

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
8. September 2017 (08.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/147638 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 3/26 (2006.01) B29C 41/14 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01) C08J 5/02 (2006.01)
B29C 41/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2017/060052

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2017 (02.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A50175/2016 4. März 2016 (04.03.2016) AT

(71) Anmelder: SEMPERIT AKTIENGESELLSCHAFT
HOLDING [AT/AT]; Modecenterstr. 22, 1031 Wien (AT).

(72) Erfinder: HOLZNER, Armin; Semperitstraße 3/2, 2630
Ternitz (AT). KERN, Wolfgang; Feldkirchnerstraße 161,
8055 Seiersberg (AT). MANHART, Jakob Cornelius;
Eichbergstrasse 11A, 2372 Giesshübl (AT). SAHIN,
Melahat; Langgasse 18/3, 8700 Leoben (AT).
SCHALLER, Raimund; Ramplacher Straße 24, 2620
Neunkirchen (AT). SCHLÖGL, Sandra; Södingberg 195,
8152 Stallhofen (AT).

(74) Anwalt: ANWÄLTE BURGER UND PARTNER
RECHTSANWALT GMBH; Rosenauerweg 16, 4580
Windischgarsten (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

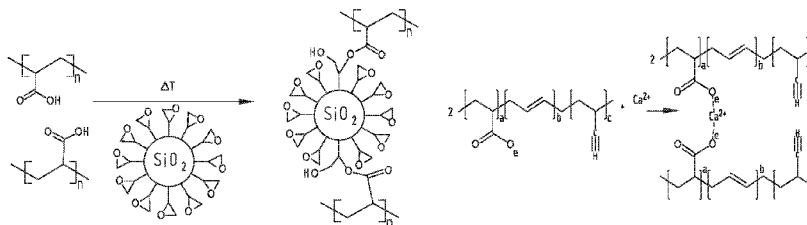
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PROPHYLACTIC ARTICLE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES PROPHYLAXEARTIKELS

Fig.2



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a prophylactic article, in particular a glove made from a (carboxylated) diene rubber, said method consisting of applying at least one layer of (carboxylated) diene latex to a mould, and crosslinking the (carboxylated) diene latex with a crosslinking agent which is immobilized on inorganic and/or organic particles by forming modified particles and the modified particles are added to the (carboxylated) diene latex.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Prophylaxeartikels, insbesondere eines Handschuhs, aus einem (carboxylierten) Dienkautschuk, nach dem auf eine Form zumindest eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienlatex aufgebracht wird, und der (carboxylierte) Dienlatex mit einem Vernetzungsmittel vernetzt wird, das auf anorganischen und/oder organischen Partikeln unter Bildung von modifizierten Partikel immobilisiert wird und die modifizierten Partikel dem (carboxylierten) Dienlatex zugesetzt werden.

Verfahren zum Herstellen eines Prophylaxeartikels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Prophylaxeartikels, insbesondere eines Handschuhs, aus einem (carboxylierten) Dienkautschuk, nach dem auf eine Form zu-

5 mindest eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienlatex aufgebracht wird, und der (carboxylierte) Dienlatex mit einem Vernetzungsmittel vernetzt wird.

Weiter betrifft die Erfindung einen Prophylaxeartikel, insbesondere Handschuh, umfassend eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienelastomer, wobei die (carboxylierten) Dienelastomermolekülketten des (carboxylierten) Dienelastomers kovalent über organische Mo-

10 leküle und ionisch über Metallkationen vernetzt sind.

Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung von anorganischen und/oder organischen Partikeln, auf denen ein Vernetzungsmittel unter Bildung von modifizierten Partikel immobilisiert ist.

Prophylaxeartikel, wie insbesondere Operations- und Untersuchungshandschuhe, werden üb-

15 licherweise aus einem Elastomerlatex durch eintauchen von handförmigen Tauchformen hergestellt. Auf den Tauchformen bildet sich ein Film, aus dem in weiterer Folge der fertige Einweghandschuh durch Vulkanisation bzw. Vernetzung des Latex entsteht.

Prophylaxeartikel aus Naturlatex weisen ein relativ hohes Allergiepotential auf. Aus diesem Grund werden vermehrt Syntheselatices zur Herstellung der Prophylaxeartikel verwendet.

20 Aber auch diese sind nicht gänzlich hypoallergen, da sie nach wie vor Allergene aus dem Herstellungsprozess aufweisen können, wie beispielsweise Puder zur Verbesserung der Anziehbarkeit, oder Prozesschemikalien, wie beispielsweise Vernetzungschemikalien oder Vernetzungsbeschleuniger.

Um diesen Problemen zu begegnen, wurden im Stand der Technik bereits Verfahren zur Herstellung von Prophylaxeartikel mit reduziertem Allergiepotential vorgeschlagen.

25

Beispielsweise beschreibt die WO 2011/068394 A1 ein Verfahren, nach dem einem carboxylierten Nitrilbutadien eine Methacrylsäure und ZnO zugesetzt werden. Dadurch erlangt diese Mischung selbstvernetzende Eigenschaften, sodass auf Schwefel enthaltende Vernetzer und

Beschleuniger verzichtet werden kann. Nach wie vor enthält diese Zusammensetzung aber das Schwermetall Zn, sodass ein gewisses Allergierestpotential verbleibt.

Ähnlich dazu beschreibt die US 2010/0152365 A1 die Verwendung eines carboxylierten Nitrilbutadien Copolymers zur Herstellung eines Handschuhs mittels Tauchverfahren. Wiederum
5 wird ZnO zur ionischen Vernetzung eingesetzt.

Zur Einstellung bestimmter mechanischer Eigenschaften von Elastomerhandschuhen aus XNBR ist es bekannt, dem Latex Füllstoffe zuzusetzen. Beispielsweise beschreibt H. Mohd. Ghazaly et al, „Some Factors Affecting Dipped Nitrile Latex Films“, „J. Rubb. Res., 4(2), 88-101, den Einsatz von pyrogener Kieselsäure und silanmodifizierter Kieselsäure, wobei in die-
10 ser Publikation festgehalten wird, dass keine signifikanten Änderungen der Filmbildungseigenschaften durch die Verwendung von silanmodifizierter Kieselsäure festgestellt werden konnte. Zur Vernetzung wird entweder Schwefel oder ZnO eingesetzt.

