



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 403 881 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 992/94

(51) Int.Cl.⁶ : A61B 19/04

(22) Anmeldetag: 13. 5.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1997

(45) Ausgabetag: 25. 6.1998

(56) Entgegenhaltungen:

US 5069965A DE 2628059C2 DE 2448326C2 US 4082862A
US 3967014A US 3856561A EP 0198514A2 WO 81/00346A1
EP 0105613A1 WO 92/13497A1

(73) Patentinhaber:

SEMPERIT AKTIENGESELLSCHAFT HOLDING
A-1031 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

MUKOVNIG SIEGFRIED DIPL. ING. DR.
WIMPASSING, NIEDERÖSTERREICH (AT).
HOLZNER ARMIN DIPL. ING. DR.
TERNITZ, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER GLEITSCHICHT AUF FLEXIBLE GUMMIARTIKEL

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Gleitschicht auf flexible Gummiartikel. Dabei wird lediglich ein halogenfreier Copolymerlatex, welcher, wie an sich bekannt, einen stark hydrophilen Polymeranteil aufweist, auf den Gummiartikel in bekannter Weise mittels Koagulation fixiert.

B
881
403
AT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Gleitschicht auf flexible Gummiartikel.

Die meisten an der Oberfläche unbehandelten Gummiartikel weisen einen relativ großen Reibungswiderstand gegenüber menschlicher Haut auf. So sind zum Beispiel unbehandelte Gummihandschuhe kaum anzuziehen. Um das Anziehen dieser Handschuhe zu erleichtern, wird konventionellerweise Puder (z.B. 5 Talcum, Maisstärkepuder, usw.) als Gleitmittel auf der Innenschicht des Handschuhes aufgebracht. Die Verwendung von Puder ist jedoch insbesonders im medizinischen Bereich problematisch, da Puderreste, falls sie in offene Wunden gelangen, zur Granulombildung führen können. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich für puderfreie Handschuhe liegt in der Elektronikindustrie. Die konventionelle Methode, 10 Gummiprodukte und im speziellen Handschuhe gegenüber der menschlichen Haut ohne Verwendung von Puder schlüpfrig zu machen, besteht in der Oberflächenchlorierung. Hierbei wird das Gummiprodukt mit wäßrigen chlorgashaltigen Medien behandelt und anschließend gewaschen. Dabei wird vor allem eine gute 15 Gleitfähigkeit gegenüber der trockenen menschlichen Haut erreicht, jedoch wird durch diese Oberflächenchlorierung die Polymerstruktur künstlich gealtert und es kommt so zu einer deutlichen Verschlechterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produktes (Festigkeit, Reißdehnung, Wasserquelleitung, Lagerfähigkeit, etc.). Durch eine derartige Oberflächenbehandlung wird jedoch kaum eine verbesserte Naßanziehbarkeit der Handschuhe erreicht.

Eine alternative Oberflächenbehandlung stellt die Beschichtung mit Hydrogelen dar. Einige derartige Hydrogеле sind schon seit langem bekannt. Dies sind z.B. Polyurethane, Polyvinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylacrylat oder -methacrylat, Polyhydroxypropylacrylat oder -methacrylate und Copolymeren miteinander 20 oder mit Acryl- oder Methacrylsäure, Acryl- oder Methacrylester oder Vinylpyridin.

Derartige Beschichtungen sind aus dem Stand der Technik in verschiedenen Ausführungen bekannt. So beschreibt die US 3 813 695 A einen getauchten Gummihandschuh, der an der Innenseite mit einem Hydrogelpolymer, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon, Polyhydroxyethyl-acrylat oder -methacrylat, Polyhydroxypropyl-acrylat oder -methacrylat und Copolymeren dieser untereinander oder mit Acryl- oder Methacrylsäure beschichtet ist. Das bevorzugte Hydrogelpolymer ist ein Copolymer von 2-Hydroxyethylmethacrylat mit Methacrylsäure oder mit 2-Ethylhexylacrylat oder einem ternären Copolymer von 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methacrylsäure und 2-Ethylhexylacrylat. 25

Aus der US 4 482 577 A ist ein Prozeß für die Beschichtung eines flexiblen vulkanisierten Operationshandschuhs mit einem hydrophilen Polymer bekannt, wodurch das Aufbringen von Puder an der Handschuhinnenseite unterlassen werden kann. Das hierbei verwendete Copolymer besteht aus einer Mischung von 30 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Die US 4 100 309 beschreibt das Aufbringen einer gleitfähigen Schicht aus einem Polyurethan-Polyvinylpyrrolidon-Komplex.

