



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103096742 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201180037913.5

(22)申请日 2011.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103096742 A

(43)申请公布日 2013.05.08

(30)优先权数据

12/820,580 2010.06.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.02.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041467 2011.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/163377 EN 2011.12.29

(73)专利权人 维健股份有限公司

地址 美国亚历桑那

(72)发明人 C·P·哈曼 S·S·皮拉姆施塔姆

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51)Int.Cl.

A41D 19/00(2006.01)

审查员 黄娟

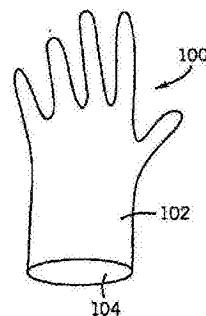
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54)发明名称

聚乳酸手套及其制造方法

(57)摘要

公开了可生物降解的一次性手套及其制造方法,其中制造手套所使用的弹性体材料包括与可生物降解的增塑剂结合的聚乳酸聚合物组分。



1. 包括至少一层弹性体层的手套, 该至少一层弹性体层包含:

聚乳酸聚合物组分;

可生物降解的增塑剂组分, 其为辛基苯酚乙氧化物和柠檬酸酯, 或辛基苯酚乙氧化物和异山梨醇二酯; 和

其中手套的厚度为约0.01mm-2mm, 拉伸强度为至少10MPa, 和伸长率高于约200%, 并且其中聚乳酸聚合物组分分散在可生物降解的增塑剂中形成聚乳酸聚合物增塑溶胶或聚乳酸聚合物有机溶胶, 由聚乳酸聚合物增塑溶胶或聚乳酸聚合物有机溶胶浸涂形成手套。

2. 权利要求1的手套, 其中手套的厚度为约0.05mm-约0.2mm, 拉伸强度为约10MPa-25MPa, 伸长率为约250%-450%, 和100%伸长率下的模量为约1MPa-4MPa。

3. 权利要求1的手套, 其中聚乳酸聚合物组分包括D-聚乳酸, L-聚乳酸, D, L-聚乳酸, 内消旋-聚乳酸, 以及D-聚乳酸、L-聚乳酸、D, L-聚乳酸和内消旋-聚乳酸的任何组合。

4. 权利要求1的手套, 其中聚乳酸聚合物组分包括约50wt%-80wt%, 和可生物降解的增塑剂组分包括约20wt%-40wt%。

5. 权利要求4的手套, 进一步包括非离子表面活性剂。

6. 权利要求1的手套, 其中至少一层弹性体层进一步包括选自聚乙醇酸, 聚己内酯, 聚羟基丁酸酯, 脂族聚酯, 聚亚烷基酯, 聚酯酰胺, 聚乙烯酯, 聚酯碳酸酯, 聚乙烯醇, 聚酸酐, 多糖的均聚物、嵌段、接枝、无规、共聚物和聚合物共混物及其组合中的可生物降解的聚合物树脂。

7. 权利要求1的手套, 进一步包括掺入到至少一层弹性体层的一层或更多层内的香气组分, 抗微生物剂, 防粘剂, 植物提取物, 促进穿戴剂, 着色剂组分, 和治疗组分中的至少一种。

8. 形成薄制品的方法, 该方法包括:

在可生物降解的增塑剂内分散聚乳酸聚合物粉末, 形成PLA聚合物增塑溶胶或PLA聚合物有机溶胶; 和

使用该PLA聚合物增塑溶胶或PLA聚合物有机溶胶, 形成薄制品,

其中可生物降解的增塑剂为辛基苯酚乙氧化物和柠檬酸酯, 或辛基苯酚乙氧化物和异山梨醇二酯。

9. 权利要求8的方法, 进一步包括制备平均粒度低于约100微米的聚乳酸聚合物粉末。

10. 权利要求8的方法, 其中分散步骤包括选择与聚乳酸聚合物相容的增塑剂, 混合该增塑剂与聚乳酸聚合物粉末, 形成PLA增塑溶胶, 和控制用于浸涂形成工艺的PLA增塑溶胶的粘度。

11. 权利要求10的方法, 其中通过混合约50wt%-80wt%的聚乳酸聚合物粉末和约20wt%-40wt%的增塑剂组分, 形成PLA增塑溶胶。

12. 权利要求10的方法, 其中PLA增塑溶胶进一步包括非离子表面活性剂。

13. 权利要求10的方法, 其中控制用于浸涂形成工艺的粘度包括添加稀释剂, 从而形成PLA有机溶胶。

14. 权利要求13的方法, 其中控制粘度进一步包括添加分散剂。

15. 权利要求10的方法, 其中形成步骤包括由PLA增塑溶胶浸涂形成手套, 其中在PLA增塑溶胶内浸涂手套成形器、并加热以使聚乳酸聚合物融合, 形成含至少一层聚乳酸聚合物

弹性体层的手套。

16. 用于形成薄制品的聚乳酸聚合物分散体,它包括:

在可生物降解的增塑剂内分散的聚乳酸聚合物粉末,以形成选自聚乳酸聚合物增塑溶胶或聚乳酸聚合物有机溶胶的分散体;和

其中可生物降解的增塑剂与聚乳酸聚合物相容,所述可生物降解的增塑剂为辛基苯酚乙氧化物和柠檬酸酯,或辛基苯酚乙氧化物和异山梨醇二酯。

17. 权利要求16的分散体,其中增塑溶胶的粘度适于浸涂形成工艺,其中增塑溶胶包括约50wt%-80wt%的聚乳酸聚合物粉末和约20wt%-40wt%的增塑剂。

18. 权利要求17的分散体,进一步包括非离子表面活性剂。

19. 权利要求16的分散体,进一步包括分散剂;其中有机溶胶的粘度适合于浸涂形成工艺。

20. 权利要求16的分散体,其中薄制品是弹性体手套。

聚乳酸手套及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉参考

发明领域

[0002] 本发明一般地涉及一次性手套。更特别地,本发明涉及由聚乳酸构造的可生物降解的一次性手套及其制造方法。

[0003] 发明背景

[0004] 医疗界、科学界和工业界的成员广泛地使用一次性手套,保护穿戴者避免化学品暴露,机械磨蚀,环境危害和生物危害污染,并防止疾病或污染物传播。在进行外科手术或其他医疗或牙科工序,例如检查患者的同时,健康护理提供者经常穿戴一次性手套;因此,手套常常也称为一次性检查手套或者一次性外科手术手套。一次性手套对身体产生的生物流体、组织和固体或者其他污染物(人类或动物)不可渗透,从而有利地保护穿戴者避免病原体 and 疾病的污染(fomitic)传播(通过窝藏致病生物的对象传播)。

[0005] 一次性手套还被个人穿戴,所述个人希望保护他们的手避免各种化学品、材料和可能刺激、损坏或干燥使用者皮肤,且可能有害或潜在地有害的物体,如果允许接触或渗透真皮阻挡层的话。科学家、清洁服务工、食品操作者、法律实施工作者、美容师或具有特殊保护需要的其他工人在职业环境中可穿戴这些手套。因此,一次性手套也可称为保护性手套,食品操作手套或工业手套。

[0006] 本领域已知的是,一次性手套薄且具有挠性,并且典型地由各种聚合物材料/树脂(此处称为“弹性体”或“弹性体材料”或“弹性体共混物”)制造。

[0007] 在制造一次性手套中典型地使用的弹性体类型包括诸如合成橡胶或塑料之类的材料。这些材料的实例可包括,但不限于,合成聚异戊二烯,氯丁二烯(包括共轭二烯烃氯丁二烯的氯丁橡胶-均聚物),聚氨酯(“PU”),聚氯乙烯(“PVC”),苯乙烯丁二烯苯乙烯(“SBS”),苯乙烯异戊二烯苯乙烯(“SIS”),硅酮,丁二烯甲基丙烯酸甲酯,丙烯腈,苯乙烯乙烯丁二烯苯乙烯(“SEBS”),和/或丙烯酸酯-基水凝胶。与最终使用的应用类型和/或所使用的具体热塑性塑料无关,弹性体手套典型地在单次使用之后扔掉,因此产生显著大量的废物。

[0008] 重要的是,在制造一次性手套中所使用的许多聚合物是石油基聚合物且抗环境降解。确实,对不可生物降解的塑料废物的环境影响的担忧增长,和这些塑料的替代处置方法受到局限。例如,焚烧合成塑料产生有毒排放物,和满意的垃圾填埋场所变得愈加受到限制。

[0009] 此外,石油资源是有限的。确实,当石油储量的丰度下降时,原料和与制造这种不可生物降解的热塑性手套有关的生产成本因此增加。另外,政府的法规可增加不可生物降解的塑料的处置和循环成本,以适应垃圾填埋和/或由使用这些材料导致的环境影响。

[0010] 完全可生物降解的聚合物多年来已经可商购。在这些聚合物当中,聚乳酸在医疗植入物、缝合线和药物递送体系中因其可生物降解性而被深入研究且被批准用于各种医疗器件中。本领域众所周知的是,聚乳酸聚合物具有与石油-基合成聚合物相当的物理性能,从而相对于其他可生物降解聚合物,使得它们变得有用。

[0011] 可由乳酸(乳酸酯)制造聚乳酸。乳酸是在食品中作为防腐剂和调味剂广泛使用的一种天然分子。它是聚合物中聚丙交酯族的化学合成中的主要高分子链节。尽管它可化学合成,但主要通过微生物发酵糖类,例如葡萄糖或己糖获得乳酸。这些糖原料可衍生于土豆皮,玉米,小麦,和日常废物。然后使用通过发酵生产的乳酸单体,制备聚丙交酯聚合物。

