



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038300
(43) 공개일자 2020년04월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) A61F 6/04 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01) C08L 19/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/126 (2013.01)
A61F 6/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7007716
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년03월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/SG2018/050442
- (87) 국제공개번호 WO 2019/045651
국제공개일자 2019년03월07일
- (30) 우선권주장
62/552,859 2017년08월31일 미국(US)
16/115,750 2018년08월29일 미국(US)

- (71) 출원인
라이프스타일스 헬스케어 피티이 리미티드
싱가포르 049712, 푸르덴셜 타워 넘버 19-08, 세
실 스트리트, 30
- (72) 발명자
응우옌 켜
미국 앨라배마주 36302 도선 도선 피오 박스 55
응오우쁘라셋 차야편
태국 수랏타니 84130 에이. 폰핀 티. 까오 후아
콰이 31/1 무 4
추 캐서린 탕 쿼
말레이시아 말라카 75450 부킷 브루앙 1 타만 메
가 702 잘란 페라크
- (74) 대리인
특허법인아주김장리

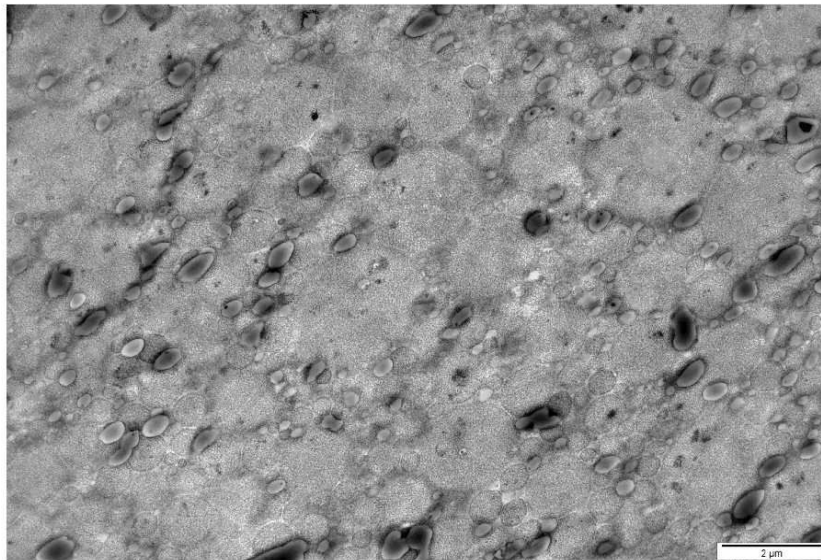
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **지글러-나타 촉매화된 폴리אי소프렌 물질**

(57) 요약

폴리머 물질은 지글러-나타 촉매화된 폴리אי소프렌을 포함하는 경화된 합성 폴리אי소프렌 입자를 포함하는 엘라스토머 층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 36/08 (2013.01)

C08L 19/003 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

C08L 2207/53 (2013.01)

C08L 2314/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질(Ziegler-Natta catalyzed polyisoprene material)을 포함하는 경화된 합성 폴리아이소프렌 입자를 포함하는 엘라스토머 층을 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 합성 폴리아이소프렌 입자가 사전-가황된, 폴리머 물품.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 분지된 거대구조를 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 95 중량% 이상의 시스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 약 96 중량% 내지 97 중량%의 시스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 1 중량% 이하의 트랜스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 5 중량% 이하의 3,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 물품이 0.030 내지 0.065mm 범위의 두께를 갖는, 폴리머 물품.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층이 11,000g/mol 미만의 가교점 간의 분자량 (molecular weight between crosslinks; Mc)을 갖는 후-가황된 구조(post-vulcanized structure)를 포함하는, 폴리머 물품.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 폴리아이소프렌 입자가 대략 0.2 내지 2 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 갖는, 폴리머 물품.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 폴리아이소프렌 입자가 폴리아이소프렌 입자내 가교점 및 폴리아이소프렌 입자간 가교점을 통해 서로 결합된, 폴리머 물품.

청구항 12

사전-가황된 경화된 합성 폴리아이소프렌 입자를 포함하는 엘라스토머 층을 포함하는 콘돔(condom)으로서,
상기 합성 폴리아이소프렌 입자는

95 중량% 이상의 시스-1,4 이성질체 함량;

1 중량% 이하의 트랜스-1,4 이성질체 함량; 및

5 중량% 이하의 3,4 이성질체 함량을 포함하는, 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질을 포함하는, 콘돔.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 엘라스토머 층이 개방 단부, 닫힌 단부, 및 상기 닫힌 단부에서 상기 개방 단부까지 연장하는 튜브형 피복을 형성하는, 콘돔.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 분지된 거대구조를 포함하는, 콘돔.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 층이 11,000g/mol 미만의 가교점 간의 분자량(M_w)을 갖는 후-가황된 구조를 포함하는, 콘돔.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 폴리아이소프렌 입자가 대략 0.2 내지 1.5 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 갖는, 콘돔.

청구항 17

폴리머 물품을 제조하는 방법으로서,

형성자(former) 상에 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 엘라스토머 코팅을 분배하는 단계; 및

상기 엘라스토머 코팅을 경화시켜 상기 폴리머 물품의 엘라스토머 층을 형성하는 단계를 포함하는, 폴리머 물품을 제조하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 형성자 상에 엘라스토머 코팅을 분배하는 단계가 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 에멀션 내에 상기 형성자를 딥핑(dipping)하는 것을 포함하는, 폴리머 물품을 제조하는 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 에멀션이 상기 형성자를 딥핑하기 전에 사전-가황된, 폴리머 물품을 제조하는 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머 물품이 콘돔을 포함하며, 상기 엘라스토머 층이 개방 단부, 닫힌 단부, 및 상기 닫힌 단부에서 상기 개방 단부까지 연장하는 튜브형 피복을 형성하는, 폴리머 물품을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 개시내용은 개인 보호 물품, 더욱 상세하게는, 지글러-나타 촉매에 의해 촉매화된 폴리아이소프렌을 포함하는 콘돔에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 예방 기구(Prophylactic device), 예를 들어, 콘돔, 핑거 코트(finger cot), 및 글로브(glove), 예를 들어, 검사 및 의료용 글로브는 통상적으로, 여러 사용들 중에서, 화학물질, 마모, 세균, 바이러스, 및 미생물에 대한 보호를 제공하기 위해 폴리머 물질로 제조된다. 폴리머 물질은 천연 고무 라텍스(천연 폴리아이소프렌), 합성 폴리아이소프렌, 또는 다양한 폴리우레탄을 포함한다. 천연 고무로 제조된 예방 기구는 강력하다. 헤베아 브라질리엔시스(*Hevea Brasiliensis*) 및/또는 구아울(guayule)로부터 공급된 천연 고무는 높은 수준의 입체-규칙성을 갖는데, 이는 이의 폴리머 분자가 거의 배타적으로 시스-1,4 아이소프렌 단위로 이루어짐을 의미한다. 천연 고무 라텍스는 또한, 높은 분자량 및 넓은 분자량 분포를 갖는 고도로 분지된 폴리머이다. 이러한 특징의 천연 고무는 강도와 탄성의 독특한 조합을 갖는 가황 고무 제품을 야기시킨다. 그러나, 천연 고무는 또한, 일부 민감한 개체에서 피부 알레르기 반응을 일으키는 단백질을 함유한다.
- [0003] 합성 폴리아이소프렌 수지는 천연 고무의 혜택을 제공하고 단백질 알레르기에 대한 가능성을 제거하기 위해 개발된 것이다. 그러나, 일부 합성 폴리아이소프렌, 예를 들어, Kraton Inc.에 의해 음이온성 중합에 의해 생성된 합성 폴리아이소프렌은 통상적으로, 더 낮은 수준의 입체-규칙성(즉, 90% 미만의 시스-1,4 아이소프렌) 및 감소된 분자량으로 이루어진다. 결과적으로, 이러한 합성 폴리아이소프렌으로부터 생성된 물품은 천연 고무 물품과 비교하여 더 낮은 성질을 갖는다. 또한, 더 낮은 수준의 입체-규칙성을 갖는 합성 폴리아이소프렌 라텍스는 현탁액 중에서 바람직하지 않게 모여들고(flock) 응집하는데, 이는 딥핑된 물품(dipped article)에서 결함을 초래한다. 상응하게, 이러한 합성 폴리아이소프렌의 라텍스 딥 탱크는 물품을 딥핑하기 위한 제한된 이용 가능한 처리 창(processing window)을 갖는다. 또한, 응집방지제의 첨가는 가교를 방해하여, 이방성 경화 성질, 예를 들어, 불량한 강도 및 신장 성질, 예를 들어, 입자간 및 입자내 영역에서 균열(fracture)의 형성으로 인한 보이드(void) 및 크랙(crack)을 야기시킨다.
- [0004] 얇고 강력하고 비-알레르기성인 콘돔, 핑거 코트 및 폴리머 글로브와 같은 예방 기구를 생산하는 것이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