Üblicherweise wird bei diesen Produkten bzw. Verfahren das Hydropolymer gemeinsam mit einem 35 Härtungsmittel aus einer Lösung auf das Produkt aufgebracht, anschließend das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt, wobei die Polymerschicht ausgehärtet und so eine Hydrogelschicht ausgebildet wird. Hierbei werden oft organische Lösungsmittel und gesundheitlich nicht unbedenkliche monomere oder oligomere Vernetzungsmittel verwendet.

Weitere bereits bekannte Lösungen, wie z.B. die aus der US 5 069 965 bekannte, beschreiben den 40 Einsatz von Vinylidenhalogenid- bzw. Vinylhalogenidlatices, wo die Gleitfähigkeit meist chlorhaltiger Polymere ausgenutzt wird. Insbesondere bei Artikeln zur einmaligen Anwendung ist jedoch sehr oft die Präsenz von chlor- bzw. halogenhaltigen Polymeren unerwünscht.

Andere bekannte Lösungen befassen sich mit dem Einsatz von Latexgemischen für eine Gleitschichtherstellung (z.B. DE 26 28 059 C2 und US 4 082 826 A). Hier kommen Gemische aus mindestens zwei 45 Latextypen zum Einsatz, wobei ein filmbildender Latextyp mit einer hohen Dehnung als Haftvermittler und ein Latextyp mit hoher Härte bzw. geringer Dehnung zum Erhalt der gewünschten Gleitfähigkeit dient. Diese Rezepturen sind üblicherweise ein Kompromiß zwischen Gleitfähigkeit einerseits und ausreichender Filmflexibilität und Haftung am Gummiprodukt andererseits. Insbesondere beim Einsatz dieser Gleitschichten bei sehr flexiblen und hoch dehbaren Gummiartikeln ergeben sich oft Probleme, da die eingesetzten 50 Gleitschichten sich beim Dehnen vom Untergrund zu lösen beginnen oder die Gleitfähigkeit nicht befriedigend ist. Des weiteren ergeben sich hier in der Praxis oft Probleme mit relativ komplizierten Rezepturen und hohen Preisen der verwendeten Latices.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Gegensatz dazu dadurch gekennzeichnet, daß lediglich ein 55 halogenfreier Copolymerlatex, welcher, wie an sich bekannt, einen stark hydrophilen Polymeranteil aufweist, auf den Gummiartikel in bekannter Weise mittels Koagulation fixiert wird.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Herstellung einer neuen Gleitschicht, die aus einem Copolymeren besteht, das einen hydrophilen Anteil (als Monomerbaustein) enthält. Der hydrophile Anteil besteht vorzugsweise aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure oder aus Acrylaten bzw. Methacrylaten bezie-

hungsweise einem Gemisch dieser Monomerbausteine, jedoch können auch andere stark wasseraufnehmende Polymerbausteine verwendet werden.

Im Unterschied zum bekannten Stand der Technik wird in der vorliegenden Erfindung diese Gleitschicht nicht durch Auftragen einer mit einem Härtner versetzten Polymer- oder Monomerlösung hergestellt, sondern das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die polymere Gleitschicht in Form eines Copolymerlatex auf den Gummiartikel aufkoaguliert wird. So entfällt die Härtung bzw. Vernetzung nach dem Tauchprozeß. Die aus dem erfindungsgemäßen Copolymerlatex bestehende Gleitschicht wird durch Koagulation des erfindungsgemäßen Latex durch mehrwertige Metallionen, durch wärmesensible Koagulantien oder mittels Wärme und/oder Trocknung auf der Form oder den erfindungsgemäßen Gummiartikel hergestellt. Diese Koagulantien können entweder in einem unmittelbar vorangehenden Tauchschnitt aufgetragen werden oder im Falle der Koagulation durch mehrwertige Metallionen durch Diffusion durch die erste Trägerschicht an der Oberfläche dieser Trägerschicht verfügbar gemacht werden. Diese Art der Aufbringung einer Gleitschicht unterscheidet sich von den bisher bekannten Verfahren, die die polymere Gleitschicht aus einer Lösung aufbringen und anschließend mit einem System aus Harzen vernetzen. Dabei verwendete Harzsysteme sind zum Beispiel Melamin-Formaldehydharze, deren Anteil an monomeren Formaldehyd eine Anwendung im medizinischen Bereich nicht erstrebenswert erscheinen läßt.

