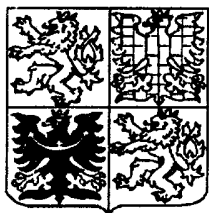


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 3339-93

(13) A3

6(51)
C 08 L 9/06

(22) 16.06.94

(32) 18.06.93, 15.10.93

(31) 93/722, 93/136459

(33) DK, US

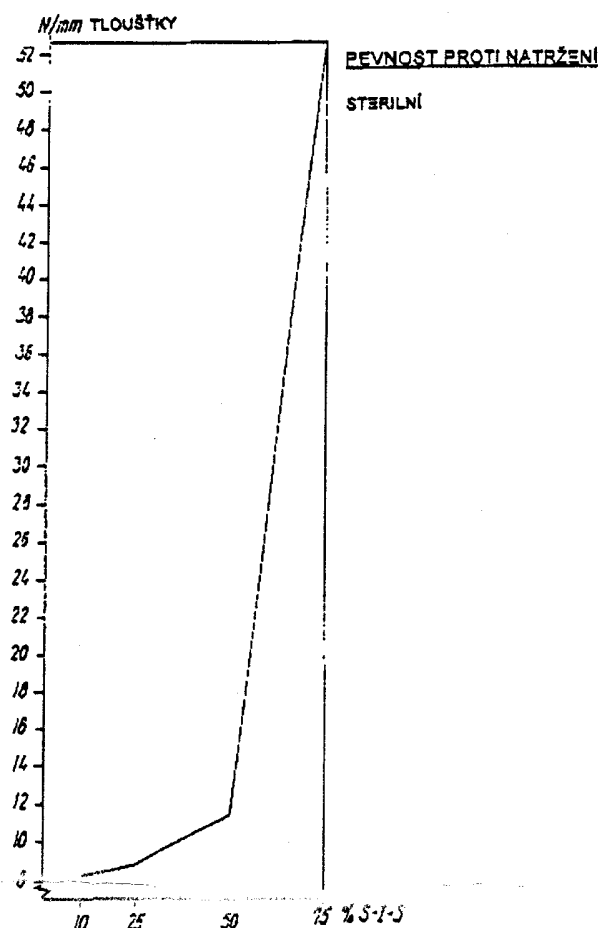
(40) 12.06.96

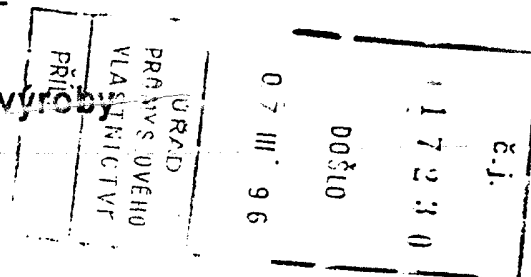
(71) DANPREN A/S, Albertslund, DK;

(72) Grennes Torbjorn, Horsholm, DK;
Nielsen Bent, Frederiksberg, DK;

(54) Pryžový výrobek a způsob jeho výroby

(57) Je popsán tenkostěnný pryžový výrobek, který neobsahuje přírodní kaučuk. Skládá se ze směsi polymerů se složením: 10 - 75% hmotnostních triblokového kopolymeru styren-isopren-styren (S-I-S), 1 - 90% hmotnostních triblokového kopolymeru styren-butadien-styren (S-B-S) a 0 - 25% hmotnostních triblokového kopolymeru styren-olefin-styren (S-O-S). Dále je popsán způsob výroby tenkostěnných pryžových výrobků namáčením a roztok směsi polymerů v inertním rozpouštědle na bázi alifatických uhlovodíků pro provedení uvedeného způsobu výroby.



Pryžový výrobek a způsob jeho výroby**Oblast techniky**

Vynález se týká tenkostěnných pryžových výrobků, např. rukavic pro jednorázové použití a kondomů, vyráběných máčením. Dále se
 5 vynález týká způsobu výroby takových pryžových výrobků a řešením výroby uvedených výrobků.

Dosavadní stav techniky

Měkké ochranné pryžové výrobky z elastomerů, jako např. rukavice pro jednorázové použití a kondomy, se po dlouhou dobu
 10 vyráběly z přírodního latexu nebo z přírodního kaučuku, rozpuštěných ve vhodném rozpouštědle, např. alifatických uhlovodících. Aby bylo možno získat předměty s dostatečně vysokou pevností a elasticitou, je nezbytné vulkanizovat nebo jinými způsoby chemicky zesítit řetězce molekul kaučuku, což vyžaduje přítomnost vulkanizačních činidel,
 15 aktivátorů, urychlovačů a případně antioxidantů. Přítomnost takových činidel často způsobuje u uživatelů těchto výrobků alergické reakce.

