

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 622**

51 Int. Cl.:

C08F 36/08 (2006.01)

A61F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2018 PCT/SG2018/050442**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019 WO19045651**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2018 E 18852300 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023 EP 3676315**

54 Título: **Artículos de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

31.08.2017 US 201762552859 P
29.08.2018 US 201816115750

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2024

73 Titular/es:

LIFESTYLES HEALTHCARE PTE. LTD. (100.0%)
30 Cecil Street, No. 19-08, Prudential Tower
Singapore 049712, SG

72 Inventor/es:

NGUYEN, KC;
NGOWPRASERT, CHAYAPON y
CHOO, CATHERINE TANG KUM

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 966 622 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículos de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a artículos protectores personales y, más específicamente, a preservativos que comprenden poliisopreno catalizado mediante catalizadores de Ziegler-Natta.

10 **Antecedentes**

Los dispositivos profilácticos, tales como preservativos, dediles y guantes, tales como guantes para reconocimientos médicos y quirúrgicos, se fabrican normalmente de materiales poliméricos para proporcionar protección contra compuestos químicos, rozaduras, gérmenes, virus y microbios entre otros muchos usos. Los materiales poliméricos incluyen látex de caucho natural (poliisopreno natural), poliisopreno sintético o diversos poliuretanos. Los dispositivos profilácticos fabricados de caucho natural son fuertes. El caucho natural, procedente de *Hevea Brasiliensis* y/o guayule, tienen un alto nivel de estereorregularidad, lo que significa que las moléculas de polímero de las que se compone consisten casi exclusivamente en unidades de isopreno cis-1,4. El látex de caucho natural también es un polímero altamente ramificado con un alto peso molecular y una distribución de peso molecular ancha. Estas características del caucho natural dan como resultado productos de caucho vulcanizados que tienen una combinación única de resistencia y elasticidad. Sin embargo, el caucho natural también contiene proteínas que producen reacciones alérgicas cutáneas en algunos individuos predispuestos.

Se han desarrollado resinas de poliisopreno sintético para proporcionar los beneficios del caucho natural y para eliminar el potencial de alergia a proteínas. Sin embargo, algunos poliisoprenos sintéticos, tales como los producidos por Kraton Inc., mediante polimerización por adición aniónica, normalmente consisten en niveles bajos de estereorregularidad (es decir, menos del 90 % de isopreno cis-1,4) y peso molecular reducido. Por consiguiente, los artículos producidos a partir de tales poliisoprenos sintéticos tienen propiedades inferiores en comparación con los artículos de caucho natural. Además, el látex de poliisopreno sintético con niveles menores de estereorregularidad flocula y se aglomera de manera desfavorable en suspensión, lo que da como resultado defectos en los artículos sumergidos. Un depósito de inmersión en látex de un poliisopreno sintético de este tipo tiene correspondientemente una ventana de procesamiento disponible limitada para sumergir los artículos. Además, la adición de antifloculantes interfiere con la reticulación, dando como resultado propiedades de cura anisotrópicas, por ejemplo, propiedades de resistencia y alargamiento deficientes, tales como huecos y grietas debido a la formación de fracturas en regiones interpartículas e intrapartículas. [insertar página 2a]

El documento US 6 329 444 B1 da a conocer dispositivos médicos de caucho sintético preparados a partir de cis-1,4-poliisopreno mediante moldeo por inmersión sin el uso de componentes que contienen azufre.

El documento US 2011/203227 A1 se refiere generalmente a métodos de esterilización de artículos elastoméricos de una manera que impide y/o reduce la degradación de los artículos, particularmente la degradación que puede producirse y/o acelerarse mediante técnicas de esterilización tales como irradiación gamma, irradiación con rayos X y procesamiento con haces de electrones. Los métodos incluyen el envasado de los artículos elastoméricos. En determinados aspectos del documento US 2011/203227 A1, se proporcionan artículos elastoméricos envasados, que contienen opcionalmente uno o más agentes antidegradantes, tales como compuestos antioxidantes y/o antiozonantes.

El documento US 2009/234064 A1 da a conocer una dispersión acuosa de elastómero que incluye una fase dispersa y una fase acuosa. La fase dispersa incluye un elastómero incluyendo elastómeros de dieno conjugado alifáticos curables, tales como poliisopreno, y una cantidad inferior de al menos un aditivo. La fase acuosa incluye agua y otros componentes opcionales o bien en estado soluble o bien en estado de dispersión. La dispersión acuosa de elastómero puede prepararse disolviendo un elastómero, tal como caucho, y aditivos en una mezcla de disolventes y luego convertir la disolución resultante en una emulsión acuosa. La emulsión acuosa se concentra y el disolvente se separa de la misma para producir látex diluido. El látex diluido que se obtiene se concentra de nuevo. Los artículos fabricados a partir de la dispersión acuosa de elastómero incluyen guantes médicos, preservativos, fundas para sonda, barreras bucales, dediles, catéteres y similares.

Existe la necesidad constante de producir dispositivos profilácticos, tales como preservativos, dediles y guantes poliméricos que sean delgados, fuertes y no alérgicos.

Sumario

Se dan a conocer realizaciones según la presente divulgación incluyen artículos poliméricos, y métodos para fabricar artículos poliméricos, que comprenden materiales de poliisopreno sintético catalizados usando catalizadores de Ziegler-Natta, sustancialmente tal como se muestra en y/o se describe junto con al menos una

de las figuras, tal como se expone de manera más completa en las reivindicaciones. Diversas ventajas, aspectos y características novedosas de la presente divulgación se entenderán más completamente a partir de la siguiente descripción y dibujos. El alcance de la invención se define mediante las reivindicaciones independientes y las reivindicaciones dependientes, únicamente. Cualquier realización que no está en este alcance es con fines a modo de ejemplo.

El resumen anterior no pretende describir, ni debe contemplarse que describa, cada realización o cada implementación de la presente divulgación. A continuación se describen otras realizaciones y realizaciones adicionales.

Breve descripción de los dibujos

De modo que la manera en el que las características enumeradas anteriormente de la presente divulgación pueden entenderse con más detalle, una descripción más particular de la divulgación, resumida de manera breve anteriormente, puede tenerse por referencia a las realizaciones, algunas de las cuales se ilustran en los dibujos adjuntos. Cabe señalar, sin embargo, que los dibujos adjuntos ilustran sólo realizaciones típicas de esta divulgación y, por tanto, no debe considerarse que limitan su alcance, para la divulgación pueden admitirse otras realizaciones igualmente eficaces. Debe entenderse que los elementos y características de una realización pueden estar en otras realizaciones sin enumeración adicional. Debe entenderse adicionalmente que, cuando sea posible, se han usado números de referencia idénticos para indicar elementos comparables que son comunes a las figuras.

La figura 1 representa una primera imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM), según las realizaciones de la divulgación;

la figura 2 representa una segunda imagen de TEM, según las realizaciones de la divulgación;

la figura 3 representa una tercera imagen de TEM, según las realizaciones de la divulgación;

la figura 4 representa una cuarta imagen de TEM, según las realizaciones de la divulgación; y

la figura 5 es una vista en perspectiva esquemática de un preservativo según una realización.