Im Unterschied zu bekannten Verfahren, wo die Gleitschicht ebenfalls in Latexform aufgebracht wird, kann auf chlor- bzw. halogenhaltige Polymere verzichtet werden, bzw. ist es möglich mit **einem** Latextyp, welcher durch Koagulation auf die Oberfläche des Trägermaterials gebunden wird, das Auslangen zu finden.

Bei einer Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung wird gleichzeitig mit der erfindungsgemäßen Gleitschicht ein oberflächenaktiver Stoff verwendet. Dadurch kann eine verbesserte Naßanziehbarkeit des Handschuhs erreicht werden. Als oberflächenaktive Stoffe können sowohl anionische, kationische als auch nichtionogene Tenside verwendet werden die im Unterschied zu Lösungen aus bereits bekannten Druckschriften in der Gleitschichtdispersion eingemischt sind und gleichzeitig mit der polymeren Gleitschicht aufgebracht werden. Die Substanzen befinden sich hier verteilt innerhalb der gesamten Gleitschicht und es kann in der Gleitschichtherstellung auf einen zusätzlichen Verfahrensschritt verzichtet werden. Bevorzugt werden hierbei kationische Tenside oder Siloxane verwendet.

Wie bereits erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zu Herstellung flexibler Gummiartikel, an deren Oberfläche ganz oder teilweise eine Gleitschicht angebracht wurde, welche Schlüpfrigkeit gegenüber der menschlichen Haut sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand gewährleistet. Gummiartikel, bei welchen eine gute Gleitfähigkeit mit der menschlichen Haut erforderlich sind, existieren in großer Vielfalt und beinhalten beispielsweise Handschuhe, im speziellen medizinische Operations- und Untersuchungshandschuhe, Katheder, Kondome, Fingerlinge, Badehauben.

Vorzugsweise beschäftigt sich die Erfindung mit der Herstellung von Artikel, die durch Tauchen einer Form in eine Latexmischung erhalten werden, wobei die Latexmischung sowohl auf Naturlatex als auch auf Syntheselatex basieren kann. Die verwendeten Latexmischungen können sowohl unvernetzt als auch im vorvernetzten Zustand vorliegen. Im Falle einer unvernetzten oder nur partiell vorvernetzten Latextauchmischung muß die erhaltene Gummischicht noch an der Tauchform vulkanisiert werden.

Vorzugsweise werden Latextauchmischungen verwendet, die vernetzte oder partiell vorvernetzte Polymere enthalten. Dieser Latex wird auf die Tauchform, welche die Gestalt des Endproduktes vorgibt, aufgebracht und koaguliert und erzeugt so eine dünne Schicht aus elastischem, relativ resistentem Gummimaterial. Die Latextauchmischung enthält die üblichen Compoundierungszutaten, wie beispielsweise Schwefel, Zinkoxid, organische Beschleuniger (u.a. Zinksalze von Dithiocarbamaten, Thiurame, Thioharnstoff, etc.), Stabilisatoren, Wachse, Alterungsschutzmittel, Viskositätsregler, Füllstoffe und Farben. Es kann sowohl Naturkautschuk- als auch Synthesekautschuklatex, der zur Verwendung in Tauchverfahren geeignet ist, verwendet werden. Von den natürlichen und synthetischen Latices werden vorzugsweise Naturkautschuk, Polychloropren, synthetisches Polyisopren, Nitrilbutadien- und Styrolbutadienkautschuk bzw. eine Mischung dieser Polymere verwendet. Rezepturen zur Verarbeitung solcher Latices sind bekannt. Personen die in der Kunst der Herstellung derartiger Artikel bewandert sind, können Rezepturen, Bedingungen für die Vernetzung derartiger Latices und Tauchprozeßparameter den speziellen Anforderungen des Endproduktes anpassen.

Nach der vorliegenden Erfindung werden die flexiblen Gummiartikel an ihren Oberflächen oder Teilen ihrer Oberflächen mit einer Gleitschicht, welche frei von staub- oder puderförmigen Teilchen ist, versehen. Diese Gleitschicht ist notwendig, um Schlüpfrigkeit gegenüber der menschlichen Haut zu erreichen. Dadurch wird einerseits die Anziehbarkeit vieler Produkte gewährleistet (z.B. eng anliegende Handschuhe). Des weiteren ist eine gute Schlüpfrigkeit gegenüber menschlichem Gewebe ein wesentliches Funktionsmerkmal einiger spezieller Artikel (z.B. Katheder).