Aus Tutchawan Siriyong und Wirunya Keawwattana, „Utilization of Different Curing Systems and Natural Zeolite as Filler and Absorbent for Natural Rubber/Nitrile Rubber Blend“, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 46 : 918 - 930 (2012), ist bekannt, dass sich durch die Verwendung
15 von Zeolith in NR/XNBR Blends die Zugfestigkeit und das 100 % Modul erhöht. Die Vernetzung erfolgt durch konventionelle Schwefel-Vulkanisation oder mittels peroxidischer Vernetzung. Dabei zeigten die Schwefelsysteme die größte Erhöhung der Zugfestigkeit. Der Zeolith wird als Sorbens eingesetzt, um die Ölresistenz des Gummiprodukts zu erhöhen. Für diese
20 Anwendung erbringt die peroxidische Vernetzung die besten Ergebnisse. In Hinblick auf die Herstellung von Prophylaxeartikel, insbesondere Handschuhe, ist aufgrund deren Dünnwandigkeit basierend auf den Ergebnissen in dieser Publikation, insbesondere der erhöhten Zugfestigkeit, die Schwefelvernetzung zu bevorzugen. Die Erhöhung des 100 % Moduls spricht hingegen gegen die Verwendung dieser Ergebnisse in der Herstellung von Handschuhen, da
25 damit der Tragekomfort reduziert wird.

Es ist weiter bekannt, die Oberfläche von Naturkautschukhandschuhen zu modifizieren, um dessen Allergiepotential zu reduzieren. So beschreibt beispielsweise die von der Anmelderin stammende US 2014/0096307 A1 ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche eines
30 Elastomers mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, die im Bereich der Oberfläche zumindest teilweise durch eine photochemische Reaktion mit zumindest einem Thiol

gesättigt werden. Zur Sättigung können Feststoffpartikel, u.a. Zeolithpartikel, verwendet werden, die kovalent an die Oberfläche des Handschuhs gebunden werden. Diese Modifizierung der Handschuhoberfläche erfolgt nach dem Tauchen der Trägerschicht aus dem Naturkautschuk durch Aufbringen der Partikel auf die Oberfläche der Trägerschicht. Im fertigen Handschuh sind die Partikel somit auf der Innenseite der Handschuhe, da diese nach dem Tauchen zum Abziehen gewendet werden.

Ähnlich dazu beschreibt die ebenfalls auf die Anmelderin zurückgehende US 2014/0096308 A1 u.a. die Anbindung von Zeolithpartikel an einen Naturkautschukhandschuh über Epoxidgruppen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Prophylaxeartikel zu schaffen.

Die Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, dass das Vernetzungsmittel auf anorganischen und/oder organischen Partikeln unter Bildung von modifizierten Partikeln immobilisiert wird und die modifizierten Partikel dem (carboxylierten) Dienlatex zugesetzt werden.

Weiter wird die Aufgabe der Erfindung durch den eingangs genannten Prophylaxeartikel gelöst, bei dem die Metallkationen Teil von anorganischen Partikeln sind, und die organischen Moleküle auf den anorganischen Partikeln immobilisiert sind.

Schließlich wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung von anorganischen und/oder organischen Partikeln, auf denen ein Vernetzungsmittel unter Bildung von modifizierten Partikeln immobilisiert ist zur Vernetzung eines (carboxylierten) Dienlatex gelöst.

Von Vorteil ist dabei, dass die Partikel nicht oder nur sehr langsam aus dem Prophylaxeartikel migrieren. Mit langsam ist dabei gemeint, dass die Migrationszeit sehr viel größer ist, als die Anwendungszeit des Prophylaxeartikels. Es wird damit verhindert, dass das Vernetzungsmittel in Kontakt mit der menschlichen Haut gelangt, wodurch das Allergiepotential des Prophylaxeartikels deutlich gesenkt werden kann. Auch während der Lagerung der Prophylaxeartikel kann die Migration des Vernetzungsmittels aus dem Prophylaxeartikel verhindert bzw. deutlich verringert werden. Zudem können dadurch Leachingprozesse zur Entfernung nicht gebundener Prozesschemikalien verkürzt oder sogar eingespart werden. Das immobilisierte

Vernetzungsmittel kann ein mehrfach funktionelles Monomer und/oder Polymer bzw. Mischungen daraus sein. Mit dem Verfahren kann ein Prophylaxeartikel hergestellt werden, der sehr gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Alterungs- und Gammabeständigkeit aufweist. Auch konnte eine Beeinflussung der Filmbildung während des Herstellungsprozesses, insbesondere des Tauchprozesses, nicht nachgewiesen werden, sodass also keine weiteren Maßnahmen hierfür erforderlich sind. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, dass eine Vorvernetzung des (carboxylierten) Dienlatex nicht erforderlich ist, sodass kontinuierliche Mischverfahren eingesetzt und die Prozessabläufe beschleunigt werden können. Es ist mit dem Verfahren eine energieeffiziente, nachhaltige und produktionseffiziente Herstellung von hypoallergenen Prophylaxeartikeln, insbesondere Operations- und Untersuchungshandschuhen, möglich.

Nach einer bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass als Vernetzungsmittel ausschließlich die modifizierten Partikel verwendet werden. Es können damit die voranstehend genannten Effekte weiter verbessert werden, wobei zusätzlich noch erreicht werden kann, dass durch den Verzicht von Schwermetallionen, wie beispielsweise Zn^{2+} aus ZnO , das Allergiepotential weiter verringert werden kann (Zink kann beispielsweise mit Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, aus dem Elastomer extrahiert werden). Darüber hinaus kann keine Beeinflussung eines anderen Vernetzersystems stattfinden, wie dies teilweise im Stand der Technik berichtet wird.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass als anorganische Partikeln silikatbasierende Partikel eingesetzt werden. Mit silikatbasierenden Partikeln ist über deren Kation, beispielsweise Ca^{2+} , neben der kovalenten Vernetzung der Moleküle des (carboxylierten) Dienlatex zusätzlich eine ionische Vernetzung erzielbar. Es ist damit einfacher möglich, zur Erreichung höherer Reißfestigkeiten des Prophylaxeartikels auf zusätzliche Vernetzungsmittel, beispielsweise das häufig verwendete ZnO , zu verzichten. Höhere Reißfestigkeiten werden über die ionischen Netzwerkstellen erreicht, während kovalente Bindungen eine Verbesserung in Hinblick auf die Reduktion der Lochbildungsanfälligkeit des Prophylaxeartikels beim Tragen bewirken. Nachdem die Partikel insbesondere physikalisch und/oder mechanisch gebunden in das Elastomer eingebettet werden, wandern diese auch nicht aus dem Prophylaxeartikel aus, sodass auch keine Probleme mit Pulvern in Hinblick auf das Allergiepotential des Prophylaxeartikels entstehen.