- [0005] 본 개시내용에 따른 실시형태는 청구범위에서 더욱 완전히 기술되는 바와 같이, 실질적으로 도면들 중 하나 이상에 도시되고/거나 이와 관련하여 기술되어 있는, 지글러-나타 촉매를 사용하여 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 물질을 포함하는, 폴리머 물품, 폴리머 물품을 제조하는 방법을 포함한다. 본 개시내용의 다양한 장점, 양태, 및 신규한 특징은 하기 설명 및 도면으로부터 더욱 충분히 이해될 것이다.
- [0006] 상기 요약은 본 개시내용의 각 실시형태 또는 모든 실행예를 기술하기 위해 의도되지 않고, 이러한 것으로 고려되지 않아야 한다. 다른 및 추가 실시형태는 하기에 기술되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [0007] 본 개시내용의 상기 언급된 특징이 상세히 이해될 수 있는 방식으로, 상기에 간단하게 요약된, 본 개시내용의 더욱 구체적인 설명은 실시형태를 참조하여 이루어질 수 있으며, 이러한 실시형태 중 일부는 첨부된 도면에서 예시된다. 그러나, 첨부된 도면이 단지 본 개시내용의 통상적인 실시형태를 예시하고, 이에 따라, 이러한 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다는 점이 주지되어야 하며, 이는 본 개시를 위하여 다른 동일하게 효과적인 실시형태를 인정할 수 있다. 하나의 실시형태의 구성요소 및 특징이 추가 언급 없이 다른 실시형태에서 존재할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 가능한 경우에, 도면에서 공통인 유사한 구성요소들을 지시하기 위하여 동일한 참조 번호가 이용되는 것으로 이해된다.

도 1은 본 개시내용의 실시형태에 따른, 제1 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM) 이미지를 도시한 것이다.

도 2는 본 개시내용의 실시형태에 따른, 제2 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 3은 본 개시내용의 실시형태에 따른 제3 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 4는 본 개시내용의 실시형태에 따른 제4 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 5는 일 실시형태에 따른 콘돔의 개략적 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 상기에서 간략하게 요약되고 하기에서 더욱 상세히 논의되는, 본 개시내용에 기술된 실시형태는 박막 콘돔을 포함하는 콘돔 및 글로브와 같은, 폴리머 물품을 포함한다. 실시형태는 응고제를 사용하여 형성된 콘돔 또는 글로브를 포함할 수 있다. 실시형태는 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 물질을 사용하여 형성된 콘돔 및 글로브를 포함할 수 있다. 실시형태는 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 물질 및 응고제를 사용하여 제조된 콘돔 및 글로브를 포함할 수 있다.
- [0009] 본 발명자는 본 명세서에 기술된 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 수지가 향상된 인장 강도를 가져서 더 얇은 콘돔을 제조할 수 있다는 것을 예상치 못하게 관찰하였다. 콘돔이 얇을수록, 착용자에 대한 민감성이 더 클 수 있다. 글로브가 얇을수록, 가요성이 더 커지고, 또한, 핑크 저항(puncture resistance) 및 내마모성(abrasion resistance)을 예상치 못하게 보유한다. 본 개시내용에 따른 임의의, 모든, 또는 일부 실시형태는 예를 들어, 단면 두께가 0.030 내지 0.065mm인 두께를 갖는 콘돔 및/또는 폴리머 글로브를 포함한다. 본 개시내용에 따른 예시적인 실시형태는 단면 두께가 0.040 내지 0.055mm인 콘돔 또는 폴리머 글로브를 포함한다.
- [0010] 본 개시내용의 실시형태는 글로브, 예를 들어, 검사 글로브(examination glove), 수술용 글로브, 및 가정용 글로브, 및 핑거 코트를 추가로 포함한다. 실시형태는 응고제를 사용하여 형성된 글로브를 추가로 포함한다. 실시형태는 전면(front surface) 및 후면(back surface)을 갖는 엄지손가락(thumb); 복수의 손가락(finger), 손바닥 영역(palm region); 및 손등 영역(backhand region)을 포함하는 폴리머 글로브를 포함한다.
- [0011] 본 개시내용의 실시형태는 콘돔을 추가로 포함한다. 실시형태는 응고제를 사용하여 형성된 콘돔을 추가로 포함한다. 실시형태는 개방 단부, 닫힌 단부, 및 닫힌 단부에서 개방 단부까지 연장하는 튜브형 피복을 포함하는 콘돔을 포함한다. 도 5는 일 실시형태에 따른 콘돔의 개략적 사시도이다. 본 명세서에 개시된 ZN 촉매화된 PI 콘돔(100)은 닫힌 단부(104) 및 개방 단부(108)를 포함한다. 튜브형 샤프트(106)는 닫힌 단부(104)에서 개방 단부(108)로 연장하며, 이는 닫힌 단부(104)의 젖꼭지 단부(teat end)(102)의 반대쪽에 개구(110)를 갖는다. 선택적으로, 콘돔은 비드(bead)(114)를 추가로 포함한다. 콘돔의 튜브형 샤프트는 ZN 촉매화된 PI 입자를 포함하는데, 이는 수성 ZN 촉매화된 PI 라텍스 조성물에 의해 제공될 수 있다. 수성 라텍스 조성물은 60 중량% 내지 65 중량% 범위의 고형물 함량을 가질 수 있다. 조성물은 55 중량% 내지 60 중량% 범위의 조성물 고형물 함량을 야기시키기 위해, 추가적인 물, 바람직하게는, 탈이온수를 추가로 포함할 수 있다. 선택적으로, 수성 라텍스 조성물은 하나 이상의 증점제 및/또는 안정화제/계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 착색제 및/또는 안료는 수성 라텍스 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다.
- [0012] 본 개시내용의 실시형태를 상세히 기술하기 전에, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 특정 실시형태를 기술할 목적인 것으로서, 제한적인 것으로 의도되지 않는다. 본 명세서에 기술된 실시형태는 반드시 특정 조성물, 물질, 디자인 또는 장비로 제한되지 않아야 하는데, 왜냐하면, 이러한 것들이 다양할 수 있기 때문이다. 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 문맥이 달리 규정하지 않는 한, 본 개시내용과 관련된 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 일반적인 의미를 갖는다. 또한, 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥이 달리 명확하게 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상(referent)을 포함한다.
- [0013] 용어 "굽힘(flexing)" 또는 "플렉스(flex)"는 손가락 운동, 예를 들어, 손가락을 구부리거나, 주먹을 만들거나, 움켜지거나(gripping), 잡거나(grasping), 꼭 쥐거나(clenching) 달리 손가락을 접는 것을 지칭한다.
- [0014] 용어 "에멀션," "분산액," "라텍스" 및 "현탁액"은 일반적으로 유사하고, 작은 물질 입자, 예를 들어, 고무 입자가 유체 용매(예를 들어, 물 및/또는 알코올 및/또는 다른 유기 유체)와 혼합되지만 교반(기계적 현탁액)에 의해 및/또는 주변 매질에서 분자력(콜로이드성 현탁액)에 의해 적어도 일부 용해되지 않고 분산되게 유지된 시스템을 지시한다. 본 명세서에서 고려되는 에멀션은 고무 또는 엘라스토머 포물레이션 및 화합물을 위한 통상적이고 적합한 성분, 예를 들어, 촉진제, 예를 들어, 구아니딘, 티아졸, 티우람, 셀펜아마이드, 티오우레아, 다이티오카바메이트, 및 잔타네이트를 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서 고려되는 에멀션은 활성제, 예를 들어, 아연 옥사이드, 가교제 및 경화제(curative), 예를 들어, 원소 황, 모노-설파이드 공여체(mono-sulphidic donor), 다이-설파이드 공여체, 예를 들어, 테트라메틸 티우람 다이설파이드 및 테트라에틸 티우람 다이설파이드; 및/또는 폴리설파이드 공여체, 예를 들어, 잔토겐 폴리설파이드 및 다이펜타메틸렌 티우람테트라설파이드를 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서 고려된 에멀션은 산화방지제 및/또는 오존방지제를 추가로 포함할 수 있다. 적어도 하나의 적합한 산화방지제는 윈스테이 L(Wingstay L)이다. 본 명세서에서 고려된 에멀션은 계면활성제, 예를 들어, 나트륨 도데실 설페이트 및 폴리비닐 알코올을 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서 고려된