Navíc obsahují všechny latexy z přírodního kaučuku proteiny, které mohou způsobit alergii typu I (okamžitá hypersensitivní reakce), která vede k úmrtím v anafylaktickém šoku.

20 Proto bylo vynaloženo velké úsilí o vyvinutí pryžového zboží, založeného na synteticky vyrobených pryžích, které nemají nevýhody přírodních pryží.

US patentové spisy 3 933 723 a 5 112 900 se oba týkají řešení výroby pryžového zboží, obsahujícího styrenové triblokové kopolymery
 25 a změkčovadlo. Oběma patentům je společné to, že při utváření pevného filmu probíhá v roztoku po odpaření rozpouštědla fyzikální

zesíťování mezi molekulami blokového kopolymery; zesíťování je způsobeno styrenovými doménami řetězců molekul. Tím je možno se vyhnout potenciálně alergickým látkám, nutným pro chemické zesíťování mezi molekulami blokového kopolymery. ~~Navíc zde nejsou obsaženy~~
s proteiny, přítomné v přírodním kaučuku, a je tak možno použitím těchto řešení vyrábět nízkoalergické zboží.

Přezkové předměty, popsané v US 3 933 723 mají ve srovnání s předměty podle US 5 112 900 vyšší pevnost v tahu a tažnost, zejména po radiační sterilizaci. Navíc mají nižší modul a z toho pro uživatele
10 vyplývající lepší hmatavost. Pevnost proti natržení u přezkových výrobků podle US 3 933 723 je však nízká, a je proto žádoucí zlepšit jejich vlastnosti v tom směru, že např. rukavice bude mít větší mechanickou stálost v kontaktu se špičatými předměty.

Přezkové předměty, popsané v obou uvedených US patentech,
15 obsahují pro dosažení požadovaných mechanických vlastností poměrně velká množství změkčovadla, složeného převážně z naftenového nebo aromatického minerálního oleje.

Překvapivě se ukázalo, že je možné nahradit celé množství nebo část naftenového nebo aromatického oleje, popsaného v US
20 patentovém spisu 3 933 723, triblokovým kopolymerem styren-isopren-styren (S-I-S triblokový kopolymer), a tak získat nečekaně vysokou pevnost proti natržení. Kromě toho se ukázalo, že přezkové výrobky, ve kterých byl naftenový nebo aromatický olej nahrazen triblokovým kopolymerem S-I-S, mají zvýšenou odolnost proti žloutnutí
25 a rychlé degradaci fyzikálních vlastností při vystavení slunečnímu světlu.

Podstata vynálezu

Podstatu předkládaného vynálezu, který dále rozvíjí předmět, popsaný v US patentovém spisu 3 933 723, tvoří přezkový výrobek s

vysokou pevností v tahu a tažností i po radiační sterilizaci a s nízkými moduly, a které mají současně vynikající pevnost proti natržení a dobrou odolnost proti slunečnímu světlu.

Předmět vynálezu poskytuje tenkostěnné pryžové zboží,
5 sestávající v podstatě ze:

a) směsi polymerů, která obsahuje

- 10 - 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-isopren-styren (S-I-S),

10 - 1 - 90 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-butadien-styren (S-B-S), a

- 0 - 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-olefin-styren (S-O-S), a

15 b) 0 - 30 % hmotnostních, vztaženo na směs polymerů, naftenového nebo aromatického minerálního oleje jako změkčovadla.

Dále se vynález týká způsobu výroby tenkostěnných pryžových výrobků, který zahrnuje kroky:

20 a) máčení formy do směsi polymerů, která obsahuje 10 - 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S, 1 - 90 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S a 0 - 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-O-S, rozpuštěných v inertním rozpouštědle, tvořeném v podstatě alifatickými uhlovodíky s teplotou varu mezi 95 a 140 °C, v množství podle směsi polymerů od 400 do
25 1200 % hmotnostních, vztaženo na směs polymerů.

b) vyjmutí formy z rozpouštědla, a

c) ponechání rozpouštědla odpařit se,

kde uvedený postup může být opakován, dokud pryžový výrobek nedosáhne požadované tloušťky stěny.

Jako rozpouštědlo pro směs kopolymerů může být použito
5 jakéhokoliv inertního rozpouštědla, přednost se však dává alifatickým uhlovodíkům, protože páry alifatických uhlovodíků mají nižší toxicitu, než např. rozpouštědla s obsahem halogenu nebo rozpouštědla aromatická.

Aby se směs kopolymerů dostatečně dobře rozpouštěla a měla
10 dobré vlastnosti pro zpracování, může rozpouštědlo obsahovat s výhodou menší množství aromatických látek, např. do 10 % hmotnostních rozpouštědla, skládajícího se z alifatických uhlovodíků, mohou být aromatické sloučeniny. Navíc je výhodné, že alifatické uhlovodíky mají bod varu mezi 95 °C a 140 °C. Vztaženo na směs
15 kopolymerů, tvoří množství rozpouštědla 400 - 1200 % hmotnostních.