Im speziellen Fall der Herstellung von Tauchartikel wird die Oberfläche der Produkte üblicherweise in zwei Bereiche unterteilt: Die Tauchformseite, welche in ihrer Rauheit der Morphologie der Form entspricht und die Tauchbadseite, welche sich während des Tauchvorganges außen befindet. Diese ist üblicherweise glatt und gelangt beim Abziehen des dünnwandigen Gummiproduktes von der Form üblicherweise an die

5 Innenseite des Produktes (z.B. Handschuhinnenseite). Oft müssen beide Seiten des Produktes beim Herstellungsprozeß mit Gleit- bzw. Trennmittel behandelt werden, um ein Zusammenkleben zu vermeiden und (im Fall von Handschuhen, etc.) ein reibungsloses Anziehen zu gewährleisten. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine im nachfolgenden definierte Gleitschicht wahlweise tauchformseitig, tauchbadseitig oder auf beiden Seiten der Tauchprodukte aufgetragen.

10 Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren verwendet einen Copolytyp, welcher stark hydrophile Polymeranteile enthält. Diese hydrophilen Anteile bestehen vorzugsweise aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, aus Acrylaten bzw. Methacrylaten, beziehungsweise aus einem Gemisch dieser Monomerbausteine des Polymers, wobei auch andere stark hydrophile Polymerbausteine, wie z.B. Vinylsäure oder Vinylpyrrolidon, gut geeignet sind. Zusätzlich können auch hydrophobe oder im Vergleich weniger 15 wasseraufnehmende Anteile im Copolymer vorhanden sein, vorzugsweise Styrol-, Butadien-, Isopren- und/oder Acrylnitrilmonomere. Das erfindungsgemäße Copolymer liegt zur Verarbeitung in Form eines Copolymerlatex vor und wird nach dem Auftragen auf das Produkt oder die Tauchform koaguliert. Der erfindungsgemäße Copolymerlatex wird vorzugsweise durch Sprühen, Tauchen, Streichen oder andere geeignete Verfahren auf die Oberfläche des Gummiartikels oder die Tauchform gebracht.

20 Um ein in manchen Fällen auftretendes Ablösen der Gleitschicht von der Oberfläche des erfindungsgemäßen Gummiartikels zu vermeiden, wird diese an der Oberfläche des Artikels mittels eines geeigneten Koagulationsverfahren gebunden. Die Koagulation kann sowohl durch Trocknung, durch Zugabe von wärmesensibilisierenden Substanzen oder auch durch andere Koagulantien (z.B. Salze mehrwertiger Kationen, Säuren, u.a.) herbeigeführt werden. Die angeführten chemischen Koagulantien können entweder direkt 25 dem erfindungsgemäßen Copolymerlatex vor dem Auftragen zugegeben werden, es kann das Produkt bzw. die Tauchform unmittelbar vor dem Aufbringen der Gleitschicht mit dem Koagulant vorbehandelt werden oder es können Reste der für die Koagulation des Gummifilms verwendeten Substanzen an die Oberfläche diffundieren und mit dem für die Gleitschicht verwendeten Copolymerlatex reagieren. Umgekehrt ist eine Bindung einer formseitig aufgebrachten Gleitschicht durch Reaktion der produktbildenden Latexschicht mit 30 überschüssigem Koagulant, welches aus der Gleitschicht herröhrt, möglich.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Anwendung von oberflächenaktiven Substanzen und/oder Siloxanen in der erfindungsgemäßen Gleitschicht. Abhängig vom Polymertyp des Produktes und der Gleitschicht, der Dicke und dem verwendeten Koagulant in der Gleitschicht und den erforderlichen Gleiteigenschaften des Produktes ist es, insbesondere zur Erhöhung der Naßgleitfähigkeit, 35 manchmal vorteilhaft, oberflächenaktive Substanzen in die erfindungsgemäße Gleitschicht einzubringen. Hierbei können sowohl anionische, kationische als auch nichtionogene Tenside, aber auch Siloxane verwendet werden. Besonders gute Verbesserungen der Gleitfähigkeit werden hierbei oft durch zusätzliches Aufbringen von Tensiden aus der Gruppe der höherwertigen Amine oder von Siloxanen erreicht. Hier können z.B. quarternäre Amintypen zur Anwendung gelangen, welche nicht nur die Gleitfähigkeit der 40 Handschuhe verbessern, sondern auch gut hautverträglich sind und bakterizide und fungizide Eigenschaften aufweisen. So ergibt sich für den Anwender im medizinischen Bereich nicht nur ein Produkt mit idealen Gleiteigenschaften, sondern auch mit einem verbesserten Infektionsschutz. Diese erfindungsgemäßen Tenside können sowohl vor, nach oder gleichzeitig mit dem Aufbringen des die Gleitschicht bildenden Copolymerlatex auf den Gummiartikel aufgetragen werden.