[0012] 乳酸基本上以两种立体异构体形式存在,它们得到数种形态上不同的聚合物:D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,内消旋-聚乳酸及其任何结合物。D-聚乳酸和L-聚乳酸是立体等规聚合物。D,L-聚乳酸是由D-和L-乳酸的混合物获得的外消旋聚合物,和可由D,L-丙交酯获得内消旋-聚乳酸。由光学活性的D和L单体获得的聚合物是半晶材料,但光学无活性的D,L-聚乳酸是基本上无定形的。

[0013] PLA在两个阶段中发生降解。首先,酯基逐渐被水水解,形成乳酸和其他小分子,然后通过环境内的微生物分解这些产物。另外,PLA产物的处置比常规聚合物更加容易,这是因为聚乳酸清洁地焚烧且具有较低的能量产生,从而允许较高的焚烧器设施生产量。此外,PLA不含氯或芳族基团,因此PLA的燃烧更加象纸张,纤维素,和/或碳水化合物-产生很少的燃烧副产物。

[0014] 另外,与常规的合成石油-基聚合物不同,可由可再生资源制造聚乳酸,这是因为聚乳酸最终由其生产的乳酸酯可衍生于农业副产物,例如玉米淀粉或其他富含淀粉的物质,例如玉米,糖类或小麦的发酵。

[0015] 可生物降解的一次性手套通常仅仅在本领域中是非常公知的;然而,迄今为止已知的手套无一由聚乳酸聚合物构造。特别地,PLA比许多石油-衍生的日用塑料更加昂贵,和正因为如此,使用PLA用于一次性医疗和/或工业手套是成本昂贵的-特别是若考虑到例如在医院和诊所中所使用的一次性手套的绝对数量。此外,在生产一次性医疗手套中,以前教导过对于使用PLA聚合物来说,与使用某些增塑剂有关的致癌性和毒性担心。

[0016] Eichelbaum的美国专利No.6,393,614公开了具有口袋(pockets)的一次性的松配合的手套用于携带来自患者的物品,例如棉球或卫生护垫。尽管认为该手套理论上是可生物降解的,但没有性公开或暗示构造的材料或降解性的技术规格。确实,'614专利没有能或者提供在本发明范围内考虑的可生物降解材料或者构造/制造方法的说明。

[0017] 因此,需要由可生物降解的弹性体材料构造的一次性手套作为常规的不可生物降解手套材料的替代品,以降低与使用一次性手套有关的废物量和/或降低对石油基手套的依赖性。特别地,需要满足与它们打算的最终使用应用有关的耐久性要求,工业指导原则和/或联邦食品和药品安全要求的可生物降解的手套。本发明进一步的目的是提供可生物降解的手套,它具有常规的不可生物降解的热塑性手套的触感、拉伸和敏感度。

[0018] 因此,本发明的主要目的是提供由聚丙交酯聚合物制造的可生物降解的一次性手套。本发明的相关目的是提供在宽泛的各种应用中使用的一次性手套,其中包括,但不限于健康护理,食品操作,化妆,生物医药,电子和/或房屋清洁室应用,其中一次性手套由单独的聚乳酸或与其他可生物降解的弹性体材料结合的聚乳酸构造。所得手套至少部分可生物降解和/或满足特定的工业、政府当局和/或环境机构确立的可生物降解性要求。

[0019] 另外,尽管也可由可以至少部分可生物降解的天然胶乳橡胶制造一次性手套,但与胶乳过敏性有关的问题对于一些使用者来说是严重的问题;从而使得需要在本领域中重要的非胶乳的可生物降解的一次性手套。

[0020] 因此,本发明进一步的目的是提供由聚乳酸和/或含聚乳酸组分的聚合物共混物制造的一次性手套,其中在所述聚合物共混物内,聚乳酸组分在手套的弹性体基体内的用量随所需的性质性能或最终使用应用而变化,其中包括诸如该应用要求的特定的化学渗透性和/或敏感度性能,所要求的环境稳定性和/或所要求的降解速度(即氧化稳定性,臭氧、UV、温度和湿度)和/或所要求的物理性能(撕裂和/或穿孔强度)之类的因素。特别地,可构造本发明的聚丙交酯手套,满足针对可生物降解性和/或可堆肥性的相关ASTM标准。

[0021] 在不要求对现有的这种制品的制造方法显著改性的情况下,能制造根据本发明的优选的聚丙交酯一次性手套。此外,本发明的聚丙交酯一次性手套应当保留由常规的不可生物降解的弹性体材料构造的一次性手套的所有的所需的功能性特征。

[0022] 发明简述

[0023] 本发明克服了以上讨论的背景技术的缺点和局限性。利用本发明,公开了由聚丙交酯构造的可生物降解的一次性手套及其制造方法。本发明包括在宽泛的各种医疗和/或工业应用中使用的手套且不限于任何一种特定的应用。

[0024] 对于本申请的目的来说,术语“可生物降解”和/或“可生物降解性”是指可生物降解的塑料,其中降解来自于自然界存在的微生物,例如细菌,真菌和/或藻类的作用。“降解”是指导致材料结构显著变化的不可逆的过程,典型地其特征在于丧失性能(例如,完整性,分子量,结构或机械强度)和/或破碎。可通过环境条件,例如暴露于臭氧、紫外光、极端温度和/或湿度下,进行降解,且在一段时间内继续进行。

[0025] 因此,可设计本发明的可生物降解的手套,符合特定的政府机构和/或工业,例如相关的ASTM或ISO标准确立的任何可生物降解性和/或可堆肥性标准/要求。正因为如此,本发明不限于任何一个特定的可生物降解性标准和/或可生物降解性的降解速度,且大概是设计的选择。确实,本发明可包括在给定标准或法规所要求的一定降解速度下降解而设计的手套和/或仅仅在比常规的不可生物降解的手套快的速度下降解的手套。

[0026] 因此,本发明的可生物降解的手套可部分由一层或更多层包括聚乳酸聚合物组分的弹性材料构造。聚乳酸聚合物组分优选包括约1%-约100%的L-丙交酯单体,其余单体选自,但不限于,D-丙交酯,内消旋D,L丙交酯,D,L丙交酯单体及其组合。

[0027] 然而,与本发明的较宽的方面一致的是,聚乳酸聚合物组分可以是乳酸的任何均聚物,和/或乳酸的嵌段、接枝、无规和/或共聚物,其中包括D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,内消旋-聚乳酸,以及D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,和内消旋-聚乳酸的任何结合物,这取决于手套给定的最终使用应用和/或可生物降解性的特定/要求速度。

[0028] 本发明的一次性手套进一步包括一种或更多种可生物降解的增塑剂。在构造一层或更多层可生物降解手套所使用的聚丙交酯弹性体基体内提供可生物降解的增塑剂。这些增塑剂组分优选包括,但不限于,柠檬酸酯,例如柠檬酸三乙酯,乙酰基柠檬酸三乙酯,和/或乙酰基柠檬酸三丁酯。视需要,本发明的一次性手套可包括能增塑PLA的额外的增塑剂(例如,可使用无毒、不可生物降解和/或仅仅基本上可生物降解的增塑剂)。

[0029] 本领域技术人员众所周知的是,增塑剂是在聚合之中或之后掺入到本发明的一次性材料内的化合物。将增塑剂引入到聚丙交酯聚合物内可降低聚合物的熔体粘度并降低形成聚合物所要求的温度、压力和剪切速度。增塑剂引入柔韧性、挠性和韧性到聚合物内,其程度典型地在仅仅含有聚合物或共聚物的材料内得不到,正因为如此,增塑剂也可影响手

套的降解速度。

[0030] 因此,提供聚乳酸聚合物,在其内所使用的丙交酯单体的比例和/或类型,和可生物降解的增塑剂,其用量足以维持或者没有落在针对所制造的特定类型的手套的ASTM或ISO标准的物理要求(例如,但不限于,所有物理要求表格,ASTM D 3577-01a^{•2}-表3,ASTM D 5250-00^{•4}-表3,ASTM D 6319-00a^{•3}-表3,ISO 11193:1994 (E) -表3,ISO 10282:1994 (E) -表3,ASTM D 3578-01a^{•2}-表1,和ASTM D 4679-02-表3) 以外。

[0031] 在一些其他优选的实施方案中,本发明的可生物降解的手套可由大于一层弹性体材料,其中包括聚乳酸聚合物和可生物降解的增塑剂构造,其中设计手套的每一层符合对于给定的最终使用应用来说的特定要求-其中设计每一层具有基本上类似或基本上不同的物理性能(渗透性,撕裂强度和/或穿孔强度),降解速度,和/或环境敏感度性能(即氧化稳定性、臭氧、UV、温度和湿度)。

[0032] 此外,本发明的聚乳酸手套中的一层或更多层可包括掺入到手套由其制造的弹性体材料内的额外的组分/添加剂和/或具有在手套的一个或更多个表面上涂布的额外的组分。例如,香气组分,治疗组分和/或植物性药材组分可包括在手套由其制造的弹性体材料内。

[0033] 此外,在一些其他的实施方案中,本发明包括由可生物降解的聚合物组分构造的可生物降解的一次性手套,所述可生物降解的聚合物组分基本上包括聚乳酸树脂结合一种或更多种其他可生物降解的材料/树脂,其中包括,但不限于,淀粉或脂族聚酯。

