



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95475 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08J 9/10 (2006.01)
C08J 5/02 (2006.01)
A61F 6/00
B29C 41/00
A61B 19/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПАУНДОВАНОГО СИНТЕТИЧНОГО ПОЛІІЗОПРЕНОВОГО ЛАТЕКСУ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ПОЛІІЗОПРЕНОВОГО ПРЕЗЕРВАТИВА, СИНТЕТИЧНИЙ ПОЛІІЗОПРЕНОВИЙ ПРЕЗЕРВАТИВ ТА ЛАТЕКСНИЙ ПЛІВКОВИЙ ВИРІБ

1

2

(21) а200812742

(22) 12.03.2007

(24) 10.08.2011

(86) PCT/GB2007/000842, 12.03.2007

(31) 0606536.1

(32) 31.03.2006

(33) GB

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) АТТРИЛЛ ДЖУЛІ ЕНН, GB, БАЛЛАРД МЕЛІС-СА ДЖЕЙН, GB, АЛСАФФАР ЕМАН, GB

(73) ЕЛАРСІ ПРОДАКТС ЛІМІТЕД, GB

(56) WO 02/090430 A, 14.11.2002

WO 03/072340 A, 04.09.2003

US 2004/071909 A1, 15.04.2004

EP 1 362 566 A, 19.11.2003

US 2002/173563 A1, 21.11.2002

(57) 1. Спосіб одержання компаундованого синтетичного поліізопренового латексу, придатного для одержання латексної плівки, який включає (а) компаундування синтетичного поліізопренового латексу придатними компаундувальними інгредієнтами, (b) дозрівання латексу, і необов'язково (с) зберігання латексу, який **відрізняється** тим, що стадії (а), (b) і (с), якщо включена, виконують при температурі менше 20 °С, щоб мінімізувати передвulkanізацію латексу.

2. Спосіб одержання синтетичного поліізопренового презерватива, який включає занурення прийнятним чином оформленого шаблона в компаундований синтетичний поліізопреновий латекс і вулканізацію латексу, щоб сформувати презерватив, який **відрізняється** тим, що під час одержання і додаткового зберігання латекс витримують при температурі менше 20 °С, щоб мінімізувати передвulkanізацію латексу.

3. Спосіб за п. 2, в якому компаундований синтетичний поліізопреновий латекс одержують способом за п. 1.

4. Спосіб за п. 2 або 3, в якому синтетичний поліізопреновий латекс витримують при низькій темпе-

ратурі під час компаундування латексу, дозрівання, зберігання в резервних резервуарах, перенесення на лінію занурення і наскільки можливо під час занурення, аж до точки вулканізації.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому латекс витримують при або охолоджують до температури приблизно 17 °С або менше.

6. Спосіб за п. 5, в якому латекс витримують при або охолоджують до температури приблизно 15 °С або менше.

7. Спосіб за п. 5 або 6, в якому латекс витримують при або охолоджують до температури приблизно 15 °С±2 °С.

8. Спосіб за п. 7, в якому під час всіх стадій до вулканізації латекс витримують при приблизно 15 °С±2 °С.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що температура така, що модуль релаксації передвulkanізату латексу становить приблизно 0,1 МПа або менше.

10. Спосіб за п. 9, в якому температура така, що модуль релаксації передвulkanізату латексу складає від приблизно 0,08 до 0,1 МПа.

11. Спосіб за п. 1, в якому латекс дозріває протягом від приблизно 24 до приблизно 48 годин.

12. Спосіб за п. 11, в якому час дозрівання складає не більше ніж час, який приводить до модуля релаксації передвulkanізату латексу приблизно 0,1 МПа або менше.

13. Спосіб за п. 11, в якому час дозрівання складає не більше ніж час, який приводить до модуля релаксації передвulkanізату від приблизно 0,08 до 0,1 МПа.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 2-12, в якому занурення виконують без коагуляції латексу.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 2-13, в якому занурення виконують щонайменше двічі.

16. Спосіб за п. 14, в якому латекс охолоджують між зануреннями.

(13) C2

(11) 95475

(19) UA

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому використовують єдиний прискорювач для вулканізації сірки.

18. Спосіб за п. 17, в якому прискорювачем є дитіокарбамат.

19. Спосіб за п. 18, в якому прискорювачем є дибутилдитіокарбамат цинку.

20. Синтетичний поліізопреновий презерватив, одержуваний способом за п. 2, який включає одну або більше фізичних властивостей, вибраних з групи:

a) початкова міцність при розтягненні 30 МПа або вище або міцність при розтягненні 23 МПа або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °С, або міцність при розтягненні 27 МПа або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °С;

b) початковий тиск при розриві 1,7 кПа або вище або тиск при розриві 1,3 кПа або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °С, або тиск при розриві 1,5 кПа або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °С;

c) початковий об'єм при розриві 55 дм³ або вище або об'єм при розриві 55 дм³ або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °С, або об'єм при розриві 45 дм³ або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °С.

21. Презерватив за п. 20, який має дві або більше властивостей (a), (b) і (c).

22. Презерватив за п. 20 або 21, який має три або більше з указаних властивостей, що визначені в (a), (b) і (c).