45 Eine weitere Möglichkeit, die Naßgleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Gleitschicht zu verbessern besteht in der Ausbildung von polymer gebundenen quarternären Ammoniumsalzen am Gleitschichtpolymer durch Reaktion von polymer gebundenen Carbonsäuregruppen des Gleitschichtlatex mit organischen tertiären Aminen. Der Gleitschichtlatex wird vor dem Aufbringen auf den erfindungsgemäßen Gummiartikel so modifiziert. Solcherart modifizierte Polymere weisen eine drastisch erhöhte Naßgleitfähigkeit auf.

50 Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beschreibung und anhand von Beispielen näher erläutert.

Die erfindungsgemäße Gleitschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Copolymeren besteht, welches einen hydrophilen Anteil enthält (unter dem Begriff Copolymeren wird nicht nur ein Gemisch aus zwei Monomerbausteinen, sondern ein Gemisch aus bis zu fünf Monomerbausteinen verstanden). Dieser hydrophile Anteil enthält vorzugsweise Methacryl- bzw. Acrylsäure, und/oder deren Kondensationsprodukte mit ein- beziehungsweise mehrwertigen Alkoholen.

Beispielsweise umfaßt die Alkoholfunktion dieser Ester Alkylgruppen (Methyl-, Propyl-, Butyl-, usw.), Hydroxyalkyle (2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, usw.), substituierte Alkylgruppen, mo-

nomere und polymere höherwertige Alkohole (Sorbitan, Ethylenglykol, Propylenglykol, etc. und deren Oligomere und Polymere).

Der hydrophile Anteil des Copolymeren kann aber auch Vinylalkohol und/oder Vinylessigsäure und/oder deren Ester und/oder Vinylpyrrolidon bzw. Copolymeren dieser drei Monomerbausteine oder andere ähnlich stark hydrophile Bestandteile enthalten.

Der hydrophile bzw. polare Anteil des erfindungsgemäßen Gleitschichtpolymeren zeichnet sich des weiteren dadurch aus, daß auf chlor- bzw. halogenhaltige Bestandteile verzichtet wird, wodurch Vorteile in der Entsorgung und in der biologischen Abbaubarkeit der mit der erfindungsgemäßen Gleitschicht ausgerüsten Produkte erreicht werden.

Es kann auch ein hydrophober bzw. weniger wasseraufnehmender Polymeranteil vorhanden sein. Dieser besteht vorzugsweise aus Polystyrol bzw. Polybutadien bzw. Polysisopren bzw. Acrylnitril bzw. Copolymeren entsprechender Monomerbausteine.

Unter der Voraussetzung, daß das Gleitschichtpolymer Carbonsäuregruppen enthält (z.B. polymergebundene Acryl- bzw. Methacrylsäure vorhanden ist), können diese vor der Aufbringung auf den Gummiartikel mit tertiären organischen Aminen unter Ausbildung von quarternären Ammoniumsalzen modifiziert werden. Dadurch wird eine besonders gute Naßgleitfähigkeit des Endproduktes erhalten.

Beispiele für erfindungsgemäße Herstellverfahren flexibler Gummiartikel:

Beispiel 1:

Zur Herstellung von Latexhandschuhen werden die verwendeten Tauchformen aus Kunststoff oder Porzellan vor dem Tauchprozeß gereinigt und getrocknet. Danach wird in eine Koagulationslösung, welche Kalziumnitrat, Polyethylenglykol (MG ca. 6000) und einen wasserlöslichen Silikontyp enthält, getaucht und kurz mit Heißluft getrocknet. Anschließend werden die Formen zum Aufbringen des Handschuhs in die mittels Schwefelvulkanisation nach Stand der Technik vorvernetzte Naturlatexmischung getaucht. Nach neuerlicher kurzer Trocknung mit Heißluft bei etwa 90 °C wird in ein Tauchbad, welches einen vorvernetzten Acrylat-Copolymerlatex (z.B. Hycar 26083, Firma BF Goodrich) mit 20% Trockengehalt zum Auftragen der Gleitschicht getaucht, wobei es zu einer Bindung der Gleitschicht an den Naturlatexfilm durch Koagulation mit unreagierten Kalziumresten an der Oberfläche des Handschuhs kommt. Nach neuerlicher kurzer Heißlufttrocknung wird mit Heißwasser gewaschen, danach 20 Minuten bei 120 °C fertiggetrocknet und vulkanisiert. Zum Ende des Herstellprozesses wird der Handschuh von der Form abgezogen (wobei die aufgetragene Gleitschicht an die Handschuhinnenseite gelangt) und nachgetrocknet.