에멀션은 당업자에게 알려진 바와 같이, 레올로지-조절제(rheology-modifier), 예를 들어, 다양한 클레이(clay) 및 알루미늄실리케이트, pH 조절제, 예를 들어, 하이드록사이드, 예를 들어, 칼륨 하이드록사이드, 안료, 가공제(processing agent), 및/또는 충전제를 추가로 포함할 수 있다.

[0015] 용어 "폴리머"는 일반적으로, 호모폴리머, 코폴리머, 예를 들어, 예컨대, 블록, 그래프트, 랜덤, 및 교대 코폴리머, 터폴리머, 등을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 또한, 달리 상세하게 제한되지 않는 한, 용어 "폴리머"는 분자의 모든 가능한 기하학적 구성을 포함한다. 이러한 구성은 이소택틱(isotactic), 신디오택틱(syndiotactic) 및 랜덤 대칭(random symmetry)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0016] 용어 "열가소성 수지(thermoplastic)"는 일반적으로, 가역적으로 유연하고, 성형 가능하고, 특정 온도보다 높게 가열 가능하고, 냉각시에 고형화되는 폴리머 물질을 포함한다. 용어 "열경화성 수지(thermoset)"는 일반적으로, 하기 가열 및 고형화 후에 강화되는 폴리머 물질을 포함하고, 최초 성형(initial forming) 후에 재가열되고 재성형될 수 없는 폴리머 물질을 포함한다. 용어 "열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer)"(TPE)는 열가소성 및 열경화성 모이어티 둘 모두를 포함하여, 두 모이어티 모두의 성질을 갖는 물질을 생성하는 코폴리머의 한 부류를 나타낸다. 용어 "고무"는 일반적으로, 천연 고무 라텍스로부터 생성된 엘라스토머 또는 합성 엘라스토머를 지시한다.

[0017] 합성 폴리아이소프렌 물품을 제조하는 방법은 지글러-나타 촉매를 사용하여 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 수지의 에멀션을 사용하는 것을 포함한다. 일반적으로, 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 합성 폴리아이소프렌 입자는 96% 이상의 시스-1,4-폴리아이소프렌을 포함한다. 합성 폴리아이소프렌 입자는 대략 0.2 내지 2 마이크로미터, 바람직하게는, 0.2 내지 1.5 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 포함할 수 있다. 예시적인 합성 폴리아이소프렌 물질은 태국(Thailand)에 위치한 BST Elastomer Co., Ltd에 의해 공급된 것이다. 본 방법은 통상적인 에멀션 첨가제, 예를 들어, 안정화제, pH 조절제, 산화방지제, 및 보존제, 등과 함께, 사전-가황 조성물 및 후-가황 조성물을 추가로 포함할 수 있다. 통상적인 합성 폴리아이소프렌 라텍스 조성물은 건조 고무 100 중량부로서 제공된다(PHR). 배합 동안, 라텍스 조성물의 성분들은 수성 및/또는 유기 용매 중에 현탁될 수 있다.

[0018] 일반적으로, 사전-가황 조성물은 0.6 내지 1.8 PHR 범위의 황을 포함한다. 촉진제 패키지(accelerator package)는 아연 다이에틸다이티오카바메이트(ZDEC) 및/또는 아연 다이부틸다이티오카바메이트(ZDBC) 촉진제, 및/또는 나트륨 다이부틸다이티오카바메이트(SDBC) 촉진제, 다이아이소프로필 잔토겐 폴리설파이드(DIXP) 촉진제, 및/또는 다이펜타메틸렌 티우람테트라설파이드(DPTT) 촉진제를 포함한다. 사전-가황 조성물은 전체 촉진제 함량이 0.6 내지 2.5 PHR 범위인 것을 포함할 수 있다. 사전-가황 조성물은 아연 옥사이드 활성제를 포함할 수 있다. 사전-가황 조성물은 계면활성제, 즉, 습윤제를 포함할 수 있다. 계면활성제는 지방산의 염, 예를 들어, 스테아르산나트륨, 올레산나트륨, 또는 카프릴산칼륨일 수 있다. 일부 실시형태는 하나 초과와 계면활성제, 예를 들어, 옥탄산의 칼륨염으로도 알려진 카프릴산칼륨, 및 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트(SDBS)를 포함한다. 예시적인 실시형태는 0.3 내지 대략 1.5 PHR 범위의 카프릴산칼륨, 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트(SDBS) 및 폴리옥시에틸렌 세틸/스테아릴 에터를 갖는 계면활성제 패키지를 포함한다. 산화방지제 및 보존제 패키지는 p-크레졸 및, 선택적으로, 0.3 내지 대략 1.0 PHR 범위의 다이사이클로펜타다이엔의 부틸화된 반응 산물을 포함한다.

[0019] 사전-가황 패키지에서 황은 예를 들어, 통상적으로, S₈ 고리 구조의 높은 가용성 황 함량을 갖는 원소 황이다. 사전-가황 조성물은 촉진제를 추가로 포함한다. 예를 들어, S₈ 황 고리 구조를 파괴하거나 방해할 수 있는 촉진제는 아연 다이티오카바메이트이다. "높은 가용성 황 함량"에 대한 언급은 콘돔 및/또는 글로브와 같은 상업적으로 입수 가능한 물품을 달성하기 위해 수성 라텍스 에멀션에서 라텍스 입자 내에 침투시키고 경화 동안 가교하기에 충분히 형성하도록 존재하는 충분한 가용성의 황을 갖는 것을 의미한다. 라텍스에서 합성 라텍스 입자의 사전-가황은 일반적으로 20°C 내지 30°C 범위인 라텍스의 온도에 따라, 소정 기간, 예를 들어, 9시간 내지 2일에 걸쳐 일어난다. 합성 라텍스 입자의 초기 배합 후 상이한 시점에서 사전-가황도는 4가지 시험 중 적어도 하나에 의해 모니터링될 수 있다. 임의의 적합한 용매를 사용하는 평형-팽윤 시험(equilibrium-swelling test)은 합성 라텍스로부터 건조된 필름의 평형 팽윤을 측정한다. 이완 모듈러스 시험(relaxed modulus test)은 용해된 라텍스로부터 건조된 필름의 100% 연장(MR100)에서 이완 모듈러스의 가황을 추정한다(gauge). 유사하게, 사전-가황된 이완 모듈러스 시험(pre-vulcanized relaxed modulus test; PRM)은 사전-가황 필름의 100% 연장에서 이완 모듈러스를 측정한다.