Descripción detallada

Las realizaciones descritas en esta divulgación, resumidas de manera breve anteriormente y comentadas con mayor detalle a continuación, comprenden artículos poliméricos, tales como preservativos, que incluyen preservativos y guantes de paredes delgadas. Las realizaciones pueden comprender preservativos o guantes que se conforman usando coagulantes. Las realizaciones pueden comprender preservativos y guantes que se forman usando materiales de poliisopreno sintético catalizados con compuesto de Ziegler-Natta. Las realizaciones pueden comprender preservativos y guantes que se fabrican usando materiales de poliisopreno sintético catalizados con compuesto de Ziegler-Natta y coagulantes.

Los inventores han observado inesperadamente que los preservativos fabricados a partir de las resinas de poliisopreno catalizadas con compuesto de Ziegler-Natta descritas en el presente documento tienen una resistencia a la tracción mejorada, permitiendo la fabricación de preservativos más delgados. Los preservativos más delgados permiten mayor sensibilidad a los usuarios. Los guantes más delgados son más flexibles, pero conservan inesperadamente la resistencia a la perforación y la resistencia a la abrasión. Todas o algunas de las realizaciones según la divulgación comprenden preservativos y/o guantes poliméricos que tienen un grosor de, por ejemplo, un grosor en sección transversal de 0,030 - 0,065 mm. Las realizaciones a modo de ejemplo según la divulgación comprenden preservativos o guantes poliméricos que tienen un grosor en sección transversal de 0,040 - 0,055 mm.

Las realizaciones de la divulgación comprenden además guantes, tales como guantes para reconocimientos médicos, guantes quirúrgicos y guantes para uso doméstico y dediles. Las realizaciones comprenden además guantes que se conforman usando coagulantes. Las realizaciones comprenden un guante polimérico que incluye un pulgar que tiene una superficie delantera y una superficie trasera; una pluralidad de dedos, una región de la palma; y una región del revés de la mano.

Las realizaciones de la divulgación comprenden además preservativos. Las realizaciones comprenden además preservativos que se conforman usando coagulantes. Las realizaciones comprenden un preservativo que incluye un extremo abierto, un extremo cerrado y una vaina tubular que se extiende desde el extremo cerrado hasta el extremo abierto. La figura 5 es una vista en perspectiva esquemática de un preservativo según una realización. El preservativo 100 de PI catalizado con compuesto de ZN dado a conocer en el presente documento comprende un extremo 104 cerrado y un extremo 108 abierto. Un eje 106 tubular se extiende desde el extremo 104 cerrado hasta el extremo 108 abierto, que tiene una abertura 110 opuesta al extremo 102 de depósito del extremo 104

cerrado. Opcionalmente, el preservativo comprende además un reborde 114. El eje tubular del preservativo comprende las partículas de PI catalizado con compuesto de ZN, que pueden proporcionarse mediante una composición acuosa de látex de PI catalizado con compuesto de ZN. Las composiciones acuosas de látex pueden tener un contenido de sólidos en el intervalo del 60 % al 65 % en peso. Las composiciones pueden comprender además agua adicional, preferiblemente agua desionizada, para dar como resultado un contenido de sólidos de la composición en el intervalo del 55 % al 60 % en peso. Opcionalmente, las composiciones acuosas de látex pueden comprender además uno o más espesantes y/o estabilizadores/tensioactivos. Pueden añadirse opcionalmente colorantes y/o pigmentos a las composiciones acuosas de látex.

Antes de describir las realizaciones de la presente divulgación con detalle, la terminología usada en el presente documento es con el fin de describir realizaciones particulares únicamente, y no pretende ser limitativa. Las realizaciones descritas en el presente documento no deben limitarse necesariamente a composiciones, materiales, diseños o equipos específicos, como tales pueden variar. Todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el significado habitual entendido convencionalmente por los expertos en la técnica a la que pertenece esta divulgación, a menos que el contexto defina lo contrario. Además, tal como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un/uno”, “una” y “el/la” incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

El término “flexionar” o “flexión” se refiere a los movimientos de los dedos, tales como doblar los dedos, cerrar el puño, apretar, agarrar, asir fuertemente o plegar de otro modo los dedos.

Los términos “emulsión”, “dispersión”, “látex” y “suspensión” son generalmente análogos e indican un sistema en el que pequeñas partículas de una sustancia, tal como partículas de caucho, se mezclan con un disolvente líquido (tal como agua y/o alcoholes y/u otros líquidos orgánicos), pero al menos parcialmente no se disuelven y se mantienen dispersas mediante agitación (suspensión mecánica) y/o mediante las fuerzas moleculares en el medio que las rodea (suspensión coloidal). Las emulsiones contempladas en el presente documento pueden comprender además componentes típicos y adecuados para formulaciones y compuestos de caucho o elastoméricos, tales como aceleradores, tales como guanidinas, tiazoles, tiurams, sulfenamidas, tioureas, ditiocarbamatos y xantanatos. Las emulsiones contempladas en el presente documento pueden comprender además activadores, tales como óxidos de zinc, agentes de reticulación y agentes de curado, tales como azufre elemental, donadores monosulfídicos, donadores disulfídicos, tales como disulfuro de tetrametiltiuram y disulfuro de tetraetiltiuram; y/o donadores polisulfídicos, tales como polisulfuro de xantógeno y tetrasulfuro de dipentametiltiuram. Las emulsiones contempladas en el presente documento pueden comprender además antioxidantes y/o antiozonantes. Al menos un antioxidante adecuado es Wingstay L. Las emulsiones contempladas en el presente documento pueden comprender además, tensioactivos, tales como dodecilsulfatos de sodio y poli(alcoholes vinílicos). Las emulsiones contempladas en el presente documento pueden comprender además modificadores de la reología, tales como diversas arcillas y aluminosilicatos, ajustadores del pH, tales como hidróxidos, tales como hidróxido de potasio, pigmentos, agentes de procesamiento y/o cargas tal como son conocidos por los expertos en la técnica.

El término “polímero” generalmente incluye, pero no se limita a, homopolímeros, copolímeros, tales como por ejemplo, copolímeros de bloque, de injerto, al azar y alternantes, terpolímeros, etc. Además, a menos que se limite específicamente de otro modo, el término “polímero” incluye todas las posibles configuraciones geométricas de la molécula. Estas configuraciones incluyen, pero no se limitan a simetrías isotácticas, sindiotácticas y al azar.

El término “termoplástico” generalmente incluye materiales poliméricos que se vuelven reversiblemente adaptables, moldeables y calentables por encima de una temperatura específica y solidifican tras el enfriamiento. El término “termoendurecible” generalmente incluye materiales poliméricos que se refuerzan tras el calentamiento y la solidificación, y no pueden volver a calentarse y volver a conformarse después de una conformación inicial. El término “elastómero termoplástico” (TPE) indica una clase de copolímeros que comprende tanto restos termoplásticos como termoendurecibles, produciendo materiales que tienen las propiedades de ambos restos. El término “caucho” generalmente indica elastómeros producidos a partir de látex de caucho naturales o elastómeros sintéticos.

