技术中已经公开了多种促进剂组合物,下面讨论其中的一部分。

[0020] 美国公开申请号2003/0161975公开了与二硫化四苄基秋兰姆或ZBEC一起使用硫和DIXP以制造无瑕疵的聚异戊二烯避孕套。该胶乳配合物与使用常规促进剂(如二乙基二硫代氨基甲酸锌和二丁基二硫代氨基甲酸锌)形成的胶乳相比具有改善的稳定性。

[0021] 已经推荐DIXP与ZDNC的协同组合作为用于天然橡胶胶乳和合成聚异戊二烯胶乳的更安全的促进剂。Chakraborty等人,"Novel Sustainable Accelerators for Latex Applications-Update",International Latex Conference(2005)。

[0022] 为了硫化聚氯丁烯,常规硫化组合包括硫、非短效促进剂和氧化锌。所用的非短效促进剂包括二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBC);二硫化四乙基秋兰姆和二丁基二硫代氨基甲酸钠的混合物;以及二苯基硫脲(均二苯硫脲)和二苯胍的混合物(参见Carl,Neoprene Latex,第3章,E.I.出版,du Pont de Nemours &Co.(1962))。但是,产品中这些非短效促进剂的残余物会诱发IV型过敏反应。

[0023] Chakraborty等人(2nd International Rubber Glove Conference2004,Kuala Lumpur,Malaysia)公开了使用硫、两种促进剂的两种组合(ZDNC与DIXP,或ZDEC与MBT)、氧化锌和两种抗氧化剂(A02246与MMBI)的配方。

[0024] Jole Van(WO2007/017368)也公开了使用硫、促进剂(DIXP与具有各种链长度的烷基二硫代氨基甲酸盐,如ZDNC,和DPG)、氧化锌和抗氧化剂(Aquanox L)的配方。

[0025] Lucas(WO2003/072340)公开了使用硫、促进剂(包含DIXP、DIX、XS、TETD、TbeTD和ZDBeC的各种组合)、氧化锌和抗氧化剂(Wingstay L)的配方。

[0026] Sparks等人(美国专利号3,378,538)公开了通过在硫和二硫化二烷基黄原酸酯的存在下聚合制备硫改性的聚氯丁烯的方法。

[0027] Collette等人(美国专利号3,397,173)公开了在含水乳液中聚合氯丁二烯和硫以形成胶乳的方法。该聚合反应在硫、二硫化二烷基黄原酸酯和抗氧化剂的存在下进行。

[0028] Takeshita(美国专利号4,605,705)公开了使用单质硫和二硫化二异丙基黄原酸酯或等当量的二硫化二烷基黄原酸酯,如二硫化二丁基黄原酸酯形成的2-氯-1,3-丁二烯和2,3-二氯-1,3-丁二烯的耐热性硫改性的聚氯丁烯共聚物。

[0029] 因此,在本领域中需要用于硫化弹性体制品的硫化组合物,其中该硫化组合物与使用具有非短效促进剂组合物的硫化组合物形成的弹性体制品相比具有降低的致敏性。本发明还涉及使用该硫化组合物形成的基于聚氯丁烯的弹性体制品。本发明还涉及制造降低了致敏性的硫化组合物的方法,并涉及使用该硫化组合物以硫化弹性体制品的方法。

[0030] 发明概述

[0031] 本发明提供用于硫化弹性体制品的具有促进剂组合物的硫化组合物。该硫化组合物与具有非短效促进剂组合物的硫化组合物相比具有降低的致敏性,并可用于形成与使用具有非短效促进剂组合物的硫化组合物形成的弹性体制品相比具有降低的致敏性的弹性体制品。非短效促进剂组合物可以包括噻唑、秋兰姆、氨基甲酸盐、胍和硫脲。本发明还涉及使用该硫化组合物形成的基于聚氯丁烯的弹性体制品。本发明进一步涉及制造降低了致敏性的硫化组合物的方法,并涉及使用该硫化组合物以硫化弹性体制品的方法。

[0032] 通过提供与使用常规技术形成的硫化组合物、胶乳分散体和弹性体制品相比表现出降低或消除了致敏性的硫化组合物、胶乳分散体和弹性体制品,本发明满足现有技术未能满足的需要及其它需要。按照一些方面,本发明导致降低或消除了I型和IV型过敏性。本