Beispiel 2:

Es wird Beispiel 1 wiederholt, mit dem Unterschied, daß durch die Wahl unterschiedlicher Tauchformen Gummifingerlinge hergestellt werden.

Beispiel 3:

Es wird Beispiel 1 wiederholt, mit dem Unterschied, daß vorvernetzter Chloroprenlatex (Neoprene Latex 750, Firma Du Pont) für die Handschuhherstellung verwendet wird.

Beispiel 4:

Es wird Beispiel 1 wiederholt, mit dem Unterschied, daß in das Gleitmitteltauchbad zusätzlich 0,5% eines Polyglykol-Polyamin-Kondensationsharzes (Polyquart H81, Firma Henkel) eingebracht wird, mit dem Ergebnis, daß sich die Naßanziehbarkeit des Handschuhs verbessert.

Beispiel 5:

Es wird Beispiel 1 wiederholt, mit dem Unterschied, daß in das Gleitmitteltauchbad zusätzlich 1% Lauryltrimethylammoniumchlorid (dehyquart LT, Fa. Henkel) eingebracht wird. Neben guter Anziehbarkeit des Handschuhs mit nassen und trockenen Händen wird durch die bakteriziden Eigenschaften des quarternären Amins ein zusätzlicher Schutz gegen Infektionen für den Anwender erreicht.

Beispiel 6:

Es wird Beispiel 1 wiederholt, mit dem Unterschied, daß unter Erhalt vergleichbarer Eigenschaften des Endproduktes statt dem Acrylat-Copolymerlatex ein Acrylsäureester-Acrylnitril-Copolymerlatex (Acralen AFR, Fa. Bayer) eingesetzt wird.

Beispiel 7:

Dünnwandige Latexhandschuhe werden entsprechend dem Stand der Technik durch Tauchen von Porzellanformen in eine Naturlatextmischung hergestellt. Nach dem Aufbringen der Latexschicht werden die Handschuhe 5 Minuten bei 85 °C mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wird kurz in ein Tauchbad mit einer Temperatur von 30 °C und folgender Zusammensetzung getaucht:

- Rhoplex AC-33 (Acrylsäurehaltiger Latex, Trockengehalt 46%, Fa. Rohm & Haas): 20,7 Teile,
- Coagulant AW (Organopolysiloxan, Firma Bayer): 0,1 Teile,
- Marlamid AS18 (Stearinsäure-Alkanolamin-Kondensationsprodukt, Firma Hüls): 5 Teile,
- Essigsäure 98%: 0,2 Teile,
- Wasser: 74 Teile.

Danach wird der Handschuh 25 Minuten in einem Heißluftofen bei 120 °C getrocknet und vulkanisiert. Schließlich wird der fertige Handschuh von der Form abgezogen.

20

Beispiel 8:

Es wird Beispiel 7 wiederholt, mit dem Unterschied, daß statt Rhoplex AC-33 ein mittels Schwefelvulkanisation vorvernetzter carboxylierter Acrylnitril-Butadienlatex, welcher mittels Schwefelvulkanisation vorvernetzt wurde, im aliquoten Anteil (bezogen auf Trockensubstanz) verwendet wird.

25

Beispiel 9:

Es wird Beispiel 7 wiederholt, mit dem Unterschied, daß durch Auswahl unterschiedlicher Tauchformen, Vortauchbad- und Naturlatextauchbadrezepturen entsprechend dem Stand der Technik Kondome hergestellt werden.

30

Beispiel 10:

35 Es wird Beispiel 7 wiederholt, mit dem Unterschied, daß zur Herstellung des Handschuhes im Tauchverfahren eine Chloroprenlatextmischung verwendet wird.

