



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113613689 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 05

(21) 申请号 201980091651.7

(22) 申请日 2019.12.09

(30) 优先权数据

PI2018002449 2018.12.10 MY

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/MY2019/000047 2019.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/122704 EN 2020.06.18

(71) 申请人 伊内奥科技私人有限公司

地址 马来西亚槟城州

(72) 发明人 S·特里尔赫斯 P·霍纳

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 蒋乐 徐迅

(51) Int.Cl.

A61L 31/04 (2006.01)

A61L 31/10 (2006.01)

A61L 31/14 (2006.01)

B32B 25/04 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

A61B 42/10 (2006.01)

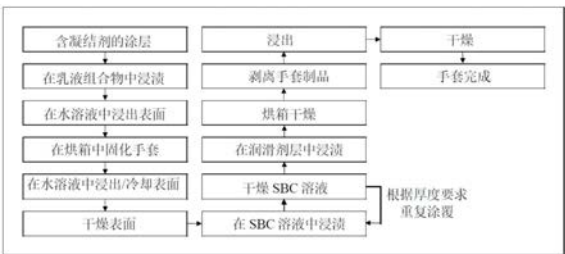
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

多层合成橡胶组合物

(57) 摘要

提供了由苯乙烯嵌段共聚物组合物的层和一种或多种合成弹性体(例如聚氯丁二烯、聚异戊二烯、丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和聚氨酯)的层,形成的多层合成橡胶组合物。所述多层组合物可用于制造薄壁制品,例如手套,特别是医疗或工业手套。



1. 多层组合物, 包括:
 - (a) 第一层, 包含苯乙烯嵌段共聚物 (SBC) 组合物;
 - (b) 第二层, 包括一种或多种合成弹性体, 任选地, 一种或多种苯乙烯嵌段共聚物; 和
 - (c) 任选地, 一个或多个另外的层。
2. 根据权利要求1所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC组合物包含至少一种选自下组的SBC: 线性、放射状或星形的SEBS、SEPS、SEEPS、SBSS、SIS、SBS、SIBS, 及其组合。
3. 根据权利要求1或2所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC包括数均分子量 (Mn) 高于100,000g/mol的SBC的一种或其混合物。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC包括具有饱和弹性体中间嵌段的SBC。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC组合物进一步包含一种或多种增塑剂。
6. 根据权利要求5所述的多层组合物, 其特征在于, 所述增塑剂包括与所述SBC的所述中间嵌段 (弹性体嵌段) 相容的液体或液体饱和聚烯烃的混合物。
7. 根据权利要求5所述的多层组合物, 其特征在于, 所述增塑剂选自一种或多种植物油, 例如向日葵油、油菜籽油或可可油, 或低聚物或其它弹性体, 所述低聚物或其它弹性体与所述橡胶状中间嵌段具有足够的相容性, 例如低分子量聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、丙烯和乙烯的无定形聚烯烃共聚物和丁基橡胶。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC组合物进一步包含一种或多种增强树脂和/或填料。
9. 根据权利要求8所述的多层组合物, 其特征在于, 所述增强树脂是一种或多种可与所述PS嵌段混溶的低分子量聚合物, 例如芳香族树脂, 以及包含可与所述PS嵌段混溶的嵌段的共聚物, 例如苯乙烯马来酸酐 (SMA) 树脂和离聚物树脂, 和/或其中所述增强填料是增强二氧化硅、炭黑填料和纤维中的一种或多种。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC组合物进一步包含常规橡胶添加剂, 例如颜料、初级和次级抗氧化剂、填料 (矿物或有机)、硫化剂和交联剂、光引发剂、抗静电剂、抗泡沫剂、表面活性剂, 及其组合。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述第一层的SBC组合物进一步包含选自防腐剂、润滑剂、化学标记物、相变产物、高能粒子 (辐射) 减速剂、具有消毒能力的药剂、气味剂或保湿剂、用于检测切口的染料, 及其组合的功能性添加剂。
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述合成弹性体选自下组: 聚氯丁二烯 (CR)、聚异戊二烯 (IR)、丁腈橡胶 (NBR)、丁苯橡胶 (SBR)、丁基橡胶 (IIR)、聚氨酯 (PUR), 及其组合。
13. 根据权利要求12所述的所述多层组合物, 其特征在于, 所述合成弹性体进一步包含一种或多种选自增塑剂、增强树脂和填料、交联添加剂 (硫化或/和其它化学交联剂体系)、初级和次级抗氧化剂、加工树脂和化学品 (表面活性剂、氢氧化钠) 或脱模剂的添加剂。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的多层组合物, 其特征在于, 所述合成弹性体包括CR和SBC的共混物, 或IR和SBC的共混物, 或CR和IR的共混物, 或CR和NBR的共混物, 或CR、NBR