[0034] 因此,可看出,本发明提供完全和/或基本上完全的可生物降解的一次性手套,以减少与使用一次性手套有关的废物量和/或减少对石油基手套的依赖性。特别地,本发明提供满足与特定的最终使用应用有关的耐久性要求和/或工业指导原则的可生物降解的手套,该手套具有常规的不可生物降解的热塑性手套的触感、拉伸和敏感度。

[0035] 因此,也可看出,本发明提供在宽泛的各种应用中使用的可生物降解的聚丙交酯-基一次性手套,其中包括,但不限于,健康护理,食品操作,化妆,生物医疗,电子和/或清洁室应用,其中一次性手套由单独的聚乳酸或与其他可生物降解的弹性体材料结合的聚乳酸构造。

[0036] 因此,也可看出,本发明提供制造可生物降解的聚丙交酯-基一次性手套的方法,该方法包括提供聚乳酸基弹性体基体和由该聚乳酸基弹性体材料形成一次性手套。

[0037] 在一个实施方案中,提供含至少一层弹性体层的手套,所述弹性体层包括聚乳酸聚合物组分和可生物降解的增塑剂组分。该手套的厚度为约0.01mm-2mm,拉伸强度为至少10MPa,和伸长率高于约200%。在另一实施方案中,手套的厚度为约0.05mm-约0.2mm,拉伸强度为约10MPa-25MPa,伸长率为约250%-450%,和在100%伸长率下的模量为约1MPa-4MPa。优选地,由聚乳酸聚合物增塑溶胶或聚乳酸聚合物有机溶胶形成手套。

[0038] 手套的弹性体层中的聚乳酸聚合物组分包括D聚乳酸,L聚乳酸,D,L聚乳酸,内消旋聚乳酸,以及D聚乳酸,L聚乳酸,D,L聚乳酸,和内消旋聚乳酸的任何结合物。可生物降解的增塑剂组分选自聚乙二醇,聚丙二醇,山梨醇衍生物,例如异山梨醇二酯,葡萄糖单酯,柠檬酸酯,环氧化油,丙交酯单体,辛基苯酚乙氧化物。优选地,可生物降解的增塑剂是异山梨醇二酯。

[0039] 在一些实施方案中,手套中的聚乳酸聚合物组分占约50wt. %-80wt. %,和可生物

降解的增塑剂组分占约20wt.%-40wt.%。任选地,手套中的至少一层弹性体层可包括非离子表面活性剂。

[0040] 在一个实施方案中,手套中的至少一层弹性体层进一步包括选自下述中的可生物降解的聚合物树脂:聚乙醇酸、聚己内酯、聚羟基丁酸酯、脂族聚酯、聚亚烷基酯、聚酯酰胺、聚乙烯酯、聚酯碳酸酯、聚乙烯醇、聚酸酐、多糖的均聚物、嵌段、接枝、无规、共聚物和聚合物共混物,及其组合。进一步地,手套也可包括掺入到一层或更多层弹性体层内的至少一种香气组分,抗微生物剂,防粘剂,植物提取物,促进穿戴剂(donning enhancing agent),着色剂组分和治疗组分。

[0041] 在另一实施方案中,提供形成薄制品的方法。该方法包括下述步骤:在增塑剂内分散聚乳酸聚合物粉末,形成PLA分散体,和使用该分散体,形成薄的制品。该方法进一步包括下述步骤:制备平均粒度低于约100微米的聚乳酸聚合物粉末。

[0042] 在这一实施方案中,分散步骤牵涉选择与聚乳酸聚合物相容的增塑剂,混合该增塑剂与聚乳酸聚合物粉末,形成PLA增塑溶胶,和控制PLA增塑溶胶的粘度用于浸涂形成工艺。在一个实施方案中,通过混合约50wt.%-80wt.%的聚乳酸聚合物粉末和包括约20wt.%-40wt.%的增塑剂组分,形成PLA增塑溶胶。在一些实施方案中,PLA增塑溶胶也可包括非离子表面活性剂。控制粘度以获得适合于浸涂形成工艺的粘度的一种方式是通过添加稀释剂,从而形成PLA有机溶胶。可通过添加分散剂,进一步控制PLA有机溶胶的粘度。

[0043] 在一些实施方案中,形成步骤包括由PLA分散体浸涂形成手套,其中在PLA分散体内浸涂手套成形器(glove former),使聚乳酸聚合物融合,形成含至少一层聚乳酸聚合物弹性体层的手套。

[0044] 在另一实施方案中,提供形成薄制品的聚乳酸聚合物分散体。优选地,薄的制品是弹性手套。该分散体包括在增塑剂内分散的聚乳酸聚合物粉末,它与聚乳酸聚合物相容。在一个实施方案中,分散体是粘度适合于浸涂形成工艺的增塑溶胶。该增塑溶胶包括约50wt.%-80wt.%的聚乳酸聚合物粉末,和约20wt.%-40wt.%的增塑剂。任选地,非离子表面活性剂可添加到增塑溶胶内。此外,可添加分散剂,获得适合于浸涂形成的粘度,从而形成有机溶胶。

[0045] 优选地,增塑剂是可生物降解的增塑剂。可生物降解的增塑剂选自聚乙二醇,聚丙二醇,山梨醇衍生物,例如异山梨醇二酯,葡萄糖单酯,柠檬酸酯,环氧化油,丙交酯单体,辛基苯酚乙氧化物。

[0046] 结合附图,根据下述详细说明,本发明的其他优点和特征以及其组织和操作方式将变得显而易见。清楚地理解的是,附图仅仅用于阐述和说明目的,且不打算定义本发明的范围。

[0047] 本发明可生物降解的手套是既耐用,又长期持久的结构,在其操作寿命期间,它很少或者不要求使用者提供的维护。本发明的可生物降解的手套还便宜地构造,以提高其市场吸引力,并进而提供它们最宽可能的市场。最后,在没有招致任何显著的相关缺点的情况下,实现所有前述优点和目的。

[0048] 附图简述

[0049] 参考附图,将最好地理解本发明的这些和其他优点,其中:

[0050] 图1是显示手套外表面及其内部或者与穿戴者接触的表面的手套透视图;

[0051] 图2是由聚丙交酯聚合物构造的单层手套的一部分的截面视图；

[0052] 图3是具有由聚丙交酯聚合物构造的两层的双层薄层手套的一部分的截面视图；

[0053] 图4是由含至少部分聚丙交酯聚合物组分的可生物降解聚合物构造的单层手套的一部分的截面视图；

[0054] 图5是显示制造本发明手套的浸涂工艺的流程示意图；

[0055] 图6是显示制造本发明手套的流程示意图；

[0056] 图7是根据本发明的一个实施方案,使用PLA增塑溶胶浸涂形成PLA手套的方法的流程图;和

[0057] 图8是根据本发明的一个实施方案,使用PLA有机溶胶浸涂形成PLA手套的方法的流程图。

[0058] 发明详述

[0059] 本发明涉及由至少部分聚乳酸聚合物材料构造的可生物降解的一次性手套及其制造方法。对于本领域的技术人员来说容易理解的是,其他浸涂的弹性体制品,例如避孕套可包括在本发明的较宽方面内。

[0060] 图1中阐述了根据本发明,例举的弹性体制品,手套100。手套100包括外表面(远端面或外部远端面或者最外部的表面) (“OS”) 102和内部或者与穿戴者接触的表面 (“WCS”) 104。本领域的技术人员会理解,对于下述讨论的目的来说,手套100可以是单层手套,双层薄层手套(两层)和/或多层手套,其中手套100的外部外观基本上类似于图1所示,它具有外表面102和与穿戴者接触的表面104。

[0061] 接下来转向图2,图示了由单层弹性体材料108构造的手套106的截面。(要理解,单层手套106具有与手套100类似的外部外观且具有外表面102和与穿戴者接触的表面104)。

[0062] 构造手套106的层108所使用的弹性体材料包括聚乳酸聚合物组分110和增塑剂组分112。特别地,手套106中所使用的弹性体材料层108包括约1%-约100%聚乳酸聚合物组分110和1%-约100%增塑剂组分112。在一个实施方案中,手套106中所使用的弹性体材料层108包括约1%-约80%聚乳酸聚合物组分110和1%-约20%增塑剂组分112。

[0063] 聚乳酸聚合物组分110优选包括约1%-约100%L-丙交酯单体,和其余单体选自,但不限于,D-丙交酯,内消旋D,L丙交酯,D,L丙交酯单体及其组合。与本发明的较宽范围一致的是,聚乳酸聚合物组分110可以是乳酸的任何均聚物,和/或乳酸的嵌段、接枝、无规、共聚物和/或聚合物共混物/弹性体共混物,其中包括D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,内消旋-聚乳酸,以及D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,和内消旋-聚乳酸的任何结合物。合适的聚丙交酯聚合物可包括,但不限于,以注册商标Nature Works由Cargill Dow或其许可人销售的那些。

[0064] 特别地,在本发明的手套106中所使用的L-丙交酯,D-丙交酯,内消旋D,L丙交酯,和/或D,L丙交酯单体的特定重量百分数可取决于手套给定的最终使用应用,例如手套的物理和/或渗透性要求所使用的增塑剂的用量和/或类型和/或在弃置之后手套所要求的特定降解速度。