发明的硫化组合物、胶乳分散体、弹性体制品和方法有益于避免与弹性体制品过敏反应相关的问题，特别是在医疗领域，其中健康护理提供者和患者频繁和/或长期地暴露在这些潜在的过敏原来源下。

[0033] 按照本发明的一个方面，本发明涉及包含硫、单一短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物的硫化组合物，其中该硫化组合物不包括附加的促进剂。按照本发明的另一方面，本发明涉及包含硫、一种或多种短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物的硫化组合物，其中该组合物不包括非短效促进剂。按照一些方面，该硫化组合物与包含非短效促进剂的硫化组合物相比表现出降低的致敏性。

[0034] 按照本发明的另一方面，该硫化组合物包含硫、多硫化二异丙基黄原酸酯和金属氧化物，并且不包含附加的促进剂。按照本发明的另一方面，该硫化组合物包含硫、多硫化二异丙基黄原酸酯和金属氧化物，且不包含非短效促进剂。按照一些方面，该硫化组合物与包含非短效促进剂的硫化组合物相比表现出降低的致敏性。

[0035] 按照本发明的又一方面，该硫化组合物由硫、包括多硫化二异丙基黄原酸酯的促进剂组合物和包括金属氧化物的活化剂组成。按照一些方面，该促进剂组合物与非短效促进剂相比表现出降低的致敏性。

[0036] 本发明的再一方面提供一种胶乳分散体，其包含弹性体和包含硫、单一短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物的硫化组合物，其中该组合物不包括附加的促进剂。本发明的另一方面提供一种胶乳分散体，其包含弹性体和包含硫、一种或多种短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物的硫化组合物，其中该组合物不包括非短效促进剂。按照一些方面，该弹性体制品与使用非短效促进剂形成的弹性体制品相比表现出降低的致敏性。按照其它方面，该弹性体是聚氯丁烯。按照再其它方面，该胶乳可用于形成弹性体制品，其可以包括但不限于手套(特别是医用手套，更特别是检查用和外科用手套)、以及避孕套、探头套、牙科橡皮障、手指套和导管。

[0037] 按照本发明的又一方面，提供制备降低了致敏性的硫化组合物的方法，其中将硫、单一短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物混合。该方法不包括提供附加的促进剂组合物的步骤。按照本发明的另一方面，提供制备降低了致敏性的硫化组合物的方法，其中将硫、一种或多种短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物混合。该方法不包括提供非短效促进剂的步骤。

[0038] 按照本发明的再一方面，提供制备降低了致敏性的弹性体制品的方法，其中形成包括包含硫、单一短效黄原酸酯促进剂与金属氧化物的硫化组合物的胶乳分散体，并将该胶乳分散体用于形成弹性体制品。在一些方面，该弹性体制品可以通过凝固浸渍法(coagulant dipping)形成。该方法不包括添加另一种促进剂组合物以形成该制品的方法。按照本发明的另一方面，提供制备降低了致敏性的弹性体制品的方法，其中形成包括包含硫、一种或多种短效黄原酸酯促进剂和金属氧化物的硫化组合物的胶乳分散体，并且将该胶乳分散体用于形成弹性体制品。该方法不包括添加非短效组合物以形成该制品的步骤。

[0039] 在验证下列内容或在通过本发明的实践学习时本发明的其它新颖特征与优点对本领域那些技术人员来说将变得显而易见。

[0040] 优选实施方案详述

[0041] 本发明通常涉及用于硫化弹性体制品的包括促进剂组合物的硫化组合物，其中该促进剂组合物与使用具有非短效促进剂组合物的硫化组合物形成的弹性制品相比具有降

低的致敏性。该硫化组合物包含硫、氧化锌和短效硫化促进剂。本发明还涉及使用该硫化组合物形成的胶乳分散体和弹性体制品。本发明进一步涉及制造降低了致敏性的硫化组合物的方法，并涉及使用该硫化组合物以硫化弹性体制品的方法。

[0042] 按照本发明使用的短效硫化促进剂包括黄原酸酯。多硫化二异丙基黄原酸酯(DIXP)和二硫化二烷基黄原酸酯是可以按照本发明使用的优选的短效黄原酸酯，可以预计，未来开发的附加的短效黄原酸酯也可用于本发明的促进剂组合物、胶乳分散体和弹性体制品。短效黄原酸酯可用于本发明的硫化组合物的促进剂组合物，因为在硫化过程中它们通过键合到橡胶基质上而消耗，并形成气体和/或挥发性液体作为副产物而蒸发，由此在该弹性体制品上不留下残余物。在多硫化二异丙基黄原酸酯(DIXP)的情况下，该化合物形成异丙醇和二硫化碳气体作为副产物。