[0020] 톨루엔 팽윤 지수(Toluene Swell Index: TSI) 시험은 톨루엔 중에 건조된 캐스팅된 필름 샘플을 함침시킴으로써 가교 수준을 측정하고 팽윤율을 계산하기 위해 사용될 수 있다. TSI는 아이소프로판올 지수 시험으로 대체될 수

있다. 0.10 내지 0.15mm의 필름 두께를 생성하기 위해 배합된 라텍스의 필름을 캐스팅하고, 10분 동안 50+/-3°C에서 필름을 건조시키고/거나 완전히 건조될 때까지 주변 온도에서 필름을 방치시킨다. 필름 자체가 점착성을 나타내는 필름 표면을 보호하기 위해 옥수수 전분 또는 CaCO₃과 같은 분말로 필름을 박리시킨다. 다이 절단기(die cutter)로 디스크 샘플을 절단한다. 디스크 필름을 60분 동안 톨루엔 내에 액침시킨다. 팽윤된 필름의 직경을 측정한다. 팽윤된 필름 직경에서 본래 디스크 직경을 빼고 본래 필름 직경으로 나눔으로써 팽윤된 %를 계산한다. 라텍스 입자는 사전-가황 황이 입자 내에 도입됨에 따라, 비-가교 스테이지(지수 > 220%)에서 일부 가교 스테이지(지수 < 220%)까지, 이후에, 반-가교 스테이지(지수 < 180%)까지, 및 마지막으로, 완전 가교 스테이지(지수 < 100%)까지 진행한다.

[0021] 본 개시내용의 실시형태에 따른 배합 방법은 수성 용매 중에 라텍스 조성물을 용해시키고 주기적으로 교반하고 예를 들어, 아이소프로판올 지수 시험을 이용함으로써 합성 폴리아이소프렌 입자 내로의 사전-가황제의 침투에 대해 시험하는 것을 포함한다. 폴리아이소프렌 라텍스는 ZDBC 또는 ZDEC에 의해 촉매화된 황과의 주변 반응(peripheral reaction)으로 인해 모여지고(flock) '케이스 경화(case harden)'시키는 고유 경향(inherent tendency)을 가지며, 즉, 외부 표면은 경화되어, 내부 분자의 가교를 방지한다. 계면활성제의 존재 및 황의 개방된 S₈ 사슬의 생성은 입자 내로 황의 확산을 가능하게 한다. 다시 말해서, 입자 내로 황의 확산, 즉, '관통-경화(through-hardening)'가 일어나서, 내부 분자의 가교를 가능하게 할 수 있다. 관통-경화된 구조를 포함하는 라텍스 물품 또는 제품은 케이스-경화된 구조를 갖는 그 밖에 유사한 라텍스 물품 또는 제품보다 더 강력하다.

[0022] 사전-가황 조성물은 입자내 영역을 사전-가황시키기 위해 수성 합성 폴리아이소프렌 에멀션에서 합성 폴리아이소프렌 라텍스 입자에 황을 제공한다. 사전-가황 동안, 황의 고리 구조는 촉진제, 예를 들어, 아연 다이티오카바네이트의 촉매 작용에 의해 파괴되는데, 이는 폴리아이소프렌 입자를 침투하고, 초기에 그 안의 아이소프렌 이중 결합과 상호작용한다.

[0023] 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 폴리아이소프렌 입자 내로 사전-가황 조성물의 성분들의 침투가 확산 공정에 따른 것으로 여겨지는데, 이는 시간의 선형 함수일 수 있다. 성분들의 침투는 열적으로 활성화된 공정을 반영하는, 온도의 지수 함수를 포함한다. 이에 따라, 사전-가황 단계 동안 온도의 몇 도(few degree) 증가는 사전-가황 속도를 증가시킨다. 예를 들어, 실온에서 사전-가황은 약 3 내지 5일 또는 약 9일 정도일 수 있으며, 사전-가황이 예를 들어, 약 50 내지 70°C에서 일어나는 경우에, 약 3 내지 7시간이 소요될 수 있다. 합성 폴리아이소프렌 입자의 사전-가황의 부재 하에서, 가교는 주로, 합성 폴리아이소프렌 입자의 주변에서 일어나서(즉, 케이스-경화되어), 약한 입자를 야기시킨다. 하기에서 논의되는 바와 같이, 단지 후-가황 동안에만 입자 내에서 입자간 영역을 가교시키고자 하는 시도는, 또한 불량한 스크래치 성질을 갖는 라텍스 생성물을 초래하는, 입자내 영역의 과 가교를 야기시킨다.

[0024] 후-가황 조성물은 비정질 또는 폴리황을 포함하는데, 이는 라텍스 에멀션 온도, 예를 들어, 20 내지 40°C에서 불용성이지만, 가황 또는 경화 온도, 예를 들어, 110 내지 150°C에서 가용성이다. 일반적으로, 후-가황 조성물은 촉진제, 예를 들어, 비제한적으로, 다이에틸다이티오카바네이트(ZDEC), 아연 다이부틸다이티오카바네이트(ZDBC), 나트륨 다이에틸다이티오카바네이트(SDEC), 나트륨 다이부틸다이티오카바네이트(SDBC), 티우람 화합물 및 잔토겐을 포함한다. 적합한 잔토겐의 예는 다이아이소프로필 잔토겐 폴리설파이드(DIXP), 다이아이소프로필 잔토겐, 테트라에틸티우람 다이설파이드, 및 잔토겐 설파이드를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. DIXP는 이의 폴리설파이드 공여 성질로 인하여 적합한 잔토겐이다. 후-가황 조성물은 티우람 촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 폴리설파이드 티우람 촉진제의 예에는 다이펜타메틸렌 티우람테트라설파이드(DPTT)가 있다. 티우람 화합물의 다른 예에는 테트라벤질 티우람 다이설파이드가 있다. 아연 옥사이드가 또한, 활성제로서 첨가될 수 있다.

[0025] 후-가황 조성물은 합성 폴리아이소프렌의 입자 사이의 영역들 또는 입자간 영역들을 가교시켜, 고품질의 실질적으로 균일하게 경화된 합성 폴리아이소프렌 생성물을 보장하는 능력을 제공한다.

[0026] 후-가황 조성물은 예를 들어, 100 내지 150°C의 온도에서 입자간 가교를 활성화시킨다. 또한, 후-가황 공정은 또한, 합성 폴리아이소프렌 입자를 황과 가교시킨다. 이러한 후-가황은 더 큰 강도 및 신장 성질을 갖는 더욱 균질한 라텍스 코팅을 야기시킨다. 생성된 조성물은 20°C 내지 25°C에서 최대 대략 5일 동안 안정하고, 생산 라인에서 유용하다.

[0027] 표 1은 폴리머 물품을 제조하기 위한 지글러-나타(ZN) 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 수지 라텍스 조성물의 적어도 하나의 예시적인 실시형태를 나타낸다. 라텍스 조성물은 바람직하게는 수성이다.

표 1

포플레이션 - ZN 촉매화됨	
성분	건조 고무 100 당 양(PHR)
합성 폴리아이소프렌 수지 ZN(예를 들어, 표 2 참조)	100
알킬 아릴 설포네이트	0.1-0.3
카프릴산칼륨/올레산칼륨	0.1-0.46
폴리옥시에틸렌 세틸/스테아릴 에터	0.1-0.5
황	0.8-1.8
반응성 산화아연	0.05-0.5
ZDEC/ZDBC	0.4-1.0
SDBC/SDEC	0.05-0.5
DIXP/다이아이소프로필 잔토겐/잔토겐 설페이드	0.2-0.6
산화방지제	0.5-1.0

[0028]

[0029]

하기 표 2는 예시적인 음이온성 폴리아이소프렌 및 예시적인 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 수지의 사전-가황 거동의 비교를 나타낸 것이다.