40

Beispiel 11:

Dünnwandige Latexhandschuhe werden durch Tauchen von Porzellanformen in eine Naturlatextmischung hergestellt. Nach dem Aufbringen der Latexschicht werden die Handschuhe 5 Minuten bei 85 °C mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wird in ein Tauchbad mit verdünnter Salzsäure, danach in ein Bad mit Styrol-Acrylat-Copolymerlatex (Acralen ATR, Fa. Bayer, ursprünglicher Trockengehalt 48%) mit 15% Trockensubstanz getaucht und nochmals mit Heißwasser gewaschen. Danach wird der Handschuh 25 Minuten in einem Heißluftofen bei 120 °C getrocknet und vulkanisiert. Schließlich wird der fertige Handschuh von der Form abgezogen und nachgetrocknet.

45

Beispiel 12:

50 Es wird ein Naturlatexhandschuh hergestellt, welcher auf beiden Seiten mit der erfindungsgemäßen Gleitschicht versehen ist. Dazu werden die Formen nach vorhergehender Reinigung und Vorwärmung in ein Tauchbad mit folgender Rezeptur getaucht:

- Acralen ATR (Trockengehalt 48%): 41,2 Teile,
- Coagulant AW (Organopolysiloxan, Firma Bayer): 0,2 Teile,
- Marlamid AS18 (Stearinsäure-Alkanolamin-Kondensationsprodukt, Firma Hüls): 2,5 Teile,
- Essigsäure 98%: 0,1 Teile,
- Wasser: 56 Teile.

Anschließend wird mit Heißluft zwischengetrocknet und in eine partiell vorvernetzte Naturlatextauchmi-

schung mit einem Feststoffgehalt von 50%, welche ebenfalls mittels einem Organopolysiloxan wärmesensibilisiert wurde, getaucht. Hierbei bildet sich der erwünschte Naturlatexhandschuh, welcher analog zu Beispiel 7 sodann an der Tauchbadseite mit einer erfindungsgemäßen Gleitschicht versehen wird. Die Vulkanisation erfolgt in einem Heißluftofen über 30 Minuten bei 120 °C. Anschließend wird der Handschuh abgekühlt und von der Form abgezogen. Das Produkt weist die erfindungsgemäße Gleitschicht mit den bereits beschriebenen Eigenschaften an beiden Seiten des Handschuhs auf.

Beispiel 13:

10 Dünnewandige Latexhandschuhe werden entsprechend dem Stand der Technik durch Tauchen von Porzellanformen in eine Naturlatexmischung hergestellt. Nach dem Aufbringen der Latexschicht werden die Handschuhe 5 Minuten bei 85 °C mit Wasser ausgewaschen. Anschließend wird kurz in ein Tauchbad mit einer Temperatur von 30 °C und folgender Zusammensetzung getaucht:

- Rhoplex AC-33 (Acrylsäurehaltiger Latex, Trockengehalt 46%, Fa. Rohm & Haas): 20,4 Teile,
- Coagulant AW (Organopolysiloxan, Firma Bayer): 0,1 Teile,
- Distearymethylamin: 0,5 Teile,
- Wasser: 79 Teile.

Danach wird der Handschuh 30 Minuten in einem Heißluftofen bei 120 °C getrocknet und vulkanisiert. Schließlich wird der fertige Handschuh von der Form abgezogen.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer Gleitschicht auf flexible Gummiartikel, **dadurch gekennzeichnet**, daß lediglich ein halogenfreier Copolymerlatex, welcher, wie an sich bekannt, einen stark hydrophilen Polymeranteil aufweist, auf den Gummiartikel in bekannter Weise mittels Koagulation fixiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer des halogenfreien Copolymerlatex neben einem stark hydrophilen Polymeranteil auch einen hydrophoben bzw. weniger wasser-aufnehmenden Anteil aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Copolymerlatex freie Carbonsäuregruppen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Verbesserung der Naßgleitfähigkeit der Copolymerlatex vor dem Aufbringen auf den Gummiartikel mit tertiären organischen Aminen behandelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hydrophile Polymeranteil im Copolymerlatex, wie an sich bekannt, polymer gebundene Acryl- bzw. Metacrylsäure, Acrylate bzw. Metacrylate, beziehungsweise ein Gemisch dieser Monomere enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hydrophile Polymeranteil im Copolymerlatex, wie an sich bekannt, polymer gebundenes Vinylpyridin und/oder Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat und/oder Vinylalkohol und/oder ähnliche hygrokopische chemische Verbindungen enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hydrophile Polymeranteil im Copolymerlatex, wie an sich bekannt, polymer gebundene Glykole und/oder Amine und/oder Ester enthält.
8. Verfahren einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hydrophobe bzw. weniger wasseraufnehmende Polymeranteil im Copolymerlatex polymer gebundenes Styrol, Butadien, Acrylnitril oder Isopren, beziehungsweise ein Gemisch derselben oder andere hydrophobe Monomere enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Copolymerlatex in an sich bekannter Weise im Streich-, Tauch- oder Sprühverfahren aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Copolymerlatex an der Oberfläche des zu beschichtenden Gummiartikels in an sich bekannter Weise mittels mehrwertigen Kationen, Säuren, wärmesensibilisierenden Substanzen, Wärmeeinwirkung und/oder durch Trocknung