和SBC的共混物。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述第一层包含SBC,例如SEBS,并且所述第二层包含SBC (SIS) 和IR的共混物,其中SIS与IR的重量比大于50%。

16. 根据权利要求1至14中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述第一层包含SBC组合物,例如SEBS,并且所述第二层包含NBR和CR的共混物,其中CR与NBR的重量比大于50%。

17. 根据权利要求1-14或16中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述CR选自:氯丁二烯(2-氯丁二烯-1,3)的均聚物,或氯丁二烯和共聚单体(2,3-二氯-1,3-丁二烯)的共聚物。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述多层组合物的总厚度可在约10微米至约500微米之间,优选在约50微米至约350微米之间,更优选在约100微米至约300微米之间。

19. 根据权利要求1-17中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述多层组合物的总厚度小于500微米,或小于400微米。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的多层组合物,其特征在于,所述第一层的厚度与所述第二层的厚度之比在约2:1至约20:1之间,优选在约3:1至约10:1之间。

21. 一种制品,其包含根据权利要求1-20中任一项的所述多层组合物。

22. 根据权利要求21所述的制品,其特征在于,所述制品是手套。

23. 一种制备根据权利要求1-20中任一项所述的多层组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 在模具上形成一种或多种合成弹性体的层;和

(b) 随后在所述一种或多种合成弹性体的层的顶部形成包含SBC组合物的层。

24. 根据权利要求23所述的多层组合物的制备方法,其特征在于,在步骤(a)之前、步骤(a)和(b)之间或步骤(b)之后施加一个或多个另外的聚合物层。

25. 根据权利要求24所述的多层组合物的制备方法,其特征在于,在步骤(b)之后且在涂覆罩面层之前涂覆一个或多个另外的聚合物层,以易于穿戴。

26. 根据权利要求24所述的多层组合物的制备方法,其特征在于,在步骤(b)之后施加与步骤(a)或(b)中施加的层类似的一个或多个另外的聚合物层。

27. 根据权利要求23至26中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述合成弹性体层由所述一种或多种合成弹性体的乳液分散体形成。

28. 根据权利要求23至27中任一项所述的方法,其特征在于,包含SBC组合物的层由SBC组合物的溶液形成。

29. 根据权利要求23至28中任一项所述的方法,其特征在于,在形成所述多层组合物之后,将所述组合物暴露于辐射,例如电子束、伽马、UV或X射线辐射。

30. 根据权利要求23至29中任一项所述的方法,进一步包括在合成弹性体层和包含SBC组合物的层之间形成一个或多个中间层的步骤。

31. 根据权利要求30所述的方法,其特征在于,所述一个或多个中间层包括合成弹性体和SBC组合物的混合物。

32. 根据权利要求30或31所述的方法,其特征在于,通过一种或多种粘附促进剂或通过

化学或物理处理促进层的层压。

33. 根据权利要求23至32中任一项所述的方法,其特征在于,所述多层组合物是手套。

多层合成橡胶组合物

技术领域

[0001] 本公开通常涉及由苯乙烯嵌段共聚物组合物的层和一种或多种合成弹性体(例如聚氯丁二烯、聚异戊二烯、丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶和聚氨酯)的保护层形成的多层合成橡胶组合物。所述多层组合物可用于制造薄壁制品,例如手套,特别是医疗或工业手套。

背景技术

[0002] 手套在许多应用中被用作防护设备,例如医疗、工业或家庭。每一种应用都有自己的一套要求,从抗切割、抗撕裂、抗磨损或抗刺穿、抗拉伸、增强抓握能力、柔韧性、物理和化学阻隔性能,仅举几例。

[0003] 特别是对于外科手套来说,重要的是手套具有高抗撕裂性,同时保持非常柔韧,且对皮肤安全。

[0004] 为了满足这些要求,最常用的材料是天然橡胶胶乳(NR)、聚氯丁二烯(CR)、聚异戊二烯(IR)和丁腈橡胶(NBR)。

[0005] 这些材料与各种化学物质和添加剂配制,以调节其性质和性能。例如,硫化是大多数弹性体材料如NR或IR的传统化学交联机制。硫化产生硫共价键,将一个聚合物链连接到另一个。

[0006] 由于仅用硫磺硫化需要太长的反应条件和很高的温度,因此要加入诸如“促进剂”之类的化学添加剂。促进剂可以有许多类型,通常分为以下几类:噻唑类、氨基甲酸酯类、胍类、硫脲类和秋兰姆类(thiurams)。通常的做法是使用从不同家族中选择的不同促进剂的混合物来优化硫化速度和性能。

[0007] 然而,虽然硫是通过共价键结合到聚合物网络中的,而促进剂则不是。由IR制成的典型手套配方可包含至多2%的促进剂。促进剂分子在水中的溶解度较差,不能通过浸出从手套上除去。此外,由于它们与橡胶的相容性有限,随着时间的推移,它们可能会在膜表面“释放”。