표 2

PI 수지	음이온성 IR	지글러-나타 (ZN)
미세구조		
중간 입자 크기 (µm)	최대 1.8	최대 1.5
시스-1,4 (% wt)	92	96-97
트랜스-1,4 (% wt)	1.50	0.50
3,4-이성질체 (% wt)	6.50	2.5-3.5
거대구조	선형	분지형
분자량 분포	좁음	좁음
Avg 분자량 (*10 ⁶ g/mol)	2-3	1
겔 (% wt)	본질적으로 없음	10.0-20.0
애쉬(Ash) (% wt)	0.05-0.1	0.15-3.0
미량 금속 함량(ppm)	70	400-3000
안정화제 함량(% wt)	0.05-0.3	1
TSC (%)	63	60-64
점도 (cps)	150	50-150
pH	9.5-12.0	10.0-12.0
비중	0.91	0.91
칼라	호박색	열은 황색
잔류 용매 (ppm)	1500 (0.15%)	1000 (0.10%)

[0030]

[0031]

본 개시내용은 합성 폴리아이소프렌 폴리머 물품을 형성하는 방법을 추가로 제공한다. 본 방법은 형성자 상에 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 엘라스토머 코팅을 분배하고, 폴리머 물품의 엘라스토머 층을 형성하기 위해 엘라스토머 코팅을 경화시키는 것을 포함한다. 분배 단계는 형성자의 표면 상에 사전-가황 합성 폴리아이소프렌의 개개 입자를 갖는 라텍스 또는 엘라스토머 코팅의 얇은 층을 형성하기 위해 적어도 1회, 사전-가황된 입자를 갖는 표 1에 따른 수성 라텍스 조성물일 수 있는 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 에멀션에서 응고제-부재 또는 응고제 코팅된 형성자를 덩핑시키는 것을 포함할 수 있다. 형성자는 당해 분야에

공지된 바와 같이 임의의 적합한 형성자일 수 있다. 본 발명의 조성물은 콘돔 및 글로브를 위한 형성자 상에 증상화시키는데 특히 유용하다.

[0032] 다른 지글러-나타 촉매화된 포물레이션 뿐만 아니라 표 2의 ZN PI 수지를 사용할 수 있는, 표 1에 개시된 지글러-나타 촉매화된 포물레이션의 실시형태는 유사한 경도 및 인장 강도 성질을 유지하면서, 천연 고무 콘돔보다 더 얇은 칼라를 가져서 더 큰 범위의 칼라 콘돔을 제작할 수 있게 하는 콘돔을 제조할 수 있다. 또한, 이로부터 제조된 콘돔에서 임의의 잔류 용매 함량은 더 낮아서, 더 낮은 알레르기 유발성을 제공한다. 또한, 지글러-나타 촉매화된 포물레이션으로부터 제조된 콘돔의 알레르기 유발성은, 더 낮은 촉진제 및 황의 양으로 인하여, 천연 고무 및 음이온성 포물레이션과 비교하여 더 낮다. 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리이소프렌의 분지된 분자 구조는 음이온성 촉매 생성 라텍스의 선형 분자 구조보다 더 큰 강도를 제공한다. 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리이소프렌은 또한, 음이온성 촉매화된 폴리이소프렌보다 더 큰 양의 폴리이소프렌의 시스 특징, 예를 들어, 시스-1,4 이성질체를 포함하여, 지글러-나타 촉매화된 합성 폴리이소프렌과 함께 제조된 제품의 강도 성질을 개선시킨다.

[0033] 또한, 표 1의 예시적인 지글러-나타 촉매화된 포물레이션은 잠재적으로 더 낮은 전체 고형물 함량을 가져서, 더 얇은 콘돔을 제조할 수 있게 한다. 그리고, 표 1의 예시적인 지글러-나타 촉매화된 포물레이션은 딥핑 공정(dipping process) 동안 잠재적으로 더 낮은 점도를 가져서, 이로부터 더 얇은 콘돔을 제조할 수 있게 한다. 점도가 낮으면, 또한, 제조 동안 더 빠른 라인 속도가 가능하다. 적어도 일부 실시형태에서, 다른 콘돔 제조와는 달리, 응고제는 형성자 상에 지글러-나타 촉매화된 폴리머 코팅의 배치 전에 콘돔 형성자 상에 배치되어, 음이온성 중합된 콘돔 포물레이션과 비교하여 유사한 두께로 더 강력한 콘돔을 제조할 수 있게 한다.

[0034] 또한, 표 1의 지글러-나타 촉매화된 포물레이션은 더 작은 입자 크기를 생성하는데, 이는 더 얇은 필름을 허용하고 성관계 및/또는 글로브 사용 동안 사용자 민감성을 개선시킨다. 더 작은 입자는 또한, 개선된 가교를 나타내는데, 이는 더 얇은 제품의 공정-능력을 개선시킨다. 예를 들어, 세척 공정 동안 콘돔 또는 글로브 붕괴를 방지하고, 분말이 내측 및 외측 상에 균일하게 코팅될 수 있게 하고, 이에 따라, 결함을 줄인다.

[0035] 표 3은 상술된 바와 같이, 사전-가황된 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 수지를 사용하여 콘돔을 제조하는 통상적인 딥핑 방법을 나열한 것이다. 유사한 방법은 합성 폴리이소프렌 수술용 글러브를 위해 생성될 수 있다.

표 3

제 1 딥(dip)(코팅의 두께는 딥 탱크에서 라텍스 점도 및/또는 형성제 속도에 의해 조절될 수 있음)
라텍스 코팅의 건조(60 내지 80°C; 1 내지 3 분).
제 2 딥(선택적)
라텍스 코팅의 건조(60 내지 80°C; 대략 1 내지 3 분).
콘돔의 개방 단부 상에 비딩(Beading)/고리 형성
고리 및 라텍스 코팅의 건조(70 내지 100°C; 대략 1 내지 3 분)
경화(110 내지 130°C; 대략 11 내지 15 분)
침출(70 내지 80°C; 대략 1 내지 2 분)
형성자로부터 콘돔의 스트립핑(Stripping)

[0036]

[0037] 계면활성제-안정화된, 사전-가황된 합성 폴리이소프렌 라텍스 조성물을 사용하여 콘돔을 딥핑하는 방법은 통상적으로, 5일 기간, 예를 들어, 합성 폴리이소프렌 라텍스 에멀션 탱크의 평균 수명 내에서 이루어진다. 콘돔 형성자는 제 1 딥(first dip)에서 조성물에서 딥핑된다. 라텍스 코팅의 벽 두께는 라텍스의 점도에 의해 제어되는데, 이는 딥 탱크에서 조성물의 전체 고형물 함량의 함수이다. 딥핑 동안 형성자의 이동 속도는 또한, 벽 두께에 영향을 미친다. 형성자를 코팅하는 라텍스 코팅은 대략 60 내지 100°C에서 대략 1 내지 3분 동안 건조된다. 형성자 상의 라텍스 코팅은 제 2 딥 코팅을 적용하기 위해 선택적으로, 조성물 내로 다시 딥핑된다. 제 2 딥 후에 라텍스 코팅은 대략 60 내지 80°C에서 대략 1 내지 3분 동안 건조된다. 콘돔의 개방 단부는 비드 고리를 생성하기 위해 롤링되는데, 이러한 비드 고리는 콘돔의 닫힌 단부의 침단에 대해 원위에 있다.

[0038] 코팅은 콘돔의 엘라스토머 층을 형성하기 위해 코팅을 예를 들어, 대략 8 내지 15분 동안 약 110 내지 150°C까지 가열시킴으로써 후-가황될 수 있다. 예시적인 실시형태는 오븐에서 대략 120°C에서 대략 12분 동안 가열시킴

으로써 달성되는 후-가황화를 포함한다. 이러한 기간 동안에, 입자간 영역은 가교된다. 입자내 영역은 또한, 추가로 가교되어, 더욱 균질한 라텍스 제품을 생성한다. 콘돔은 콘돔으로부터 잔류 계면활성제 및 가교제를 제거하기 위해 대략 70 내지 80°C에서 약 1 내지 2분 동안 수중에서 선택적으로 침출된다. 콘돔은 이후에, 형성자로부터 스트립핑된다. 라텍스 물품, 예를 들어, 콘돔은, 심지어, 낮은 입체-규칙성의 합성 폴리이소프렌이 사용될 때에도, 더 높은 강도 및 개선된 스트레치(stretch)를 나타낸다. 합성 폴리이소프렌 물품에는 라텍스 민감성 문제를 야기시키는 자극-유발 단백질이 존재하지 않는다.