[0043] 本发明还提供由聚氯丁烯橡胶制得并使用硫、氧化锌和DIXP硫化的弹性体制品。按照一些方面，该弹性体制品可以包括手套(特别是医用手套，更特别是检查用和外科用手套)、以及避孕套、探头套、牙科橡皮障、手指套和导管。按照某些方面，提供使用此类促进剂组合物制得的聚氯丁烯外科用和检查用手套。

[0044] 使用非短效促进剂组合物制得的弹性体制品含有能够在人体中导致IV型过敏反应的残余促进剂，使用天然橡胶制得的弹性体制品含有与人体中的I型过敏反应相关的可溶性胶乳蛋白(extractable latex proteins)。由于本发明的弹性体制品、促进剂组合物、胶乳组合物、制造促进剂组合物的方法和硫化弹性体制品的方法不包括天然橡胶，不具有包括在其中的残余促进剂，降低或消除了对I型过敏反应和IV型过敏反应的潜力。非短效促进剂组合物可以包括噻唑、秋兰姆、氨基甲酸盐等等，其已知在人体中引起IV型过敏反应。其它非短效促进剂，如胍和硫脲也已经用在橡胶手套中。

[0045] 下面将更详细地描述本发明的组合物与方法。

[0046] 硫化组合物

[0047] 本发明的硫化组合物优选包括硫源、促进剂组合物和活化剂。该促进剂组合物可以包括短效促进剂。按照本发明的某些方面，其中尽量降低或消除了该硫化组合物的致敏性，使用单质硫和单一黄原酸酯短效促进剂。在另一方面，使用单质硫和一种或多种黄原酸酯短效促进剂，并且不包括非短效促进剂。该促进剂为橡胶干重量的大约0.1至大约10份，优选为橡胶干重量的大约0.5至大约5份，更优选为橡胶干重量的大约1至大约4份。该硫化组合物可用于硫化包括天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯(氯丁橡胶)、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及聚异戊二烯的弹性体。在本发明的某些优选方面，该弹性体是聚氯丁烯。

[0048] 在其中尽量降低或完全消除该硫化组合物致敏性的本发明的方面中，用于该硫化组合物的硫源包含单质硫。按照本发明的某些方面，仅使用单质硫。

[0049] 该硫化活化剂可以包括但不限于氧化锌、氧化镁、氧化铅及其组合。在本发明的某些方面，氧化锌用作硫化活化剂。活化剂为橡胶干重量的大约0.1至大约15份，优选为橡胶干重量的大约6至大约12份，更优选为橡胶干重量的大约5至大约13份。

[0050] 在其中尽量降低或完全消除该硫化组合物致敏性的本发明的方面中，按照本发明的方面使用的硫化促进剂是短效黄原酸酯。按照一些方面，该短效黄原酸酯是包括超过两个硫基团的多硫化物，即三个或更多个硫基团(三硫化物)、四个或更多个硫基团(四硫化

物)、五个或更多个硫基团(五硫化物)等等。按照本发明的再一方面,该短效黄原酸酯是多硫化二异丙基黄原酸酯(DIXP)或二硫化二烷基黄原酸酯,如二硫化二丁基黄原酸酯,和二硫化二异丙基黄原酸酯。要注意的是,这些短效黄原酸酯促进剂还可充当给硫体。在本发明的一个方面,该给硫体具有低致敏性。该单质硫或给硫体为橡胶干重量的大约0.1至大约5份,优选为橡胶干重量的大约0.5至大约2份,更优选为橡胶干重量的大约1.2至1.5份。

[0051] 在本发明的某些方面中,在该促进剂组合物中仅使用单一的短效黄原酸酯硫化促进剂,并从该促进剂组合物中排除任何附加的硫化促进剂。在另一方面中,可以使用一种或多种短效黄原酸酯促进剂,并且不使用非短效促进剂。