[0008] 手套在使用时,材料位于与手部皮肤直接接触的位置。这在外科手术中尤其如此,在这种情况下,手套可能会在闭塞的情况下戴很长时间。它提出了材料的安全性和生物相容性问题,因为在使用过程中提取出的各种残留化学物质会引起过敏反应和皮肤问题。对手套的这些反应中最严重的是天然橡胶手套的乳胶过敏(也称为即刻1型反应),可以通过使用合成的天然橡胶替代品,如IR、CR和NBR来解决。

[0009] 然而,合成手套的其他关键问题仍然存在:例如,由化学促进剂残留物以及其他加工添加剂,如松香烷相关化合物(如松香树脂)引起的过敏性接触性皮炎(称为IV型反应),如今已成为卫生保健工作者日益关注的问题。外科手套的化学残留物也会给病人造成许多临床问题,如炎症、不期望的血块和组织损伤。

[0010] 聚异戊二烯合成橡胶由于其与天然橡胶乳液相似的触感,正逐渐被市场所接受。然而,这种材料是由包括促进剂在内的几种化学物质组合而成的,并且含有大量的残余物,这些残余物是引起IV型过敏的原因。此外,膜的机械性能,特别是抗撕裂性能,低于其他常

规材料,如氯丁橡胶或丁腈橡胶,而且手套在使用过程中比NRL更容易失效。美国专利No.8,673,993描述了一种制造辐射交联聚异戊二烯的技术,该技术具有用其它交联剂取代常规促进剂的潜力,因此降低了导致IV型过敏的风险。然而,交联材料仍然含有其他化学物质,膜性能仍然相对较差。

[0011] 聚氯丁二烯材料在市场上已经使用了几十年。与用于NR或IR的化学品相比,聚氯丁二烯可以用不同的化学品配制,因此在皮肤耐受性方面提供了更好的替代品。然而,类似的枞烷衍生物仍然存在于它们的组成中,这在IV型过敏方面仍然是一个令人关注的问题。有利的是,CR提供比聚异戊二烯更强的机械性能,并且当用于水分散体时,CR也明显更便宜。然而,该材料比聚异戊二烯或天然橡胶硬得多,这代表了被外科手套市场广泛接受的一个主要缺陷。

[0012] 利用腈(NBR)优异的机械性能(抗拉强度、抗穿孔性和耐磨性)和低成本配方,无需使用普通促进剂,合成外科手套也已开发出来。然而,这类羧酸聚合物的性能会由于与水性或极性溶剂的长时接触而部分受损,这会影响膜的阻隔性和机械性能。但是,由于所述材料非常坚硬,市场没有兴趣。

[0013] 还开发了基于这些常见弹性体的共混物,以在使用中提供额外的好处。例如,已经开发了与聚氯丁二烯或与腈共混的聚异戊二烯(美国专利申请公开号2006/0222688),其将聚异戊二烯的“柔软性”与聚氯丁二烯和腈材料的“耐机械性”和相对“低成本”结合在一起。然而,这些混合物中仍然含有可产生IV型过敏的化学促进剂。

[0014] 最后,可以使用其它弹性体,如丁基橡胶(IIR)、聚氨酯(PU)、氟橡胶(FKM)、丁苯橡胶(SBR)等,但仅找到主要用于工业用途的选定应用。

[0015] 总之,在手套工业中,特别是在外科手套工业中使用的常规橡胶和橡胶共混物中,没有一种能够不含任何促进剂地配制,使其具有足够的机械阻力,同时提供外科应用所需的非常柔软的手感。

[0016] 苯乙烯嵌段共聚物(SBCs)可以提供这种清洁和柔软的替代品。SBCs属于热塑性弹性体,具有橡胶的力学性能和热塑性塑料的加工特性。这些性质是由它们的分子结构决定的:SBC由至少三个嵌段组成,通常是两个硬聚苯乙烯端部嵌段和一个软的、弹性体(聚丁二烯、聚异戊二烯-氢化或未氢化)中间嵌段。更常见的SBC包括线性三嵌段共聚物,例如苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-[乙烯-(乙烯-丙烯)]-苯乙烯(SEEPS,通过聚异戊二烯/丁二烯氢化获得)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(SEPS),但其它架构(例如由三个以上嵌段组成的共聚物)和其它结构(星形或径向)和聚合物官能化也是可能的。可以设想SBCs的各种架构,例如只有部分臂含有苯乙烯的星形聚合物。具有饱和弹性体中间块的SBCs具有更高的机械性能和更好的抗氧化降解性。