- [0039] 본 개시내용에 따른 실시형태는 형성자를 습윤화시키기 위한 응고제 용액의 사용을 포함하고, 5% 칼슘 니트레이트의 예시적인 수용액을 포함할 수 있으며, 당업자에게 공지된 바와 같이 6 내지 40% 칼슘 니트레이트의 농도 범위의 수용액과 같은 다른 농도가 가능하다. 다른 염, 예를 들어, 칼슘 클로라이드, 칼슘 시트레이트, 알루미늄 설페이트, 등, 및/또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 응고제 용액은 수성, 알코올성, 또는 수성과 알코올성 용액/용매의 혼합물일 수 있다. 응고제로서, 약산 용액, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 및 당업자에게 공지된 바와 같은 다른 저 pKa 산이 또한 사용될 수 있다.
- [0040] 본 개시내용에 따른 실시형태는 공동으로 양도된 미국특허 제8,087,412호; 제8,464,719호; 제9,074,027호; 및 제9,074,029호에 개시된 기술된 사전-가황화 및 후-가황화 방법의 이용을 포함한다. 가교점 간의 분자량 Mc를 결정하는 방법은 미국특허 제8,087,412호; 제8,464,719호; 제9,074,027호; 및 제9,074,029호에 개시되어 있다.
- [0041] 실시형태
- [0042] 실시형태 1. 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질을 포함하는 경화된 합성 폴리이소프렌 입자를 포함하는 엘라스토머 층을 포함하는 폴리머 물품.
- [0043] 실시형태 2. 실시형태 1에 있어서, 합성 폴리이소프렌 입자가 사전-가황된, 폴리머 물품.
- [0044] 실시형태 3. 실시형태 1 또는 실시형태 2에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질이 분지된 거대 구조를 포함하는, 폴리머 물품.
- [0045] 실시형태 4. 실시형태 1 내지 실시형태 3 중 어느 하나에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질이 95 중량% 이상의 시스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.
- [0046] 실시형태 5. 실시형태 1 내지 실시형태 4 중 어느 하나에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질이 약 96 중량% 내지 97 중량%의 시스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.
- [0047] 실시형태 6. 실시형태 1 내지 실시형태 5 중 어느 하나에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질이 1 중량% 이하의 트랜스-1,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.
- [0048] 실시형태 7. 실시형태 1 내지 실시형태 6 중 어느 하나에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질이 5 중량% 이하의 3,4 이성질체 함량을 포함하는, 폴리머 물품.
- [0049] 실시형태 8. 실시형태 1 내지 실시형태 7 중 어느 하나에 있어서, 물품이 0.030 내지 0.065mm 범위의 두께를 갖는, 폴리머 물품.
- [0050] 실시형태 9. 실시형태 1 내지 실시형태 8 중 어느 하나에 있어서, 엘라스토머 층이 11,000g/mol 미만의 가교점 간의 분자량(Mc)을 갖는 후-가황된 구조를 포함하는, 폴리머 물품.
- [0051] 실시형태 10. 실시형태 1 내지 실시형태 9 중 어느 하나에 있어서, 합성 폴리이소프렌 입자가 대략 0.2 내지 2 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 가지거나, 합성 폴리이소프렌 입자가 대략 0.2 내지 1.5 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 갖는, 폴리머 물품.
- [0052] 실시형태 11. 실시형태 1 내지 실시형태 10 중 어느 하나에 있어서, 합성 폴리이소프렌 입자가 폴리이소프렌 입자내 가교점 및 폴리이소프렌 입자간 가교점을 통해 서로 결합된, 폴리머 물품.
- [0053] 실시형태 12. 실시형태 1 내지 실시형태 11 중 어느 하나에 있어서, 콘돔의 형태를 갖는, 폴리머 물품.
- [0054] 실시형태 13. 사전-가황된 경화된 합성 폴리이소프렌 입자를 포함하는 엘라스토머 층을 포함하는 콘돔으로서, 합성 폴리이소프렌 입자는 95 중량% 이상의 시스-1,4 이성질체 함량; 1 중량% 이하의 트랜스-1,4 이성질체 함량; 및 5 중량% 이하의 3,4 이성질체 함량을 포함하는 지글러-나타 촉매화된 폴리이소프렌 물질을 포함하는 콘돔.
- [0055] 실시형태 14. 실시형태 13에 있어서, 엘라스토머 층이 개방 단부, 닫힌 단부, 및 닫힌 단부에서 개방 단부까지

연장하는 튜브형 피복을 형성하는 콘돔.

- [0056] 실시형태 15. 실시형태 13 또는 실시형태 14에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질이 분지된 거대구조를 포함하는 콘돔.
- [0057] 실시형태 16. 실시형태 13 내지 실시형태 15 중 어느 하나에 있어서, 엘라스토머 층이 11,000g/mol 미만의 가교점 간의 분자량(Mc)을 갖는 후-가황된 구조를 포함하는 콘돔.
- [0058] 실시형태 17. 실시형태 13 내지 실시형태 16 중 어느 하나에 있어서, 합성 폴리아이소프렌 입자가 대략 0.2 내지 1.5 마이크로미터 범위의 중간 입자 직경을 갖는 콘돔.
- [0059] 실시형태 18. 실시형태 13 내지 실시형태 17 중 어느 하나에 있어서, 합성 폴리아이소프렌 입자가 폴리아이소프렌 입자내 가교점 및 폴리아이소프렌 입자간 가교점을 통해 서로 결합된, 폴리머 물품.
- [0060] 실시형태 19. 폴리머 물품을 제조하는 방법으로서, 형성자 상에 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 엘라스토머 코팅을 배치시키는 단계; 및 엘라스토머 코팅을 경화시켜 폴리머 물품의 엘라스토머 층을 형성하는 단계를 포함하는 방법.
- [0061] 실시형태 20. 실시형태 19에 있어서, 형성자 상에 엘라스토머 코팅의 배치가 형성자를 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 에멀션 내에 덩핑하는 것을 포함하는 방법.
- [0062] 실시형태 21. 실시형태 19 또는 실시형태 20에 있어서, 지글러-나타 촉매화된 폴리아이소프렌 물질의 에멀션이 형성자를 덩핑하기 전에 사전-가황되는 방법.
- [0063] 실시형태 22. 실시형태 19 내지 실시형태 21 중 어느 하나에 있어서, 폴리머 물품이 콘돔을 포함하며, 엘라스토머 층이 개방 단부, 닫힌 단부, 및 닫힌 단부에서 개방 단부까지 연장하는 튜브형 피복을 형성하는 방법.
- [0064] 실시형태 23. 실시형태 19 내지 실시형태 22 중 어느 하나에 있어서, 합성 폴리아이소프렌 입자가 폴리아이소프렌 입자내 가교점 및 폴리아이소프렌 입자간 가교점을 통해 서로 결합되는 방법.

[0065] **실시에**

- [0066] 표 1의 포물레이션에 따른 콘돔을 제조하였다.
- [0067] 분자량 분포를 측정하고 가교 밀도를 계산하는 방법은 콘돔 샘플로부터 디스크를 절단하고 평형 상태까지 톨루엔 중에서 디스크 샘플을 팽윤시키는 것을 필요로 한다. 디스크를 초기에 계량하고, 팽윤 후에 이러한 것을 다시 계량한다. 팽윤된 고무의 평형 부피 분율을 하기에 나타낸 방정식을 이용하여 계산하였다. 이러한 방정식에서, P_r 은 고무의 밀도(0.92g/cm³)이며, P_s 는 톨루엔의 밀도이며(0.862g/cm³), W_r 은 팽윤 전 고무의 중량이며, W_s 는 팽윤된 고무의 중량이다.

[0068]
$$W_r P_r W_r P_r + W_s - W_r P_s$$

- [0069] 가교 밀도를 계산하기 위해 하기에 나타낸 Florey-Rehner 방정식에서 부피 분율을 이용하였다. 이러한 방정식에서, n 은 가교 밀도이며, V_s 는 106.3cm³/mol인 팽윤 용매인 톨루엔의 몰 부피이며, V_r 은 팽윤된 겔에서 고무 상의 부피 분율이며, X 는 0.39인, 톨루엔-시스 폴리아이소프렌 상호작용 파라미터이다.