Nach einer anderen Ausführungsvariante des Verfahrens ist vorgesehen, dass die silikatbasierenden Partikel ausgewählt werden aus einer Gruppe bestehend aus Silikaten mit mehrwertigen Kationen, Zeolithen, SiO_2 sowie Mischungen daraus. Es ist damit eine weitere Verbesserung der voranstehend genannten Effekte erreichbar. Zudem kann mit Zeolith eine bessere
5 Einbindung der silikatbasierenden Partikel in die Elastomerschicht über dessen Hohlräume erreicht werden, sodass also die silikatbasierenden Partikel einfacher ausschließlich physikalisch oder mechanisch mit der ersten Schicht verbunden werden können. Zudem kann damit der Zusatznutzen erreicht werden, dass diese Partikel auch adsorbierend für allfällige in die erste Schicht von außen oder aus der Innenseite des Prophylaxeartikels einwandernde Schad-
10 stoffe wirken können.

Gemäß einer Ausführungsvariante dazu kann vorgesehen sein, dass der Zeolith ein natürlicher Zeolith ist. Neben dem Kostenfaktor – synthetische Zeolithe sind deutlich teurer als natürliche – ist hierbei von Vorteil, dass natürliche Zeolithe im Vergleich zu synthetischen eine uneinheitlichere Struktur aufweisen. Damit werden durch den natürlichen Zeolith an sich die me-
15 chanischen Eigenschaften des Prophylaxeartikels in Summe weniger beeinflusst, als durch den Einsatz eines synthetischen Zeoliths.

Als besonders geeignet hat sich im Zuge von durchgeführten Tests ein Zeolith herausgestellt, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Klinoptilolith, Chabasit, Phillipsit, Analcim sowie Mischungen hiervon. Dies ist umso überraschender, als diese Zeolithe zu unter-
20 schiedlichen Strukturklassen gehören.

Von Vorteil ist auch, wenn die Partikel mit einem Überschuss an Vernetzungsmittel, insbesondere mit Siloxanen mit Epoxygruppen, zur Ausbildung einer Mehrschichtstruktur des Vernetzungsmittels auf den Partikeln modifiziert werden. Durch die kovalente Anbindung des Vernetzungsmittels an die Partikel, wird ein Teil der Ankergruppen/netzwerkbildenden Gruppen
25 hydrolysiert. Diese stehen somit für die Vernetzung nicht mehr zur Verfügung. Aus diesem Grund ist die Verwendung eines Überschusses an Vernetzungsmittel von Vorteil, da damit eine Mehrschichtstruktur auf der Oberfläche der Partikel ausgebildet wird. In dieser Mehrschichtstruktur ist die erste Schicht nach wie vor kovalent an die Partikel gebunden und hydrolysiert, in den weiteren Schichten erfolgt aber keine Hydrolyse der Ankergruppen/netzwerkbildenden Gruppen, sodass insgesamt die Reaktivität der mit dem Vernetzungsmittel versehenen Partikel besser ist.
30

Die Vernetzung der (carboxylierten) Dienlatexmoleküle kann thermisch durchgeführt werden. Somit kann die Vernetzung der Latexmoleküle bereits während des Trocknens des auf die Tauchform aufgetauchten Latexfilms erfolgen, wodurch eine Effizienzsteigerung des Verfahrens erzielbar ist. Insbesondere ist die Ausführungsvariante von Vorteil, wenn die Partikel mit
5 einem Überschuss an Vernetzungsmittel versetzt werden.

Vorzugsweise wird der pH-Wert des (carboxylierten) Dienlatex auf einen Wert von größer/gleich 9 eingestellt. Es konnte mit pH-Werten ab 9 eine deutliche Verbesserung der Reaktionskinetik beobachtet werden, wodurch die Vernetzung der Moleküle rascher erfolgen kann.

Das Vernetzungsmittel kann ausgewählt werden aus einer Gruppe bestehend aus mehrfachfunktionellen Epoxiden, mehrfachfunktionellen Silanen, mehrfachfunktionellen Siloxanen, mehrfachfunktionellen Thiolen. Von Vorteil ist dabei, wenn diese (i) wasserlöslich sind, da bei der Einbringung des Vernetzungsmittels in die Latexmischung kein Emulgator benötigt wird; (ii) mehr als eine Epoxidfunktion für die Vernetzung der Kautschukketten haben. Vorzugsweise wiesen die mehrfachfunktionellen Epoxide eine Struktur auf, dass das Hydrolyseprodukt „pflegende“ Eigenschaften aufweist, wie beispielsweise diglycidylterminiertes Polyethylenglykolderivat, Epoxy-Sorbitolderivat, Derivat eines Zuckeralkohols. Weiters können
10 beispielsweise. Mono- und Polysaccharide mit Epoxy-Funktionalitäten eingesetzt werden.

Von Vorteil bei den mehrfachfunktionellen Thiolen ist, wenn diese (i) eine hohe Molmasse besitzen (Molmasse zwischen 200 g/mol und 4000 g/mol); (ii) eine hohe Mercaptoequivalentzahl aufweisen (zumindest 20%, insbesondere zumindest 50 %, der Monomereinheiten sollten SH-Gruppen tragen); (iii) über einfache Synthesestrategien zugänglich sind.
20

Von Vorteil bei den mehrfachfunktionellen Silane und Siloxane ist, wenn diese (i) mehr als eine reaktive Gruppe tragen (z.B. CoatOSil MP200 führt zu höheren Reißfestigkeiten als 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan); (ii) die Silane zumindest eine Trialkoxygruppe tragen (zur Ankopplung an den Füllstoff und zur Ausbildung von Oligolagen über physikalische Wechselwirkungen).
25

Neben der ausschließlichen Verwendung der modifizierten Partikel als Vernetzer kann gemäß einer anderen Ausführungsvariante vorgesehen sein, dass als zusätzliches Vernetzungsmittel ein mehrfach funktionelles Monomer und/oder Polymer verwendet wird, das dem (carboxylierten) Dienlatex zugesetzt und in diesem gelöst wird. Die mehrfach funktionellen Monome-
30

ren und/oder Polymeren haben den Vorteil der einfacheren Handhabung, da das lösliche Monomer und/oder Polymer ohne vorhergehende Dispersion oder Emulsion in den Latex eingemischt werden kann. Über dieses zusätzliche können weitere kovalente Vernetzungsstellen in dem Elastomer ausgebildet werden. Zudem kann damit auch der Modul des Prophylaxeartikels besser eingestellt werden, insbesondere wenn gemäß einer weiteren Ausführungsvariante dazu ein organisches Monomer und/oder Polymer eingesetzt wird, das ein Molekulargewicht zwischen 170 g/mol und 4000 g/mol aufweist. Es kann damit ein besserer Tragekomfort für den Benutzer des Prophylaxeartikels erreicht werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als durch den Einbau der Partikel in die Elastomerschicht eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Prophylaxeartikels beobachtet wurde.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird diese anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 den Quellgrad von vernetzten XNBR-Latexfilmen (nicht vorvernetzt; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min) bei unterschiedlichen Rima Sil 1200-Konzentrationen;
- Fig. 2 Darstellung der kovalenten (links) und der ionischen (rechts) Vernetzung von XNBR;
- Fig. 3 Reißfestigkeiten von vernetzten XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Rima Sil 1200-Konzentrationen (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min);
- Fig. 4 Zugfestigkeiten von XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Prävulkanisationszeiten und bei Einsatz von 5phr Rima Sil 1200;
- Fig. 5 Bruchdehnungen von vernetzten XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Rima Sil 1200-Konzentrationen (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min);