23. Презерватив за будь-яким з пп. 20-22, який має властивості (a), (b) і (c).

24. Презерватив за будь-яким з пп. 20-23, в якому презерватив додатково включає фізичну властивість, таку, що презерватив має величину початкового подовження при розриві 1000 % або вище або величину подовження при розриві 1000 % або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °С або протягом 6 місяців при 50 °С.

25. Латексний плівковий виріб, одержуваний з компаундованого синтетичного поліізопренового латексу, одержаного способом за п. 1 або за будь-яким з пп. 5-13.

26. Латексний плівковий виріб за п. 25, який є презервативом.

27. Презерватив, одержуваний способом за будь-яким з пп. 2-16.

28. Спосіб за п. 1 або за будь-яким з пп. 5-13, в якому спосіб додатково включає перетворення компаундованого синтетичного поліізопренового латексу в латексний плівковий виріб.

29. Спосіб за п. 28, в якому латексний плівковий виріб є презервативом.

Даний винахід належить до способів одержання синтетичного латексу поліізопренового каучуку і синтетичних поліізопренових презервативів і до презервативів, одержаних такими способами.

Натуральний каучук, який включає, головним чином, цис-1,4-поліізопрен, широко використовувався як матеріал для одержання формованих зануренням об'єктів, таких як хірургічні рукавички, повітряні кульки, презервативи і т. п. Однак, вироби, сформовані з натурального латексу, пов'язані з рядом проблем здоров'я. Деякі споживачі мають алергічні реакції або інші побічні реакції (такі як подразливий дерматит) до натурального каучуку (більш конкретно, до білків, які залишаються в натуральному каучуку, або до хімікатів, доданих, щоб прискорити ствердження плівки), які можуть привести до хворобливих або неприємних симптомів.

Різні синтетичні еластомери використовували як заміник натурального каучуку. Нітрильні і хлоропренові синтетичні каучукові матеріали, наприклад, використовували у виробництві хірургічних рукавичок і рукавичок експертизи. Однак, у цих матеріалів немає високої пружності і низьких величин залишкового подовження (пружність) натурального каучуку. Поліуретан також використовували як заміник натурального каучуку, але, хоч поліуретани мають дуже високий опір розтягненню, їм не вистачає пружності і низьких значень залишкового подовження натурального каучуку. В результаті було знайдено, що поліуретани є непридатними для багатьох застосувань натурального каучуку.

Розробка справжньої заміни натурального каучуку виявилася важкою справою з синтетичними варіантами, які звичайно мають, наприклад, різні молекулярно-вагові характеристики відносно натурального каучуку. Це, в свою чергу, привело до синтетичних поліізопренових плівок, які мають нижчий баланс властивостей в порівнянні з плівкою з вулканізованого натурального каучуку.

Зокрема, при спробах використовувати цис-1,4-поліізопрен (головний компонент натурального каучуку) без білка, який зберігається з джерел натурального каучуку, було знайдено, що одержані вироби, формовані зануренням, зокрема презервативи, мають недолік у властивостях розтягнення, які є важливою ознакою цих виробів, і можуть бути менш механічно міцними. Наприклад, з патенту США 3917746 відомо, що вироби, сформовані з немодифікованого цис-1,4-поліізопрену, деформуються при видаленні вулканізованого виробу з форми і містять смуги і канавки в каучуковій плівці, які викликають механічні дефекти.

Різні документи описують спроби поліпшити міцність при розтягненні синтетичного поліізопренового каучуку, збільшуючи зшиття використовуваного поліізопренового каучуку.

З патенту США 3215649 відомі латекси поліізопренового каучуку, які можуть бути отверджені, використовуючи сірку і алкілдитіокарбамати цинку і цинкмеркаптобензотіазол з оксидом цинку як активатор. Латекс передвулканізують при 40 °С або 50 °С до придатної щільності зшиття, протягом 72 годин при 40 °С або 16 годин при 50 °С. Цей час

може бути зменшений, використовуючи більш високі температури, але вище 65-70 °C не рекомендується, оскільки латекс починає руйнуватися. Максимальна величина міцності при розтягненні становить 460 фунтів на дюйм (приблизно 3 МПа), чого недостатньо для презерватива.

З патенту США 6329444 відомі вироби, виготовлені з латексу поліізопренового каучуку для занурення, але без використання сірковмісних компонентів. Загалом, вони використовують пероксиди і високі температури або випромінювання високих енергій. Отвердження пероксидами вимагає, щоб кисень був виключений з системи під час стверджування, і спричиняє занурення латексу поліізопренового каучуку у ванну розплавленої солі (наприклад, при 180 °C). Цей спосіб перешкоджає застосуванню лінії занурення звичайного латексного презерватива, таким чином, він не придатний для виробництва презервативів.

З патенту США 6618861 відомий спосіб одержання рукавичок, які мають прозору ділянку зап'ястка, з діапазону матеріалів, що включають латекс поліізопренового каучуку. Подробиці даного способу обмежені, але склад наданий для латексу поліізопренового каучуку в Прикладі 2, який включає п'ять прискорювальних добавок (тетраметилтіурамдисульфід, цинк-2-меркаптобензотіазол, цинку дибутилдитіокарбамат, цинку діетилдитіокарбамат і 1,2-дифеніл-2-тіосечовина), так само як сірку і оксид цинку як вулканізуючі засоби. Властивості розтягнення плівок, виготовлених з цього латексу поліізопренового каучуку, надані як міцність при розтягненні, 13,22 МПа, відносно подовження при розриві, 1028 %, і напруження при 300 % деформації, 1,03 МПа. Міцність при розтягненні, що досягається цим способом, недостатня для презерватива. Немає по суті ніяких відомостей відносно параметрів процесу.