[0052] 按照本发明的再一方面,DIXP用作唯一的硫化促进剂,并且是仅有的充当包含在该促进剂组合物中的硫化促进剂的化合物。当按照本发明制备具有降低或消除了致敏性的促进剂组合物时,它们可以有益地仅包含DIXP作为短效促进剂。从该促进剂组合物中排除也可充当硫化促进剂的任何附加化合物。在另一方面,附加的短效促进剂可以包括在该促进剂组合物中,但是排除附加的非短效促进剂。任一方面的此类排除是有益的,因为任何附加硫化促进剂的存在或非短效促进剂的使用会提高用该硫化组合物形成的弹性体制品的使用者发生过敏反应,特别是IV型过敏反应的可能性。

[0053] 胶乳分散体和弹性体制品

[0054] 本发明的硫化组合物可用于制备胶乳分散体。该胶乳分散体可以包含选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯(氯丁橡胶)、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及聚异戊二烯的弹性体。按照某些方面,用于本发明的胶乳分散体的特别优选的弹性体是聚氯丁烯。除了该弹性体与硫化组合物外,这些胶乳分散体可以包含一种或多种不同的非硫化成分(non-curing ingredients)。该非硫化成分可以包括但不限于抗氧化剂、稳定剂、增塑剂、抗臭氧剂、颜料和填料。按照本发明的一个方面,当制造第一弹性体层(基底手套)时,该胶乳分散体的总固含量为大约20%至大约45%。按照制备适于形成第二、第三、第四等等弹性体层的涂布组合物的本发明的一些方面(例如,如美国公开申请号2008/0190322A1中所述那样,其内容经此应用全文并入本文),调节该胶乳分散体的总固含量使得其为大约1%至大约20%,优选大约2%至大约17%,更优选大约3%至大约15%。按照本发明的一个方面,该胶乳分散体的总固含量为大约5%。按照制备单层手套或具有两个或多个层的手套的第一弹性层的本发明的其它方面,该胶乳分散体的总固含量通常为大约20%至大约45%,优选为大约25%至大约40%。

[0055] 含有弹性体和硫化组合物的本发明的胶乳分散体可用于制备弹性体制品,如手套,特别是医用手套,更特别是检查用和外科用手套的方法。但是,在本领域那些技术人员能力范围内可以想到利用本文中提供的指导制备除手套之外的其它弹性体制品,包括但不限于避孕套、探头套、牙科橡皮障、手指套、导管等等。

[0056] 使用上述硫化组合物和/或胶乳分散体形成的本发明的弹性体制品可以用任何常规制造方法制得,例如凝固浸渍法。在“阳极”凝固浸渍法中,将涂有凝结剂的模型浸渍到该分散体中,随后硫化以形成终制品。在“Teague”凝固浸渍法中,将模型浸渍到分散体中,随后浸渍到凝结剂中,接着硫化以形成终制品。这些方法使用了含有弹性体的分散体,由该弹性体形成终制品。优选的弹性体包括天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯(氯丁橡胶)、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及聚异戊二烯。

按照某些方面，特别优选的弹性体是聚氯丁烯。按照又一方面，提供聚氯丁烯弹性体制品，其使用由硫、氧化锌和DIXP组成的硫化组合物硫化。

[0057] 在现有技术的组合物中，DIXP已常常与包括非短效促进剂的附加促进剂结合使用，因为其本身的活性不足以形成适当数量的硫交联以形成可用的弹性体制品。但是，本发明预料不到地公开了可以用由硫、DIXP和氧化锌组成的硫化组合物硫化聚氯丁烯胶乳以获得拉伸强度满足对聚氯丁烯检查用手套的ASTM D6977-04的要求(最小14MPa)和对合成胶乳外科用手套的ASTMD3577-01的要求(最小17MPa)的弹性体制品。因为DIXP是短效黄原酸酯，并且在硫化后在手套上不残留DIXP残余物，使用这种硫化组合物制得的手套表现出低致敏性。

[0058] 与天然橡胶或合成聚异戊二烯橡胶不同，聚氯丁烯橡胶可以在催化剂，如氧化锌、氧化镁或氧化铅的存在下在聚合物链之间形成交联。不希望被理论束缚，这种交联据信是因双烷基化机理而发生的，双烷基化机理是聚氯丁烯因其化学结构而特有的。聚合物链之间的交联据信在聚合物链上存在由氯丁二烯单体的1,2-聚合形成的反应性叔烯丙基氯原子的位点处发生。这种不稳定的氯总计为该聚氯丁烯中全部氯的大约1.5%。除了这种类型的交联之外，还可能在聚合物链上的其它位点处发生硫交联。参见Carl，Neoprene Latex，第3章。