Un método para producir artículos de poliisopreno sintético comprende usar emulsiones de resinas de poliisopreno sintético catalizadas usando catalizadores de Ziegler-Natta. Generalmente, las partículas de poliisopreno sintético de material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta comprenden el 96 % de cis-1,4-poliisopreno o más. Las partículas de poliisopreno sintético pueden comprender una mediana de diámetro de partícula en el intervalo de aproximadamente desde 0,2 hasta 2 micrómetros. Preferiblemente desde 0,2 hasta 1,5 micrómetros. Los materiales de poliisopreno sintético a modo de ejemplo se suministran por BST Elastomer Co., Ltd, ubicada en Tailandia. El método puede comprender además una composición de prevulcanización y una composición de postvulcanización junto con aditivos de emulsión convencionales, tales como estabilizadores, agentes de control del pH, antioxidantes y conservantes, etc. Una composición de látex de poliisopreno sintético típica se proporciona en cuanto a 100 partes en peso de caucho seco (PHR). Durante la elaboración, los componentes de la composición de látex pueden suspenderse en disolventes acuosos y/u

orgánicos.

En general, una composición de prevulcanización incluye azufre en el intervalo de 0,6 a 1,8 PHR. Un envase de acelerador incluye acelerador de dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC) y/o dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC), y/o acelerador de dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), un acelerador de polisulfuro de diisopropilxantógeno (DIXP) y/o un acelerador de tetrasulfuro de dipentametilentiamina (DPTT). La composición de prevulcanización puede comprender un contenido de acelerador total que está en el intervalo de 0,6 a 2,5 PHR. La composición de prevulcanización puede comprender un activador de óxido de zinc. La composición de prevulcanización puede comprender un tensioactivo, es decir, un agente humectante. El tensioactivo puede ser una sal de un ácido graso, tal como estearato de sodio, oleato de sodio o caprilato de potasio. Algunas realizaciones comprenden más de un tensioactivo, por ejemplo, caprilato de potasio, también conocido como sal de potasio de ácido octánico y dodecylbencenosulfonato de sodio (SDBS). Las realizaciones a modo de ejemplo comprenden un envase de tensioactivo que tiene caprilato de potasio, dodecylbencenosulfonato de sodio (SDBS) y cetil/estearil éter de polioxietileno en el intervalo de 0,3 a aproximadamente 1,5 PHR. Un envase de antioxidante y conservante incluye un producto de reacción butilado de p-cresol y, opcionalmente, dicitropentadieno en el intervalo de 0,3 a aproximadamente 1,0 PHR.

El azufre en el envase de prevulcanización es, por ejemplo, azufre elemental que tiene un alto contenido de azufre soluble, normalmente de la estructura de anillo de S_8 . La composición de prevulcanización comprende además un acelerador. Por ejemplo, un acelerador que puede romper o alterar la estructura de anillo de azufre S_8 es ditiocarbamato de zinc. La referencia a "alto contenido de azufre soluble" significa que tiene suficiente azufre soluble presente para formarse suficientemente para permearse en el interior de las partículas de látex en la emulsión acuosa de látex y reticular durante el curado para lograr artículos aceptables comercialmente, tales como preservativos y/o guantes. La prevulcanización de las partículas de látex sintético en el látex se produce a lo largo de un periodo de tiempo, por ejemplo, de 9 horas a 2 días dependiendo de la temperatura del látex, que está generalmente en el intervalo de 20 °C a 30 °C. El grado de prevulcanización en diferentes puntos después de la elaboración inicial de las partículas de látex sintético puede monitorizarse mediante al menos una de cuatro pruebas. Una prueba de hinchamiento en equilibrio, que usa cualquier disolvente adecuado, mide el hinchamiento en equilibrio de películas secadas del látex sintético. Una prueba de módulo de relajación mide la vulcanización del módulo de relajación a una extensión del 100 % (MR100) de películas secadas del látex disuelto. De manera similar, una prueba de módulo de relajación prevulcanizado (PRM) mide el módulo de relajación a una extensión del 100 % de las películas prevulcanizadas.

Puede usarse una prueba de índice de hinchamiento en tolueno (TSI) para medir el nivel de reticulación sumergiendo la muestra de película sometida a colada secada en el tolueno y calcular la tasa de hinchamiento. El TSI puede sustituirse con una prueba de índice en isopropanol. La película sometida a colada del látex elaborado para producir un grosor de película de 0,10-0,15 mm y secar la película a 50±3 grados centígrados durante 10 minutos y/o dejar la película a temperatura ambiental hasta que se seca completamente. Desprender la película con el polvo tal como almidón de maíz o $CaCO_3$ para impedir que la superficie de la película se adhiera a sí misma. Cortar una muestra de disco con una troqueladora. Sumergir la película de disco en tolueno durante 60 minutos. Medir el diámetro de la película hinchada. Calcule el % de hinchamiento restando el diámetro original del disco del diámetro de la película hinchada y dividiéndolo entre el diámetro de la película original. Las partículas de látex progresan desde una fase sin reticulación (índice >220 %), a una fase de reticulación parcial (índice <220 %), luego a una fase de semirreticulación (índice <180 %) y finalmente a una fase de reticulación total (índice <100%) ya que el azufre prevulcanizado se incorpora dentro de la partícula.

Los métodos de elaboración según las realizaciones de la divulgación incluyen disolver una composición de látex en un disolvente acuoso y agitar periódicamente y examinar para determinar la permeación de agentes de prevulcanización en las partículas de poliisopreno sintético, por ejemplo, usando una prueba de índice en isopropanol. El látex de poliisopreno tiene una tendencia inherente a flocular y "endurecerse superficialmente" debido a una reacción periférica con azufre catalizada por ZDBC o ZDEC, es decir, se endurece una superficie exterior, impidiendo la reticulación de las moléculas internas. La presencia de tensioactivos y la creación de cadenas abiertas de S_8 de azufre permiten la difusión del azufre en las partículas. Dicho de otro modo, puede producirse la difusión de azufre en las partículas, es decir, un "endurecimiento total", lo que permite la reticulación de las moléculas internas. Un artículo o producto de látex que comprende una estructura totalmente endurecida es más fuerte que un artículo o producto de látex similar que tiene una estructura endurecida superficialmente.

La composición de prevulcanización proporciona azufre a las partículas de látex de poliisopreno sintético en la emulsión acuosa de poliisopreno sintético para prevulcanizar las regiones intrapartículas. Durante la prevulcanización, la estructura de anillo del azufre se rompe por la acción catalítica del acelerador, por ejemplo, ditiocarbamato de zinc, que penetra en las partículas de poliisopreno e inicialmente interactúa con los dobles enlaces de isopreno en el mismo.

Sin pretender limitarse a ninguna teoría, se cree que la penetración de los componentes de la composición de prevulcanización en las partículas de poliisopreno es una función del proceso de difusión, que puede ser una

función lineal del tiempo. La penetración de los componentes comprende una función exponencial de la temperatura, lo que refleja un proceso activado térmicamente. Por tanto, aumentar la temperatura unos pocos grados durante la etapa de prevulcanización aumenta la velocidad de prevulcanización. Por ejemplo, la prevulcanización a temperatura ambiente puede durar aproximadamente 3-5 días o hasta aproximadamente 9 días, mientras que la prevulcanización a, por ejemplo, aproximadamente 50-70 °C, puede tardar aproximadamente 3-7 horas. En ausencia de prevulcanización de las partículas de poliisopreno sintético, la reticulación se produce predominantemente en la periferia (es decir, endurecimiento superficial) de las partículas de poliisopreno sintético, lo que da como resultado partículas débiles. Los intentos de reticular la región interpartículas dentro de las partículas sólo durante la postvulcanización, que se analiza a continuación, dan como resultado una sobrerreticulación de las regiones intrapartículas, lo que, a su vez, da como resultado un producto de látex con propiedades de estiramiento deficientes.