З патенту WO02/090430 відомий спосіб одержання поліізопренових виробів, використовуючи новий трикомпонентний прискорювач, що включає дитіокарбамат, тіазол і сполуку гуанідину. Є певні відомості, що виключення будь-якого з трьох переважних компонентів прискорювача призводить до значно зниженої міцності при розтягненні; використання трикомпонентного прискорювача, таким чином, є суттєвим фактором. Спосіб включає стадію передвулканізації після компаундування, яка вимагає нагрівання вище 20 °C, переважно 25-30 °C, а занурення також виконують при температурах 20 °C або вище. Температури передотвердження 20 °C дають недостатні показники міцності при розтягненні (еквівалентні 15-17 МПа), передбачаючи, що повинні використовуватися більш високі температури. Одержана величина найвищого наданого показника міцності при розтягненні з використанням заявлюваного способу становить 3939 фунтів на дюйм (еквівалентно 27,2 МПа) після зберігання протягом 6 днів при температурі навколишнього середовища. Для презервативів бажані більш високі міцності при розтягненні.

З Заявки США-A1-2004/071909 відомий високотемпературний спосіб одержання тонкостінних поліізопренових виробів.

З патенту WO2006/081415 відомі плівкові вироби, які використовують окиси полінітрилів як зшивальні агенти.

З патенту WO03/072340 відомі презервативи, виготовлені з латексу поліізопренового каучуку, отвердженого, використовуючи прискорювачі, вибрані з групи, яка містить одну або більше сполук: діізопропілксантогенатполісульфід, тетраетилтіурамдисульфід і цинку діетилдитіокарбамат. Специфікація належить до поліізопренового виробу попереднього рівня техніки, одержаного, використовуючи комбінацію сірки, оксиду цинку і дитіокарбамату як отверджувального пакета. Однак, як стверджують, латекс показує недостатню стабільність при зберіганні, коагулюючи протягом декількох днів після компаундування.

Є встановлена потреба в презервативі, який не показує відсутність погіршення фізичних властивостей при старінні, і презервативах, які не показують ніякого погіршення властивостей при дозріванні компаундованого латексу поліізопренового каучуку. В специфікації не надані дані, які показують, що заявлюваний склад забезпечує ці властивості; дійсно дані не надані по впливу старіння на презерватив або латекс.

У описі далі затверджується, що звичайні системи прискорювачів (мабуть, ті, які не містять ксантогенати), які використовують дитіокарбамати цинку, такі як дибензилдитіокарбамат цинку, надають значно скороченого прийняттого життя латексу поліізопренового каучуку для занурень.

Дані параметри процесу вимагають, щоб перше покриття, нанесене зануренням, було висушене при 60 °C протягом 3-4 хвилин, охолоджене до кімнатної температури або нижче, і потім друге покриття, нанесене зануренням, висушене при 60 °C протягом 3-4 хвилин, формують кульку, презерватив вилугують при 60 °C або вище протягом 1 хвилини і потім стверджують при 300 °C [так] протягом 5 хвилин перед заключним вилугуванням при 60-65 °C протягом 1 хвилини. Початковий латекс, як встановлено (Таблиця 2), має температуру 77 °F (25 °C).

З патенту США 6828387 відомий спосіб одержання виробів з латексу поліізопренового каучуку. Латекс використовує трикомпонентний прискорювач, який включає дитіокарбамат, тіазол і гуанідин, і стверджується, що компаундований латекс показує стабільність при тривалому зберіганні до 8 днів в порівнянні з типовими 3-5 днями для латексу поліізопренового каучуку.

Початкову обробку перед ствердженням виконували при менше ніж 35 °C протягом 90-150 хвилин, і компаундований латекс може зберігатися до 8 днів при 15-20 °C. У прикладах латекс компаундують при температурі 25 °C і витримують при температурі нижче 25 °C. Шаблон рукавички з коагулянтном-покриттям занурюють в компаундований латекс поліізопренового каучуку при навколишній температурі або температурі 20-25 °C, нагрівають при 70 °C протягом 1 хвилини, потім вилугують при 65 °C протягом 5 хвилин, потім висушують при 70 °C протягом 5 хвилин перед заключним ствердженням при 120 °C протягом приблизно 20 хвилин.

У всіх раніше описаних способах в латекс вводять деяку міру передвулканізації. Авторами даного винаходу було виявлено, що навіть низькі рівні передвулканізації можуть виявити значний несприятливий вплив на фізичні властивості виготовлених виробів. Оцінюючи цю проблему, автори даного винаходу розробили шлях суттєвого її подолання або зменшення.