[0017] 例如,用于外科手套的SBC的合适组合物已被描述,其中EP 0488021公开了两种或多种苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-EB-S)嵌段共聚物的组合,EP1472315公开了一种S-EB-S嵌段共聚物和一种苯乙烯-乙烯丙烯-苯乙烯-乙烯丙烯(S-EP-S-EP)嵌段共聚物的组合。所有这些组合物均不含任何化学促进剂,且可配制成比上述任何常规橡胶更柔软的组合。这两项欧洲专利描述了使用具有饱和中间块的SBC来提供与用于医疗手套的常规橡胶相比具有改进的抗氧化降解性的手套。

[0018] 作为另一个优点, SBC可用于溶剂浇铸, 因为这些聚合物可形成可用于浸渍的具有可接受粘度的溶液。溶剂浇铸是一种多用途的技术, 与传统的以乳液为基础的“水分散体”制造技术相比, 它提供了一些明显的优势。用溶剂浇铸的膜可以达到极高的质量要求, 因为该技术不需要任何加工添加剂, 例如残留在干燥膜中的表面活性剂和树脂。例如, 松香烷衍生物(可能是皮肤敏化剂)通常用于水基(乳胶)技术以提供更好的成膜性能。

[0019] 因此, 由SBCs的溶剂浇铸制造的手套对水化(即吸水)表现出优异的阻隔性能, 因此可以获得改进的电绝缘性能。

[0020] 然而, SBCs具有两个主要缺点, 这限制了其市场潜力, 特别是在外科手套中的应用。

[0021] 第一是交联的类型。由于网络仅由聚苯乙烯的物理交联而不是化学交联构成, 当与某些有机溶剂接触和/或当暴露于聚苯乙烯的玻璃化转变温度(约80-90℃)以上的温度时, 玻璃态聚苯乙烯域软化并失去其内聚力。例如, 由SBCs制成的外科手套在与有机溶剂直接接触时被破坏。几种有机溶剂和“腐蚀性”化学品会用于医学领域, 例如存在于关节成形术中使用的未固化骨水泥中的甲基丙烯酸甲酯单体(MMA), 以及在某些制剂中用作溶剂的乙醚, 例如火棉胶。SBCs对这些溶剂的弱耐化学性是这一系列用于外科手术手套的弹性体的主要限制。

[0022] 第二是与这些材料有限的机械性能联系在一起, 特别是抗拉、耐磨和抗撕裂性能。人们认为这与聚合物的性质有关, 特别是与其他用于水分散的合成聚合物相比, 其相对较低的分子量, 以及大量增塑剂的存在。因此, SBC的一些固有的机械性能可能不如其它合成橡胶, 例如, 当材料在暴露于磨损时的抵抗力可能导致手套过早破裂。

[0023] 可以使用各种添加剂来提高SBCs的力学性能, 如抗拉伸和抗撕裂性能, 达到一定限度。这样的添加剂可以改变相分离的形态和尺寸。典型的添加剂是与PS嵌段可混溶的低分子量聚合物, 例如芳香族树脂, 以及包含与PS嵌段可混溶的嵌段的共聚物, 例如苯乙烯马来酸酐树脂(SMA)。其它添加剂也可用于改变SBCs组合物的膜内聚力和产生粘性, 但在手套应用的兴趣有限。

[0024] 与任何常规弹性体一样, 不饱和SBCs也可以进行化学交联, 以进一步提高耐化学和耐热性。例如, SIS和SBS可以与常规硫化体系如硫磺和促进剂搭配。文献中也描述了硫化的其它交联机制, 例如在UV下SBS在多硫醇存在下的硫醇-烯反应(Decker等人, 应用高分子科学杂志(Journal of Applied Polymer Science), Vol.77, 1902-1912, 2000)。还描述了饱和SBC如SEB的交联, 如在电子束下使用丙烯酸酯如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTM)(Zurawski等人, 高分子工程与科学(Polymer Engineering and Science), 1983, Vol.23, 9)。

[0025] 与常规硫化相比, 这些交联机制具有“更清洁”的优点, 因为交联剂被掺入到聚合物网络中, 而促进剂不是这种情况。

[0026] 然而, 交联至SBCs的任何形式的添加化学物都会改变SBCs的结构, 并影响其性能, 特别是会降低其柔韧性。

[0027] 因此, 上面讨论的所有材料, 包括SBC, 都有一些限制, 并且需要一种弹性体制品, 其在使用期间表现出持久的阻隔性能、增强的柔韧性和良好的生物相容性, 特别是用于外科或工业应用。[0028] 在本说明书中, 凡提及任何先前的出版物(或由此衍生的信息), 或提

及任何已知的事项,均不是、也不应被视为却认、承认或任何形式的暗示,即先前的出版物(或由此衍生的信息)或已知事项构成本说明书所涉及的领域内的一般常识的一部分。

发明内容

[0028] 本公开涉及一种新的多层合成橡胶组合物,包括至少两层。多层组合物特别用于制造薄壁制品,例如手套。

[0029] 在一个方面,本公开提供了一种多层组合物,包括:

[0030] (a) 第一层,包含苯乙烯嵌段共聚物(SBC)组合物;和

[0031] (b) 第二层,包括一种或多种合成弹性体,任选地,一种或多种苯乙烯嵌段共聚物;和

[0032] 任选地,所述多层组合物包括一个或多个另外的层。

[0033] 第一层

[0034] 在一些实施方式中,第一层SBC的组合物包含至少一种选自下组的所谓苯乙烯嵌段共聚物SBC,包括但不限于:线性、放射状(radial)或星形SEBS、SEPS、SEEPS、SBSS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SIS、SBS、SIBS,及其混合物。SBC的各种功能化和架构被设想,例如只有部分臂含有苯乙烯的星形聚合物。

[0035] 优选地,SBC由数均分子量(M_n)大于100,000g/mol的SBC的一种或混合物组成。

[0036] 在另一个优选实施方式中,SBC组合物包含具有提高抗氧化降解能力的饱和中间嵌段聚合物。

[0037] 在一些实施方式中,第一层的SBC组合物可以包括一种或多种的增塑剂。增塑剂是分子或分子的共混物,其有助于增强SBC的拉伸和柔韧性。

[0038] 增塑剂优选为一种或多种与SBC的中间嵌段(弹性体嵌段)相容的液体饱和聚烯烃。

[0039] 优选的增塑剂是矿物油,但增塑剂也可以来自“绿色化学”,例如植物油,如向日葵油、油菜籽油、可可油或其它。增塑剂也可以是与橡胶中间嵌段具有足够相容性的低聚物或其它弹性体。实例包括低分子量聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、丙烯和乙烯的无定形聚烯烃共聚物、丁基橡胶和已知与橡胶嵌段具有足够相容性的其它聚合物。

[0040] 在一些实施方式中,第一层的SBC组合物包括一种或多种增强树脂。增强树脂选自能够改善SBC的机械性能(抗拉伸和抗撕裂)的组分。这种组分通常是与PS嵌段可混溶的低分子量聚合物,例如芳香族树脂,和包含与PS嵌段可混溶的嵌段的共聚物,例如苯乙烯马来酸酐(SMA)树脂和离聚物树脂。机械性能的增强也可以通过增强填料提供,如增强二氧化硅、炭黑填料、纤维等。

[0041] 在一些实施方式中,第一层的SBC组合物包含其它常规橡胶添加剂以提供成品材料所需的物理方面和机械性能,例如但不限于:颜料、初级和次级抗氧化剂、填料(矿物或有机)、硫化和交联剂、光引发剂、抗静电剂、抗泡沫剂、表面活性剂以及其它加工剂和树脂。

[0042] 在一些实施方式中,多层组合物还可包括功能性添加剂,所述功能性添加剂可被选择以调节手套所需的最终性能。这些功能性添加剂可特别选自防腐蚀剂、润滑剂、化学标记物、相变产物、高能粒子(辐射)减速器、具有消毒功能的药剂、气味剂或保湿剂、用于检测切口的染料及其组合。

[0043] SBC组合物优选地通过使用溶剂(溶剂铸造膜)中的溶液浸渍来处理。或者,也可以使用SBC的水分散体(乳液)。

[0044] 第二层

[0045] 在一些实施方式中,第二层的合成弹性体选自下组:聚氯丁二烯(CR)、聚异戊二烯(IR)、丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、丁基橡胶(IIR)、聚氨酯(PUR)及其组合。

[0046] 所述弹性体或弹性体的共混物可任选地以任何比例与一种或SBC组合物的共混物共混。也可考虑不含SBC的合成弹性体共混物。

[0047] 考虑到上述弹性体的干分散体和乳胶分散体目前在市场上均可获得,可以从“干橡胶”开始,通过溶解在适当的溶剂中然后溶剂浇铸成膜,或者从水分散体(乳液)开始使用弹性体。

[0048] 弹性体组合物可包含用于提供具有所需物理和机械规格的膜的所有常规添加剂。

[0049] 这些添加剂包括但不限于增塑剂、增强树脂和填料、交联添加剂(硫化或/和其它化学交联剂体系)、初级和次级抗氧化剂、加工树脂和化学品(表面活性剂、氢氧化钠等)、脱模剂等。

[0050] 可以采用各种合成弹性体以任何比例的组合。

[0051] 在本公开的优选实施方式中,合成弹性体包括CR和SBC的共混物,或IR、SBC的共混物,或CR和IR的共混物,或CR和NBR的共混物,或CR、NBR和SBC的共混物。