La composición de postvulcanización incluye azufre amorfo o poliazufre, que es insoluble a la temperatura de la emulsión de látex, por ejemplo, 20-40 °C, pero es soluble a una temperatura de vulcanización o curado, por ejemplo, 110-150 °C. Generalmente, la composición de postvulcanización comprende aceleradores tales como, pero sin limitarse a, dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC), dietilditiocarbamato de sodio (SDEC), dibutilditiocarbamato de sodio (SDBC), un compuesto de tiuram y un xantógeno. Los ejemplos de xantógenos adecuados incluyen, pero no se limitan a, polisulfuro de diisopropilxantógeno (DIXP), diisopropilxantógeno, disulfuro de tetraetiltiuram y sulfuro de xantógeno. DIXP es un xantógeno adecuado debido a sus propiedades donadoras de polisulfuros. La composición de postvulcanización puede comprender además un acelerador de tiuram. Un ejemplo de acelerador de tiuram polisulfídico es el tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT). Otro ejemplo de compuesto de tiuram es el disulfuro de tetrabenciltiuram. También puede añadirse óxido de zinc como activador.

La composición de postvulcanización proporciona la capacidad de reticular regiones entre las partículas de poliisopreno sintético o regiones interpartículas, asegurando de ese modo un producto de poliisopreno sintético curado sustancialmente de manera uniforme y de alta calidad.

La composición de postvulcanización activa la reticulación interpartículas a una temperatura de, por ejemplo, 100-150 °C. Además, los procedimientos de postvulcanización también reticular las partículas de poliisopreno sintético con azufre. Tal postvulcanización da como resultado un recubrimiento de látex más homogéneo que tiene mayores propiedades de resistencia y alargamiento. La composición producida es estable durante hasta aproximadamente 5 días a de 20 °C a 25 °C y es útil para una línea de producción.

La tabla 1 muestra al menos una realización a modo de ejemplo de una composición de látex de resina de poliisopreno sintético catalizado con un compuesto de Ziegler-Natta (ZN) para producir un artículo polimérico. la composición de látex es preferiblemente acuosa.

Tabla 1 - Formulación – catalizado con compuesto de ZN	
Componente	Cantidad por cien partes de caucho seco (PHR)
Resina de poliisopreno sintético ZN (por ejemplo, véase la tabla 2)	100
Alquilarilsulfonato	0,1-0,3
Caprilato de potasio / Oleato de potasio	0,1-0,46
Cetilo / estearil éter de polioxi-etileno	0,1-0,5
Azufre	0,8-1,8
Óxido de zinc reactivo	0,05-0,5
ZDEC/ZDBC	0,4-1,0
SDBC/SDEC	0,05-0,5
DIXP / diisopropilxantógeno / sulfuro de xantógeno	0,2-0,6
Antioxidante	0,5-1,0

La tabla 2 a continuación muestra una comparación del comportamiento prevulcanización de un poliisopreno aniónico a modo de ejemplo y una resina de poliisopreno sintético catalizado con compuesto de Ziegler-Natta a modo de ejemplo.

TABLA 2 – Resinas de PI	IR aniónica	Ziegler-Natta (ZN)
Microestructura		

Mediana de tamaño de partícula (μm)	Máx. 1,8	Máx. 1,5
Cis-1,4 (% en peso)	92	96-97
Trans-1,4 (% en peso)	1,50	0,50
Isómeros 3,4 (% en peso)	6,50	2,5-3,5
Macroestructura	Lineal	Ramificada
Distribución de peso molecular	Estrecha	Estrecha
Peso molecular promedio ($*10^6$ g/mol)	2-3	1
Gel (% en peso)	Intrínsecamente nulo	10,0-20,0
Ceniza (% en peso)	0,05-0,1	0,15-3,0
Contenido de metal traza (ppm)	70	400-3000
Contenido de estabilizador (% en peso)	0,05-0,3	1
TSC (%)	63	60-64
Viscosidad (cps)	150	50-150
pH	9,5-12,0	10,0-12,0
Peso específico	0,91	0,91
Color	Ámbar	Amarillo claro
Disolvente residual (ppm)	1500 (0,15 %)	1000 (0,10 %)

La presente divulgación proporciona además un método para conformar un artículo polimérico de poliisopreno sintético. El método comprende disponer un recubrimiento elastomérico de un material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta sobre un formador y curar el recubrimiento elastomérico para formar una capa elastomérica del artículo polimérico. La etapa de disponer puede comprender sumergir un formador sin coagulante o recubierto con coagulante en una emulsión del material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta, que puede ser una composición acuosa de látex según la tabla 1 que tiene partículas prevulcanizadas, al menos una vez para formar una capa delgada de látex o un recubrimiento elastomérico con partículas individuales de poliisopreno sintético prevulcanizado en la superficie del formador. El formador puede ser cualquier formador adecuado tal como se conoce en la técnica. La presente composición de la invención es particularmente útil para aplicar capas sobre formadores de preservativos y guantes.

Las realizaciones de las formulaciones catalizadas con compuesto de Ziegler-Natta dadas a conocer en la tabla 1, que pueden usar resinas de PI catalizados con compuesto de ZN de la tabla 2, así como otras formulaciones catalizadas con compuesto de Ziegler-Natta, son capaces de fabricar preservativos que tienen un color más claro que los preservativos de caucho natural, permitiendo que se fabrique una mayor gama de preservativos de colores, mientras se mantienen propiedades similares de dureza y resistencia a la tracción. Además, cualquier contenido de disolvente residual en los preservativos fabricados a partir de las mismas es menor, lo que da lugar a una menor alergenicidad. Además, la alergenicidad de los preservativos fabricados con formulaciones catalizadas con compuesto de Ziegler-Natta es menor en comparación con el caucho natural y las formulaciones aniónicas, debido a menores cantidades de aceleradores y azufre. La estructura molecular ramificada del poliisopreno sintético catalizado con compuesto de Ziegler-Natta proporciona mayor resistencia que la estructura molecular lineal de un látex producido con catalizador aniónico. El poliisopreno sintético catalizado con compuesto de Ziegler-Natta también comprende una mayor cantidad de carácter cis, por ejemplo, isómero cis-1,4, de las moléculas de poliisopreno que el poliisopreno catalizado aniónico, mejorando las propiedades de resistencia de los productos fabricados con poliisopreno sintético catalizado con compuesto de Ziegler-Natta.

Además, la formulación catalizada con compuesto de Ziegler-Natta a modo de ejemplo de la tabla 1 tiene un contenido de sólidos total potencialmente menor, lo que permite la fabricación de preservativos más delgados. Y la formulación catalizada con compuesto de Ziegler-Natta a modo de ejemplo de la tabla 1 tiene viscosidades potencialmente más bajas durante los procedimientos de inmersión, lo que permite producir preservativos más delgados a partir de la misma. Las viscosidades más bajas también permiten una velocidad de línea más rápida durante la fabricación. En al menos algunas realizaciones, a diferencia de otras formas de fabricación de preservativos, pueden disponerse coagulantes en los formadores de preservativos antes de la disposición de un recubrimiento polimérico catalizado con compuesto de Ziegler-Natta sobre los formadores, lo que permite fabricar un preservativo más resistente con grosores similares en comparación con formulaciones de preservativos polimerizadas aniónicas.