[0070]
$$n = -1/V_s \left[\ln \left((1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2 \right) \right] / [V_r^{1/3} - 0.5 V_r]$$

[0071] 가교점 간의 분자량을 하기 방정식에 의해 계산하였다: $M_c = P_r n$

[0072] **실시에 1**

- [0073] 하기에 나타낸 표 4는 본 발명의 개시(subject disclosure)의 실시형태에 따라 제조된 수 개의 합성 폴리아이소프렌 콘돔에 대한 측정된 가교점 간의 분자량 및 상응하는 가교점 밀도를 보고한 것이다. 가교점 간의 분자량이 높을수록, 가교점 밀도는 더 낮아지게 된다.
- [0074] 제시된 데이터는 본 개시내용의 공정이 매우 일관된 가교점 간의 분자량을 가져서 적절한 기계적 성질을 갖는 콘돔을 제공하는 합성 폴리아이소프렌 콘돔을 야기시킨다는 것을 나타낸다. 본 실시형태에 따른 콘돔에 대한 가교점 간의 분자량(Mc)은 0.0000845mol/cm³인데, 이는 0.0000159mol/cm³의 가교점 밀도를 갖는, 천연 고무와 유사하

다.

표 4

샘플	분자량					
	본래 중량, mg	평균 팽윤된 중량, mg	Vr	평균 Vr	N	Mc g/mol
1	76.1	460.8	0.1564	0.1564	8.452x10 ⁻⁵	10886
2	76.3	448.1	0.1613			
3	74.9	467.6	0.1516			

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

[0081]

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

도 1은 본 개시내용의 실시형태에 따른, 콘돔의 표면의 제1 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도시한 것이다.

도 2는 본 개시내용의 실시형태에 따른, 콘돔의 표면의 제2 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 3은 본 개시내용의 실시형태에 따른, 콘돔의 표면의 제3 TEM 이미지를 도시한 것이다.

도 4는 본 개시내용의 실시형태에 따른, 콘돔의 표면의 제4 TEM 이미지를 도시한 것이다.

제1, 제2, 제3 및 제4 TEM 이미지에서 연구된 콘돔은 하기와 같이 제조되었다. 각 콘돔을 프로판-2-올에서 세척하여 윤활제를 제거하고, 이후에, 소량의 텔크를 함유한 프로판-2-올 중에 딥핑하여 접착성을 방지하고 또한 조작성을 용이하게 하였다. 이후에, 콘돔을 공기-건조시켰다. 블레이드들이 공칭 10mm 간격으로 평행한, 트윈-블레이드 절단기로부터 다수의 고리를 절단하였다. 이러한 고리는 두 가지 분석 방법에 대해 이용되었다: TEM에 의한 네트워크 시각화 및 평형 팽윤(equilibrium swelling)에 의한 Vr 측정.

네트워크 시각화(Network visualization). 아세톤 중에서 밤새 추출한 후에, 콘돔의 샘플을 스티렌 중에서 평형 상태까지 팽윤시켰다. 이후에, 샘플을 젤라틴 캡슐로 옮기고, 가열에 의해 중합하였다. 이후에, 매우 얇은 섹션들을 유리칼을 이용하여 실온에서 초미세절단(ultramicrotomy)에 의해 제조하였다. 섹션들을 물-충전된 트로프(water-filled trough) 상에서 수집하고, TEM 그리드 상에 수집하기 전에 자일렌 증기로 이완시켰다. 이후에, 섹션을 1시간 동안 오스뮴 테트록사이드 증기로 염색하였다. 오스뮴 테트록사이드는 탄소-탄소 이중 결합과 반응하고, 이에 따라, 고무 네트워크는 폴리스티렌보다 더 어둡게 나타난다. 대표적인 TEM 현미경 사진은 도 1 내지 도 4에 제공된다[TEM16803-6 참조].

라텍스 입자는 함께 상당히 밀접하게 결합되었지만, 입자들 사이의 경계가 종종 보여질 수 있다. 샘플은 또한, 다수의 보이드, 즉, 큰 열린 구역을 형성하기 위해 스티렌이 침투된 구역을 함유한다. 이러한 보이드 중 일부는 작은 어두운 입자를 함유하며, 이에 따라, 이들 중 대부분 또는 모두가 고무에 결합되지 않은 이러한 입자 둘레에 풀(pool)을 형성하는 스티렌에 의해 야기되는 것으로 보여질 수 있다. 빈 것으로 나타난 보이드는 실제로, 섹션 위 아래에 있기 때문에 보이지 않는 입자를 함유할 수 있다.

고무 입자 중 일부 내측에 일부 작은 어두운 패치가 존재한다. 이러한 것은 입자처럼 보이지 않지만, 이러한 것들에 부착된 일부 전자-조밀(즉, 높은 원자수) 물질을 갖는 고무 네트워크의 작은 구역인 것으로 보인다.

스케일바 치수에 대한 불확실성은 모든 TEM 현미경 사진에서 ±10%이다.

라텍스 입자, 즉, 지글러-나타 촉매를 사용하여 촉매화된 합성 폴리아이소프렌 입자는 밀접한 결합(close bonding)을 나타내었다.

본 명세서에서 인용된 모든 수치는 예시적이고, 제한적으로 것으로 간주되지 않고, 이들 사이의 범위를 포함하고, 종료점을 포함하거나 제외할 수 있다. 선택적인 포함된 범위(included range)는 인용된 크기 순서로 또는 다음으로 작은 크기 순서로 이들 사이의 정수 값으로부터 비롯될 수 있다. 예를 들어, 하한 범위 값이 0.1인 경우에, 선택적인 포함된 종료점은 0.2, 0.3, 0.4 ... 1.1, 1.2, 뿐만 아니라, 1, 2, 3 등일 수 있으며, 상한 범위가 10인 경우에, 선택적인 포함된 종료점은 7, 6, 등, 뿐만 아니라, 7.9, 7.8, 등일 수 있다.

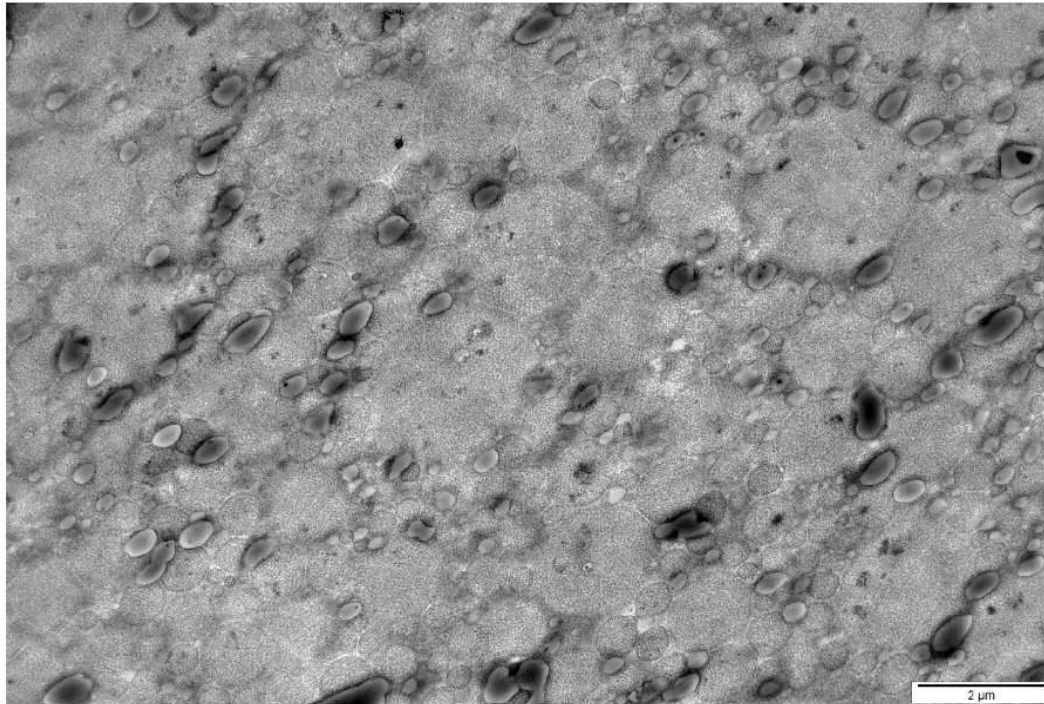
이해를 돕기 위하여, 동일한 참조 번호는 가능한 경우에, 도면에서 공통인 유사한 구성요소를 지정하기 위해 사용된다. 도면은 동일한 비율로 그려지지 않고, 명확하게 하기 위해 단순화될 수 있다. 일 실시형태의 구성요소 및 특징이 추가 언급 없이 다른 실시형태에서 유리하게 통합될 수 있다는 것이 고려된다.