Згідно з першим аспектом даного винаходу, наданий спосіб одержання компаундованого синтетичного латексу поліізопренового каучуку, придатного для одержання латексної плівки; спосіб включає (а) компаундування синтетичного поліізопренового латексу придатними компаундувальними інгредієнтами, (b) дозрівання латексу, і необов'язково (с) зберігання латексу; і відрізняється тим, що стадії (а), (b) і (с), якщо включені, виконують при низьких температурах, щоб мінімізувати передвулканізацію латексу. Винахід також включає тонкоплівкові вироби, зокрема презервативи, з компаундованого латексу, одержаного таким чином.

Також описаний, у другому аспекті, спосіб одержання синтетичного поліізопренового презерватива, спосіб включає занурення придатним чином оформленого шаблона в компаундований синтетичний латекс поліізопренового каучуку і вулканізацію з утворенням презерватива, і відрізняється тим, що під час одержання і необов'язкового зберігання латекс витримують при низькій температурі, щоб мінімізувати передвулканізацію латексу. Одержання латексу виконують відповідно до першого аспекту винаходу.

Авторами даного винаходу було виявлено, що недоліки попередніх технологічних способів, змальованих в загальних рисах вище, можуть, до здивування, бути подолані або суттєво знижені, регулюючи кількість передвулканізації латексу до дуже низьких рівнів. Авторами даного винаходу було виявлено, що це може бути досягнуто охолодженням латексу до такої температури, що має місце дуже незначна передвулканізація або немає суттєво ніякої передвулканізації. "Низька температура" належить до температур, при яких мають місце дуже низькі рівні передвулканізації, і звичайно будуть на декілька градусів °C нижче навколишньої або кімнатної температури (25 °C), наприклад, автори даного винаходу вважають за краще використовувати температури нижче 20 °C.

Переважно витримувати температуру латексу або охолоджувати латекс до температури приблизно 17 °C або менше, більш переважно 15 °C або менше. Температури приблизно 15 °C±2 °C особливо переважні.

Авторами даного винаходу було виявлено, що латексні плівки, зокрема презервативи, виготовлені з латексу, що має дуже низький рівень передвулканізації, мають багато вигідних особливостей. Вулканізовані плівки мають кращі розривні властивості - в термінах об'єму і тиску при розриві; і чудові властивості розтягнення, і ці властивості зберігаються після старіння, навіть при температурах до 70 °C. Ці характеристики мають як змащені, так і сухі презервативи. Даний винахід також приводить до мінімальних дефектів плівки, таких

як "розтріскування", і мінімізує неоднорідний потік латексу, який може привести до небажаних змін в товщині плівки.

Відповідно, синтетичний поліізопреновий латекс підтримують при низькій температурі, зокрема приблизно 15 °C±2 °C, під час всіх попередніх стадій способу, тобто під час компаундування латексу, дозрівання, зберігання в резервуарах резерву, переходу на лінію занурення і, наскільки можливо, під час занурення, аж до точки вулканізації.

Відповідно, третій аспект даного винаходу описує спосіб одержання компаундованого синтетичного поліізопренового латексу, придатного для одержання латексної плівки, причому спосіб включає (а) компаундування синтетичного поліізопренового латексу придатними компаундувальними інгредієнтами, (b) дозрівання латексу, і необов'язково (с) зберігання латексу; і відрізняється тим, що стадії (а), (b) і (с), якщо включені, проводять при температурі нижче 20 °C, переважно при приблизно 17 °C або менше, відповідно при приблизно 15 °C±2 °C.

Також описаний, в четвертому аспекті, спосіб одержання синтетичного поліізопренового презерватива, який включає занурення відповідно оформленого шаблона в компаундований синтетичний поліізопреновий латекс і вулканізацію латексу з формуванням презерватива, і відрізняється тим, що під час одержання і необов'язкового зберігання латекс підтримують при температурі нижче 20 °C, переважно при приблизно 17 °C або менше, відповідно при приблизно 15 °C±2 °C.

Однією мірою кількості передвулканізації в латексі є щільність зшиття, і вона може бути визначена, наприклад, вимірюванням модуля релаксації передвулканізату (МРП). Метод вимірювання модуля релаксації оснований на оригінальному методі, розробленому Gorton і Pendle (Natural Rubber Technology, 1976, 7 (4), 77-81). Вимірювання модуля релаксації плівок, вилитих з передвулканізату, забезпечує відтворення індикацію стану вулканізації в плівці, тобто щільність зшиття плівки. МРП може бути визначений, використовуючи наступну процедуру:

1. Пересвідчіться, що латекс розмішаний.
2. Візьміть трубку із закругленими кінцями, таку як товстостінна пробірка (відомої окружності С, сантиметри), опустіть її в латекс і витягуйте повільно і стійко.
3. Дозвольте зайвому латексу стекти і помістіть пробірку в сушильну шафу при 70 °C на 2,5 хвилини.
4. Витріть зайвий латекс в буртику відкритого кінця пробірки тканиною.
5. Прокрутіть латексну плівку по довжині пробірки від відкритого кінця, щоб сформувати кільце, і зніміть кільце з пробірки.
6. Зважте кільце на аналітичних вагах, щоб знайти його масу (М, грами).
7. Помістіть кільце у придатні кріплення на динамометрі і розтягніть кільце до 100 % розтягнення і витримайте.
8. Після однієї хвилини виміряйте навантаження в Ньютонах, виявлене кільцем.