Además, la formulación catalizada con compuesto de Ziegler-Natta de la tabla 1 produce tamaños de partículas más pequeños, lo que permite una película más delgada y mejora la sensibilidad del usuario durante las relaciones sexuales y/o el uso de guantes. Las partículas más pequeñas también presentan una reticulación

mejorada, lo que mejora la procesabilidad de productos más delgados. Por ejemplo, impide que el preservativo o el guante se colapsen durante los procedimientos de lavado y permite que el polvo se cubra uniformemente tanto por dentro como por fuera y, por tanto, reducir los defectos.

- 5 La tabla 3 enumera un método de inmersión típico para producir un preservativo usando una resina de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta que está prevulcanizada, tal como se describió anteriormente. Puede crearse un método similar para un guante quirúrgico de poliisopreno sintético.

Tabla 3

10

Primera inmersión (el grosor del recubrimiento puede controlarse mediante la viscosidad del y/o la velocidad del formador en el depósito de inmersión
Secado del recubrimiento de látex (60-80 °C; 1-3 min).
Segunda inmersión (opcional)
Secado del recubrimiento de látex (60-80 °C; aproximadamente 1-3 min).
Formación de reborde/anillo en el extremo abierto del preservativo
Secado del anillo y el recubrimiento de látex (70-100 °C; aproximadamente 1-3 min)
Curado (110-130 °C; aproximadamente 11-15 min)
Lixiviación (70-80 °C; aproximadamente 1-2 min)
Separación de los preservativos de los formadores

El método de inmersión de los preservativos usando la composición de látex de poliisopreno sintético prevulcanizado y estabilizado con tensioactivos se realiza normalmente en un plazo de un periodo de 5 días, por ejemplo, una vida útil promedio del depósito de emulsión de látex de poliisopreno sintético. En una primera inmersión, se sumerge un formador de preservativos en la composición. El grosor de la pared del recubrimiento de látex está controlado por la viscosidad del látex, que es una función del contenido total de sólidos de la composición en el depósito de inmersión. La velocidad de movimiento de los formadores durante la inmersión también afecta al grosor de la pared. El recubrimiento de látex que recubre los formadores se seca a aproximadamente 60-100 °C durante aproximadamente 1-3 minutos. Opcionalmente, el recubrimiento de látex sobre el formador se vuelve a sumergir en la composición para aplicar un segundo recubrimiento por inmersión. El recubrimiento de látex después de la segunda inmersión se seca a aproximadamente 60-80 °C durante aproximadamente 1-3 minutos. El extremo abierto del preservativo se enrolla para crear un anillo de reborde, que está distal a una punta de un extremo cerrado del preservativo.

25 El recubrimiento puede someterse a postvulcanizado calentando el recubrimiento, por ejemplo, hasta aproximadamente de 110 a 150 °C durante aproximadamente de 8 a 15 minutos, para formar una capa elastomérica de un preservativo. Las realizaciones a modo de ejemplo incluyen la postvulcanización que se logra calentando en un horno a aproximadamente 120 °C durante aproximadamente 12 minutos. Durante este periodo, se reticulan las regiones interpartículas. Las regiones intrapartículas también se someten a una reticulación adicional, produciendo un producto de látex más homogéneo. El preservativo se lixivia opcionalmente en agua a aproximadamente 70-80 °C durante aproximadamente 1-2 minutos para eliminar tensioactivos y agentes de reticulación residuales del preservativo. Luego se separa el preservativo del formador. Los artículos de látex, tales como preservativos, producidos presentan una mayor resistencia y un estiramiento mejorado, incluso cuando se usa un poliisopreno sintético de baja estereorregularidad. Los artículos de poliisopreno sintético están libre de proteínas que producen irritación que produce problemas de sensibilidad al látex.

Las realizaciones según la divulgación comprenden el uso de una disolución de coagulante para humedecer el formador y pueden incluir una disolución acuosa a modo de ejemplo de nitrato de calcio al 5 %, aunque son posibles otras concentraciones tal como las conocen los expertos en la técnica, tal como una disolución acuosa que oscila en concentración de nitrato de calcio desde el 6-40 %. Pueden usarse otras sales, tales como cloruro de calcio, citrato de calcio, sulfato de aluminio, y similares y/o mezclas de las mismas. Además, la disolución de coagulante puede ser acuosas, alcohólicas o una mezcla disoluciones/disolventes acuosos y alcohólicos. También pueden usarse disoluciones de ácidos más débiles como coagulantes, tales como ácido fórmico, ácido acético y otros ácidos de bajo pKa tal como los conocen los expertos en la técnica.

45 Las realizaciones según la divulgación comprenden el uso de métodos de prevulcanización y postvulcanización, cuya tecnología se da a conocer en las patentes estadounidenses de titularidad compartida n.ºs 8.087.412; 8.464.719; 9.074.027; y 9.074.029. Los métodos para determinar el peso molecular entre reticulaciones M_c se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 8.087.412; 8.464.719; 9.074.027; y 9.074.029.

50 En una realización preferida del artículo polimérico de la presente invención las partículas de poliisopreno sintético tienen una mediana de diámetro de partícula en el intervalo de aproximadamente desde 0,2 hasta

2 micrómetros, o las partículas de poliisopreno sintético tienen una mediana de diámetro de partícula en el intervalo de aproximadamente desde 0,2 hasta 1,5 micrómetros.

5 En la realización preferida del método según la presente invención las partículas de poliisopreno sintético están unidas entre sí a través de reticulaciones intrapartículas de poliisopreno y reticulaciones interpartículas de poliisopreno.

Ejemplos

10 Se produjeron preservativos según una formulación de la tabla 1.

15 Un método de medir la distribución de peso molecular y calcular la densidad de reticulación requiere cortar discos de muestras de preservativos e hinchar las muestras de disco en tolueno hasta el equilibrio. Se pesaron inicialmente los discos y se pesaron de nuevo después de hincharse. Se calculó la fracción volumétrica en equilibrio del caucho hinchado usando la ecuación mostrada a continuación. En esta ecuación P_r es la densidad del caucho (0,92 g/cm³), P_s es la densidad del tolueno (0,862 g/cm³), W_r es el peso del caucho antes del hinchamiento y W_s es el peso del caucho hinchado.

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

20 Se usó la fracción volumétrica en la ecuación de Florey-Rehner mostrada a continuación para calcular la densidad de reticulación. En esta ecuación n es la densidad de reticulación, V_s es el volumen molar de tolueno, el disolvente de hinchamiento, que es de 106,3 cm³/mol, V_r es la fracción volumétrica de la fase de caucho en el gel hinchado, y χ es el parámetro de interacción de tolueno-cis-poliisopreno, que es de 0,39.

25 En una realización preferida del método según la presente invención

$$n = \frac{-1 [\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s \left[V_r^{\frac{1}{3}} - 0,5V_r \right]}$$

30 Se calculó el peso molecular entre reticulaciones mediante la siguiente ecuación.

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

Ejemplo 1

35 La tabla 4 mostrada a continuación informa sobre el peso molecular entre reticulaciones medida y la correspondiente densidad de reticulación para varios preservativos de poliisopreno sintético fabricados según las realizaciones de la divulgación objeto. Cuanto mayor es el peso molecular entre reticulaciones, menor es la densidad de reticulación.