[0088] 본 명세서에 기술된 실시형태에 대한 다양한 변경예 및 개질예가 당업자에게 명백할 것으로 이해되어야 한다. 이러한 변경예 및 개질예는 본 개시내용의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 수반되는 장점을 훼손시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 이에 따라, 이러한 변경예 및 개질예가 첨부된 청구범위에 의해 포함되도록 의도된다.

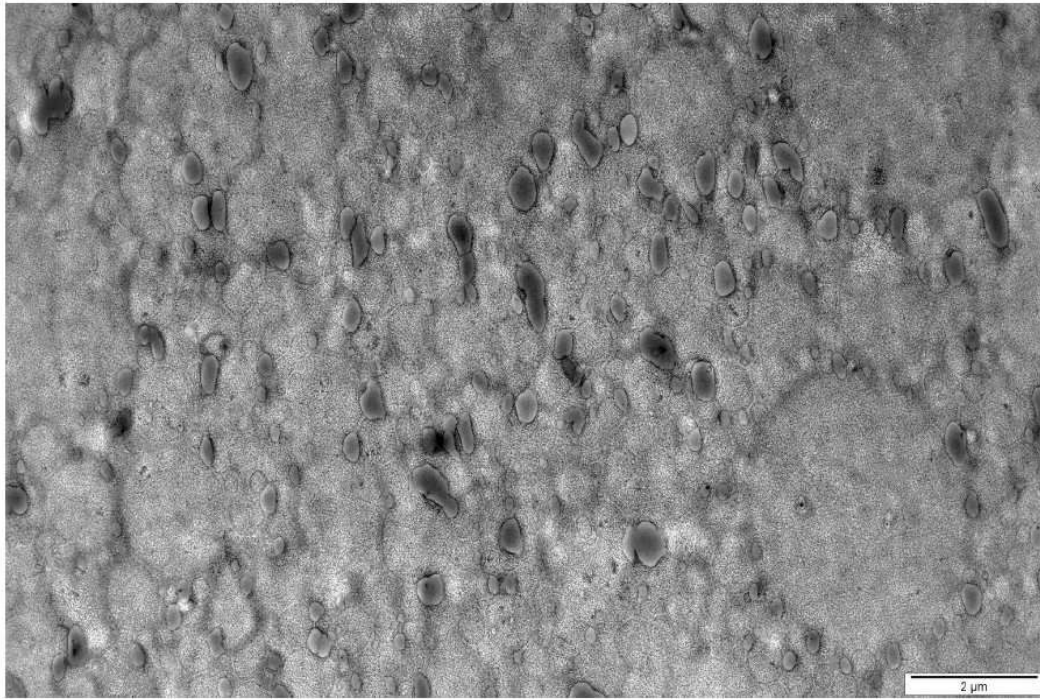
[0089] 본 명세서에서 인용된 모든 간행물, 특허출원 및 특허를 포함하는 참고문헌은 마치 각 참고문헌이 참조에 의해 편입되는 것처럼 개별적으로 및 상세하게 명시되고 전문이 본 명세서에 기술된 것과 동일한 정도로 참조에 의해 포함된다.

도면

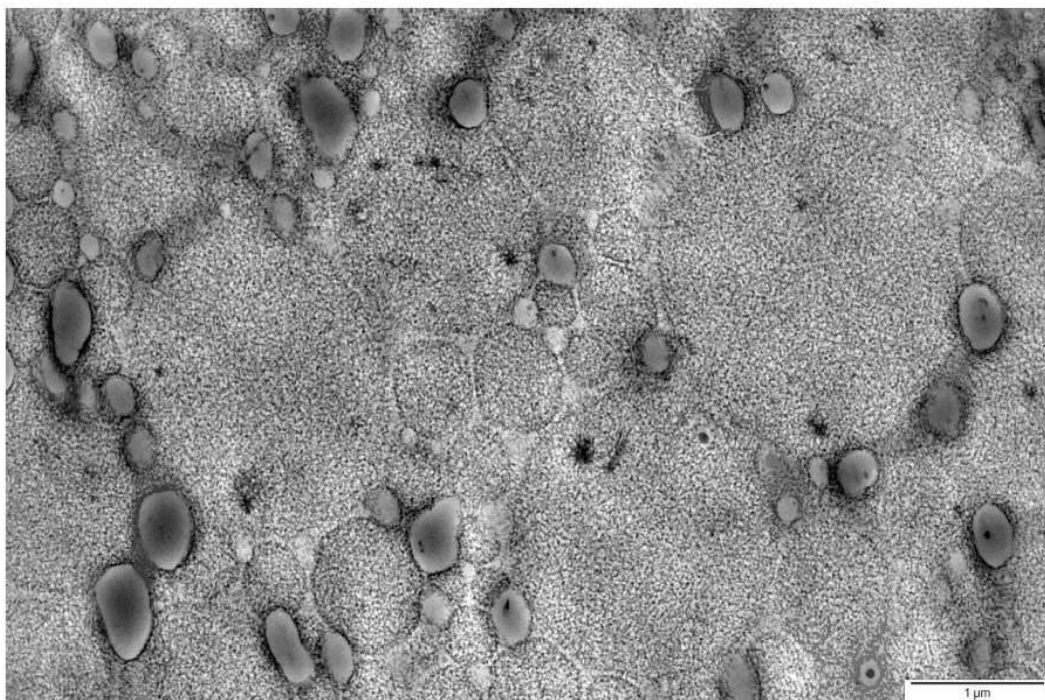
도면1



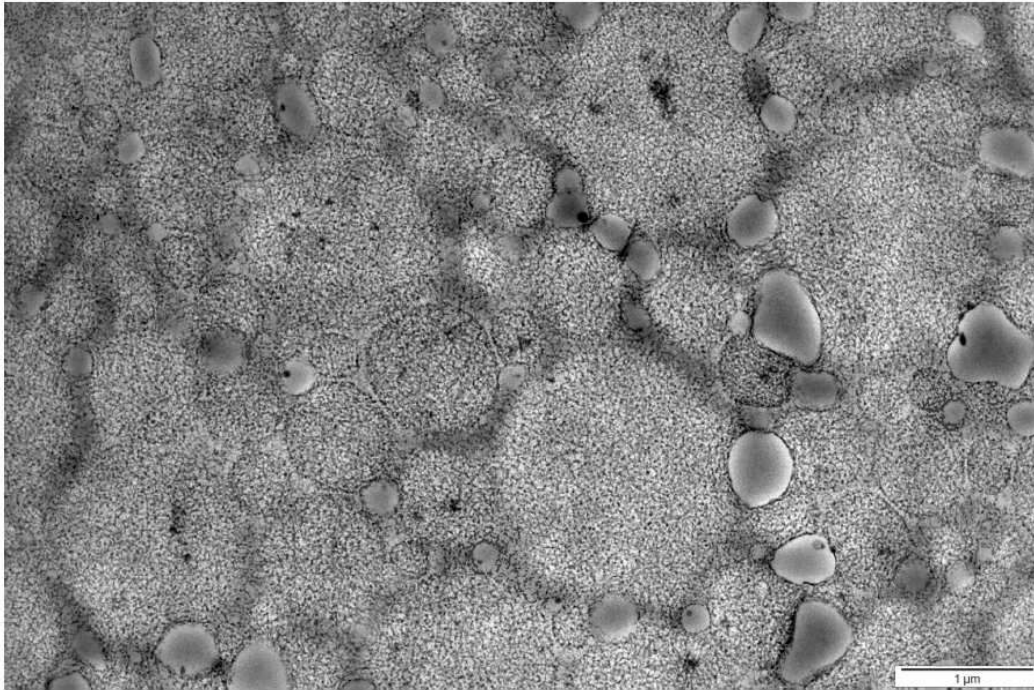
도면2



도면3



도면4



도면5