[0065] 确实,正如本领域技术人员理解的,在聚乳酸聚合物组分110内包括的较高浓度的D-丙交酯单体可导致较大结晶度的聚合物,从而得到较高的拉伸强度并降低最终手套的伸长模量。正因为如此,特定丙交酯单体的浓度可以根据设计选择变化,这取决于手套应用所

要求的所需的物理、化学和/或降解性能。

[0066] 可在没有限制的情况下,设计本发明的可生物降解的手套,具有满足或超过类似用途或功能的石油基手套所要求的那些性质性能。例如,本发明的手套优选具有最小约0.05mm的膜厚,约10MPa的拉伸强度,和约300%的断裂伸长率(参考ASTM标准D 5250-00^{•4})。

[0067] 提供聚乳酸聚合物组分110,和在其内所使用的丙交酯单体的比例和/或类型,其用量足以维持或者没有落在针对所制造的特定类型的手套所要求的ASTM和ISO标准(例如,但不限于,所有物理要求表格,ASTM D 3577-01a^{•2}-表3,ASTM D 5250-00^{•4}-表3,ASTM D 6319-00a^{•3}-表3,ISO 11193:1994 (E) -表3,ISO 10282:1994 (E) -表3,ASTM D 3578-01a^{•2}-表1,和ASTM D 4679-02-表3)以外。

[0068] 构造手套106中的层108所使用的弹性体材料内提供的增塑剂组分112可以是本领域技术人员已知的任何增塑聚乳酸聚合物组分110的任何可生物降解的增塑剂。这种增塑剂组分112优选包括,但不限于,柠檬酸酯,例如,柠檬酸三乙酯,乙酰基柠檬酸三乙酯,和/或乙酰基柠檬酸三丁酯。

[0069] 可在良好效果的情况下,使用其他可生物降解的增塑剂。这些增塑剂可包括或者基本上疏水和/或基本上亲水的增塑剂,这取决于弹性体材料的特定组成,且包括,但不限于,淀粉(玉米,小麦,大米,土豆等),植物油(大豆,亚麻籽等),山梨醇,甘油(glycerol),甘油(glycerin),葡萄糖或蔗糖醚和酯,聚乙二醇醚和酯,低毒性邻苯二甲酸酯,磷酸烷酯,二烷基醚二酯,三羧酸酯,环氧化油,环氧化酯,聚酯,聚二元醇二酯,烷基、烯丙基醚二酯,脂族二酯,烷基醚单酯,二羧酸酯,和/或其结合物。

[0070] 此外,在一些应用中,可选择增塑剂,符合所要求的工业、法规和/或政府标准,例如在药物和/或检查手套中使用的食品和药品管理局批准的那些,这是本领域技术人员众所周知的。

[0071] 可在聚合物组分聚合之中或之后,将增塑剂组分112掺入到手套106的层108内。提供增塑剂组分112,其用量足以赋予聚乳酸聚合物组分110所需的物理要求和/或增加或降低聚合物降解速度。正因为如此,也可利用增塑剂组分112加入到聚乳酸聚合物组分110中,控制本发明的一次性手套的操作降解速度。

[0072] 鉴于前述内容,本领域的技术人员会容易地理解,在手套106中所使用的含可生物降解的聚丙交酯聚合物组分110和增塑剂组分112的弹性体材料可以以配混的弹性体形式制备,且可以是悬浮在乳液内的弹性体,或者是在溶剂或增塑剂内可溶或混溶的弹性体,及其组合。

[0073] 此外,与本发明的较宽方面一致的是,层108可包括1) 掺入到手套由其制造的弹性体材料(其中包括聚乳酸聚合物组分110)内;和/或2) 涂布在手套106的一个或更多个表面上的额外的组。例如,香气组分,防粘剂,促进穿戴剂和/或植物性药材组分可包括在手套由其制造的弹性体材料内。例如,在标题为“Flavored Elastomeric Articles and Methods of Manufacturing Same (调味的弹性体制品及其制造方法)”的美国专利申请No.11/138,193中更加详细地描述的木糖醇;在标题为“Flexible Elastomer Articles and Methods of Manufacturing, (挠性弹性体制品及其制造方法)”的美国专利申请Nos.10/373,970和10/373,985中,和在标题为“Gloves containing dry powdered aloe and method of

manufacturing, (哈药干燥粉化芦荟的手套及其制造方法) ”的美国专利申请No.10/640, 192 (其中每一篇均转让给本专利申请的受让人, 和每一篇在此通过参考引入) 中更加详细地描述的芦荟提取物和/或胭脂仙人掌提取物可包括在手套的弹性体基体内。

[0074] 另外, 手套106中的层108可包括一种或更多种治疗组分, 所述治疗组分具有一种或更多种下述性质: 伤口愈合、消炎性能、抗微生物性能、止痛性能和抗老化性能, 这也是本领域技术人员会理解的。另外, 手套106中的层108可被着色和/或在它由其形成的弹性体基体内包括着色剂。选择这些组分与聚乳酸聚合物组分110和/或增塑剂组分112相容, 且其用量足以使得手套106维持或者没有落在针对所制造的特定类型手套所要求的ASTM和/或ISO标准以外, 这也是本领域技术人员众所周知的。

[0075] 接下来提到图3, 示出了具有第一层122和第二层124的双层薄层手套120的截面。第一层122形成手套120的外层且具有外表面102。第二层124形成具有与穿戴者接触的表面104的手套120的内层。要理解, 手套120具有类似于手套100的外部外观 (图1所示)。

[0076] 双层薄层手套120中的第一层122和第二层124每一层所使用的弹性体材料包括聚乳酸聚合物组分110和增塑剂组分112。特别地, 在手套120中所使用的弹性体材料中的每一层122和124包括约1%-约100%聚乳酸聚合物组分110和约1%-约100%增塑剂组分112。

[0077] 聚乳酸聚合物组分110可以是乳酸的任何均聚物, 和/或乳酸的嵌段、接枝、无规、共聚物和/或聚合物共混物, 其中包括D-聚乳酸, L-聚乳酸, D, L-聚乳酸, 内消旋-聚乳酸, 以及D-聚乳酸, L-聚乳酸, D, L-聚乳酸, 和内消旋-聚乳酸的任何结合物。

[0078] 正如参考手套106所引证的, 在层122和124每一层中的D-丙交酯, L-丙交酯, 内消旋D, L丙交酯, 和/或外消旋D, L丙交酯单体的特定重量百分数可取决于手套给定的最终使用应用, 例如手套和/或每一层122和124的物理和/或渗透性要求, 在每一层122和124中所使用的增塑剂的用量和/或类型, 和/或在弃置之后手套所要求的特定的降解速度。

[0079] 手套120的第一层122和第二层124可由类似或不类似的聚乳酸-基弹性体材料制造, 其中包括在每一层122和124内, 在聚乳酸聚合物组分110中每一层包括D-丙交酯, L-丙交酯, 内消旋D, L丙交酯, 和/或外消旋D, L丙交酯单体的不同的结合物和/或重量百分数。

[0080] 在手套120的每一层122和124中所使用的增塑剂组分112优选是可生物降解的增塑剂, 且包括此处相对于手套106所引证的那些中的任何一种。因此, 增塑剂组分112优选是柠檬酸酯, 例如柠檬酸三乙酯, 乙酰基柠檬酸三乙酯, 和/或乙酰基柠檬酸三丁酯。

[0081] 可在聚合物组分的聚合之中或之后, 将增塑剂组分112掺入到手套120的层122和124内。正如参考手套106所述的, 提供用量足以赋予聚乳酸聚合物组分110所需物理要求和/或增加或降低聚合物降解速度的增塑剂组分112。因此, 也可利用加入到聚乳酸聚合物组分110中的增塑剂组分112, 控制本发明的一次性手套的操作降解速度, 且设计这些性能在层122和124的每一层中基本上类似, 或者可设计手套120的层122和124的每一层具有不同性能。正因为如此, 在层122或124的每一层中所使用的增塑剂组分112的特定类型可以类似或不同, 这取决于手套120所要求的性能。

[0082] 正如本领域技术人员容易意识到的, 本发明的手套可由任何数量的层数构造, 所述层包括一种或更多种聚乳酸聚合物组分和一种或更多种可生物降解的增塑剂组分。特别地, 本发明包括由两层或更多层弹性体材料构造的手套, 所述弹性体材料包括约1%-约100%聚乳酸聚合物组分和1%-约100%可生物降解的增塑剂组分。

[0083] 因此,在本发明的手套的一层或更多层的每一层中所使用的聚乳酸聚合物组分110可由类似或不类似的弹性体材料制造,所述弹性体材料包括具有不同组合和/或重量百分数的D-丙交酯,L-丙交酯,内消旋D,L丙交酯,和/或D,L丙交酯单体的每一层。此外,可生物降解的增塑剂组分112可包括此处相对于手套106和120引证的那些中的任何一种。正因为如此,在层122或124中的每一层中所使用的增塑剂组分112可以类似或不同,这取决于手套120所要求的性能。

[0084] 接下来转向图4,且与本发明的较宽方面一致的是,图示了由弹性体材料的单一层132构造的手套130的截面。(要理解,单一层的手套130具有与手套100类似的外部外观且具有外表面102和与穿戴者接触的表面104)。

[0085] 优选地,手套130中弹性体材料层132包括可生物降解的聚合物组分134和可生物降解的增塑剂组分112。特别地,在手套130中所使用的弹性体材料层132包括约1%-约100%可生物降解的聚合物组分134和约1%-约100%增塑剂组分112。