[0052] 在另一个优选实施方式中,合成CR选自:通用聚氯丁烷,其中可用正十二烷基硫醇或黄原二硫化物作为聚合过程中的转移剂,或者为硫改性级别。优选缓慢结晶级别,且可选自:氯丁二烯(2-氯丁二烯-1,3)的均聚物,或氯丁二烯与共聚单体(例如2,3-二氯-1,3丁二烯)的共聚物。

[0053] 在另一个优选实施方式中,合成NBR选自羧基丁腈橡胶的乳液分散体。这种共聚物具有重量比为25-39%的丙烯腈和3-12%的甲基丙烯酸。

[0054] 在另一个优选实施方式中,IIR选自卤代丁基(溴或氯),而不是非卤代丁基。

[0055] 令人惊讶的是,与弹性体本身或现有技术中描述的共混物相比,独特的多层组合物显示出特别有利的性能。结构和材料组合物的组合提供了先前在手套应用中未描述的有利性能和益处。令人惊讶的是,多层组合物结合了高柔韧性和优越的机械性能,同时由于它们需要较少的交联添加剂而整体更清洁。

[0056] 就这一点而言,多层组合物的柔韧性可显著增强,特别是与CR、NBR、PUR和SBR相比,以及“清洁度”可显著增强,特别是与纯IR弹性体相比。

[0057] 所述多层组合物可以通过相同组合物或不同组合物的多个层的叠加来制备。

[0058] 在一些实施方式中,多层组合物的总厚度可在约10微米至约500微米之间,优选在约50微米至约350微米之间,更优选在约100微米至约300微米之间。

[0059] 在一些实施方式中,多层组合物的总厚度小于500微米,或小于400微米。

[0060] 在一些实施方式中,第一层的厚度与第二层的厚度之比在约2:1至约20:1之间,优选在约3:1至约10:1之间。

[0061] 在一些实施方式中,多层组合物包括包含SBC(例如SEBS)的第一层,和包含SBC(SIS)和IR共混物的第二层,其中SIS与IR的重量比大于50%。

[0062] 在一些实施方式中,所述多层组合物包括包含SBC组合物例如SEBS第一层,和包含

NBR和CR的共混物的第二层,其中CR与NBR的重量比大于50%。

[0063] 该多层组合物可在各种应用领域中发现有利的性能,例如在医疗或工业手套的使用中。

[0064] 在另一方面,本公开提供了一种制品,例如手套,其包括本文公开的多层组合物中的任何一种。

[0065] 优选地,手套包括具有不同组成的层。

[0066] 有利地,多层组合物提供了通过不同的成膜方法,例如使用水分散体(乳液)或聚合物溶液(溶剂铸造膜)来层压膜的可能性。

[0067] 在另一方面,本公开提供了一种用于制备根据本文公开的任何一个实施方式的多层组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0068] (a) 在模具上形成一种或多种合成弹性体的层;和

[0069] (b) 随后在所述一种或多种合成弹性体的层的顶部形成包含SBC组合物的层。

[0070] 任选地,可以在步骤(a)之前、在步骤(a)和(b)之间或在步骤(b)之后施加一个或多个另外的层。

[0071] 在优选实施方式中,合成弹性体层由所述一种或多种合成弹性体的乳液分散体形成。在另一个优选实施方式中,包含SBC组合物的层由SBC组合物的溶液形成。

[0072] 该方法可通过将模具依次浸渍在一种或多种合成弹性体或SBC组合物的分散体或溶液中进行。

[0073] 在手套制造的情况下,应当理解,在从模具中移除完成的手套之后,当手套在使用时,合成弹性体层代表手套的外部。

[0074] 如果在选择两个层的组合物时产生任何不相容性的情况下,一个或多个中间层可以是合成弹性体层和SBC层的组合物两者的混合物,任选地添加其它粘附促进剂,可用于促进层的层压。

[0075] 层之间的粘附也可以通过化学或物理处理来实现。化学处理被理解是指接枝或化学腐蚀,物理处理被理解是指用离子、电子(电晕或等离子体处理)或光子轰击膜表面(紫外线处理)。

[0076] 手套还需要易于佩戴,因此手套的内部可以根据本领域已知的方法进行改性,例如纤维颗粒(植绒衬手套)、纺织织物(支撑手套),在没有任何游离粉末的情况下佩戴,例如聚合物涂层或表面改性(氯化)或使用粉末润滑剂。

[0077] 制品,例如手套,特别是干燥制品,随后可能暴露于辐射,例如电子束、伽马、UV或X射线辐射。

[0078] 通过参考以下附图和详细描述,将理解本公开的进一步特征和优点。

[0079] 附图简述

[0080] 图1是概述根据本公开的一个实施方式的用于制造手套的过程的流程图。

具体实施方式

[0081] 以下是为帮助本领域技术人员实践本公开而提供的公开的详细描述。本领域的普通技术人员可以在不脱离本公开的精神或范围的情况下对这里描述的实施方案进行修改和变化。