Roztok pro výrobu pryžových výrobků podle vynálezu může obsahovat více než jednu variantu každého typu triblokových kopolymerů pro dosažení žádané viskozity roztoku a/nebo požadovaných mechanických vlastností pryžových výrobků. Pod
20 termínem „více než jedna varianta“ se rozumí, že roztok každého typu triblokových kopolymerů může obsahovat několik možností triblokových kopolymerů s různým obsahem styrenu a s rozdílnou viskozitou roztoku.

Pokud jsou známy monomery, ze kterých jsou bloky vystavěny,
25 může být blokový kopolymer jednoznačně definován viskozitou svého roztoku o určité koncentraci v rozpouštědle a obsahem koncových bloků v triblokovém kopolymeru. Tak může být jednoznačně charakterizován triblokový kopolymer S-I-S viskozitou svého roztoku o

koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při určené teplotě a obsahem styrenu v něm.

V roztoku pro výrobu pryžových výrobků podle vynálezu se s výhodou používá triblokový kopolymer S-I-S s obsahem styrenu od 10
5 až 30 % hmotnostních a viskozitou svého roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 0,5 - 5 Pa.s.

S-I-S triblokové kopolymery mohou být např. typů, prodávaných pod jménem Cariflex TR1107 nebo Cariflex TR1111, které mají obsah styrenu 15%, popř. 22% hmotnostních, a viskozitou roztoku o
10 koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 1,6, popř. 1,4 Pa.s.

Jako triblokových kopolymerů S-B-S může být použito kopolymerů s velmi rozdílnou viskozitou roztoku, např. s viskozitou roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C
15 0,5 - 30 Pa.s, ale obvykle s obsahem styrenu mezi 20 a 40 % hmotnostními. Příklady použitelných triblokových kopolymerů S-B-S, kterých může být použito samotných nebo v kombinaci, jsou: Cariflex TR1101 s obsahem styrenu 31 % hmotnostních a viskozitou roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 4,0 Pa.s,
20 Cariflex TR1102 s obsahem styrenu 29 % hmotnostních a viskozitou roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 1,2 Pa.s a Cariflex TR1184 s obsahem styrenu 30 % hmotnostních a viskozitou roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 20,0 Pa.s.

25 Jestliže se pryžový výrobek vyrábí z roztoků, obsahujících výhradně S-I-S triblokové kopolymery, pryžový výrobek bude mít velmi nízký modul, a viskozita roztoku bude příliš nízká pro výrobu namáčecím postupem, protože stěny výrobku budou příliš tenké a lepkavé.

Jestliže se pryžový výrobek vyrábí z roztoků, obsahujících výhradně S-B-S triblokové kopolymery, pryžový výrobek bude mít příliš vysoký modul, a výrobek bude mít nedostatečnou elasticitu.

Jak již bylo uvedeno výše, bylo dosud možno vyrábět
5 tenkostěnné pryžové výrobky s uspokojivými mechanickými vlastnostmi na bázi triblokových kopolymerů S-B-S přidavkem poměrně velkého množství změkčovadel ve formě naftenového nebo aromatického minerálního oleje do roztoku. Nyní se ukázalo, že je možné úplně nebo částečně nahradit dosud používané plastifikátory
10 triblokovými kopolymery S-I-S.

Ve výhodném provedení vynálezu jsou dosud používané naftenové nebo aromatické minerální oleje úplně nahrazeny triblokovými kopolymery S-I-S. Obsah triblokového kopolymeru S-B-S je od 1 do 90 % hmotnostních, s výhodou od 25 do 40 % hmotnostních
15 ze směsi kopolymerů, a zbývající část je triblokový kopolymer S-I-S. S výhodou je směs kopolymerů složena z přibližně jednoho hmotnostního dílu triblokového kopolymeru S-B-S a přibližně dvou hmotnostních dílů triblokového kopolymeru S-I-S. Tenkostěnný pryžový výrobek, připravený z takové směsi kopolymerů, má navíc k
20 vynikající pevnosti proti natržení dobrou odolnost vůči slunečnímu světlu, ale je poněkud citlivý na vliv ozonu, protože ozon reaguje s dvojnými vazbami, přítomnými v polymerovaném butadienu.

