



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 290 788**

⑤1 Int. Cl.:
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **05000310 .2**
⑧6 Fecha de presentación : **10.01.2005**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1555287**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

⑤4 Título: **Guantes médicos flexibles de nitrilo que tienen propiedades de relajación mejoradas.**

③0 Prioridad: **13.01.2004 US 755676**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

⑦3 Titular/es: **Microflex Corporation**
2301 Robb Drive
Reno, Nevada 89523, US

⑦2 Inventor/es: **Tao, Jian**

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Guantes médicos flexibles de nitrilo que tienen propiedades de relajación mejoradas.

5 Antecedentes de la invención

Los guantes de látex de caucho natural proporcionan protección excelente contra numerosos patógenos peligrosos y muchos productos químicos fuertes. La industria de fabricación de guantes de látex de caucho natural creció vertiginosamente a principios de los años 1980, especialmente en el Extremo Oriente. Sin embargo, poco tiempo después se reconoció que las proteínas inherentes del látex de caucho natural podrían causar la aparición de reacciones alérgicas (Tipo I) en ciertas personas. En casos raros, la reacción alérgica podría ser fatal. Por esta razón, deben proporcionarse para dichas personas alternativas, a los guantes de látex de caucho natural.

Aunque una serie de materiales sintéticos, con inclusión del caucho nitrilo-butadieno (NBR), policloropreno (CR), poliuretano (PU), poliisopreno (IR), poli(cloruro de vinilo) (vinilo, PVC), polietileno (PE), etc. así como muchas de sus mezclas y sus copolímeros han sido utilizados como alternativas al látex de caucho natural, la eficiencia global y el coste de las alternativas no son totalmente satisfactorios. Entre las alternativas, el caucho nitrilo-butadieno es el más popular, un guante elástico a un coste razonable.

La Patente U.S. 5.014.312, y la Reexpedición de Patente RE 35.616, expedidas ambas a Tillotson *et al.*, cubren guantes de caucho nitrilo-butadieno. Las patentes abordan las propiedades de relajación. El estrés (o módulo) del material bajo esfuerzo constante al cabo de 6 minutos debe ser menor que el 50% de su valor inicial. La mayoría de los guantes de nitrilo disponibles comercialmente en la actualidad tienen su propiedad de relajación agrupada en torno a aproximadamente 40%, aunque la misma podría variar desde 30 a 45%. Otros guantes podrían tener resistencia a la tracción, o elongación, mejorada o menos aditivos que pudieran causar reacciones alérgicas de Tipo IV (ZnO, etc.). Ninguno de ellos ha exhibido relajaciones al cabo de los 6 minutos que pudieran sobrepasar 50%.

La Patente U.S. Número 6.031.042, expedida a Lipinski revela una formulación de caucho de nitrilo. La formación no contiene cantidad alguna de óxido de cinc, y únicamente 1,0 PHR de azufre, dando como resultado una propiedad de relajación de sólo aproximadamente 40%. No se hace consideración alguna acerca del ajuste de la formulación para afinar la propiedad de relajación del guante.

La Patente U.S. Número 6.566.435, expedida a Tech *et al.* describe una formulación de látex de nitrilo que contiene menos de 0,5 PHR de óxido de cinc y azufre. No se presta consideración alguna a un producto con un contenido de óxido de cinc mayor que 0,5 partes por cien y menos de 1,0 partes por cien con una propiedad de relajación afinada por encima de 50%.

La propiedad de relajación no es un parámetro de control de calidad requerido por la ASTM para guantes. Sin embargo, junto con el módulo, otro parámetro de control de calidad no requerido por la ASTM para guantes, pueden caracterizar la eficiencia y la sensación táctil de un guante. Cuanto mayor es la propiedad de relajación, tanto mejor se adaptará el guante a la forma de una mano. Dicho de otro modo, el guante se aflojará al cabo de un rato. En cambio, si se combinara una relajación alta con un módulo alto, el guante podría causar rápidamente fatiga en los dedos. Los guantes de látex de caucho natural tienen una relajación > 80% y un módulo de 300% (< 2 Mpa), mientras que los guantes de caucho nitrilo-butadieno exhiben relajación menor (valor típico 40%) y un módulo mucho mayor para 300% (> 7 MPa).

La propiedad de relajación es una característica intrínseca de la naturaleza del material. La mayoría de los látex de nitrilo-butadieno fabricados por polimerización en emulsión producirían una relajación de aproximadamente 40%, como se demuestra por los guantes de nitrilo disponibles actualmente. Esta propiedad inherente está causada fundamentalmente por la estructura de las cadenas del polímero, que podría estar determinada por el mecanismo de polimerización. Los vendedores de caucho nitrilo-butadieno diferentes podrían tener parámetros de control y procedimientos distintos, pero sus productos tienen muy poca diferenciación debido al hecho de que todos ellos utilizan polimerización en emulsión por razones económicas.