- Fig. 6 Spannungswert bei 50% Dehnung von vernetzten XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Rima Sil 1200-Konzentrationen (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min);
- 5 Fig. 7 Reißfestigkeiten von XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Partikeltypen und Partikelkonzentrationen;
- Fig. 8 Bruchdehnungen von XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Partikeltypen und Partikelkonzentrationen;
- Fig. 9 Spannungswerte bei 50% Dehnung von XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Partikeltypen und Partikelkonzentrationen;
- 10 Fig. 10 Reißfestigkeiten von XNBR-Latexfilmen bei unterschiedlichen Partikeltypen und Partikelkonzentrationen (Vernetzerkonzentration: 5phr).

Sämtliche in der Beschreibung zitierten Normen beziehen sich auf die zum Anmeldezeitpunkt gegenständlicher Patentanmeldung gültige Fassung, sofern nichts anderes angegeben ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines Prophylaxeartikels.

- 15 Der Prophylaxeartikel ist bevorzugt ein Handschuh, insbesondere ein chirurgischer Handschuh (Operationshandschuh) oder ein Untersuchungshandschuh. Der Prophylaxeartikel kann aber beispielsweise auch ein Fingerling, ein Katheter, ein Kondom, ein (medizinischer) Ballon, ein Sauger, etc., sein. Generell ist der Prophylaxeartikel bevorzugt ein Tauchartikel, also ein Produkt, das mittels eines Tauchverfahrens hergestellt wird.

- 20 Im Folgenden wird nur mehr auf die Ausbildung des Prophylaxeartikels als Handschuh eingegangen. Die Ausführungen dazu können aber auch auf andere Elastomerartikel, insbesondere Tauchartikel die nach einem Tauchverfahren hergestellt werden, übertragen werden.

Der Handschuh umfasst ein Dienelastomer (Dienkautschuk), insbesondere ein carboxyliertes Dienelastomer, bzw. besteht aus diesem.

- 25 Das Elastomer der Elastomerschicht kann sowohl auf einem Natur- als auch auf einem Syntheselatex basieren. Diese können ausgewählt sein aus einer Gruppe umfassend oder beste-

hend aus Naturkautschuk (NR), Polyisopren-Latex (IR), Nitrilbutadienkautschuk-Latex (NBR), carboxylierter Nitrilbutadienkautschuk-Latex (XNBR), carboxylierter Butadienlatex (XBR), Chloropren-Latex (CR), Styrol-Butadien Latex (SBR), carboxylierte Latices hergestellt aus Polymer-Blends, sowie Mischungen daraus.

- 5 Insbesondere wird ein carboxylierter Nitrilbutadienkautschuk-Latex zur Herstellung der Elastomerschicht verwendet. Dieser weist bevorzugt einen Anteil an Acrylnitril zwischen 15 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere zwischen 20 Gew.-% und 35 Gew.-%, auf.

Der Prophylaxeartikel bzw. der Elastomerhandschuh wird bevorzugt nach einem Tauchverfahren hergestellt. Derartige Tauchverfahren sind aus dem Stand der Technik prinzipiell bekannt, sodass zu Einzelheiten dazu auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen sei.

Im Wesentlichen wird bei diesem Verfahren eine Tauchform (üblicherweise werden in der seriellen Fertigung mehrere Tauchformen verwendet) in ein Tauchbad eingetaucht. Die Tauchform weist dabei die Form des fertigen Produktes auf, also beispielsweise die Form einer Hand.

- 15 Im Tauchbad ist der jeweilige Elastomerlatex vorgelegt, der auf die Tauchform aufgetaucht werden soll.

Prinzipiell kann aber auch jede andere geeignete Form in den in dieser Beschreibung beschriebenen Verfahren verwendet werden, insbesondere wenn die Elastomerschicht nicht nach einem Tauchverfahren hergestellt wird. Die Elastomerschicht kann beispielsweise auch durch aufstreichen oder aufsprühen des Elastomerlatex auf eine Form hergestellt werden. Ebenso sind auch andere geeignete Verfahren der Aufbringung des Latex auf eine Form anwendbar.

Der Begriff Elastomerlatex wird in dieser Beschreibung dem üblichen Gebrauch in der Fachsprache entsprechend verwendet. Dementsprechend ist ein Elastomerlatex eine Dispersion aus unvernetzten oder vorvernetzten oder vernetzungsfähigen Polymermolekülen zur Herstellung eines Elastomers. Es können im Rahmen der Erfindung also auch vorvernetzte Elastomerlatices verarbeitet werden, wobei die Vorvernetzung insbesondere mittels den in dieser Beschreibung genannten Vernetzungsmitteln erfolgen kann.

Es ist aber weiter möglich, dass der Elastomerlatex erst nach dem Aufbringen auf die Form, also der aufgebraute Elastomerlatex, vernetzt wird.

Eine übliche Prozessroute eines Koagulations-Tauchverfahrens kann beispielsweise folgende Verfahrensschritte umfassen:

- 5
 - waschen der Tauchform und entfetten mit einem organischen Lösungsmittel;
 - vorwärmen der Tauchform;
 - tauchen der Tauchform in ein erstes Tauchbad mit einem Koagulanten;
 - Antrocknen der ersten aufgetauchten Schicht;
 - tauchen der Tauchform in ein weiteres Tauchbad zur Ausbildung der Elastomer-
- 10
 - schicht;
 - trocknen/vulkanisieren (vernetzen);
 - abziehen des Tauchartikels von der Form.

Für den Fall, dass der Elastomerhandschuh mehrschichtig ausgebildet wird, können weitere Schichten aus dem ersten Elastomerlatex oder aus einem anderen Elastomerlatex oder einem anderen Polymer aufgetaucht oder generell aufgebracht werden. Beispielsweise kann als letzte

15 Schicht eine Polymerschicht aufgetaucht werden, die nach dem Abziehen des Handschuhs von der Tauchform durch das dabei erfolgende Wenden des Handschuhs an die Innenseite des Handschuhs gelangt. Derartige Polymerschichten können beispielsweise als Gleitschichten ausgebildet sein, um die Anziehbarkeit des Elastomerhandschuhs zu verbessern.