V dalším výhodném provedení vynálezu je dosaženo u pryžového výrobku větší odolnosti vůči ozonu tak, že část triblokového
25 kopolymeru S-B-S je nahrazena triblokovými kopolymery styren-olefin-styren (S-O-S). Obsah S-O-S ve směsi polymeru může být např. od 0 do 25 % hmotnostních. Polymerovaný olefin je nasycený, tj. neobsahuje žádné dvojně vazby, a je proto méně citlivý k ozonu. Taková náhrada může vyžadovat, aby rozpouštědlo kromě alifatických
30 uhlovodíků obsahovalo menší množství aromatických uhlovodíků, aby

se dosáhlo použitelných vlastností roztoku a zajistila výstavba polymerní matrice, ve které různé řetězce polymerů tvoří vzájemně se pronikající síť molekul (interpenetrating molecular network). Náhrada může dále vyžadovat přítomnost menšího množství naftenového oleje.

5 Jako triblokový kopolymer S-O-S mohou být např. použity triblokové kopolymery styren-ethylen/butylen-styren (S-EB-S), s výhodou s obsahem styrenu 10 - 30 % hmotnostních a viskozitou roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 1 - 10 Pa.s.

10 Tenkostěnný pryžový výrobek podle druhého výhodného provedení obsahuje směs polymerů, která se skládá z 10 až 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S, 10 - 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-EB-S a 60 - 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S. Ještě výhodněji obsahují pryžové
15 výrobky přibližně jeden díl triblokového kopolymeru S-B-S, přibližně jeden díl triblokového kopolymeru S-EB-S a přibližně čtyři díly triblokového kopolymeru S-I-S. Pryžový výrobek s obsahem této směsi kopolymerů s výhodou dále obsahuje v závislosti na směsi kopolymerů až do 30 % hmotnostních naftenového nebo aromatického
20 minerálního oleje jako změkčovadla.

V případě potřeby může obsahovat roztok pro výrobu tenkostěnných pryžových výrobků běžně užívané stabilizátory a aditiva. Takovým stabilizátorem může např. být dithiokarbamat zinečnatý.

25 Další vlastnosti a výhody vynálezu budou zřejmé z následujícího podrobnějšího popisu výhodných provedení, které na příkladech ilustrují hlavní myšlenky vynálezu.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 ukazuje modul při prodloužení 500 % nesterilizovaného vzorku, sterilizovaného vzorku a sterilizovaného vzorku, podrobeného stárnutí 7 dní při 70 °C.

5 Obr. 2 znázorňuje pevnost v tahu nesterilizovaného vzorku, sterilizovaného vzorku a sterilizovaného vzorku, podrobeného stárnutí 7 dní při 70 °C.

10 Obr. 3 znázorňuje tažnost nesterilizovaného vzorku, sterilizovaného vzorku a sterilizovaného vzorku, podrobeného stárnutí 7 dní při 70 °C.

Obr. 4 ukazuje pevnost proti natržení sterilizovaného vzorku

Obr. 5 ukazuje tloušťku stěny vzorku.

Příklady provedení vynálezu

Všechny vzorky se připravují ponořením formy ve tvaru
15 kondomu do roztoku, popsaného dále, a pomalým vytažením z roztoku, čímž vznikne na povrchu formy tenká, rovnoměrná vrstva roztoku. Forma s vrstvou na povrchu je pak sušena v proudu vzduchu při pokojové teplotě, aby se z tenké vrstvy elastomeru odpařilo rozpouštědlo. Postup je možno opakovat až k dosažení žádané
20 tloušťky stěny.

Roztok se připravuje rozpuštěním směsi triblokových kopolymerů S-I-S (Cariflex TR1111) a S-B-S (Cariflex TR1101) v množstvích, udaných na vodorovné ose souřadnic obrázků, v 850 % hmotnostních rozpouštědla, složeného z alifatických uhlovodíků s
25 teplotou varu od 95 do 140 °C a přidáním 0,5 % hmotnostních dibutyl-dithiokarbamátu zinečnatého, kde údaje v % jsou vztaženy na 100 % hmotnosti kopolymerů.

Z obr. 1 je zřejmé, že zvýšený obsah S-I-S kopolymeru způsobí značný pokles modulu, ale má překvapivě malý vliv na pevnost v tahu (obr. 2), která zůstává v podstatě konstantní. Tažnost, znázorněná na obr. 3, se podle očekávání zvyšuje. Odolnost proti natržení podle obr. 4 překvapivě se zvýšením podílu S-I-S kopolymeru podstatně vzrůstá. Z obr. 5 je vidět, že tloušťka pryžového výrobku klesá se zvyšováním podílu S-I-S kopolymeru v důsledku nižší viskozity roztoku a tím snížením ulpívání na povrchu formy. Když se porovná obr. 5 s obr. 1, stane se zřejmá nutnost použití změkčovadla ve formě minerálního oleje při malých množstvích kopolymerů S-I-S, použitých v roztoku, jestliže se mají vyrábět tenkostěnné předměty s nízkým modulem a tím i dobrou hmatavostí, kde není na závadu nízká pevnost proti natržení.