[0086] 可生物降解的聚合物组分134优选是聚乳酸-基聚合物,所述聚合物包括约1%-约100%乳酸的均聚物和/或约1%-约100%乳酸的嵌段、接枝、无规、共聚物和/或聚合物共混物,其中包括D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,内消旋-聚乳酸,以及D-聚乳酸,L-聚乳酸,D,L-聚乳酸,和内消旋-聚乳酸的任何结合物。

[0087] 可生物降解的聚合物组分134可进一步包括可生物降解和/或可堆肥的聚合物组分,其中包括,但不限于,聚乙醇酸,聚己内酯,聚羟基丁酸酯,脂族聚酯,聚亚烷基酯,聚酯酰胺,聚乙烯酯,聚酯碳酸酯,聚乙烯醇-聚酸酐、多糖,例如淀粉及其组合的均聚物,嵌段、接枝、无规、共聚物和/或聚合物共混物,这些是本领域技术人员众所周知的。

[0088] 特别地,在本发明的手套106中所使用的可生物降解的聚合物组分134内聚乳酸-基聚合物的特定重量百分数可取决于手套给定的最终使用应用,例如手套的物理和/或渗透性要求,所使用的增塑剂的用量和/或类型,和/或在弃置之后手套所要求的规定的降解速度。

[0089] 优选地,聚乳酸-基聚合物的重量百分数大于约75%的可生物降解的聚合物组分134,且其提供量足以维持且没有落在针对所制造的特定类型的手套的ASTM和ISO标准的物理要求(例如,但不限于,所有物理要求表格,ASTM D 3577-01a^{•2}-表3,ASTM D 5250-00^{•4}-表3,ASTM D 6319-00a^{•3}-表3,ISO 11193:1994 (E)-表3,ISO 10282:1994 (E)-表3,ASTM D 3578-01a^{•2}-表1,和ASTM D 4679-02-表3)以外。

[0090] 手套130中所使用的增塑剂组分112优选是可生物降解的且包括此处所述或者本领域技术人员已知的能增塑可生物降解的聚合物组分134的那些可生物降解的增塑剂中的任何一种或更多种。这些增塑剂组分优选包括,但不限于,柠檬酸酯,例如柠檬酸三乙酯,乙酰基柠檬酸三乙酯和/或乙酰基柠檬酸三丁酯。

[0091] 与本发明的较宽方面一致且在其中手套给定的最终使用应用要求或者手套所要求的规定物理性能情况下,手套130中的弹性体材料层132可包括不可生物降解和/或基本上不可生物降解的聚合物组分,例如,与可生物降解的聚合物组分134和增塑剂组分112结合的聚氯乙烯。确实,可使用聚丙交酯聚合物组分和可生物降解的增塑剂组分,以改性或者在其他情况下改变石油-基聚合物的降解性能,与由仅仅石油-基聚合物制造的手套相比,所得手套基本上可生物降解。

[0092] 最好地如图5所示,本发明还包括制造可生物降解的一次性手套的方法,该手套具有由聚乳酸(PLA)聚合物组分和可生物降解的增塑剂组分构造的一层或更多层。正如所理解的,参考图5和6所述的方法中使用的聚乳酸(PLA)聚合物组分和可生物降解的增塑剂组分可以是参考手套106,120和130所述的那些中的任何一种或更多种。

[0093] 接下来转向图5,公开了本发明制造可生物降解的一次性手套的通用方法。在步骤5.1中,本发明制造手套的方法包括在含有聚乳酸聚合物组分110和增塑剂组分112的弹性体材料内浸涂成形器之前,利用常规的手套制造工序。在步骤5.2中,将成形器浸涂在含聚乳酸聚合物组分110和增塑剂组分112的弹性体材料内。弹性体材料的组成可以是此处公开的那些中的任何一种。

[0094] 在步骤5.3中,根据常见的手套制造技术,例如聚合,配混,固化,融合,溶剂蒸发等,加工成形器,形成可生物降解的聚乳酸手套。可利用图5的通用工艺制造单层手套,双层薄层手套和多层手套。

[0095] 正如本领域技术人员众所周知的,本发明制造手套的方法可利用本领域技术人员已知的任何通用的现有技术的手套制造方法,使用含聚乳酸聚合物的弹性体材料(再次参见,标题为“Flexible elastomer articles and methods of manufacturing(挠性的弹性体制品及其制造方法)”的美国专利申请Nos.10/373,970和10/373,985,和标题为“Gloves Containing Dry Powdered Aloe and Method of Manufacturing(含有干燥粉化芦荟的手套及其制造方法)”的美国专利申请No.10/640,192)。因此,可通过本领域技术人员已知的任何方法,采用已有方法的仅仅轻微改性,制造本发明的可生物降解的聚乳酸手套。

[0096] 例如,图6公开了本发明制造可生物降解的聚丙交酯手套的浸涂操作,其中手套的弹性体材料包括此处所述的参考手套106,120和/或130公开的类型中的一种或更多种聚乳酸聚合物组分和一种或更多种可生物降解的增塑剂组分。

[0097] 在步骤6.1中,准备烘箱用于预热手套成形器。在步骤6.2中,配混聚乳酸聚合物组分和可生物降解的增塑剂组分(视需要,在合适的溶剂,例如二氯甲烷或四氢呋喃(THF)存在下),并倾倒在浸涂罐内。步骤6.2也可包括添加任选的组分,例如着色剂,这是领域技术人员众所周知的。在步骤6.3中,浸涂罐接收手套成形器,并用含聚乳酸聚合物和可生物降解的增塑剂组分的弹性体材料涂布手套成形器。在步骤6.4中,具有弹性体材料涂层的手套成形器进入到融合烘箱内。在步骤6.5中,将圆缘机翻边(bead roll cuff)施加到融合的弹性体材料上。

[0098] 在步骤6.6中,可提供任选的硅酮,聚氨酯,调味剂,植物性药材,和/或治疗组分。在步骤6.7中,将手套成形器在含有这些任选组分的浸涂罐内浸涂。在步骤6.8中,在弹性体材料融合的过程中,在含聚乳酸聚合物和可生物降解的增塑剂组分的弹性体材料的表面上聚合硅酮和聚氨酯(在提供的情况下)。在融合之后,在步骤6.9中,从手套成形器中剥离可生物降解的聚丙交酯手套。或者,在步骤6.10中,然后根据前面讨论的涂布手套的方法,用一种或更多种任选的组分,例如香气组分任选地涂布手套。

[0099] 因此,对于本领域的技术人员来说容易显而易见的是,图5和6中描述的方法也可包括掺入一种或更多种着色剂,调味剂,植物性药材,治疗,质量控制/加工组合物到含有聚乳酸聚合物组分的弹性体基体内。同样容易显而易见的是,也可用一种或更多种香气组分、植物性药材、治疗、治疗控制/加工组合物涂布本发明的可生物降解的一次性聚丙交酯手

套。这些涂料材料可包括,但不限于,木糖醇,芦荟,胭脂仙人掌,维生素E,维生素A,维生素C,维生素B₃,维生素B₅,西蒙得木(jojoba),野玫瑰果,茶树油,亚麻籽油,棕榈油,和/或乙酰基水杨酸。

[0100] 在一个实施方案中,由聚乳酸聚合物(PLA)的分散体,例如增塑溶胶或有机溶胶形成手套。可在浸涂形成或旋转流延类工艺中使用PLA增塑溶胶或有机溶胶,形成PLA手套或其他薄膜制品,例如避孕套,导尿管等。通过在融合之后,在与PLA相容的增塑剂内分散PLA粉末,制备PLA增塑溶胶。优选地,增塑剂可生物降解。PLA增塑溶胶也可包括表面活性剂或表面活性试剂,以控制分散体的粘度和流变学。

[0101] 当PLA增塑溶胶配方包括小于约35wt%增塑剂且具有高粘度时,添加合适的稀释剂,和任选地分散剂,形成PLA有机溶胶。稀释剂是用于PLA粉末的弱溶剂或非溶剂,和分散剂是用于PLA粉末的强溶剂。用于PLA有机溶胶的合适的稀释剂包括,但不限于,异丙醇和环氧化醇。在一些实施方案中,使用兼有稀释剂和分散体二者性能的单一溶剂,例如一些长链酯,醚,醇和类似物,形成PLA有机溶胶。在这些实施方案中,对于PLA来说,较长烷基链提供较弱的溶剂化性能。

[0102] 在PLA增塑溶胶中,PLA粉末不溶解,但悬浮在增塑剂内。类似地,在PLA有机溶胶中,PLA粉末不溶解,但悬浮在含增塑剂、稀释剂和任选的分散剂的液相中。当与含溶解PLA粉末的强溶剂的PLA溶液相比时,这种PLA增塑溶胶和PLA有机溶胶更加环境友好且更加经济。此外,难以发现环境友好的用于PLA的溶剂,可能是得不到或者成本昂贵。因此,利用PLA溶液的诸如溶剂流延之类的方法不适合于形成PLA手套和其他PLA薄制品。此外,与PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶相比,PLA溶液要求长得多的干燥时间。几乎不存在PLA增塑塑胶的干燥步骤,且PLA有机溶胶的干燥时间短得多,这是因为PLA粉末不溶解在稀释剂内。此外,一般地,当与溶剂流延方法相比时,使用增塑溶胶或有机溶胶的形成工艺可减少气泡形成,从而减少薄制品内的缺陷。