Los látex de nitrilo-butadieno, producidos por mecanismos de polimerización distintos de la emulsión, a saber por aplicaciones de inmersión podrían tener estructura muy diferente, y por tanto perfiles de relajación distintos, pero no existen productos de este tipo que estén disponibles comercialmente en este momento debido a su coste. Una vez que la estructura de la cadena de polímero se ha predefinido en la polimerización, queda poco por hacer para manipularla. Es un objetivo de la invención afinar este parámetro (relajación) a un valor por encima de 50%. Entretanto, las otras propiedades mecánicas deben cumplir los requerimientos de la ASTM.

Sumario de la invención

La invención es la manipulación del contenido de óxido de cinc, mayor que 0,5% hasta menor que 1,0%, y del contenido de azufre, 3 PHR a 5 PHR, de los cauchos nitrilo-butadieno y condiciones de vulcanización seleccionadas que pueden conseguirse económicamente con instalaciones de producción comunes. La manipulación de estos componentes afecta a la propiedad de relajación de los guantes formados por este material. Se producen guantes que tienen una propiedad de relajación mayor que 50%, y un módulo bajo (aproximadamente 3 MPa). El guante mantiene una

ES 2 290 788 T3

resistencia final a la tracción adecuada (> 20 MPa) y elongación ($> 500\%$). El guante se produce por un proceso de vulcanización, que dura de 5 a 60 minutos a temperaturas comprendidas entre 300°F y 400°F ($148,9^{\circ}\text{C}$ y $204,4^{\circ}\text{C}$). La resistencia a la tracción y la elongación son muy superiores a los requerimientos de la ASTM para guantes médicos. Los requerimientos actuales de la ASTM se contienen en ASTM D412-92. Gracias a una vulcanización suficiente, las películas producidas proporcionan protección satisfactoria contra la penetración vírica. La resistencia al desgarro es también mejor debido al menor módulo.

Descripción detallada de la invención

Composición

El caucho nitrilo-butadieno carboxilado sufre dos clases de reticulación en la formulación y la vulcanización normales. La primera es aquella en la que los grupos ácidos carboxilados se unen unos a otros por una reacción con óxido de cinc a la temperatura ambiente. La segunda clase de reticulación consiste en que los bloques insaturados de butadieno se reticulan por un sistema convencional de azufre a temperaturas elevadas.

Una de las formulaciones preferidas de los autores de la presente invención produce películas cuyas propiedades son comparables a las del látex de caucho natural (módulo $300\% < 2$ MPa, resistencia a la tracción > 20 MPa, y simultáneamente elongación $> 500\%$). Sin embargo, la relajación a los 6 minutos no puede ser mayor que 45% . Por esta razón, se ajustó el óxido de cinc para prevenir una reducción de la eficiencia. La formulación resultante se presenta en la tabla siguiente:

INGREDIENTES	PHR
Caucho nitrilo-butadieno	100
2,2'-Metileno-bis-(4-metil-6-butilfenol)	0,5
2-Mercaptobenzotiazol de cinc	?
Dibutilditiocarbamato de cinc (BZ)	?
Azufre	3,0
Hidróxido de potasio	1,0
Dióxido de titanio	0,5

Condiciones de vulcanización

El óxido de cinc ha sido utilizado como activador primario para los sistemas de vulcanización con azufre. Por ajuste de la cantidad de óxido de cinc, se utilizaron temperaturas más altas durante la vulcanización. Las películas después de lixiviación se secaron a 260°F ($126,7^{\circ}\text{C}$) y se vulcanizaron luego a 300 - 400°F ($148,9$ - $204,4^{\circ}\text{C}$) durante 5-60 minutos. Convencionalmente, las temperaturas de curado están comprendidas entre 240°F ($115,6^{\circ}\text{C}$) y 285°F ($140,6^{\circ}\text{C}$).

Propiedades mecánicas

Se encontró que es posible mantener una relajación $> 50\%$ a niveles de ZnO mayores aún por selección de un látex de nitrilo apropiado y variación de los parámetros de producción. Como se había previsto, cuanto mayor es el nivel de ZnO, tanto menor es la relajación y tanto más resistente es el guante. Sin embargo, los autores de la invención creen actualmente que una fórmula ulteriormente optimizada debería contener un mayor nivel de ZnO para proporcionar una vida útil más larga de los guantes.