Z obr. 3 je zřejmé, že míra snížení kvality, způsobená nutnou radiační sterilizací, za normálních podmínek nezávisí na obsahu S-I-S kopolymeru. Totéž se týká dalšího snížení kvality, které nastane po testu stárnutí (7 dní při 70 °C). Snížení kvality se však neprojeví natolik, že by vzorky nevyhověly současnému standardu ASTM č. D3577-78 (1991).

Testy pevnosti proti natržení různých vzorků se provádějí na zkušebních osmičkách, vykrojených z pryžového filmu, se vzdáleností 8 mm mezi rovnoběžnými stranami, na kterých je vytvořen 1 mm zářez na okraji jedné rovnoběžné strany. Pevnost proti natržení se pak vypočte jako poměr mezi svislou silou, která musí být vložena pro přetržení pryžového filmu, a tloušťkou filmu.

Z takto popsaného vynálezu je zřejmé, že může být mnoha způsoby obměňován. Takové obměny nejsou považovány za vzdálení se podstatě a záměru vynálezu, a všechny takové modifikace, zřejmé odborníkovi v oboru, se považují za zahrnuté do rámce následujících
s nároků.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tenkostěnný pryžový výrobek, vyznačující se tím, že sestává v podstatě ze

a) směsi polymerů, která obsahuje

- 10 - 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-isopren-styren (S-I-S),

- 1 - 90 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-butadien-styren (S-B-S), a

- 0 - 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru styren-olefin-styren (S-O-S), a

b) 0 - 30 % hmotnostních, vztaženo na směs polymerů, naftenového nebo aromatického minerálního oleje jako změkčovadla.

2. Pryžový výrobek podle nároku 1, vyznačující se tím, že směs polymerů obsahuje od 60 do 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S a 25 až 40 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S.

3. Pryžový výrobek podle nároku 1, vyznačující se tím, že triblokový kopolymer S-I-S má obsah styrenu od 10 do 30 % hmotnostních a viskozitu svého roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 0,5 - 5 Pa.s a triblokový kopolymer S-B-S má obsah styrenu od 20 do 40 % hmotnostních a viskozitu roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 0,5 - 30 Pa.s.

4. Pryžový výrobek podle některého z nároků 1 až 3, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že styren-olefin-styrenovým
triblokovým kopolymerem (S-O-S) je styren-
ethylen/butylen-styrenový (S-EB-S) triblokový kopolymer.
- 5 5. Tenkostěnný pryžový výrobek podle některého z nároků 1
až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje směs
polymerů s obsahem:
- od 60 do 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru
S-I-S,
 - 10 - od 10 do 25% hmotnostních triblokového kopolymeru
S-B-S,
 - od 10 do 25% hmotnostních triblokového kopolymeru
S-EB-S, a
 - 15 - do 30 % hmotnostních naftenového změkčovadla,
vztaženo na celkové množství kopolymerů.
- 20 6. Pryžový výrobek podle některého z nároků 4 a 5, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že triblokový kopolymer S-EB-S
má obsah styrenu od 10 do 30 % hmotnostních a viskozitu
roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při
teplotě 25 °C 1 - 10 Pa.s.
7. Způsob výroby tenkostěnného pryžového výrobku podle
některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že obsahuje kroky:

a) máčení formy do směsi polymerů, která obsahuje 10 - 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S, 1 - 90 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S a 0 - 25 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-O-S, rozpuštěných v inertním rozpouštědle, tvořeném v podstatě alifatickými uhlovodíky s teplotou varu mezi 95 a 140 °C, v množství podle směsi polymerů od 400 do 1200 % hmotnostních, vztaženo na směs polymerů, popřípadě obsahující do 30 % hmotnostních naftenového nebo aromatického minerálního oleje jako plastifikátoru, vztaženo na množství kopolymerů.

b) vyjmutí formy z rozpouštědla, a

c) ponechání rozpouštědla odpařit se,

kde uvedený postup může být opakován, dokud pryžový výrobek nedosáhne požadované tloušťky stěny

8. Způsob výroby podle nároku 7, vyznačující se tím, že směs kopolymerů obsahuje 60 až 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S a 25 až 40 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S.