[0082] 尽管与本文所述的类似或等同的任何方法和材料也可用于本公开的实践或测试中,但现在描述优选的方法和材料。

[0083] 还必须注意,如说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式‘一’、‘一个’和所述‘包括复数指代,除非另有说明。因此,例如,对‘SBC’的引用可以包括一个以上的SBC,等等。

[0084] 在本说明书中,术语“包括”或“包含”或其语法变化的使用应被视为指定所述特征、整体、步骤或部件的存在,但不排除存在或添加未具体提及的一个或多个其它特征、整体、步骤、部件或其组。

[0085] 除非从上下文中特别说明或显而易见,否则如本文所用,术语“大约”被理解为在本领域中正常公差的范围,例如在平均值的两个标准偏差内。“约”可理解为在所述值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%以内。除非上下文另有明确,说明书和权利要求书中提供的所有数值可由术语“约”修改。

[0086] 本文提供的任何方法或过程可以与本文提供的任何其它方法或过程中的一个或多个组合。

[0087] 本文提供的范围应理解为该范围内的所有值的简写。例如,1-50的范围被理解为包括来自下组的任何数字、数字的组合或子范围:1、2、3、4、5、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、24、25、26、27、28、24、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49或50。

[0088] 现在将详细参考本公开的示例性实施方式。尽管将结合示例性实施方式来描述本公开,但应当理解,并不意在将本公开限制于那些实施方式。相反,其旨在覆盖可包括在由所附权利要求限定的本公开的精神和范围内的替代、修改和等同物。

[0089] 在医用手套应用中,一多层组合物包含SBC的第一层(SEBS)和包含SBC(SIS,80%)和IR(20%)共混物的第二层,有利地提供所需的耐化学性水平,同时保持SBC提供的优异的柔韧性和灵巧性。

[0090] 在工业应用中,设计用于增强电绝缘保护的电绝缘手套可包括一多层组合物,其中第一层包括SBC组合物,有利地为SEBS。SBC层可以通过溶剂浇铸制备。第二层包括NBR(30%)和CR(70%)的共混物。与目前市场上的产品相比,所述多层材料提供了优越的手感和灵巧性能。NBR和CR的共混物为SBC的第一层性能提供了抗机械和化学侵蚀的保护,而第一层提供了电绝缘保护和抗降解氧化,特别是臭氧。

[0091] 实施例1:多层组合物,包括SEBS的第一层和CR/NBR乳液共混物的第二层

[0092] 为了能够说明本公开的上述特征的方式,在图1中描绘了过程流程图的简要描述。然而,要注意的是,流程图和公开描述的为本发明的示例性实施方式,因此不应被认为限制了公开的范围。

[0093] 在本实施例中,为了说明本公开内容,可以将清洁的手套成形器浸渍在分散在水中的硝酸钙、非离子润湿剂(例如乙氧基化脂肪醇)和脱模剂(例如碳酸钙或硬脂酸盐)、蜡和硅酮的凝结剂混合物中。

[0094] 然后,可将成形器上的凝结剂干燥并浸渍在乳液组合物(合成弹性体)中:在本实施例中,可使用聚氯乙烯(CR)和羧基化丁二烯腈(NBR)的混合物,并按表1所述进行复配。

[0095]

组分	phr
CR 乳液	70
NBR 乳液	30
十二烷基苯磺酸钠	0.3
氢氧化钠	0.2
ZnO	3.5
对甲酚和双环戊二烯的丁基化反应产物 (抗氧化剂)	1
二硫代氨基甲酸锌 (ZDEC)	1
硫	1

[0096] 表1:CR和NBR乳液共混物的复配

[0097] 然后,在手套成形器表面形成的膜可以在热水中浸出,通过在烘箱中加热交联,浸出,然后干燥清洁,以致在下一次浸渍时表面没有任何污染。

[0098] 下一次浸渍可以包括增塑的苯乙烯、乙烯、丁二烯、苯乙烯嵌段共聚物组合物的涂层,该组合物通过将该弹性体和增塑剂(矿物油)溶解在溶剂中而获得。适于浸渍的溶液的粘度通常在500至2000cps的范围内。

[0099] 在任何下一次浸渍之前,可以重复涂覆和随后的干燥操作,以获得所需的SEBS厚度,然后通过延长干燥结束,以完成任何残留溶剂的痕量蒸发。在本实施例中,第一层与第二层(SEBS层)的厚度比约为1:5。

[0100] 通过浸渍涂覆的润滑涂层将完成手套结构。这种涂层可以由不同成分的混合物复配而成,这些成分将增强手套的佩戴性:典型地,丙烯酸酯基共聚物、蜡和硅酮的混合物。