[0103] 此外,与常规的熔体形成工艺,例如挤出,吹塑,注塑,旋转工艺等相比,根据本发明的实施方案,由PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶形成手套或薄膜制品的浸涂形成方法提供许多优点。这种常规的熔体形成工艺不可能经济地形成薄的弹性体手套和具有复杂形状与尺寸的其他薄膜制品。此外,在使用PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶的形成工艺,例如浸涂形成工艺中,PLA可在比PLA的熔融温度低得多的温度下融合。这是因为PLA不需要在融合过程中完全熔融,相反,仅仅需要流动形成连续的薄膜。因此,当与在高温和/或高剪切条件下,要求完全熔融PLA的常规的熔体形成工艺,例如挤出和各种模塑工艺相比时,使用PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶的浸涂形成工艺可显著减少PLA的热暴露。因为PLA在高温和湿度下易于快速降解,因此,可通过减少或消除PLA暴露于高热和剪切下,显著减少PLA的降解。

[0104] 尽管具有这些优点,但PLA增塑溶胶和PLA有机溶胶在工业上是未知的。这是因为形成PLA增塑溶胶和PLA有机溶胶具有挑战。其他不可生物降解的聚合物增塑溶胶是已知的。例如,使用聚氯乙烯(PVC)增塑溶胶形成各种薄制品。在乳液聚合工艺中制造形成PVC增塑溶胶的PVC,所述乳液聚合工艺形成基本上球形形状和粒度小于0.2微米到数微米的颗粒。然而,PLA无法乳液制造,因此,用于PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶的PLA粉末的制备牵涉机械粉碎,所述机械粉碎导致较宽范围的粒度和形状。这种粒度和形状的变化使得难以形成稳定的增塑溶胶或有机溶胶。此外,可采用这种PLA粉末形成稳定PLA增塑溶胶和PLA有机

溶胶的增塑剂在现有技术中是未知的。

[0105] 图7是阐述根据本发明的一个实施方案,由增塑溶胶浸涂形成PLA手套的方法的流程图。方法200一般地包括下述步骤:制备PLA粉末202,选择增塑剂204,在增塑剂内分散PLA粉末,形成增塑溶胶206,预先温热手套成形器212,在增塑溶胶214内浸涂预先温热的成形器,融合PLA聚合物222,和从成形器224上剥离PLA手套。在一些实施方案中,方法200可包括下述步骤:硬化增塑溶胶216,和反复浸涂步骤218,形成多层手套。

[0106] 可通过各种粉碎或研磨成粉技术,进行PLA粉末202的制备步骤。在一个实施方案中,获得粒料形式的PLA聚合物,并通过低温研磨,粉碎成粉末。在其他实施方案中,可使用其他合适的尺寸降低技术,例如环境温度研磨,喷射研磨,和/或微米粉碎(micro grinding)技术,制备PLA粉末。优选地,在显著低于PLA聚合物的玻璃化转变温度的温度下粉碎PLA粉末。可根据PLA聚合物的特征和所需的粒度范围,选择粉碎技术。例如,具有低玻璃化转变温度的PLA聚合物可要求低温研磨。在一个实施方案中,PLA粉末的平均粒度低于1000微米,优选低于100微米,更优选低于25微米。PLA聚合物可包括乳酸或丙交酯的聚合物;重复单元可以是L-丙交酯,D-丙交酯,或内消旋丙交酯,或R或S乳酸和/或D,L,或内消旋丙交酯单体或R或S乳酸单体的共聚物。PLA聚合物可以是无定形,结晶的或者这二者的混合物,这取决于其聚合物结构。用于PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶的这种合适的PLA聚合物的实例包括,但不限于,获自Nature Works LLC的Ingeograde PLA聚合物粒料,和获自ICO Polymers的Ecorene PLA粉末。用于PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶的其他优选的PLA聚合物包括PLA的共聚物或者与其他可生物降解的聚合物的共混物。

[0107] 在步骤204中选择与PLA聚合物相容的增塑剂。合适的增塑剂包括,但不限于,山梨醇衍生物,例如异山梨醇二酯,烷基苯酚乙氧化物,例如辛基苯酚乙氧化物,葡萄糖衍生物,例如葡萄糖单酯,聚乙二醇,聚丙二醇,聚二元醇衍生物,例如聚二元醇酯,脂肪酸酯,柠檬酸酯,例如乙酰基柠檬酸三丁酯,柠檬酸三乙酯,乙酰基柠檬酸三乙酯,丙交酯单体,环氧化油,例如环氧化大豆油,环氧化亚麻籽油,己二酸酯,壬二酸酯,乙酰化椰油和类似物。

[0108] 优选地,所选的增塑剂可生物降解,以便最小化或省去不可生物降解的组分,最大化PLA手套的可生物降解性。这种可生物降解的增塑剂包括,但不限于,聚乙二醇,聚丙二醇,山梨醇衍生物,例如异山梨醇二酯,葡萄糖单酯,柠檬酸酯,环氧化油,丙交酯单体,辛基苯酚乙氧化物和类似物。在一个实施方案中,所选的增塑剂在融合过程中与PLA相容,且改进PLA手套的挠性。此外,所选的增塑剂最小化或消除在增塑溶胶或有机溶胶状态下的PLA粉末的溶胀或胶凝。具有与PLA相容的极性链段,例如酯或醚序列和相对非极性的烃序列的增塑剂尤其合适。赋予挠性的增塑剂包括,但不限于,山梨醇衍生物,例如异山梨醇二酯,柠檬酸酯,烷基苯酚乙氧化物和类似物。PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶配方可包括约10wt%-约70wt%的增塑剂。此外,PLA有机溶胶配方可包括约5wt%-约50wt%的稀释剂和/或分散剂。

[0109] 形成增塑溶胶206的步骤牵涉在所选的增塑剂内分散PLA粉末。可在常规的混合器装置中制造分散体。令人惊奇地,在增塑剂内的这种PLA粉末的分散体在融合之后形成结实的稳定薄手套或薄膜。在一个实施方案中,使用高剪切掺混器或转子/定子装置或均化器,例如获自IKA Works, Inc.的IKA Ultra Turrax T-25,制造PLA粉末在增塑溶胶内的分散体,形成精细分散体或增塑溶胶。PLA粉末和增塑剂的这种混合形成稳定的增塑溶胶。在一些实施方案中,在PLA增塑溶胶中添加非离子表面活性剂。与阳离子或阴离子表面活性剂相

比,优选非离子表面活性剂,以便在浸涂形成工艺中和/或在PLA手套在其下使用的各种条件下,防止PLA的任何快速降解。也可添加其他添加剂,例如消泡剂,交联剂,扩链剂,用于PLA的老化和水解稳定剂,改进可加工性,物理性能,可生物降解性并控制老化。

[0110] 在一个实施方案中,采用13.5g非离子表面活性剂,通过在11.5g可生物降解的增塑剂内分散20g PLA粉末,制备稳定的增塑溶胶。在这一实施方案中,PLA粉末是获自ICOPolymers的Ecorene NW-31PLA粉末;可生物降解的增塑剂是获自法国Roquette的Polysorb ID-37,它是由植物来源的脂肪酸生产的异山梨醇二酯和通过简单改性(脱水)葡萄糖、山梨醇的衍生物获得的异山梨的组合物;和非离子表面活性剂是Triton X-100,它是获自Dow Chemical Company的辛基苯酚聚(乙二醇醚)_x。

[0111] 在浸涂形成的实施方案中,配制PLA增塑溶胶,具有适合于浸涂形成工艺的粘度。可通过改变增塑剂的用量,增塑剂的粘度,PLA粉末的粒度,和/或通过添加表面活性剂和/或表面活性剂涂层到PLA上,获得适合于浸涂形成工艺的PLA增塑溶胶的粘度。

[0112] 返回参考图7,在步骤212中,在使用具有合适粘度的PLA增塑溶胶的浸涂形成制备中,在约60℃-75℃下加热所需尺寸的陶瓷或铝的手套成形器。然后将预先温热的手套成形器轻轻地浸渍在PLA增塑溶胶214内,在成形器上产生分散体的连续均匀沉积物。成形器可进行旋转和波浪式运动,使得分散体在成形器上均匀地分布。

[0113] 通过这种浸涂步骤形成的PLA层厚度为约0.03-2毫米。可通过调节各种工艺参数,例如PLA增塑溶胶的粘度,成形器在PLA增塑溶胶内浸渍的持续时间,成形器的旋转速度等,控制弹性体层的厚度。可硬化PLA层216,并可反复浸涂步骤218,形成多层PLA手套。在一些实施方案中,可采用不同的PLA增塑溶胶或者PLA有机溶胶配方,进行每一浸涂步骤,形成具有不同性能的PLA层的多层手套。在一些实施方案中,可使用非PLA配方,形成一层或更多层。

[0114] 经数分钟加热在手套成形器上形成的PLA层到约125℃-约200℃的温度,使PLA222融合。融合步骤222的温度和持续时间取决于PLA增塑溶胶的配方。例如,含高水平增塑剂和/或含无定形PLA的PLA增塑溶胶配方在比含相对较低含量增塑剂和结晶PLA的配方低的温度下融合。融合温度通常高于PLA的玻璃化转变温度。在PLA聚合物融合之后,可从手套成形器224中剥离手套。