40 Los datos presentados indican que el procedimiento de la presente divulgación da como resultado preservativos de poliisopreno sintético que tienen un peso molecular entre reticulaciones muy consistente, proporcionando un preservativo que tiene propiedades mecánicas adecuadas. La densidad de reticulación para los preservativos según las presentes realizaciones es de 0,0000845 mol/cm³, que es comparable con la del caucho natural, que tiene una densidad de reticulación de 0,0000159 mol/cm³,

Tabla 4 Peso molecular,						
Muestra	Peso original, mg	Peso hinchado promedio, mg	Vr	Vr promedio	n mol/cm ³	Mc g/mol
1	76,1	460,8	0,1564	0,1564	8,452 × 10 ⁻⁵	10886
2	76,3	448,1	0,1613			
3	74,9	467,6	0,1516			

La figura 1 representa una primera microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una superficie de un

preservativo, según las realizaciones de la divulgación.

La figura 2 representa una segunda imagen de TEM de una superficie de un preservativo, según las realizaciones de la divulgación;

5

la figura 3 representa una tercera imagen de TEM de una superficie de un preservativo, según las realizaciones de la divulgación; y

10

la figura 4 representa una cuarta imagen de TEM de una superficie de un preservativo, según las realizaciones de la divulgación.

Los preservativos estudiados en las imágenes de TEM primera, segunda, tercera y cuarta se prepararon de la siguiente manera. Se lavó cada preservativo en propan-2-ol para eliminar el lubricante y luego se sumergió en propan-2-ol que contenía una pequeña cantidad de talco para impedir la adhesión y, por tanto, también facilita la manipulación. Luego se secó al aire el preservativo. Se cortaron varios anillos del preservativo usando un cortador paralelo de doble cuchilla con las cuchillas con una separación nominal de 10 mm. Estos anillos se usaron para los dos métodos de análisis: visualización de red mediante TEM y medición de V_r mediante hinchamiento en equilibrio.

15

20

Visualización de red. Después de la extracción durante la noche en acetona, se hinchó la muestra de preservativo en equilibrio en estireno. Luego se transfirió la muestra a cápsulas de gelatina y se polimerizó mediante calentamiento. Luego se prepararon cortes ultradelgados mediante ultramicrotomía a temperatura ambiente usando cuchillos de vidrio. Se recogieron los cortes en un recipiente lleno de agua y se relajaron con vapor de xileno antes de recogerlos en rejillas de TEM. Luego se tiñeron los cortes con vapor de tetróxido de osmio durante una hora. El tetróxido de osmio reacciona con los dobles enlaces carbono-carbono y, por tanto, muestra la red del caucho como más oscura que el poliestireno. Se proporcionan micrografías de TEM representativas (véase TEM16803-6) en las figuras 1-4.

25

30

Las partículas de látex estaban muy unidas entre sí, pero pudieron observarse a menudo los límites entre las partículas. Las muestras también contienen muchos huecos, es decir, zonas en las que el estireno se ha infiltrado para formar una gran zona pálida. Algunos de estos huecos contienen pequeñas partículas oscuras por lo que parece probable que la mayoría o todos ellos sean provocados por conjuntos de formación de estireno alrededor de estas partículas que no se han unido al caucho. Un hueco que parece vacío puede contener en realidad una partícula que no es visible porque estaba o bien por encima o bien por debajo del corte.

35

También hay algunos parches oscuros pequeños en el interior de algunas de las partículas de caucho. No parecen partículas sino pequeñas zonas de la red del caucho que tienen algo de material denso en electrones (es decir, alto número atómico) unido a las mismas.

40

La incertidumbre en la dimensión de la escala gráfico es $\pm 10\%$ en todas las micrografías de TEM.

Las partículas de látex, es decir, las partículas de poliisopreno sintético catalizado usando catalizadores de Ziegler-Natta, presentaban una unión estrecha.

45

Todos los valores numéricos enumerados en el presente documento son a modo de ejemplo, no deben considerarse limitativos, e incluyen intervalos entre los mismos, y pueden ser inclusivos o exclusivos de los puntos finales. Los intervalos opcionalmente incluidos pueden ser de valores de números enteros entre los mismos, en el orden de magnitud enumerado o el siguiente orden de magnitud más pequeño. Por ejemplo, si el valor del intervalo más bajo 0,1, los puntos finales opcionalmente incluidos pueden ser 0,2, 0,3, 0,4 ... 1,1, 1,2, y similares, así como 1, 2, 3 y similares; si el intervalo más alto es de 10, los puntos finales opcionalmente incluidos pueden ser de 7, 6, y similares, así como 7,9, 7,8, y similares.

50

Para facilitar la comprensión, se han usado números de referencia idénticos, donde era posible, para designar elementos comparables que son comunes a las figuras. Las figuras no están dibujadas a escala y pueden simplificarse para mayor claridad. Se contempla que los elementos y las características de una realización pueden incorporarse de manera beneficiosa en otras realizaciones sin enumeración adicional.

55

REIVINDICACIONES

1. Artículo polimérico que comprende:

5 una capa elastomérica que comprende partículas de poliisopreno sintético curado que comprenden: un material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta reticulado con azufre;

10 en el que las partículas de poliisopreno sintético se someten a prevulcanización, y la capa elastomérica comprende una estructura postvulcanizada que tiene un peso molecular entre reticulaciones (M_c) de menos de 11.000 g/mol.

2. Artículo polimérico según la reivindicación 1, en el que el material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta comprende una macroestructura ramificada.

15 3. Artículo polimérico según cualquier reivindicación anterior, en el que el material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta comprende un contenido de isómero cis-1,4 del 95 % en peso o mayor, preferiblemente en el que el material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta comprende un contenido de isómero cis-1,4 de aproximadamente el 96 % al 97 % en peso; y/o un contenido de isómero trans-1,4 del 1 % en peso o menos; y/o un contenido de isómero 3,4 del 5 % en peso o menos.

20 4. Artículo polimérico según cualquier reivindicación anterior, en el que el artículo tiene un grosor en el intervalo de desde 0,030 hasta 0,065 mm.

25 5. Artículo polimérico según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas de poliisopreno sintético tienen una mediana de diámetro de partícula en el intervalo de aproximadamente desde 0,2 hasta 2 micrómetros.

30 6. Artículo polimérico según cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas de poliisopreno sintético están unidas entre sí a través de reticulaciones intrapartículas de poliisopreno y reticulaciones interpartículas de poliisopreno.

7. Preservativo que comprende:

35 una capa elastomérica que comprende partículas de poliisopreno sintético curado que se someten a prevulcanización y se reticulan con azufre,

en el que las partículas de poliisopreno sintético comprenden un material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta que comprende:

40 un contenido de isómero cis-1,4 del 95 % en peso o mayor;

un contenido de isómero trans-1,4 del 1 % en peso o menos; y

un contenido de isómero 3,4 del 5 % en peso o menos;

45 en el que la capa elastomérica comprende una estructura postvulcanizada que tiene un peso molecular entre reticulaciones (M_c) de menos de 11.000 g/mol.

50 8. Preservativo según la reivindicación anterior, en el que la capa elastomérica forma un extremo abierto, un extremo cerrado y una vaina tubular que se extiende desde el extremo cerrado hasta el extremo abierto, y/o en el que el material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta comprende una macroestructura ramificada.

55 9. Preservativo según la reivindicación 7 u 8, en el que las partículas de poliisopreno sintético tienen una mediana de diámetro de partícula en el intervalo de aproximadamente desde 0,2 hasta 1,5 micrómetros.