[0059] 本发明的弹性体制品可以使用含有可用于形成弹性体制品的任何添加剂成分的胶乳分散体来形成，其可以包括硫化成分、非硫化成分和下面讨论的化学结构与该弹性体相同、类似或不同的附加聚合物中的至少一种。所用添加剂的总量为总分散体相固体的大约0.5-49重量%。

[0060] 当使用硫硫化时，主硫化剂优选包含单质硫和/或具有低致敏性或不具有致敏性的给硫体。按照本发明的某些方面，仅使用单质硫。

[0061] 活化剂可以包括但不限于氧化锌、氧化镁和氧化铅。氧化锌是最常用的硫化活化剂。

[0062] 本发明的硫化促进剂是短效黄原酸酯。按照本发明的再一方面，该短效黄原酸酯是多硫化二异丙基黄原酸酯(DIXP)或二硫化二烷基黄原酸酯，如二硫化二丁基黄原酸酯和二硫化二异丙基黄原酸酯。

[0063] 常规用于弹性体分散体配合配方的任何非硫化成分可用于本发明。例如，该非硫化成分可以包括但不限于抗氧化剂、稳定剂、增塑剂、抗臭氧剂、颜料和填料。

[0064] 可以添加到弹性体分散体中的合适的抗氧化剂包括但不限于受阻酚，如丁基化羟基甲苯(2,6-二叔丁基-4-甲基酚)和硫代二乙撑双-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯，受阻多酚，如对对甲酚和二环戊二烯的丁基化反应产物，受阻酚/受阻多酚，如三甲基-三(二叔丁基-4-羟基苄基)-苯或二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八酯，胺类，如6PPD与甲基苯乙烯和双-α-二甲基苄基联苯胺的掺合物，混合物，如2-硫醇基甲基苯并咪唑锌盐(zinc mercaptotulumimidazole)/酚(phenolic)，三嗪酮衍生物，如三嗪酮-酚混合物，多芳族胺，如聚(间甲氧基苯胺)，酚类抗氧化剂酰肼，如酚与酐共聚物，酚类如2,2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基酚)，甲酚如2,4-二甲基-6-(1-甲基环己基)-对甲酚，和苯乙烯化酚。一种特别优选的抗氧化剂是对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物(例如Wingstay L)。

[0065] 也可以将胶体稳定剂(包括用于pH调节的碱，表面活性剂和碱性酪蛋白盐，如酪蛋

白钠)添加到水相中。

[0066] 可以添加到该弹性体分散体中的合适的增塑剂可以包括但不限于脂肪酸盐、矿物油和酯增塑剂。

[0067] 按照一些方面,将抗臭氧剂添加到用于制造本发明的弹性体制品的弹性体分散体中。臭氧会严重破坏某些弹性体制品,如由高度不饱和的聚合物(如聚异戊二烯)形成的那些。当包括在本发明的含水弹性体分散体中时,某些高分子量聚合物,如蜡、EPDM和氢化聚二烯可以赋予此类制品优异的耐臭氧性。蜡在橡胶表面形成物理屏障,保护其免受臭氧侵蚀。存在两种类型的蜡:直链石蜡和支链微晶蜡。最广泛使用的抗臭氧剂蜡是石蜡与微晶蜡的掺合物,以便在宽暴露温度范围下最大化保护。石蜡是含有大约20至50个碳原子的直链烃分子。合适的石蜡具有大约50至75℃,优选52至68℃的熔点。微晶蜡也称为无定形蜡,其是烃类,类似于石蜡,但是碳链支化并具有每条链大约40至70个碳原子的更高的分子量。可用于本发明的抗臭氧剂的其它实例可以包括但不限于烷基/芳基对苯二胺,如N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺6PPD,有机粘土-抗臭氧剂复合材料,如具有烷基芳基对苯二胺的含蒙脱石粘土,官能化苯并三唑,如N,N-二取代的对苯二胺,三嗪类,如三(N-1,4-二甲基苯基-对苯二胺基)-1,3,5-三嗪和三(N-烷基-对苯二胺基)-1,3,5-三嗪,和对苯二胺类,如N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺(IPPD)。此外,包括蜡的聚合物,如石蜡(MW=300-500)、微晶蜡(MW=600-700)(含有石蜡)和低MW PE蜡(MW=100-1100),聚合抗臭氧剂,如聚合联苯二胺,以及臭氧惰性聚合物,如EPDM和溴化异丁烯/对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)可用作抗臭氧剂。优选使用蜡。一类特别优选的蜡是Michem Lube180。另一种优选的蜡分散体是Antilux600。