[0101] 在本实施例中,设想手套将提供以下独特的优点,这些优点结合了由化学交联的CR/NBR共混物制成的外层的优异的机械阻力,该外层将额外地经受化学品的温和暴露,例如芳香烃溶剂(例如甲苯)或氯乙烯,这些化学品将增溶SEBS。

[0102] 这种层压手套 also 具有很高的柔韧性。在100%伸长率下的模量是柔韧性的良好指标,并且与混合乳液(CR/NBR)组合物或由纯CR或NBR混合物制成的任何其它组合物的性能相比,预期手套呈现出高水平的柔韧性,从而对用户来说具有灵巧性。

[0103] 由SEBS通过溶剂浸渍涂层制成的手套的芯也可以赋予层压手套独特的特性,同时由CR/NBR共混物制成的坚固外层保护。

[0104] 作为真正的溶液浸渍的SEBS也赋予了最高水平的抗渗性(避免针孔问题)。由于其饱和性质,它不会因臭氧或老化条件而开裂,并且不含任何表面活性剂或任何会促进水化和降低电阻率的物质。这种手套将有利地在绝缘手套领域中找到兴趣。

[0105] 此外,这种组合物可提供减少的促进剂水平,其仅为传统乳液浸渍产品的20%。

[0106] 实施例2:多层组合物,包括SEBS的第一层和IR/SIS乳液共混物的第二层

[0107] 该多层材料包括SEBS的第一层(与实施例1相同的组成)和包括SIS(80%)和IR(20%)的共混物的第二层。薄层可以使用常规硫交联体系交联。

[0108] 本申请全文引用的所有参考文献、公开的专利和专利申请的内容在此通过引用合并。本领域技术人员将认识到,本公开可以通过对所公开的结构、材料、组合物和方法的变型来实践,并且这些变型被视为在本公开的范围之内。

[0109] 本领域技术人员将认识到,或者仅通过常规实验就能够确定与本文所述的特定实施方式和方法的许多等同物。这些等同物旨在由所附权利要求的范围所涵盖。

[0110] 应当理解,这里描述的详细示例和实施方式仅出于说明性目的通过示例的方式给出,并且绝不被认为是对本公开的限制。将向本领域技术人员建议根据其进行的各种修改或改变,这些修改或改变包括在本申请的精神和权限内,并且被认为在所附权利要求的范围内。例如,可以改变成分的相对量以优化期望的效果,可以添加额外的成分,和/或可以用类似的成分代替所述的一种或多种成分。

[0111] 与本公开的系统、方法和过程相关联的附加有利特征和功能将从所附权利要求书中显而易见。此外,本领域技术人员将认识到,或能够使用仅仅例行的实验来确定与本文所述公开的特定实施方式的许多等同物。这些等同物旨在由以下权利要求书所包含。

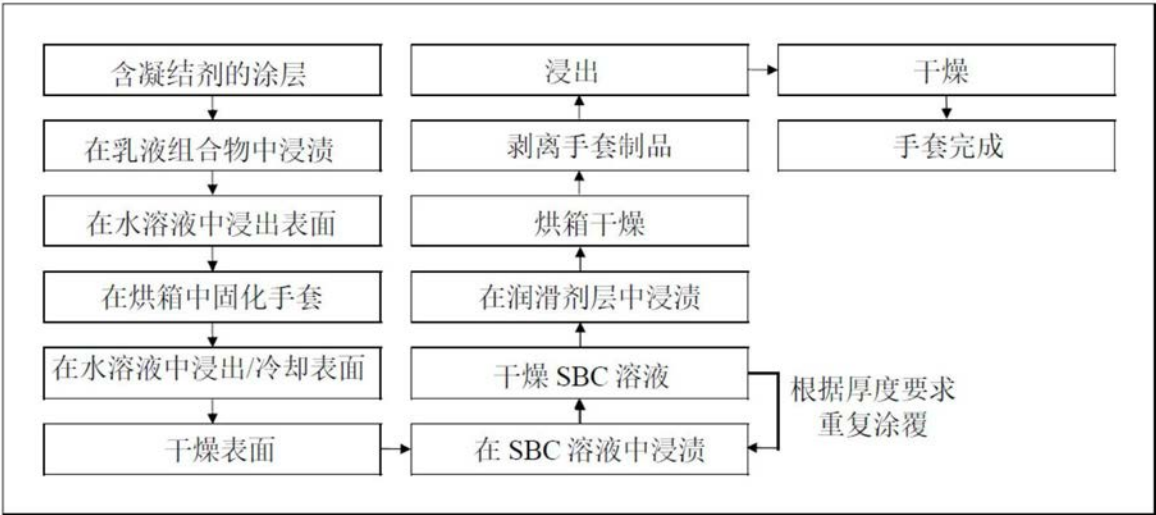


图1