koaguliert wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Copolymerlatex vor dem Aufbringen auf den Gummiartikel, wie an sich bekannt, zusätzlich eine oder mehrere oberflächenaktive Substanzen eingemischt werden.
5
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen, wie an sich bekannt, Silikone enthalten.
10
13. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen, wie an sich bekannt, langkettige Fettsäureamine enthalten.
15
14. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen, wie an sich bekannt, quartäre Amine mit bakteriziden und/oder mit wachstumsemmenden Eigenschaften enthalten.
15
15. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen, wie an sich bekannt, Salze von organischen Säuren enthalten.
20
16. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberflächenaktiven Substanzen, wie an sich bekannt, Kondensationsprodukte von organischen Säuren oder Alkoholen mit mehrwertigen Alkoholen enthalten.
25
17. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Tauchartikeln aus Latex gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensablauf zum Aufbringen einer Gleitschicht:
 - Formung des Gummiartikels in bekannter Weise durch Tauchen einer Form in das Latexmischungsbad nach vorhergehender Formenreinigung und ggf.
30
 - Vortauchen in Koagulationsmittel,
 - Optionale Zwischentrocknung,
 - Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatex gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, welcher optional mit einer oberflächenaktiven Substanz versetzt wurde,
 - Optionale Zwischentrocknung,
35
 - Waschen mit Heißwasser,
 - Fertigtrocknen und Vulkanisieren,
 - Abziehen des Produktes von der Tauchform.
18. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Tauchartikeln aus Latex gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensablauf zum Aufbringen einer Gleitschicht:
 - Formung des Gummiartikels in bekannter Weise durch Tauchen einer Form in das Latexmischungsbad nach vorhergehender Formenreinigung und ggf. unter Vortauchen in Koagulationsmittel,
40
 - Optionale Zwischentrocknung,
 - Waschen mit Heißwasser,
 - Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatex gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, welcher mit einem wärmesensiblen Koagulant versehen wurde, und optional eines oberflächenaktiven Stoffes oder Silikons,
45
 - Fertigtrocknen und Vulkanisieren,
 - Optionale Nachbehandlung mit einem Tensid oder Silikon,
 - Abziehen des Produktes von der Tauchform.
19. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Tauchartikeln aus Latex gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensablauf zum Aufbringen einer Gleitschicht auf beiden Seiten des Produktes:
 - Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatent gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, optional versehen mit einem wärmesensiblen Koagulant, auf eine Form,
50
 - Optionale Zwischentrocknung,
 - Formung des Gummiartikels in bekannter Weise durch Tauchen der Form in das Latexmischungsbad nach vorhergehender Formenreinigung und ggf. Vortauchen in Koagulationsmittel,
 - Optionale Zwischentrocknung,

AT 403 881 B

- Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatex gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, optional mit wärmesensiblem Koagulant und/oder oberflächenaktiver Substanz versehen, auf den Gummiartikel,
- Optionale Zwischentrocknung,
- Waschen mit Heißwasser,
- Fertigtrocknen und Vulkanisieren,
- Abziehen des Produktes von der Tauchform.

5

20. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Tauchartikeln aus Latex gekennzeichnet durch folgenden
10 Verfahrensablauf zum Aufbringen einer Gleitschicht auf beide Seiten des Artikels:

- Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatex gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, optional eines oberflächenaktiven Stoffes oder Silikons, auf eine Form,
- Optionale Zwischentrocknung.
- Formung des Gummiartikels in bekannter Weise durch Tauchen einer Form in das Latexmis-
15 chungsbad nach vorhergehender Formenreinigung und ggf. Vortauchen in Koagulationsmittel,
- Optionale Zwischentrocknung,
- Waschen mit Heißwasser,
- Aufbringen des halogenfreien Copolymerlatex gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
20 16 und optional eines oberflächenaktiven Stoffes oder Silikons,
- Fertigtrocknen und Vulkanisieren,
- Abziehen des Produktes von der Tauchform.

25

30

35

40

45

50

55