[0068] 可以添加到含水弹性体分散体中的合适的颜料可以包括多种天然颜料,如二氧化钛和氧化铁,以及合成颜料。

[0069] 可以添加到含水弹性体分散体中的合适的填料可以包括但不限于无机填料,如粘土、碳酸钙、滑石和二氧化硅,和有机填料,如交联的聚甲基丙烯酸甲酯、细碎的聚氨酯树脂颗粒和聚乙烯微球。

[0070] 也可以将附加的聚合物并入本发明的胶乳分散体和弹性体制品中。可以这样做以便向该胶乳分散体和弹性体制品提供附加的功能或赋予有益的性质。此类功能/性质可以包括但不限于改善的微湿/潮湿穿着、改善的流体排斥性、改善的耐微生物性、改善的耐降解性等等。按照本发明的一些方面,附加聚合物选自天然橡胶、聚氨酯、聚丁二烯、聚氯丁烯(氯丁橡胶)、丁腈橡胶、苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物、苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物以及聚异戊二烯。当存在时,附加聚合物可以以主要聚合物的大约5%至大约200%,优选大约25%至大约150%,更优选大约50%至大约125%,再更优选大约75%至大约100%的量提供。含有附加聚合物的一种示例性胶乳分散体包括2.5%的聚氯丁烯、2.5%的合成聚异戊二烯和95%的水(即,以主要聚合物,聚氯丁烯的量的100%的量提供该附加聚合物,聚异戊二烯)。含有附加聚合物的另一种示例性胶乳分散体包括2.5%的聚氯丁烯、2.5%的丁腈橡胶和95%的水。

[0071] 按照本发明的一些方面,提供包括多个弹性体层的弹性体制品,其中多个弹性体层可以具有相同或不同的组成。例如,可以将包含与聚氯丁烯掺合的合成聚异戊二烯的涂层施加到聚氯丁烯弹性体制品上以便向该制品提供改善的微湿/潮湿穿着特性。在另一种实施例中,可以将包含与聚氯丁烯掺合的丁腈橡胶的涂层组合物施加到聚氯丁烯弹性体制品上以便向该制品提供改善的微湿/潮湿穿着特性。

[0072] 按照本发明的再一方面，可以在具有或不具有粉末或淀粉的情况下形成该弹性体制品。尽管粉末和淀粉是常用的穿着剂(donning agent)，它们也与过敏反应相关，因此，本发明的另一方面涉及不含粉末和不含淀粉的弹性体制品。另一方面涉及其中小于5毫克的粉末或淀粉，优选小于3毫克的粉末或淀粉，更优选小于2毫克的粉末或淀粉，最优选小于1毫克的粉末或淀粉的基本不含粉末和不含淀粉的弹性体制品。使用上述硫化组合物制备这些制品。

[0073] 在下面提出的非限制性实施例中进一步描述本发明的这些和其它方面。

实施例

[0074] 实施例1-市售的无粉聚氯丁烯手套

[0075] 使用包含硫、二丁基二硫代氨基甲酸锌和氧化锌的硫化组合物形成市售的无粉聚氯丁烯外科用手套(Cardinal Health的Duraprene SMT)。该手套的未老化和老化的性质显示在表1中。

[0076] 表1-无粉Duraprene SMT手套的物理性质

[0077]

性质	未老化	老化(7天，70℃)
拉伸强度，MPa	19.6	19.1
拉伸应力@500%，MPa	1.86	-
极限伸长，%	1003	888

[0078] 实施例2-制备有粉手套

[0079] 使用包含配方A(对比配方)，其仅包括氧化锌作为固化剂，或配方B(包括硫、氧化锌和DIXP的组合作为固化剂)的配方配合聚氯丁烯胶乳。完整的配方显示在表2中。

[0080] 表2-配合的配方

[0081]