10. Preservativo según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que las partículas de poliisopreno sintético están unidas entre sí a través de reticulaciones intrapartículas de poliisopreno y reticulaciones interpartículas de poliisopreno.

60 11. Método para producir un artículo polimérico, que comprende:

someter a prevulcanización una emulsión que comprende un material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta;

65 disponer un recubrimiento elastomérico de la emulsión que comprende el material de poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta sobre un formador sumergiendo el formador en la emulsión del material de

poliisopreno catalizado con compuesto de Ziegler-Natta; y

curar el recubrimiento elastomérico para formar una capa elastomérica del artículo polimérico;

5 en el que la capa elastomérica comprende partículas de poliisopreno sintético curado reticuladas con azufre, y una estructura postvulcanizada que tiene un peso molecular entre reticulaciones (M_c) de menos de 11.000 g/mol.

10 12. Método según la reivindicación 11, en el que el artículo polimérico comprende un preservativo y la capa elastomérica forma un extremo abierto, un extremo cerrado y una vaina tubular que se extiende desde el extremo cerrado hasta el extremo abierto.

15 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que las partículas de poliisopreno sintético curado comprenden tanto reticulaciones con azufre intrapartículas de poliisopreno como reticulaciones con azufre interpartículas de poliisopreno.

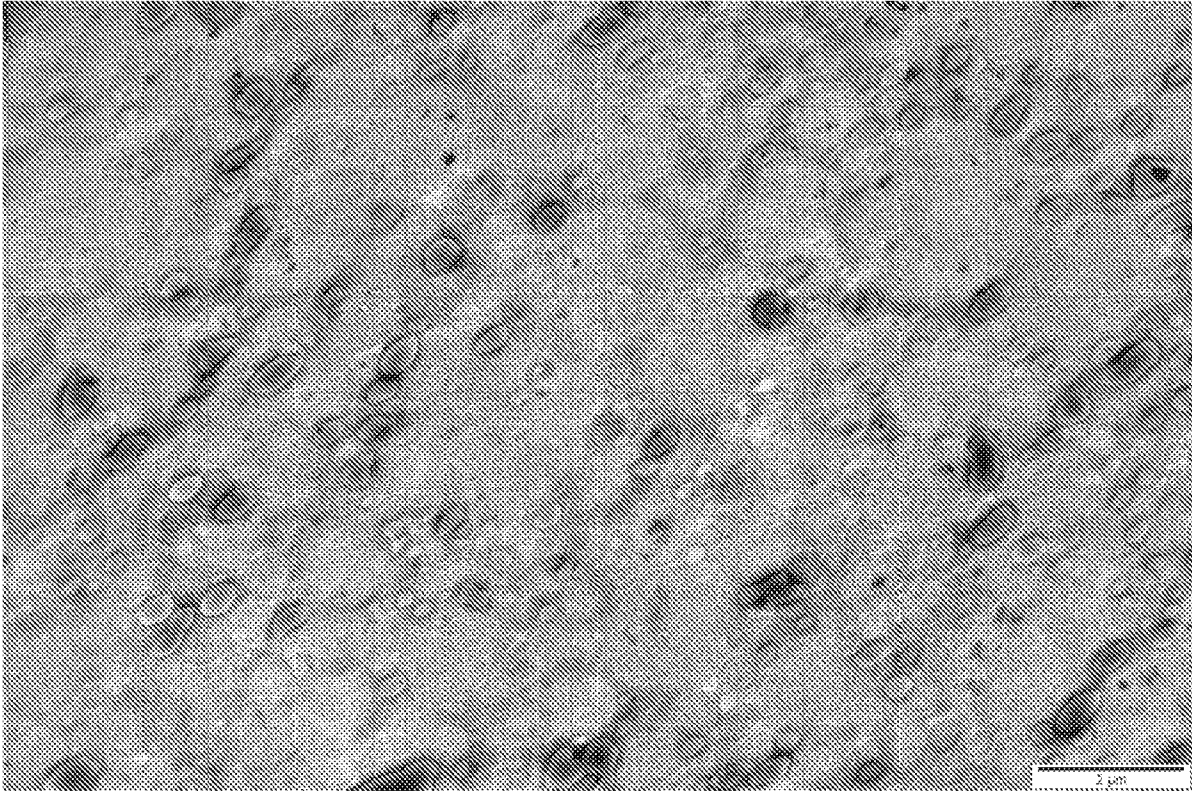


FIG. 1

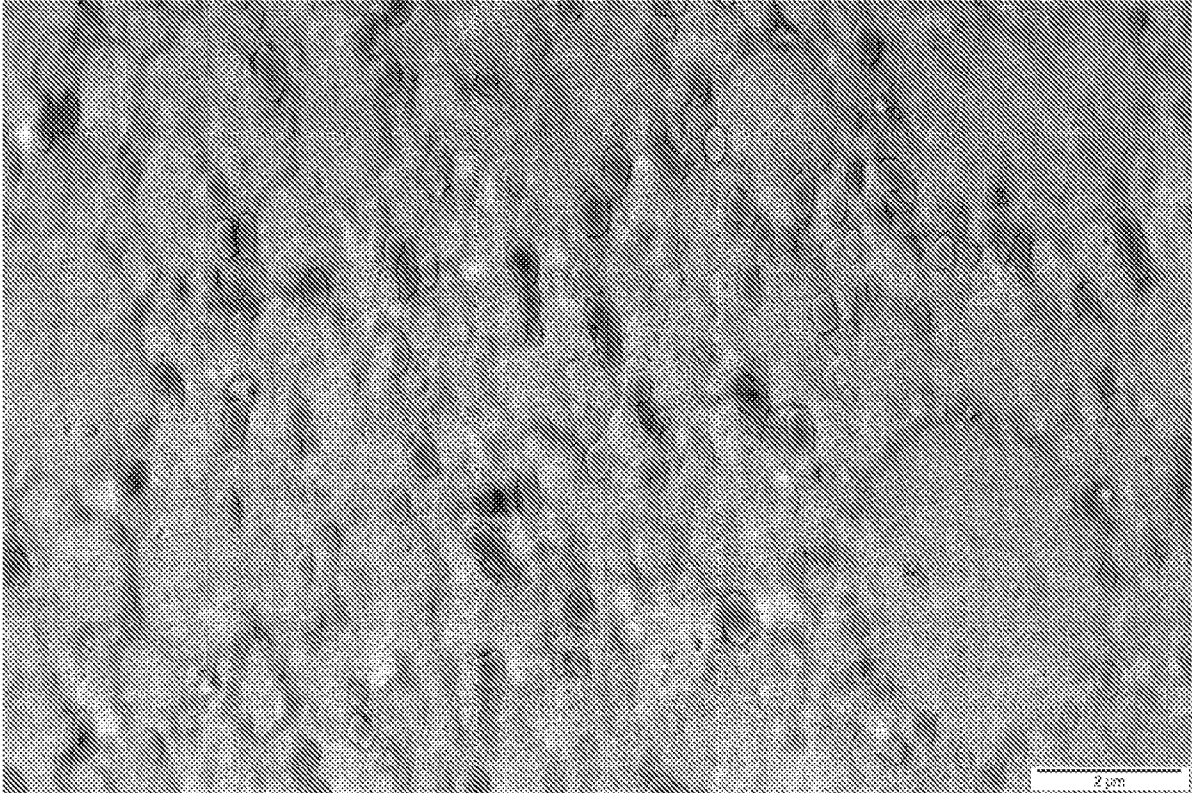


FIG. 2

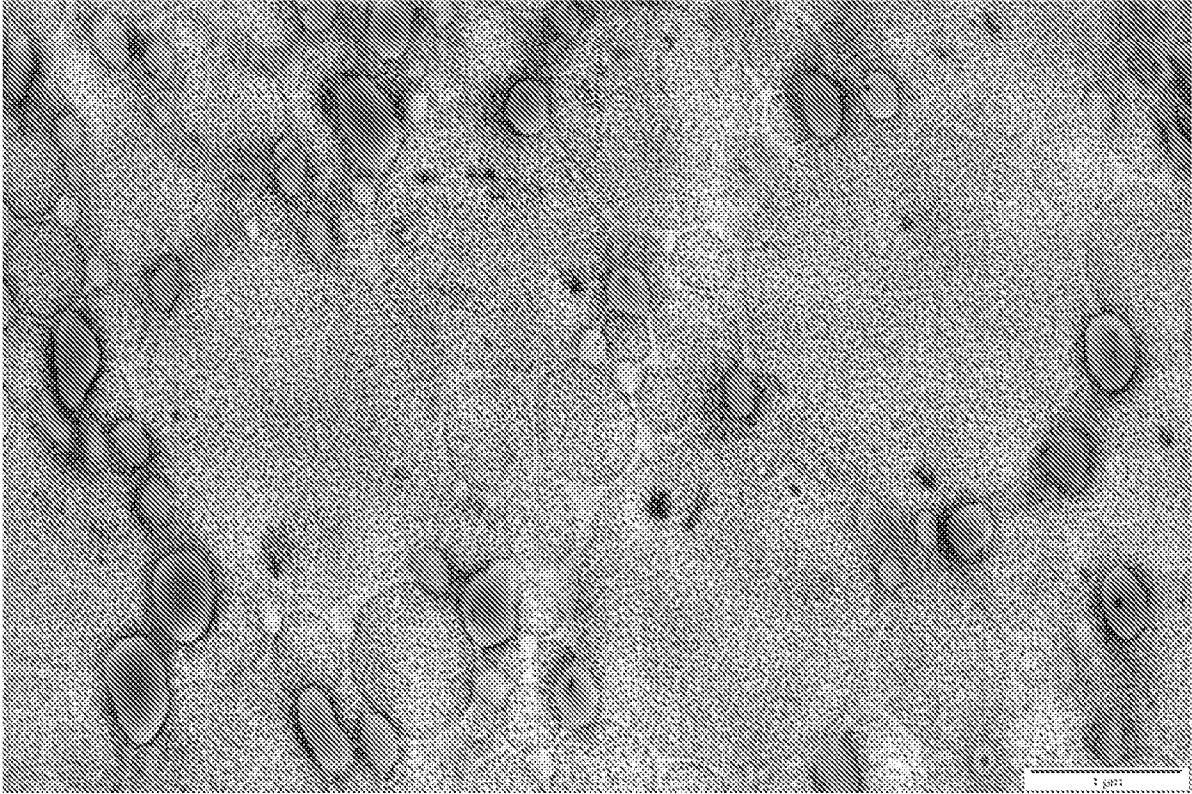


FIG. 3

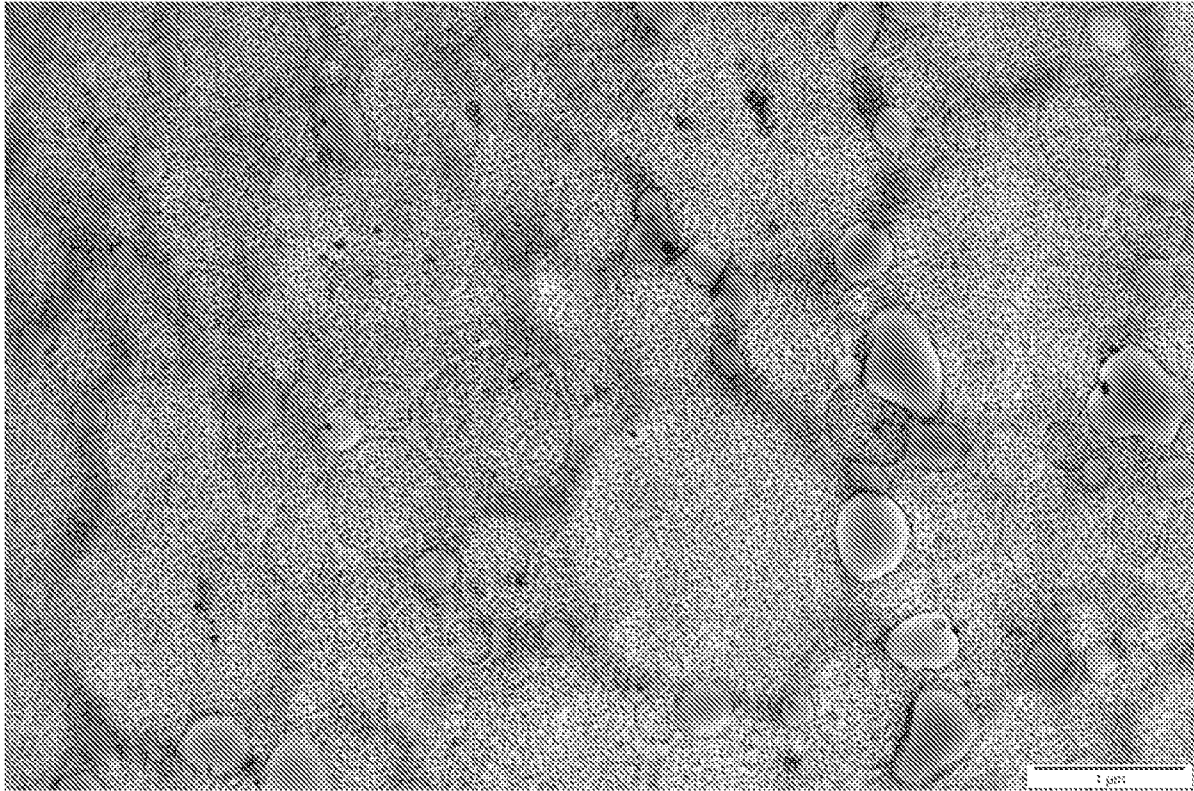


FIG. 4

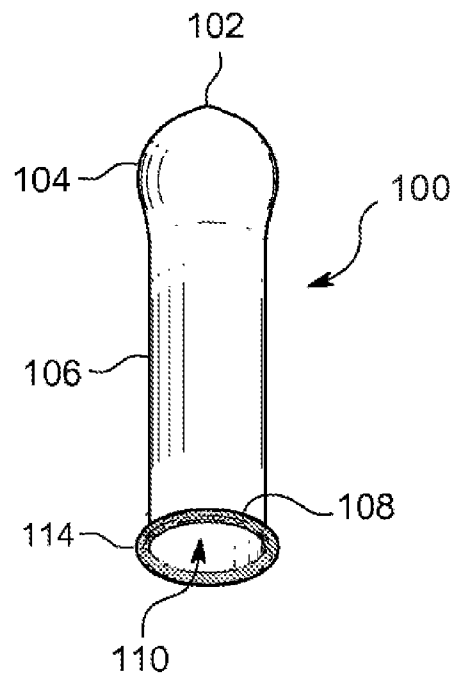


FIG. 5