9. Використовуючи показання шкали навантаження і масу кільця, обчисліть МРП (в мегапаскалях) таким чином:

$$\text{PRM(MPa)} = \frac{F \times d \times C}{2M},$$

де: F = навантаження (N), виявлене кільцем після однієї хвилини при 100 %-ному розтягненні; d = щільність латексного кільця ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$); C = зовнішня окружність зануреної пробірки (см); M = маса латексного кільця (г).

Як правило, МРП вимірюють на чотирьох зразках і реєструють середнє. Тестування може бути виконане, використовуючи, наприклад, тестер RRM Relaxed Modulus Tester, модель M403, доступний від малайзійського міністерства каучуку Malaysian Rubber Board (див. www.lgm.gov.my/services/rptu/rrimrelax.html).

Відповідно, МРП латексу повинен бути не більшим ніж приблизно 0,1 МПа.

Зменшення передвулканізації латексу по суті належить до додержання МРП (і, непрямо, щільності зшиття) в основному на цьому рівні або нижче.

Значення МРП від приблизно 0,08 до приблизно 0,10 МПа є переважним, таким чином, латекси, що мають цю властивість, є особливо придатними. Час дозрівання компаундованого латексу може бути відрегульований відповідно так, щоб дати бажаний МРП (щільність зшиття).

Таким чином, також описаний в п'ятому аспекті винаходу спосіб одержання компаундованого синтетичного поліізопренового латексу, придатного для одержання латексної плівки, причому спосіб включає (а) компаундування синтетичного поліізопренового латексу придатними компаундувальними інгредієнтами, (б) дозрівання латексу, і необов'язково (с) зберігання латексу; і відрізняється тим, що стадії (а), (б) і (с), якщо включені, проводять при низькій температурі, такій що МРП латексу становить приблизно 0,1 МПа або менше.

Шостий аспект винаходу також забезпечує спосіб одержання синтетичного поліізопренового презерватива, причому спосіб включає занурення відповідно оформленого шаблона в компаундований синтетичний поліізопреновий латекс і вулканізацію латексу з формуванням презерватива, і відрізняється тим, що під час одержання і необов'язкового зберігання латекс витримують при низькій температурі, такій що МРП латексу становить приблизно 0,1 МПа або менше.

Винахід також забезпечує презерватив, доступний зі способів за другим, четвертим і шостим аспектами винаходу, і також забезпечує латексні плівкові вироби, зокрема презервативи, доступні з компаундованого синтетичного поліізопренового латексу, наданого першим, третім і п'ятим аспектами винаходу. Винахід, таким чином, охоплює застосування компаундованих латексів, представлених тут, для одержання латексних плівкових виробів, зокрема презервативів.

Як фон, є три основних компаундувальних підходи до створення латексних плівок.

а) Невулканізований латекс

Латекс компаундують (тобто хімікати, які будуть впливати на отвердження, домішують в ла-

текс) без якого-небудь нагрівання, і латекс потім додають в установку занурення, виріб занурюють і, нарешті, вулканізують [= отверджують] в установці.

б) Частково передвулканізований латекс

Латекс компаундують і передвулканізують при підвищеній температурі, дозволяють дозрівати і потім компаундують далі у випадку необхідності раніше, ніж додати в установку занурення, виріб занурюють і вулканізацію закінчують. Це самий звичайний підхід.

с) Повністю передвулканізований латекс

Латекс компаундують і повністю вулканізують поза установкою. Його потім додають в установку занурення і виріб занурюють. Вулканізація відсутня або в установці має місце тільки обмежена вулканізація.

Все з вищезазначеного може бути "прямим зануренням", де коагулянт латексу не використовується, або "зануренням з коагулянт", де покриття, нанесене зануренням в коагулянт, передусе зануренню в латекс. Пряме занурення, загалом, використовується для виробництва тонкостінних виробів, таких як презервативи, тоді як занурення з коагулянт застосовується, щоб виробити більш товсті вироби, такі як рукавички.

Типовий спосіб передвулканізації для латексу натурального каучуку (ЛНК) викликає:

1) передвулканізацію - компаундувальні інгредієнти додають до ЛНК і латекс нагрівають при перемішуванні до $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримують при цій температурі протягом 14 годин;

2) дозрівання - латекс охолоджують до навколишньої температури, додають і додатковий активатор вулканізації (у випадку необхідності), і латексу дозволяють дозрівати при навколишній температурі протягом шести-десяти днів;

3) резерв (або заключна стадія компаундування) - подальший активатор вулканізації додають у випадку необхідності, і латекс нагрівають при $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 18 годин;

4) перенесення - латекс охолоджують до навколишньої температури, в'язкість регулюють і латекс переносять у ванни для занурення на установці;

5) занурення - латекс у ваннах для занурення витримують при навколишній температурі (звичайно $>20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Як відмічено вище, визначена попередня технологія також описує вироби, виготовлені з синтетичного поліізопренового латексу, або способи їх одержання, і в кожному випадку забезпечують дозрівання компаундованого латексу, щоб ввести деяку міру передвулканізації. Автори даного винаходу виявили, що введення навіть низьких рівнів передвулканізації перед зануренням може значно впливати на одержані вироби, таким чином, що вони мають неадекватні фізичні властивості або властивості швидко розкладатися при високотемпературному старінні або тривалому зберіганні. Далі, передвулканізація може впливати несприятливо на плівкоутворювальні властивості поліізопренового латексу.