成分	每干橡胶重量的份数 (phr) 配方 A	每干橡胶重量的份数 (phr) 配方 B
氯丁橡胶 750 胶乳	100.00	100.00
Darvan SMO 溶液	4.50	4.50
Darvan WAQ 溶液	1.50	1.50
Uniflo 26 溶液	0.50	0.50
氧化锌分散体	12.00	12.00
硫分散体	0.00	1.50
Robac AS100(DIXP)	0.00	2.00
Wingstay L	0.75	0.75
Michemlube 180	1.00	1.00
Rodo#0	0.028	0.028
Triton X-100	0.013	0.013
二氧化钛分散体	0.200	0.200
颜料	0.080	0.080

[0082] 手套通过标准凝固浸渍法形成，并使用热空气硫化。该手套的性质显示在表3中。

[0083] 表3-聚氯丁烯手套的物理性质

[0084]

性质	配方A	配方B
拉伸强度,MPa	12.00	23.00
拉伸应力@300%,MPa	0.88	1.47
拉伸应力@500%,MPa	1.08	2.55
极限伸长,%	1160	904

[0085] 仅用氧化锌硫化的手套表现出12MPa的拉伸强度，这不足以满足对检查用或外科用手套的ASTM要求。但是，用硫、氧化锌和DIXP的组合固化的本发明的手套表现出23MPa的拉伸强度，这超出了对合成胶乳制得的聚氯丁烯检查用手套与外科用手套的ASTM要求。

[0086] 实施例3-制备无粉手套

[0087] 通过使用标准凝固浸渍法形成基底手套层，并使用配方B的配合胶乳或配方C的配合胶乳来制备无粉聚氯丁烯手套。胶乳配方显示在下表4中。

[0088] 表4-配合配方

[0089]

成分	每干橡胶重量的份数 (phr) 配方 B	每干橡胶重量的份数 (phr) 配方 C
氯丁橡胶 750 胶乳	100.00	100.00
Darvan SMO 溶液	4.50	4.50
Darvan WAQ 溶液	1.50	1.50
Uniflo 26 溶液	0.50	0.50
氧化锌分散体	12.00	6.00
硫分散体	1.50	1.20
Robac AS100(DIXP)	2.00	3.00
Wingstay L	0.75	0.75
Michemlube 180	1.00	1.00
Rodo#0	0.028	0.028
Triton X-100	0.013	0.013
二氧化钛分散体	0.200	0.200
颜料	0.080	0.080

[0090] 带有潮湿的基底手套层的模型随后在水中浸析，在部分干燥后浸入到配合的聚氯丁烯胶乳和丁腈胶乳(nitrile latex)的掺合物中以便在基底手套层上形成该胶乳掺合物的薄涂层。该橡胶胶乳掺合物包含大约2.5%的配合聚氯丁烯胶乳和2.5%的丁腈胶乳，和大约95%的水。配方B和C用作用于该配合聚氯丁烯胶乳与丁腈胶乳的掺合物的配方。例如，如果配方B配合的聚氯丁烯胶乳用于浸渍该基底聚氯丁烯手套，那么具有5%总固含量的涂布组合物将含有2.5%的配方B配合聚氯丁烯胶乳和2.5%的原始丁腈胶乳的掺合物。类似地，如果配方C配合聚氯丁烯胶乳用于浸渍该基底聚氯丁烯手套，那么具有5%总固含量的涂布组合物，该涂布组合物将含有例如2.5%的配方C配合聚氯丁烯胶乳和2.5%的原始丁腈胶乳的掺合物。虽然通常对于涂层组合物方便的是使用原始丁腈胶乳与配合聚氯丁烯胶乳的掺合物(采用与制造基底手套的聚氯丁烯胶乳相同的配合配方)，可能的是，基底手套与该涂层具有不同的配合配方。例如，有可能使用配方C用于制造该基底手套，配方B与原始丁腈胶乳掺合用于涂布该基底手套。

[0091] 该模型从胶乳掺合物中拉出，随后在热空气炉中在大约120℃至大约155℃的温度下硫化。在硫化后，手套从模型上剥下，使得涂布的表面在手套内侧。随后将该手套内外翻转，使得涂布的表面在手套外侧，并通过氯化进行后处理。氯化包括在氯化前用水预先洗涤该手套，在含有大约300ppm的可用氯的含水氯溶液中氯化，用氢氧化钠溶液中和任何过量