[0115] 图8是阐述根据本发明的一个实施方案,由PLA有机溶胶浸涂形成PLA手套的方法的流程图。方法300类似于由PLA增塑溶胶200浸涂形成PLA手套的方法在于该方法包括下述步骤:制备PLA粉末302,选择增塑剂304,在增塑剂306内分散PLA粉末,预先温热手套成形器312,在有机溶胶314内浸涂预先温热的成形器,任何PLA聚合物322,和从成形器324中剥离PLA手套。然而,该方法进一步包括添加稀释剂308形成PLA有机溶胶而不是步骤306中形成PLA增塑溶胶的步骤。任选地。可添加分散剂309,获得适合于浸涂形成具有所需厚度的手套的PLA有机溶胶粘度。

[0116] 此外,方法300包括下述步骤:在融合步骤322之前,在步骤316中,加热PLA浸涂的手套成形器到适中的温度,蒸发稀释剂和/或分散剂。可在例如强制空气循环烘箱内,在约60℃-约90℃的温度下进行这一干燥步骤。可在数秒或分钟内进行这一干燥步骤316。与方法200一样,可反复浸涂步骤和干燥步骤318,320,形成多层手套。

[0117] 在一些实施方案中,在步骤210,310中,其他添加剂,例如调味剂,防粘剂,促进穿

戴剂和/或植物性药材组分可加入到PLA增塑溶胶或PLA有机溶胶中。此外,可添加具有一种或更多种治疗组分(它具有有一种或更多种品质:伤口愈合、消炎性能和抗微生物性能)的一种或更多种治疗添加剂和/或其他添加剂,例如着色剂。

[0118] 在一个实施方案中,通过方法200或300形成的PLA手套包括30wt. %–90wt. %,优选50wt. %–80wt. %,更优选60wt. %–75wt. %的PLA;和10wt. %–70wt. %,优选20wt. %–40wt. %,和更优选25wt. %–35wt. %的可生物降解的增塑剂;厚度为约0.01mm–约2mm,优选约0.03mm–约1mm,和更优选约0.05mm–约0.2mm;拉伸强度(根据ASTM D412测量)为至少5MPa,优选高于10MPa,更优选高于15MPa,和尤其约10MPa–25MPa;和断裂伸长率(最终伸长率)为至少约100%,优选高于200%,更优选高于400%;和尤其250%–450%。当使用手套时,就更好的舒适性和低的疲劳来说,该手套在低伸长率下没有显示出非常高的模量。例如,在100%伸长率下的模量应当小于约10MPa,优选小于约6MPa,更优选小于约4MPa,和尤其1MPa–4MPa。

[0119] 下述实施例阐述根据本发明的实施方案的应用和实践。通过阐述而不是限制列出了这些实施例。

[0120] 实施例1

[0121] 在实验室中,通过混合60g Ecorene NW-31PLA粉末(ICO Polymers),30g Citroflex A4柠檬酸酯增塑剂(Vertellus),3g Triton X-100非离子表面活性剂,和75g异丙醇稀释剂,制备有机溶胶配方。在铝板上沉积有机溶胶的薄层;在约85℃下干燥,和在约200℃下融合60秒,形成平滑、非常结实的内聚挠性薄膜。

[0122] 实施例2

[0123] 在实验室中,通过在5g异山梨醇二酯增塑剂(Polysorb ID-37from Roquette Industries),0.2g Triton X-100非离子表面活性剂和15g异丙醇稀释剂中分散11.6g获自ICO Polymers的NW-61PLA粉末,制备有机溶胶。在约85℃下干燥涂布的分散体薄层,和在约130℃下融合10分钟,形成拉伸强度为约11.3MPa的可延伸、平滑、结实、透明和内聚的薄膜。

[0124] 实施例3

[0125] 在实验室中,通过在15g IPA稀释剂中分散12.7g PLA粉末Ecorene NW-31,12.3g异山梨醇二酯(Polysorb ID-37),制备有机溶胶。在约85℃下干燥在涂布之后的分散体,和在约200℃下融合60秒,形成拉伸强度为约11.4MPa的结实、挠性的内聚薄膜。

[0126] 实施例4

[0127] 在实验室中,通过采用11.5g Polysorb ID-37和13.5g Triton X-100分散20g Ecorene NW-31粉末,制备增塑溶胶。涂布增塑溶胶的薄层,和在约200℃下融合60秒,形成透明的内聚薄膜。

[0128] 尽管参考特定实施方案及其应用显示并描述了本发明的前述说明,但为了阐述和描述的目的而列出,不打算为穷举或者限制本发明到所公开的特定的实施方案和应用上。对本领域的技术人员来说,显而易见的是,可作出对此处所述的发明的许多变化,改性,改变或改造,它们无一脱离本发明的精神或范围。选择并描述特定的实施方案和应用,提供本发明原理及其实践应用的最好阐述,从而使得本领域的技术人员能在各种实施方案中利用本发明,且这些改性适合于加以考虑的特定用途。因此,所有这些变化,改性,改变或改造应当被视为在所附权利要求确定的本发明的范围内,当根据它们公正、合法和相同地授权的