Descripción	Relajación (R)	Elongación con envejecimiento (%)
ZnO 0	66	434
ZnO 0,5	62	470
ZnO 0,7	58	493
ZnO 0,85	53	515
Zno 1,0	48	520

ES 2 290 788 T3

Se formuló la correlación entre ZnO y relajación y elongación con envejecimiento. Se utilizaron 3,0 PHR de azufre en todos estos datos presentados.

Como resultado, se encontró que formulaciones de óxido de cinc con porcentajes que variaban desde mayor que 0,5% a 1,0%, y condiciones de vulcanización producen propiedades de relajación más altas, mayores que 50%, y un guante flexible mejorado. Cada formulación tenía un componente de azufre de 3,0 PHR. Esta combinación exhibe una eficiencia más equilibrada.

El compuesto óxido de cinc exhibía una relajación mayor que 50%. La pulverización y/o lixiviación no tenían impacto significativo alguno sobre las propiedades de los guantes. Las formulaciones producen compuestos mejorados y condiciones de vulcanización optimizadas (temperatura y duración). Las nuevas formulaciones y los nuevos procedimientos se realizan fácilmente en condiciones económicas en las líneas comunes de producción de guantes de nitrilo. Dependiendo de las aplicaciones deseadas, podrían producirse en la misma fórmula tanto guantes con polvo como guantes exentos de polvo.

En una formulación con óxido de cinc y azufre, dos clases de mecanismos de reticulación controlan la vulcanización del NBR carboxilado. A la temperatura ambiente, el óxido de cinc reacciona con los grupos carboxilo para formar reticulación iónica, dando como resultado una relajación baja. Por el contrario, la reticulación con azufre, especialmente multi-reticulación con azufre entre los enlaces dobles de las cadenas de polibutadieno da como resultado una relajación alta. Variando la relación de estos dos componentes, es posible sintonizar la relajación en cierto grado. La realización con óxido de cinc descrita previamente alcanzaba una relajación tan alta como 62%, comparada con 40% para una fórmula normal con óxido de cinc y azufre. Con un contenido limitado de óxido de cinc mayor que 0,5 partes de óxido de cinc por 100 partes de NBR y menor que 1,0 partes de óxido de cinc por 100 partes de NBR, y 3,0-5,0 partes de azufre por 100 partes de NBR, puede alcanzarse todavía una relajación mayor que 50%. El efecto de la variación de la relación del óxido de cinc y el azufre se resume en la tabla siguiente:

Partes de óxido de cinc por 100 partes de NBR	Partes de azufre por 100 partes de NBR	Relajación (%)
1	3	48
0,85	3	53
0,70	3	58
0,5	3	62

Como puede verse, la disminución de la cantidad de óxido de cinc aumenta la propiedad de relajación. Estos elastómeros se fabricaron conforme al mismo proceso de vulcanización arriba descrito.

Como se ha mencionado anteriormente, la relajación es una propiedad intrínseca de la estructura del polímero y, en el NBR carboxilado, el factor más predominante es la estructura de la cadena de polibutadieno. En el NBR carboxilado disponible comercialmente, sintetizado por polimerización en emulsión, el bloque de polibutadieno está constituido por tres tipos de enlaces dobles: 1,2; cis 1,4; y trans 1,4. Una mayor proporción de la estructura cis 1,4 produce relajación alta. Es posible sintetizar polibutadieno con estructuras cis 1,4 dominantes en un disolvente orgánico. De este modo es posible alcanzar mayor relajación, > 80%, con la fórmula normal. Para un NBR que no está carboxilado, no se produce reacción alguna entre el óxido de cinc y los grupos carboxilados y por consiguiente el contenido de óxido de cinc puede no ser importante. El caucho natural puede tener una propiedad de relajación > 80% con una parte por 100 de óxido de cinc.

Si bien la invención se ha descrito con respecto a una realización preferida, podrían ser evidentes variaciones y modificaciones para una persona con experiencia ordinaria en la técnica sin apartarse del espíritu de la invención.

ES 2 290 788 T3

REIVINDICACIONES

1. Una fracción de elastómero para un guante que comprende:

- 5 - 100 partes de un látex de caucho nitrilo-butadieno;
- azufre comprendido entre 3,0 y 5,0 partes por 100 partes del látex de caucho nitrilo-butadieno;
- 10 - óxido de cinc, presente en una cantidad mayor que 0,5 partes por cien y menor que 1,0 partes por cien partes de caucho nitrilo-butadieno;

en donde dicho elastómero tiene una propiedad de relajación mayor que 50%.

15 2. La formulación de elastómero para un guante de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual dicho elastómero está vulcanizado a 300-400° Fahrenheit (148,9-204,4°C) durante 5-60 minutos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65