20 Der Elastomerhandschuh kann also ein- oder mehrschichtig ausgebildet sein, wobei die einzelnen Schichten aus zueinander unterschiedlichen Werkstoffen oder aus den gleichen Werkstoffen bestehen können. Es ist auch möglich, dass zwei oder mehr Schichten des Elastomerhandschuhs aus dem gleichen Werkstoff und eine oder mehr Schichten aus einem dazu unterschiedlichen Werkstoff bestehen.

25 Da all dies an sich bekannt ist, soll nicht weiter darauf eingegangen werden.

Unter Werkstoffen werden dabei in dieser Beschreibung Elastomere und Polymere verstanden, wobei aber der Elastomerhandschuh zumindest eine Schicht aus einem Elastomer aufweist.

Die Begriffe Vulkanisation und Vernetzung werden in dieser Beschreibung synonym verwendet.

Zur Vernetzung des (carboxylierten) Dienelastomer-Latex wird diesem, d.h. insbesondere dem Tauchbad zur Herstellung der zumindest einen Schicht aus dem (carboxylierten) Dienelastomers, ein Vernetzungsmittel zugesetzt. Daneben kann der Dienelastomer-Latex bzw. das Tauchbad zumindest ein weiteres Additiv, wie beispielsweise zumindest einen Emulgator, zumindest ein Alterungsschutzmittel, zumindest einen Farbstoff, zumindest ein Antiozonat, aufweisen, wie sie an sich für die Herstellung von Tauchartikeln bekannt sind. Der Gesamtanteil an diesen Additiven kann zwischen 0,1 phr und 10 phr, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Dienelastomer-Latex bzw. des Tauchbads, betragen.

Das Vernetzungsmittel wird dem (carboxylierten) Dienelastomer-Latex auf anorganischen und/oder organischen Partikeln unter Bildung von modifizierten Partikeln immobilisiert zugesetzt. Die Partikel sind in dem (carboxylierten) Dienelastomer-Latex nicht löslich. Zusätzlich dazu kann ein weiteres Vernetzungsmittel auf Monomerer und/oder polymerer Basis in dem (carboxylierten) Dienelastomer-Latex aufgelöst oder emulgiert (beispielsweise Thiole oder unpolare Epoxide) werden. In diesem Fall wird als weiteres Vernetzungsmittel ein mehrfach funktionelles Monomer und/oder Polymer verwendet. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Partikel mit dem mehrfach funktionellen Monomer und/oder Polymer, das als Vernetzungsmittel dient, modifiziert werden.

In der bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens werden keine weiteren Vernetzungsmittel verwendet, d.h. dass als Vernetzungsmittel ausschließlich die modifizierten Partikel verwendet werden.

Es ist weiter bevorzugt, wenn der (carboxylierte) Dienelastomer-Latex nach dem Aufbringen auf die Form vernetzt wird. Es ist aber auch eine Vorvernetzung des (carboxylierten) Dienelastomer-Latex möglich, beispielsweise auch mit den Partikeln, auf denen das Vernetzungsmittel immobilisiert ist.

Die verwendeten Partikel können anorganischer und/oder organischer Natur sein.

Die organischen Partikel können ausgewählt sein aus einer Gruppe umfassend oder bestehend aus Polydimethylsiloxanen, Silikonharzen, Harnstoffharzen, Epoxidharzen, Dien-Elastomeren.

5 Die anorganischen Partikel können ausgewählt sein aus einer Gruppe bestehend aus oder umfassend silikatbasierende Partikel, SiO_2 , Carbonate, Oxide.

Bevorzugt werden als anorganische Partikel silikatbasierende Partikel verwendet.

Die silikatbasierenden Partikel werden vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend oder bestehend aus Silikaten mit mehrwertigen Kationen, beispielsweise Wollastonit, Zeolithen, sowie Mischungen daraus.

10 Nach einer Ausführungsvariante des Elastomerhandschuhs und dessen Verfahren zu Herstellung bestehen die silikatbasierenden Partikel aus einem Zeolith, insbesondere einem natürlichen Zeolith, wobei bevorzugt ist, als Zeolith Klinoptilolith, Chabasit, Phillipsit, Analcim sowie Mischungen hiervon einzusetzen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante wird als natürlicher Zeolith ein Klinoptilolith eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, dass
15 der Zeolith ein synthetischer Zeolith ist.

Natürlicher Zeolith weist je nach Lagerstätte einen mehr oder weniger großen Anteil an Begleitmineralien, insbesondere Quarz, auf. Für den Einsatz von natürlichen Zeolith in dem Verfahren zur Herstellung des Elastomerhandschuhs wird vorzugsweise ein natürlicher Zeolith verwendet, der einen Reinheitsgrad von mindestens 85 %, insbesondere mindestens 90 %, aufweist, d.h. dass zumindest 80 % bzw. 90 % der silikatbasierenden Partikel aus dem Zeolith
20 bestehen.

Die Partikel werden dem (carboxylierten) Dienelastomer-Latex zugesetzt. Dadurch werden diese Partikel in die Schicht aus dem Elastomerlatex eingebunden bzw. eingebettet, sodass also die Partikel physikalisch und/oder mechanisch eingebunden werden. Oberflächennahe
25 Partikel (in Bezug auf die Schicht aus dem (carboxylierten) Dienelastomer) können über die Elastomerschicht vorragen, wobei in diesem Fall zumindest zu 90 %; insbesondere 100 %, dieser Partikel ebenfalls mit dem Elastomer der Elastomerschicht überzogen sind. Es kann damit eine Oberflächenrauheit erzeugt werden, die die Griffigkeit des Handschuhs verbessern kann bzw. die die Verbundfestigkeit der Elastomerschicht mit einer weiteren Schicht verbes-

sein kann, indem zusätzlich eine mechanische Verankerung der Partikel in der weiteren Schicht erreicht werden kann.

Das Vorragen der Partikel über die Oberfläche der Elastomerschicht kann durch die Partikelgröße der Partikel und/oder die Schichtdicke der Elastomerschicht erreicht bzw. eingestellt werden.

Die Partikel können eine Partikelgröße aufweisen, die einer Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) von 0,5 μm bis 7,5 μm bei einem Top Cut (d_{98}) von 2 μm bis 20 μm entsprechen.

Die Größen der natürlichen Zeolithpartikel wurden mit einem Malvern Mastersizer, Hydro 2000G (Nasszelle) bestimmt. Die Partikelgröße der synthetischen Zeolithe sowie der Silikatpartikel wurden aus dem Datenblatt der Hersteller entnommen.