的氯，接着用水进一步洗涤（该步骤进行数次）。该手套随后部分干燥并随后再次手工翻转并进一步干燥。

[0092] 为了用潮湿或微湿的手良好地穿戴，将手套转移到滚筒式洗涤机中以便在氯化步骤后进行进一步的润滑过程。该润滑过程包括用包含大约1.0%的氯化十六烷基吡啶鎓、1.0%的有机硅乳液和1.5%的烷基磷酸的铵盐的水溶液翻滚该手套。从滚筒式洗涤机中取出手套，部分干燥，并手工翻转。该手套随后进一步干燥。处理过的手套可以由干燥或微湿的手容易地穿戴。

[0093] 配方B和C的涂布的无粉手套的性质显示在表5和6中。

[0094] 表5-涂布的无粉聚氯丁烯手套的物理性质

[0095] 配方B

[0096]

性质	未老化	*老化
熟化=1 天		
拉伸强度，MPa	24.0	27.6
拉伸应力@300%，MPa	1.47	1.76

[0097]

拉伸应力@500%v	2.25	2.84
极限伸长，%	1002	924
熟化=3 天		
拉伸强度，MPa	23.8	27.2
拉伸应力@300%，MPa	1.37	1.76
拉伸应力@500%，MPa	2.16	2.94
极限伸长，%	1111	865
熟化=5 天		
拉伸强度，MPa	22.5	24.5
拉伸应力@300%，MPa	1.27	1.27
拉伸应力@500%，MPa	1.96	2.45
极限伸长，%	1120	884

[0098] *老化条件为70℃下7天

[0099] 表6-涂布的无粉聚氯丁烯手套的物理性质

[0100] 配方C

[0101]

性质	未老化	*老化
熟化=2 天		
拉伸强度，MPa	17.8	19.2
拉伸应力@300%，MPa	0.98	1.37
拉伸应力@500%，MPa	1.37	2.06
极限伸长，%	1120	924
熟化=3 天		
拉伸强度，MPa	21.6	21.4
拉伸应力@300%，MPa	1.28	1.47
拉伸应力@500%，MPa	1.86	2.84
极限伸长，%	963	924

[0102] *老化条件为70℃下7天

[0103] 可以看到的是，配方B的涂布的无粉手套在老化前和在70℃下加速老化7天后都具有良好的物理性质。由熟化1、3或5天的胶乳制成的配方B的未老化手套的拉伸强度值均大于22MPa，在加速老化后，该拉伸强度值均大于24MPa。这些值超出了对由合成胶乳制成的聚氯丁烯检查用手套与外科用手套的ASTM要求。

[0104] 由熟化2或3天的胶乳制成的未老化涂布无粉手套的拉伸强度值与实施例1的市售无粉手套大致相同。因此，表5和6中显示的结果证明该硫化组合物可以变化以获得满足对外科用手套和检查用手套的ASTM要求的手套。

[0105] 实施例4-制备无粉手套

[0106] 如实施例3中所述制备无粉涂布聚氯丁烯手套，不同的是用于涂布的胶乳掺合物包含大约2.5%的配合的聚氯丁烯胶乳、大约2.5%的合成聚异戊二烯胶乳和大约95%的水。

[0107] 所得手套的性质类似于实施例3中制备的手套的那些性质。

[0108] 实施例5-残余DIXP

[0109] 如实施例2和实施例3中所描述的，使用配方B制备有粉聚氯丁烯手套和无粉聚氯丁烯手套(但是不具有润滑过程)。用UV光谱法测试该手套的残余DIXP。用已烷以及乙腈萃取该手套，并获得萃取物的UV光谱。两种萃取物的UV光谱显示在有粉或无粉手套中均不存在残留的DIXP。该UV光谱测试法具有1ppm的检测极限。

[0110] 当然，可以理解的是，上面的描述仅用于举例说明，可以在本发明的范围内进行细节上的修饰。

[0111] 在本申请中，已经引用了多种专利和公开文本。这些专利和公开文本的公开内容经此引用全文并入本申请中，以便更全面地描述本发明所述的技术领域的状态。

[0112] 本发明能够进行相当大的修饰、改变以及具有本公开内容的益处的形式与功能上的等效变换，如本相关领域普通技术人员可以想到的那样。

[0113] 虽然本发明已经描述了目前认为是优选的实施方案，本发明并不限于此。相反，本发明意在覆盖包括在上文提供的详细描述的精神与范围内的各种变化与等效布置。