9. Roztok pro výrobu tenkostěnných pryžových výrobků podle nároků 1 - 6 namáčením, vyznačující se tím, že se skládá ze směsi polymerů s obsahem

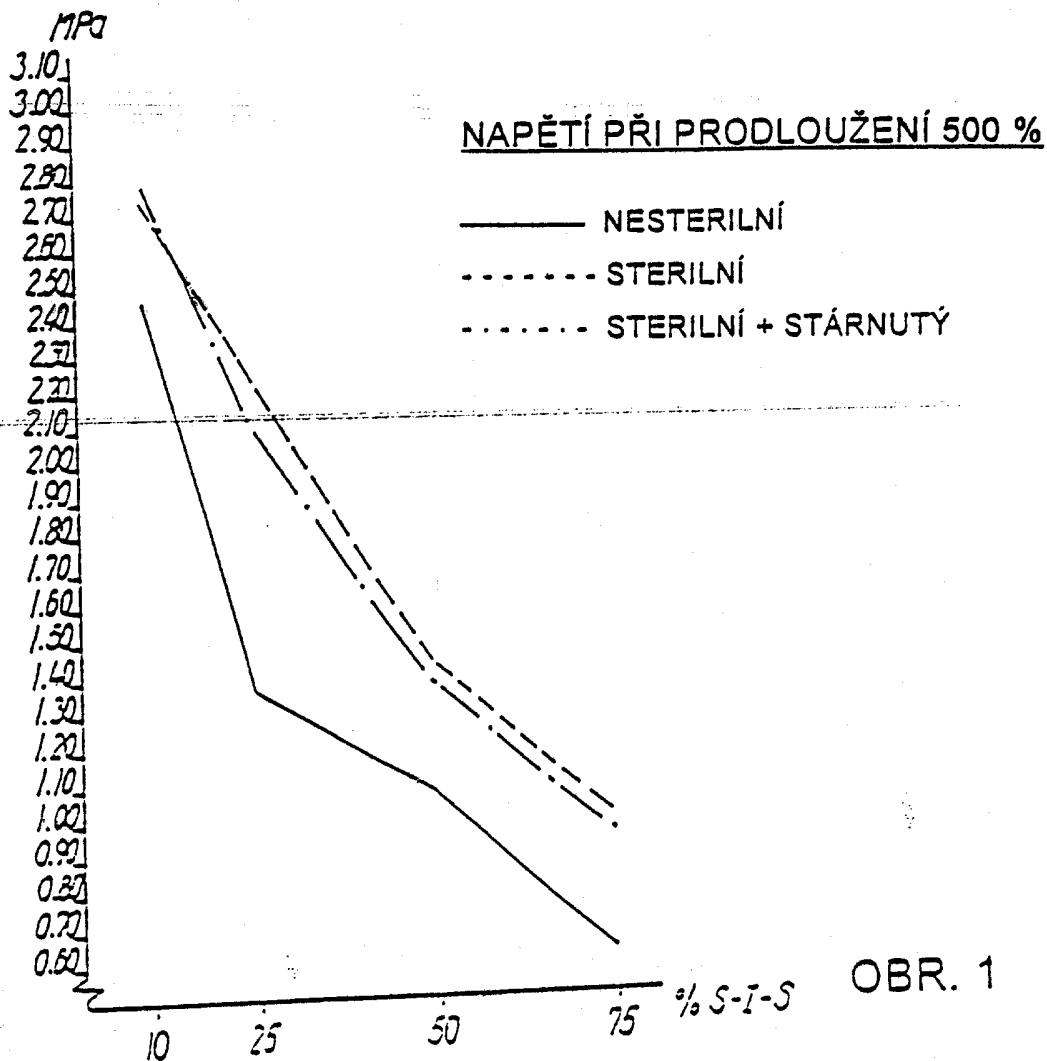
- 60 až 75 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-I-S s obsahem styrenu od 10 do 30 % hmotnostních a viskozitu roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 0,5 - 5 Pa.s, a

- 25 až 40 % hmotnostních triblokového kopolymeru S-B-S s obsahem styrenu od 20 do 40 % hmotnostních a viskozitu roztoku o koncentraci 25 % hmotnostních v toluenu při teplotě 25 °C 0,5 - 30 Pa.s,