Eingesetzte Partikel für die nachfolgenden Beispiele:

Zeolith 1: natürlicher Zeolith; d_{10} = 2 μm ; d_{50} = 5 μm ; d_{98} = 15 μm (BET: 33,2 m^2/g).

Zeolith 2: natürlicher Zeolith; d_{10} = 1,7 μm ; d_{50} = 3 μm ; d_{98} = 8,5 μm .

Zeolith 3: natürlicher Zeolith; d_{10} = 0,3 μm ; d_{50} = 1,4 μm ; d_{98} = 5,5 μm .

Zeolith 4: synthetischer Zeolith; stäbchenförmig; 300x700nm (BET: 300 m^2/g).

Silika 1: Amorphe Kieselsäure (Sigma-Aldrich): 0.2-0.3 μm (Aggregate) (BET: 200 m^2/g).

Silika 2: Kieselsäure mit der Bezeichnung KS 400 von der Firma Grace, BET = 180 m^2/g .

Rima Sil 1200: Ca-Silikat (CaSiO_3), d_{50} = 2 μm .

Die Schichtdicke der Elastomerschicht kann zwischen 30 μm und 500 μm betragen.

Prinzipiell können die Partikel jeden Habitus aufweisen. Bevorzugt werden jedoch Partikel verwendet, die zumindest annähernd rund bzw. verrundet sind, also keine scharfen Bruchkanten aufweisen.

Vorzugsweise sind die Partikel in einem Massenanteil von 1 phr (parts per hundred rubber) bis 20 phr, insbesondere von 3 phr bis 10 phr, in der Elastomerschicht enthalten.

Gemäß einer weiteren Ausführungsvariante können die Partikel vorzugsweise eine spezifische BET Oberfläche zwischen 1 g/m² und 300 g/m² aufweisen. Es können damit die mechanischen Eigenschaften aufgrund der Wechselwirkungen der Partikel mit der Elastomermatrix verbessert werden. Zudem können damit auf der Oberfläche der Partikel mehr kovalente Bindungen entstehen.

Zur Modifikation der Partikel können Vernetzungsmittel verwendet werden, die ausgewählt sind aus einer Gruppe bestehend aus oder umfassend (mehrfachfunktionelle) Epoxide, (mehrfachfunktionelle) Silane, Dialkoxysilane, Trialkoxysilane, Trichlorsilane. Beispiele dafür sind (3-Glycidoxypropyl) trimethoxysilan, Polyglycidoxypropyltrimethoxysilan, (3-Glycidoxypropyl) triethoxysilan, (3-Glycidoxypropyl) trichlorsilan, 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan, 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan, (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilan, (3-Glycidoxypropyl)methyldimethoxysilan.

Die Partikel werden in der Regel oberflächlich modifiziert. Werden jedoch Partikel mit Hohlräumen eingesetzt, wie beispielsweise Zeolithe, kann die Modifikation auch die Oberfläche der Hohlräume umfassen.

Die Partikel werden vorzugsweise mit einem Überschuss an Vernetzungsmittel zur Ausbildung einer Mehrschichtstruktur des Vernetzungsmittels auf den Partikeln modifiziert. Es ist jedoch auch möglich, eine dazu geringere Menge an Vernetzungsmittel zu verwenden, sodass das Vernetzungsmittel im Unterschuss zur zu modifizierenden Oberfläche, d.h. den zu modifizierenden reaktiven Gruppen an der Oberfläche der Partikel, vorhanden ist.

Die Modifikation der Partikel kann wie nachstehend ausgeführt erfolgen. Es können aber auch bereits modifizierte Partikel eingesetzt werden. Erhältlich sind derartige Partikel beispielsweise Grolman (Rima Sil 1200 auf Ca-Silikatbasis), EM Hoffmann Minerals (Aktisil EM), Quarzwerke (Tremin 283-400EST).

Wie bereits voranstehend ausgeführt, kann zusätzlich zu den modifizierten Partikel ein weiteres Vernetzungsmittel auch in Form von im (carboxyliertem) Dienelastomer-Latex löslichen oder dispergierbaren bzw. emulgierbaren mehrfachfunktionellen Monomeren und/oder mehrfachfunktionellen Polymeren eingesetzt werden. Der Begriff „Polymer“ im Sinne dieser Beschreibung umfasst dabei generell Moleküle ab zwei Monomereinheiten, also Moleküle ab

Dimeren. Die mehrfachfunktionellen Monomere und/oder Polymere werden vorzugsweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend oder bestehend aus mehrfachfunktionelle(n) Epoxide(n), mehrfachfunktionelle(n) Silane(n), mehrfachfunktionelle(n) Siloxane(n), mehrfachfunktionelle(n) Thiole(n), sowie Mischungen daraus.

- 5 Beispiele dafür sind kurzkettige: Sorbitol polyglycidyl ether, Glycerol glycidyl ether, 1,6-Hexandiol diglycidyl ether, Resorcinol diglycidyl ether, 1,4-Cyclohexandimethanol diglycidyl ether, Diglycidyl 1,2-cyclohexandicarboxylat, Ethyleneglycoldiglycidylether langkettige: Diepoxy-terminiertes Polyethylenglykol, Diepoxy-terminiertes Polypropylenglykol, Polyglycidylmethacrylat (Homopolymere und Copolymere mit Ethylenglykoleinheiten, Ethyleneinheiten, etc.), Polyglycerinpolyglycidether.
- 10

Kurzkettige Verbindungen sind monomere, hochmolekulare, mehrfachfunktionelle Verbindungen, insbesondere derartige Verbindungen mit einem Molekulargewicht von zumindest 170 g/mol. Langkettige Verbindungen weisen zumindest zwei oder mehrere Wiederholungseinheiten auf (Dimere und größer).

- 15 Generell umfasst im Rahmen der Erfindung der Begriff „Polymer“ auch Oligomere.

Generell beschreibt der Begriff „hochmolekulares Monomer“ ein Monomer, dass ein Molekulargewicht von vorzugsweise zumindest 170 g/mol, insbesondere zwischen 170 g/mol und 4000 g/mol, aufweist.