宽度解释时。

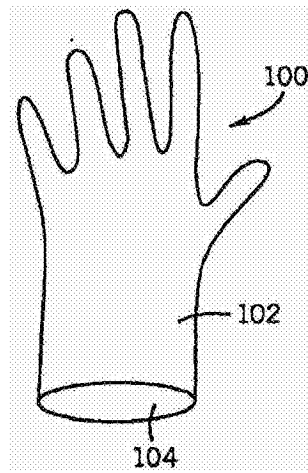


图1

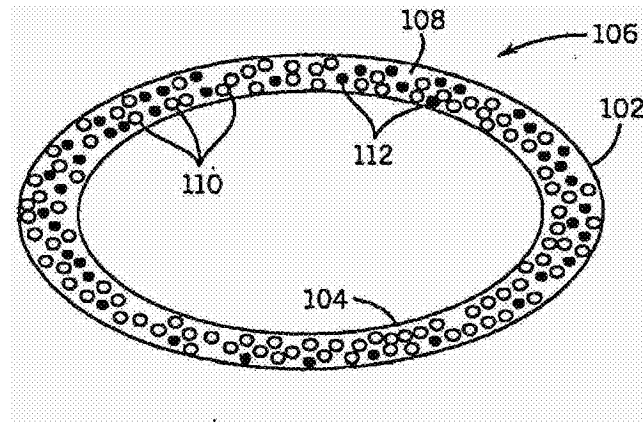


图2

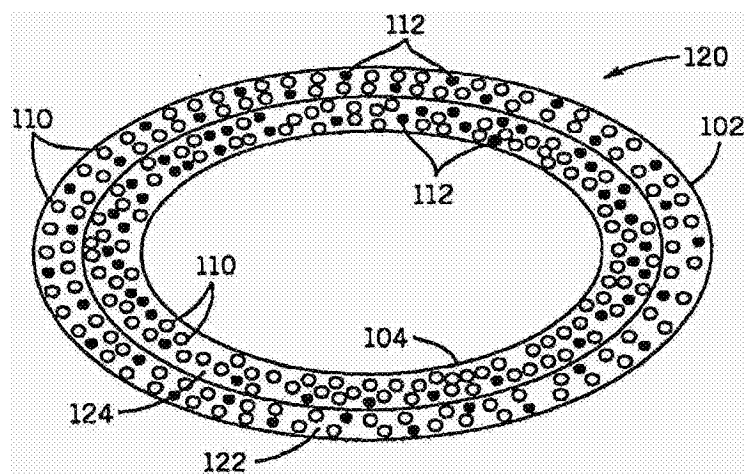


图3

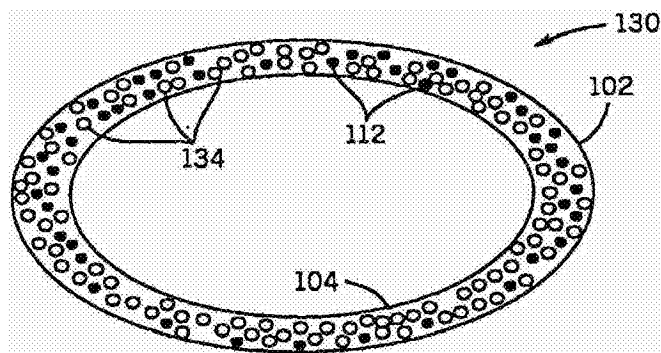


图4

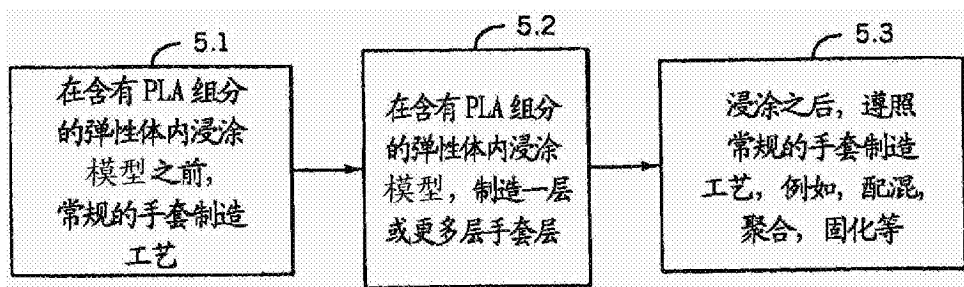


图5

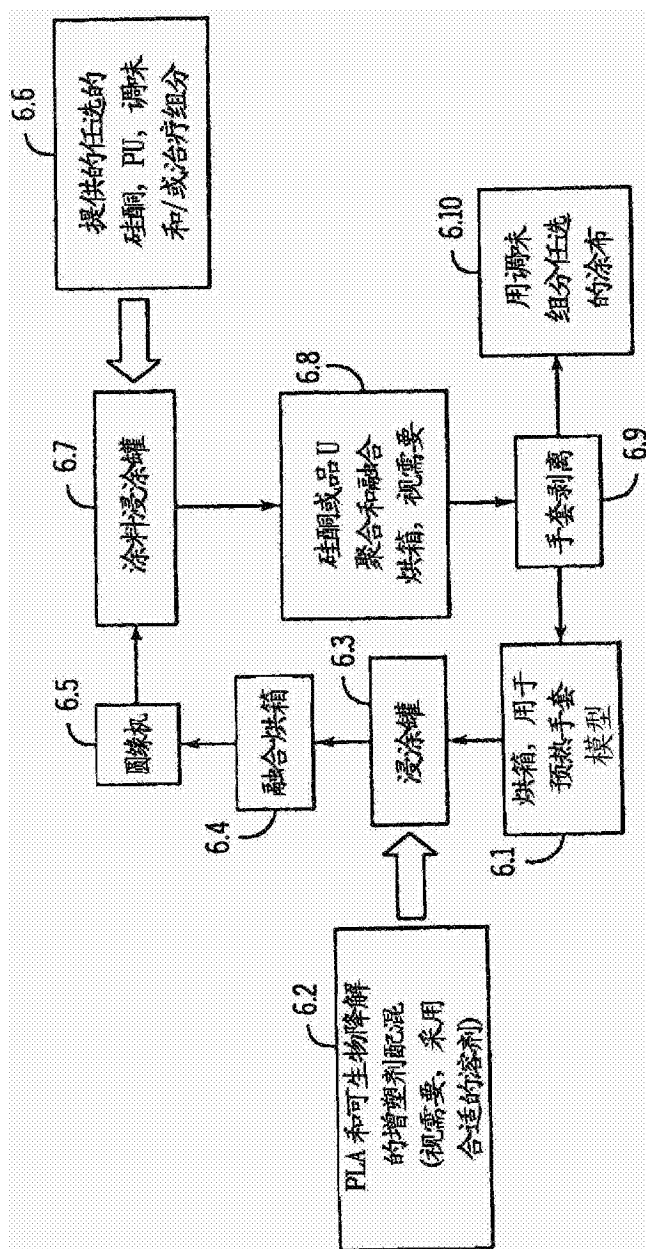


图6

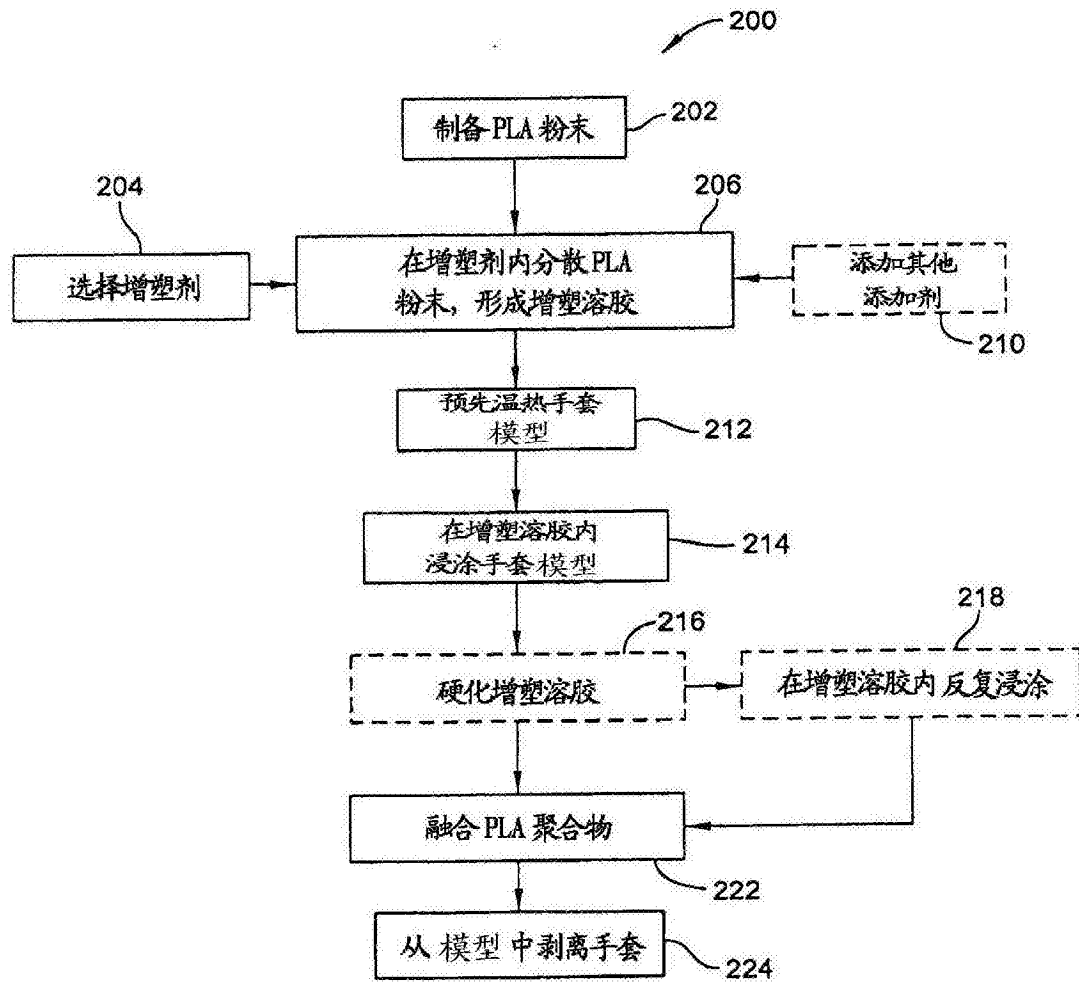


图7

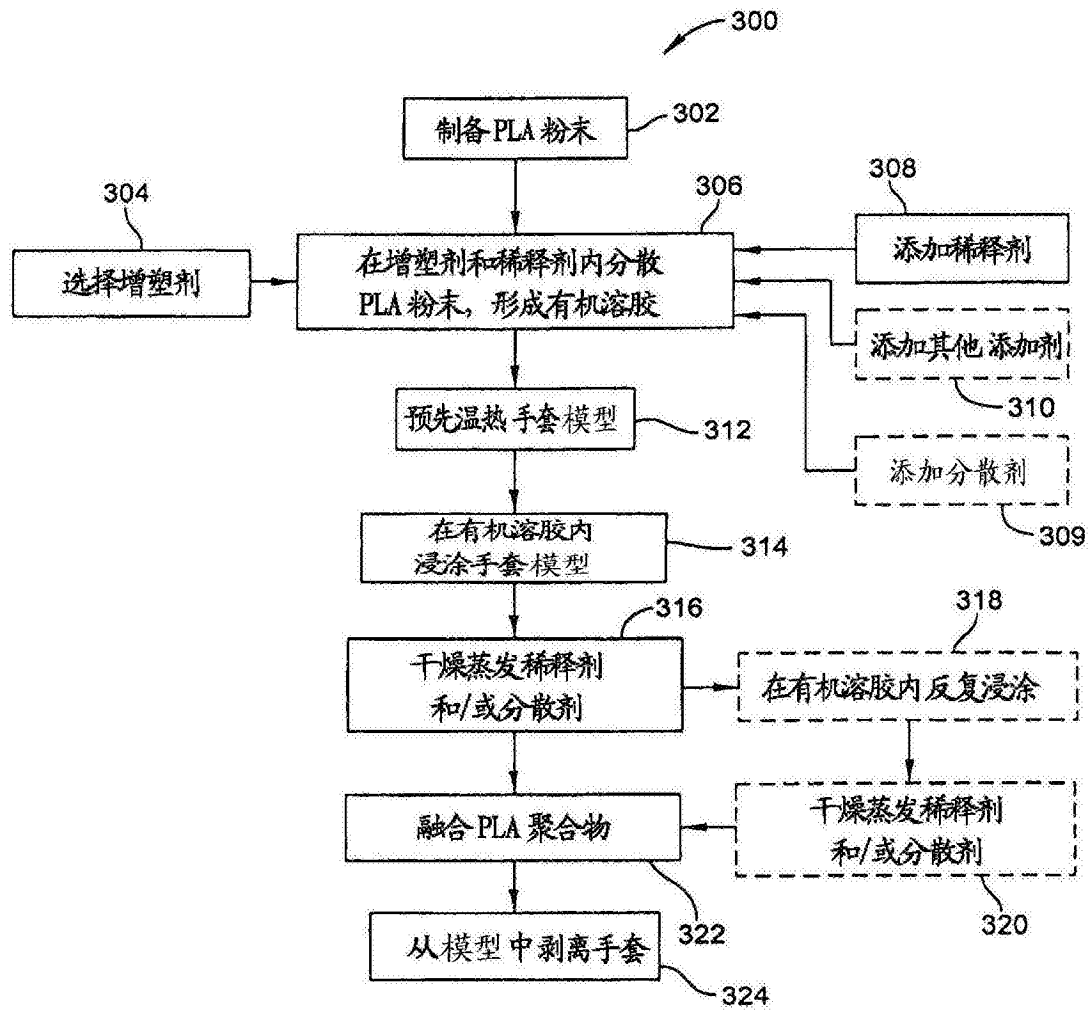


图8