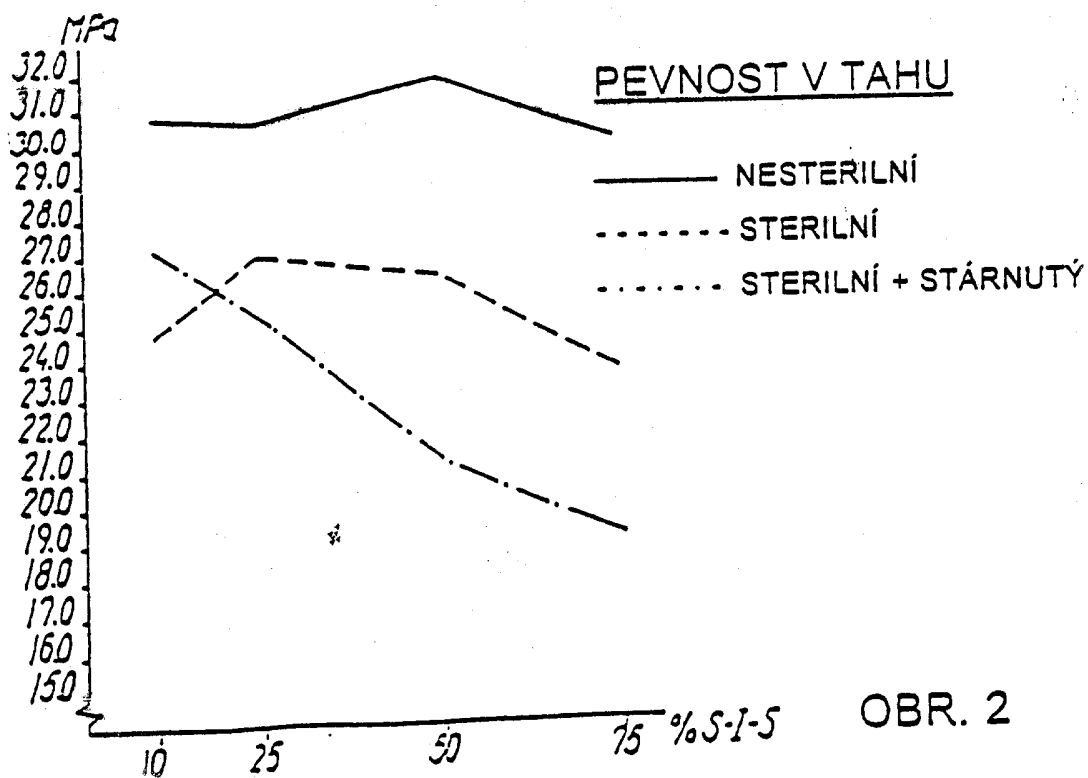
s

rozpuštěné v inertním rozpouštědle, sestávajícím v podstatě z alifatických uhlovodíků, jehož množství je dostatečné pro vytvoření stabilního roztoku a umožnění výroby pryžových výrobků namáčením.

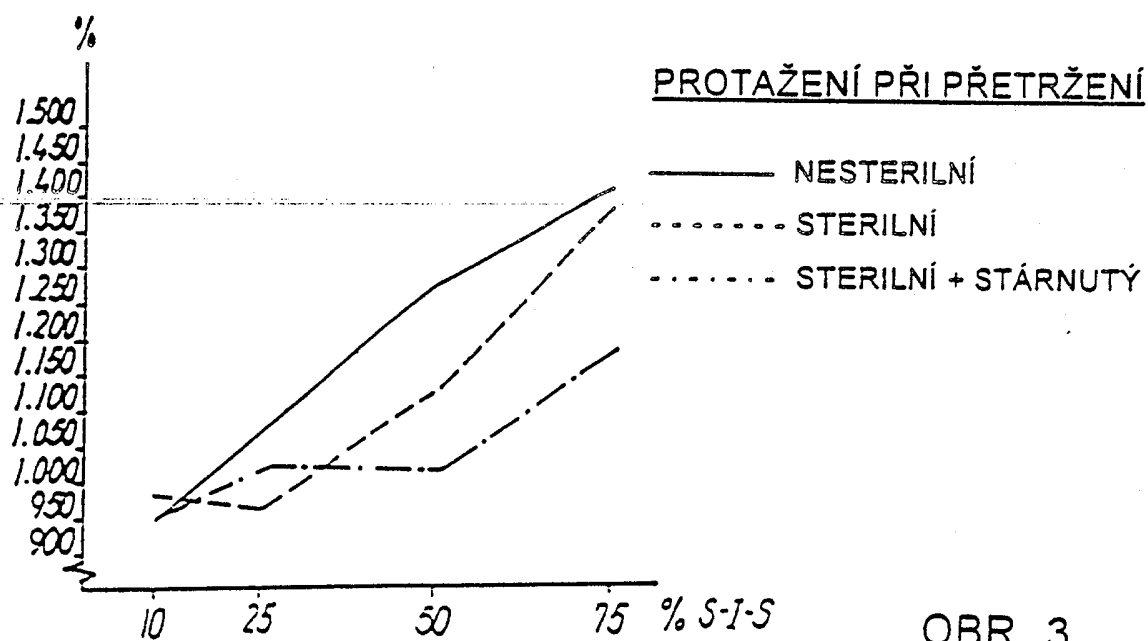
Zastupuje:



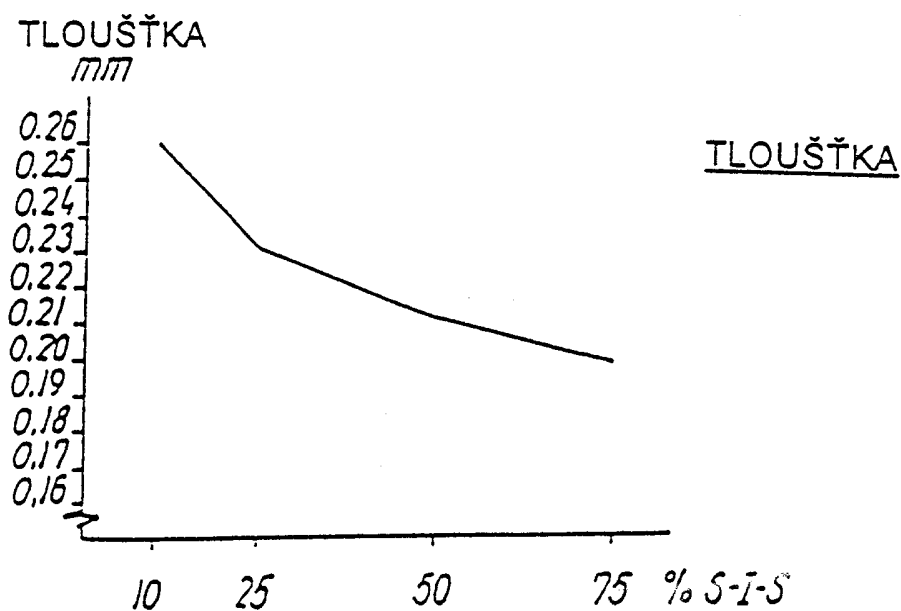
OBR. 1



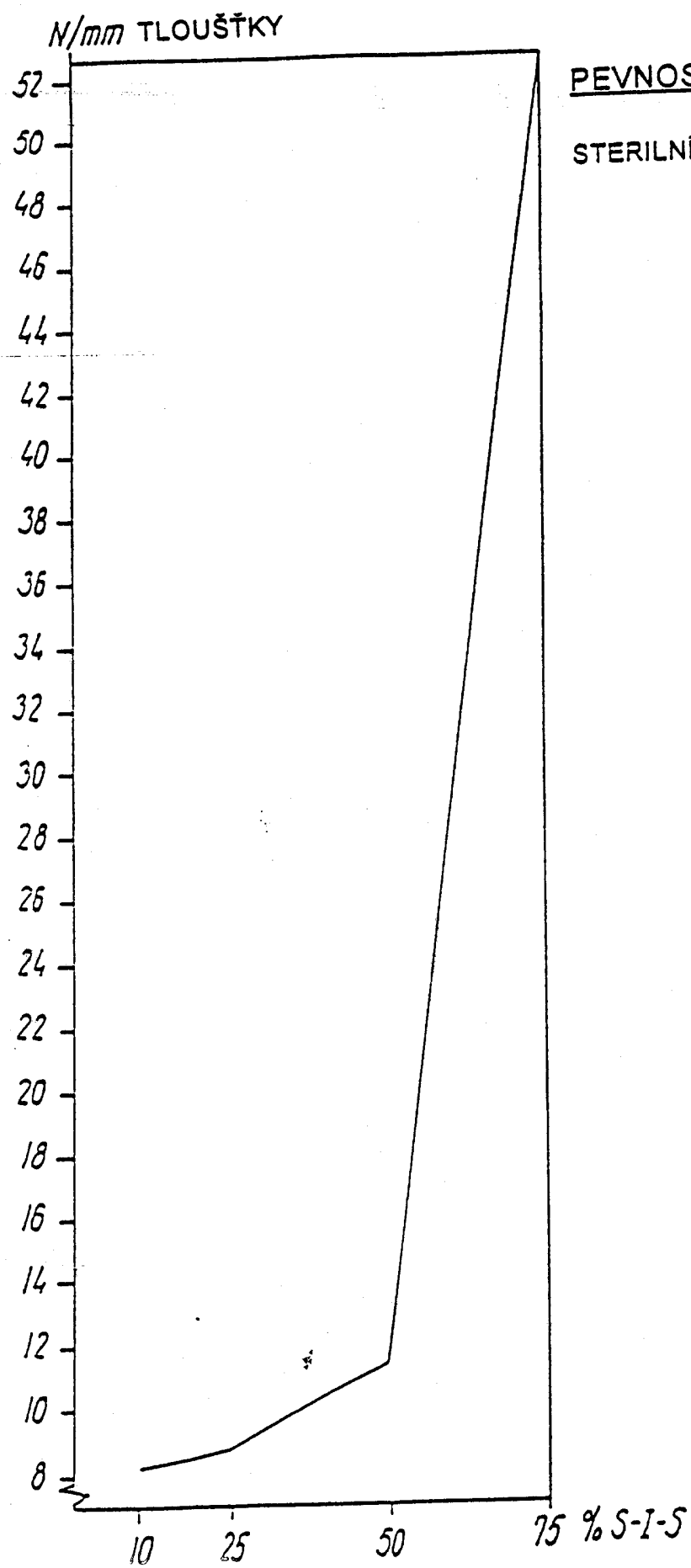
OBR. 2



OBR. 3



OBR. 5



OBR. 4