- Es ist weiter von Vorteil, wenn der pH-Wert des (carboxylierten) Dienelastomer-Latex auf einen Wert von größer/gleich 9 eingestellt wird. Dazu kann beispielsweise eine wässrige KOH-Lösung (1Gew.-% bis 5 Gew.-%) verwendet werden. Generell können dazu geeignete basische Substanzen, wie Laugen, verwendet werden.
- 20

- In der bevorzugten Ausführungsvariante des Verfahrens erfolgt die Vernetzung der (carboxylierten) Dienelastomermoleküle thermisch, insbesondere während der Trocknung der (aufgetauchten) Schicht aus dem (carboxylierten) Dienelastomer-Latex. Die Temperatur kann dabei zwischen 90 °C und 140 °C betragen. Die Vernetzung kann während einer Zeitspanne zwischen 5 Minuten und 20 Minuten erfolgen.
- 25

Es kann ein Vernetzungsmittel eingesetzt werden, das ein Molekulargewicht zwischen 170 g/mol und 4000 g/mol, insbesondere zwischen 170 g/mol und 1700 g/mol (polymere, wasser-

lösliche Verbindungen gemäß DIN 55672-3:2007-08 (GPC)) oder über die Viskosität von flüssigen Polymeren gemäß DIN 51 562-1) aufweist. Beispielsweise kann Ethylenglykoldiglycidylether (Molekulargewicht 170 g/mol) oder Diethylenglykoldiglycidylether (Molekulargewicht 218 g/mol) verwendet werden. Es ist damit auch möglich, das (50%-)Modul des Elastomerhandschuhs auf einen gewünschten Wert einzustellen. Das Modul des Elastomerhandschuhs kann über die Kettenlänge des Vernetzungsmittels eingestellt werden.

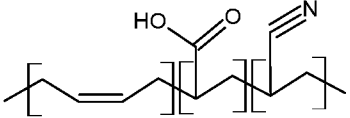
Mit dem Verfahren kann ein Prophylaxeartikel, insbesondere Handschuh, hergestellt werden, umfassend eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienelastomer, wobei die (carboxylierten) Dienelastomermolekülketten des (carboxylierten) Dienelastomers kovalent über organische Moleküle und gegebenenfalls ionisch über Metallkationen vernetzt sind, wobei die Metallkationen insbesondere Teil von anorganischen Partikeln sind, und wobei die organischen Moleküle auf den anorganischen Partikeln immobilisiert sind.

Die nach dem Verfahren hergestellten Elastomerhandschuhe weisen eine gute Hautverträglichkeit auf. Anhand von durchgeführten Untersuchungen konnte kein Hautreizungs- und kein Sensibilisierungspotential festgestellt werden.

Im Zuge der Erprobung des Vernetzungsverfahrens wurden u.a. folgende Experimente durchgeführt. Bei diesen handelt es sich nur um ausgewählte Beispiele, da die Wiedergabe sämtlicher Experimente den Rahmen dieser Beschreibung sprengen würde.

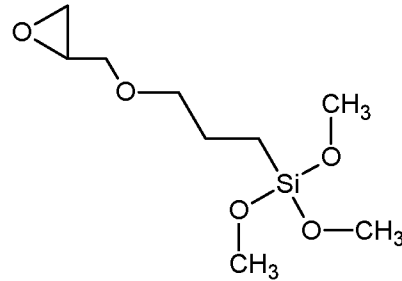
In der folgenden Tabelle 1 sind die in den Experimenten zur Verwendung von modifizierten Partikel (Füllstoffen) verwendeten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 1: verwendete Materialien zur Vernetzung mit modifizierten Partikeln

<i>Name</i>	<i>Funktion</i>	<i>Beschreibung</i>
Nipol LX556 ZEON Corporation (JPN)	Latex	 XNBR Trockenkautschukgehalt: 45,2% pH-Wert: 8 bis 8.8

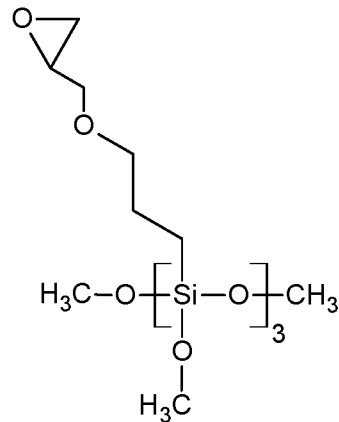
(3-Glycidoxypropyl) trimethoxysilan
Wacker

Einfach funktionelles
Epoxid zur Partikel-
modifikation



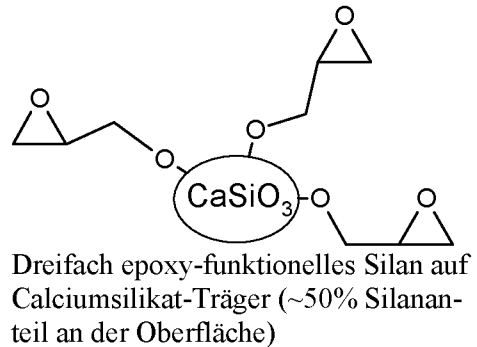
CoatOSil MP 20
Momentive

Dreifach funktionel-
les Epoxid zur Parti-
kelmodifikation



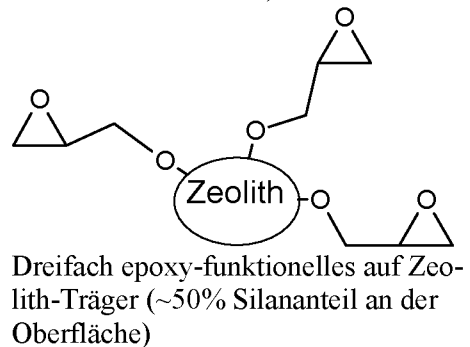
Rima Sil 1200
Grolman Group (GER)

Vernetzer



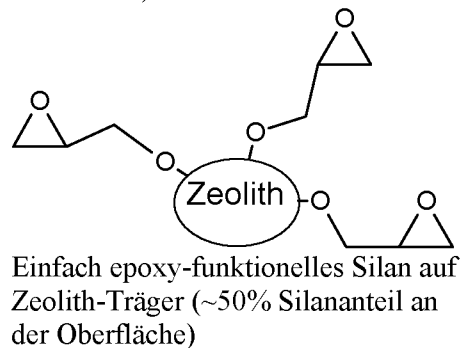
Zeolith Inzeo mono 15_5
Paltentaler Minerals

Vernetzer



Zeolith Inzeo mono 15_5
Paltentaler Minerals

Vernetzer



Die epoxy-funktionalisierten Partikel wurden in unterschiedlicher Konzentration (3 bis 7,5 phr) in deionisiertem Wasser mit einem Ultraturrax (10min bei Raumtemperatur) vordispersiert und im Anschluss der Latexmischung (pH = 10, ~25 drc. (dry rubber content)) zugegeben.