Вихідні матеріали для даного способу всі легкодоступні комерційно, і можуть бути одержані з

будь-якого придатного джерела. Наприклад, сирий поліізопреновий латекс може бути одержаний з Kraton Corporation, Houston, Texas.

Як розуміють в технології, сирий латекс повинен бути компаундований придатними компаундувальними інгредієнтами, щоб дати латекс, який може бути згодом отверджений, щоб забезпечити латексну плівку. Узагальнений, типовий компаундований латексний склад є наступним:

Таблиця 1

Склад латексу

Функція інгредієнта	¹ pphr
Синтетичний поліізопреновий латекс	100
Стабілізатори	0-9 ²
pH регулятор	0-0,1
Вулканізуючий засіб	0,6-1,0
Активатор вулканізації	0,1-0,4
Прискорювач	0,5-1,0
Протистаритель	0,5-1,5
Вода	0-20

¹ pphr = частин на сто частин каучуку

² стабілізатори можуть включати ряд окремих сполук.

Вищезазначений склад наданий тільки для ілюстрації, розуміючи, що, в принципі, може використовуватися будь-який відповідно компаундований синтетичний поліізопреновий латекс. Потрібно зазначити, що, поки поліізопрен є головним (або єдиним) полімером каучуку, винахід не виключає наявність малої кількості інших придатних співполімерів.

Будь-який придатний прискорювач або комбінація прискорювачів можуть використовуватися в складі. Однак, авторами даного винаходу було виявлено, що, коли стадії компаундування, дозрівання і, необов'язково, зберігання способу одержання компаундованого синтетичного поліізопренового латексу виконують при низькій температурі, щоб мінімізувати передвулканізацію латексу, можливо використовувати єдиний прискорювач. Відповідно, переважно використовувати єдиний прискорювач, а не комбінацію. Наприклад, єдиним прискорювачем є відповідно дітіокарбамат, переважно дібутилдітіокарбамат цинку. Переважно, не використовувати тіазоли або гуанідини.

Стадія компаундування включає змішування сирого латексу з бажаними компаундувальними інгредієнтами і може бути виконана в будь-якій придатній посудині, в якій можна регулювати температуру латексу. Під час компаундування латекс відповідно витримують при температурі приблизно 17 °C або меншій, переважно при приблизно 15 °C±2 °C, щоб мінімізувати будь-яку передвулканізацію. Можуть використовуватися будь-які придатні компаундувальні інгредієнти, фахівцям в даній галузі техніки добре відомі придатні сполуки, які можуть використовуватися.

Після компаундування звичайно забезпечують дозрівання латексу. Наприклад, це буде звичайно

включати зберігання компаундованого латексу терміном на час до перенесення у ванни для занурення. Переважно, час дозрівання мінімальний. Придатний період складає приблизно 24-48 годин. Час дозрівання керується розвитком щільності зшиття в латексі. Переважно, щоб час дозрівання був не більшим ніж час, який приводить до МРП приблизно 0,1 МПа або менше, більш переважно 0,08-0,1 МПа, хоч МРП може бути нижчим, ніж цей інтервал, якщо бажано. Дозрівання повинно бути виконане при низькій температурі, переважно при нижче 20 °C, більш переважно при приблизно 17 °C або нижче, ще більш переважно при приблизно 15 °C±2 °C, наприклад, протягом 24-48 годин.

Мінімальне зшиття/дозрівання латексу дає можливість правильного регулювання реології латексу і допомагає запобігти дефектам, таким як "зламування нальоту" і неоднорідна течія, остання обставина приводить до зміни товщини плівки.

Звичайне вимірювання щільності зшиття звичайно вимагає, щоб диск визначеного діаметра був вирізаний з латексної плівки. Диск потім поміщують в розчинник, такий як толуол або n-гептан, який примушує плівку набухати; діаметр диска вимірюють, коли набухання зрівноважується, а кінцевий і початковий діаметри використовують, щоб обчислити "індекс набухання". Однак, плівки за даним винаходом всі розкладаються, коли набухають в цих вуглеводневих розчинниках, демонструючи надзвичайно низький рівень щільності зшиття в них. Попередня технологія, яка описує вимірювання щільності зшиття, незмінно показує набухання зразків плівки в розчиннику, таким чином демонструючи, що вони розвивали значно більш високий рівень зшиття, ніж плівки, виготовлені відповідно до даного винаходу.

Після дозрівання компаундованого латексу він може необов'язково бути перенесений в резерв або бак-сховище раніше, ніж бути перенесеним у ванну для занурення, де має місце занурення в латекс відповідно оформлених шаблонів. Будь-яке зберігання компаундованого латексу повинно бути при низькій температурі, переважно при температурах, вказаних вище для компаундування і дозрівання. По суті, аж до вулканізації компаундованого латексу на шаблонах, особливо переважно витримувати латекс при низькій температурі, щоб уникнути будь-якої подальшої передвулканізації, як тільки максимальний рівень досягнутий. Переважно, під час всіх стадій аж до вулканізації, латекс витримують при температурі приблизно 15 °C±2 °C.

Як тільки зрілий латекс переноситься у ванни для занурення, переважно якомога швидше починати занурення виробу, щоб уникнути будь-якого подальшого дозрівання. Температура у ваннах для занурення переважно приблизно 15 °C або більш переважно менше 15 °C.

Пряме занурення, тобто занурення, що не використовує коагуляції латексу, переважне. Може використовуватися будь-яка придатна кількість покриттів, нанесених зануренням, але автори даного винаходу вважають за краще занурювати щонайменше двічі (тобто подвійне занурення) в латекс. Після першого занурення шаблони з їх

плівками переважно висушують, наприклад, пропускаючи їх через сушильну шафу. Потім їх переважно охолоджують, наприклад, пропускаючи їх через установку охолодження, переважно приблизно до $15^{\circ}\text{C}+2^{\circ}\text{C}$ перед подальшим зануренням. Це запобігає будь-якому нагріванню латексу у другій ванні для занурення. Ця стадія охолодження може бути повторена перед будь-якими подальшими зануреннями.

Після занурення і висихання, поствулканізація плівки може бути проведена згідно із звичайними

методиками ствердження. Наприклад, плівки можуть бути нагріті на короткий час при підвищеній температурі, звичайно 10 хвилин при $120-130^{\circ}\text{C}$.

Дані способи дають можливість виготовляти презервативи високої якості, які мають чудові фізичні властивості, все ще використовуючи звичайні системи, наприклад, може використовуватися звичайна система прискорювача.

Наступні таблиці ілюструють чудові властивості презервативів за даним винаходом:

Таблиця 2

Порівняння властивостей плівки змащених презервативів з перед- і поствулканізованого латексу

Властивість (для змащених презервативів)		Латекс натурального каучуку	Латекс передвулканізованого поліізопренового каучуку	Латекс поствулканізованого поліізопренового каучуку
Міцність при розтягненні, МПа	Початковий	22	16	28
	7 днів, 70°C	26	-	25
	3 місяці, 50°C	23	-	26
Подовження при розриві, %	Початковий	800	1020	1040
	7 днів, 70°C	810	-	1040
	3 місяці, 50°C	780	-	1030
Напруження при 300 % деформації, МПа	Початковий	1,2	1,1	1,1
	7 днів, 70°C	1,2	-	1,0
	3 місяці, 50°C	1,2	-	1,0
Об'єм при розриві, дм^3	Початковий	39	48	49
	7 днів, 70°C	36	42	46
	3 місяці, 50°C	33	-	44
Тиск при розриві, кПа	Початковий	1,8	1,2	1,5
	7 днів, 70°C	1,7	1,1	1,4
	3 місяці, 50°C	1,8	-	1,4

"Поствулканізований" поліізопреновий латекс каучуку був підданий мінімальній передвулканізації, як описано в Прикладі 3. Чудові властивості результатного презерватива очевидні.

Відповідно, винахід також забезпечує синтетичний поліізопренів презерватив, який має чудові фізичні властивості. Зокрема винахід забезпечує синтетичний поліізопреновий презерватив, який має початкову міцність при розтягненні 24 МПа або вище або міцність при розтягненні 23 МПа або вище після старіння протягом 7 днів в 70°C , або міцність при розтягненні 20 МПа або вище після старіння протягом 3 місяців при 50°C . Альтернативно, але переважно, крім того, презерватив також має початковий тиск розриву 1,3 кПа або вище або тиск розриву 1,2 кПа або вище після старіння протягом 7 днів в 70°C , або тиск розриву 1,4 кПа або вище після старіння протягом 3 місяців при

50°C . Альтернативно, але переважно, крім того, у презерватива також є початковий об'єм розриву 44 дм^3 або вище або об'єм розриву 41 дм^3 або вище після старіння 7 днів при 70°C , або об'єм розриву 42 дм^3 після старіння протягом 3 місяців при 50°C або вище. Альтернативно, але переважно, крім того, презерватив має початкове значення відносного подовження при розриві 1000 % або вище або значення відносного подовження при розриві 1000 % після старіння протягом 7 днів при 70°C або протягом 3 місяців при 50°C . Переважно, презерватив має щонайменше дві або три властивості з міцності при розтягненні, тиску розриву, об'єму розриву і властивостей відносного подовження при розриві, згаданого вище. Більш переважно, всі чотири властивості, як визначено, присутні.

Таблиця 3

Плівкові властивості повністю запакованих змащених презервативів
безперервного виробництва

Синтетичний поліізопрен	Мінімальні властивості презервативів при руйнуванні		
Властивості	Початкове	Після 6 місяців при 50 °C	Після 28 днів при 70 °C
Міцність при розтягненні, МПа	30	27	23
Подовження при розриві, %	1,000	1,000	1,000
Тиск при розриві, кПа	1,7	1,5	1,3
Об'єм при розриві, дм ³	55	45	55

Дані Таблиці 3 демонструють стабільність презервативів, які одержані способом винаходу і зберігалися повністю запакованими при 30 °C і 50 °C, відповідно. Чудові властивості презервативів очевидні.

Відповідно, в одному варіанті винахід також забезпечує синтетичний поліізопреновий презерватив, який включає одну або більше фізичних властивостей, вибраних з:

а) початкова міцність при розтягненні 30 МПа або вище або міцність при розтягненні 23 МПа або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °C, або міцність при розтягненні 27 МПа або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °C;

б) початковий тиск при розриві 1,7 кПа або вище або тиск при розриві 1,3 кПа або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °C, або тиск при розриві 1,5 кПа або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °C;

с) початковий об'єм при розриві 55 дм³ або вище або об'єм при розриві 55 дм³ або вище після старіння протягом 28 днів при 70 °C, або об'єм при розриві 45 дм³ або вище після старіння протягом 6 місяців при 50 °C;

д) початкове подовження при розриві 1000 % або вище або подовження при розриві 1000 % або

вище після старіння протягом 28 днів при 70 °C або протягом 6 місяців при 50 °C.

Переважно, презерватив має щонайменше дві або три властивості, вибрані з міцності при розтягненні (а), тиску при розриві (б), об'єму при розриві (с) і відносного подовження при розриві (д), згадані вище. Наприклад, презерватив може мати властивості (а) і (б), як визначено вище, або презерватив може мати властивості (а) і (с), або презерватив може мати властивості (а) і (д), або презерватив може мати властивості (б) і (с), або презерватив може мати властивості (б) і (д) або властивості (с) і (д), як визначено вище. Більш переважно, презерватив може мати три властивості, визначених вище, наприклад, презерватив може мати властивості (а), (б) і (с), як визначено вище, або властивості (а), (б) і (д), як визначено вище, або властивості (б), (с) і (д), як визначено вище, або презерватив може мати властивості (а), (с) і (д), згадані вище. Ще більш переважно, всі чотири з властивостей (а), (б), (с) і (д), як визначено вище, присутні.

Наступні Приклади ілюструють винахід.

Приклад 1

Типовий склад наступний:

Функція інгредієнта	¹ pphr	Інгредієнт	Доступний від
	Інтервал		
Латекс поліізопренового каучуку	100	Крейтон IR-401	Kraton Corp., Texas
Стабілізатори	0-0,5	Дегідрол TA20 ²	Henkel Performance Chemicals, UK
	0-0,3	Олеат калію	Kao Corp. SA, Spain
	0-0,1	Анілан NC30 ³	Anikem Ltd., UK
pH регулятор	0-0,1	5 % гідроксид калію	
Вулканізуючий засіб	0,6-1,0	Сірка	
Активатор вулканізації	0,1-0,4	Оксид цинку	
Прискорювач	0,5-1,0	Дибутилдитіокарбамат цинку	як Robac ZDBC від Robinsons Brothers Ltd., UK
Протистаритель	0,5-1,5	Структол LA229 ⁴	Schill and Seilacher Group Germany
	0-20	Вода	

¹ pphr = частин на сто частин каучуку

² конденсат цетилстеарат/етилен оксиду

³ алкілбензолсульфонат натрію

⁴ водна дисперсія бутильованого побічного продукту реакції п-крезолу і дициклопентадієну

Приклад 2

Визначений приклад складу згідно з Прикладом 1 наступний:

Функція інгредієнта	частин на 100 частин каучуку	Інгредієнт
Латекс поліізопренового каучуку	100	Крейтон IR-401
Стабілізатори	0,4	Дегідрол TA20 ²
	0,3	Олеат калію
	0,1	Анілан NC30
pH регулятор	0,1	5 % гідроксид калію
Вулканізуючий засіб	0,8	Сірка
Активатор вулканізації	0,2	Оксид цинку
Прискорювач	0,8	Дибутилдитіокарбамат цинку
Протистаритель	1,0	Структол LA229 ⁴
-	7,4	Вода

¹ phr = частин на сто частин каучуку

² конденсат цетилстеарат/етилен оксиду

³ алкілбензолсульфонат натрію

⁴ водна дисперсія бутильованого побічного продукту реакції п-крезолу і дициклопентадієну

Приклад 3

Один переважний виробничий процес наступний:

1. Синтетичний поліізопреновий латекс охолоджують до 15 °C±2 °C і потім компаундують інгредієнтами Прикладу 1.

2. Компаундований синтетичний поліізопреновий латекс потім зберігають при 15±2 °C протягом 24-48 годин, поки необхідний рівень МРП не буде досягнутий.

3. Синтетичний поліізопреновий латекс потім переносять в резервний резервуар і витримують при 15 °C±2 °C.

4. Синтетичний поліізопреновий латекс потім переносять у ванни для занурення і занурення

виробу починають якомога швидше, щоб уникнути подальшого дозрівання; латекс у ваннах витримують при температурі <15 °C.

5. Після першого покривання зануренням, занурені шаблони з їх плівками пропускають через сушильну шафу.

6. Їх потім пропускають через установку охолодження, щоб охолодити занурені шаблони знову до 15±2 °C, щоб не нагріти синтетичний поліізопреновий латекс у другій ванні для занурення.

7. Після другого покривання зануренням, плівки на занурених шаблонах висушують і вулканізують при приблизно 120 °C-130 °C протягом приблизно 10 хвилин.