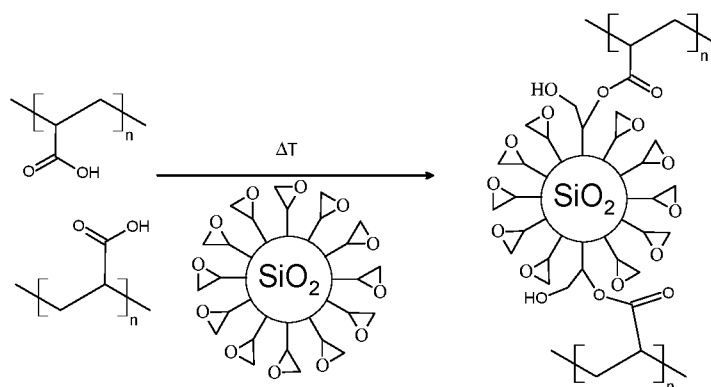
Generell kann der (carboxylierte) Dienelastomer-Latex einen Feststoffgehalt an (carboxyliertem) Dienelastomer zwischen 10 drc (dry rubber content) und 60 drc aufweisen.

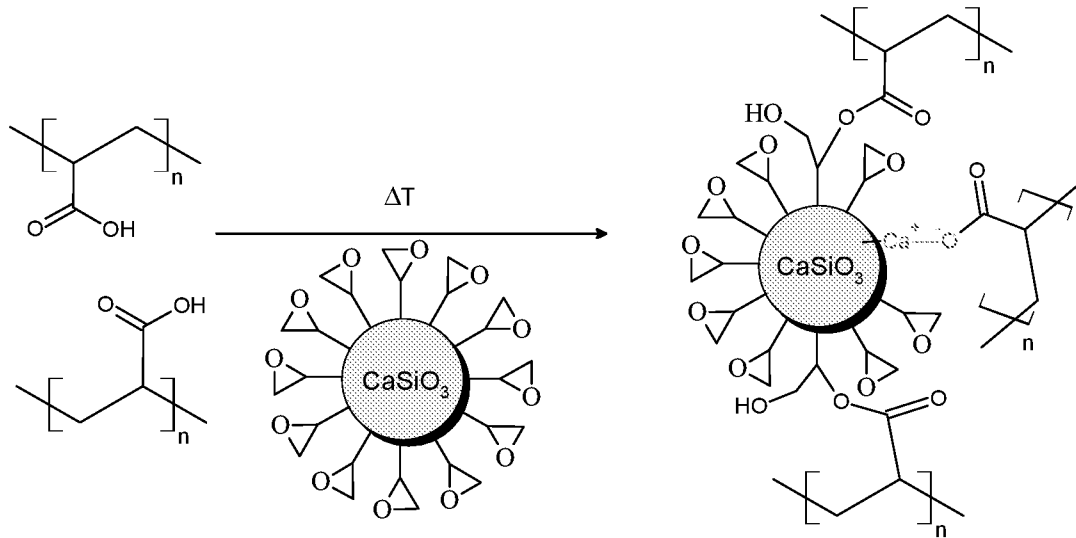
Die Mischung wurde mit einem Alterungsschutzmittel (0,5 phr Ralox) versetzt und etwa 15min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Filme mittels dem voranstehend angeführten Koagulationstauchverfahren hergestellt. Dabei wurde die Latexmischung während des Tauchprozesses leicht mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, um eine Sedimentation der Partikel zu unterbinden.

Das Rühren der Latexmischung wird vorzugsweise generell bei dem Verfahren angewandt.

Die Filme wurden bei 100°C für 15min getrocknet. Es wurde keine Vorvernetzung bzw. Latexreifung benötigt, da die Vernetzung während der Trocknung der Filme bei 100°C stattfand.

Nachfolgende Reaktion liegt der thermischen Vernetzung mit epoxid-funktionellen anorganischen Partikeln als Vernetzungsmittel zu Grunde. Bevorzugt wird im Vorfeld die Einstellung des pH-Werts der Latexmischung mit 1 Gew.-%iger KOH auf pH=10 bis 10,5, da die Reaktion bei höheren pH-Werten katalysiert wird.





Die erfolgreiche Vernetzung von XNBR-Latex bei Einsatz von funktionellen anorganischen Partikeln als nicht extrahierbare Vernetzungsmittel wurde im ersten Schritt mittels Gleichgewichtsquellungen in Chloroform (bestimmt nach: (1) Macromolecules 2008, 41, 4717-4729, (2) J. Appl. Polym. Sci. 129(5), 2735-2743 bzw. (3) Zaborski, M.; Kosmalka, A.; Gulinski, J. Kautsch. Gummi Kunstst. 2005, 58, 354) nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt (Abszisse: Konzentration an Vernetzungsmittel in phr; Ordinate: Quellgrad) und zeigen, dass der Vernetzungsgrad mit der Konzentration des Vernetzungsmittels korreliert und höhere Vernetzerkonzentrationen zu höheren Vernetzungsdichten führen.

Es wird daher vorzugsweise eine Konzentration an Vernetzungsmittel zwischen 1 phr und 15 phr, insbesondere zwischen 1 phr und 7,5 phr, eingesetzt.

Neben der geringen Extrahierbarkeit, beruht der Vorteil der epoxy-funktionellen Partikel auf Basis von Ca-Silikaten, dass man mit einem Vernetzungsmittel kovalente sowie ionische Vernetzungsstellen ausbilden kann, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist (links kovalente Bindungen, rechts ionische Bindungen). Durch diesen kombinierten Ansatz besteht auch die Möglichkeit schwermetallfreie (frei von ZnO) Handschuhe herzustellen.

Fig. 3 zeigt die Reißfestigkeit (Ordinate in MPa) in Abhängigkeit von der eingesetzten Partikelmenge. Auf der Abszisse sind dabei die Balken jeweils in Dreiergruppen für 3 phr, 5 phr und 7,5 phr Partikel von links nach rechts für nicht sterile und nicht gealterte, nicht sterile und gealterte, sterile und nicht gealterte sowie sterile und gealterte Proben dargestellt.

Generell kann die Sterilisation durch Gamma-Strahlung mit einer Co-60-Quelle und einer Bestrahlungsdosis von 25kGy erfolgen. Die Alterung kann generell durch Heißluftalterung bei 70°C im Umlufttrockenofen über 7Tage erfolgen.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, wurden mit 3 phr Partikel die besten Reißfestigkeiten erzielt, wobei die vernetzten XNBR-Latexfilme durch eine gute Alterungs- und Gamma-Beständigkeit gekennzeichnet sind.

In weiterer Folge wurde der Einfluss einer Prävulkanisation auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. In Fig. 4 sind dazu die entsprechenden Werte dargestellt. Der Partikelanteil betrug jeweils 5 phr. Die Zugfestigkeiten (bestimmt nach ASTM Standard D412-98a, "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension," Annu. Book ASTM Stand. 09.01 (2002)) sind auf der Ordinate in MPa aufgetragen. Die Balken innerhalb einer Vierergruppe stehen von links nach rechts für nicht sterile und nicht gealterte, nicht sterile und gealterte, sterile und nicht gealterte sowie sterile und gealterte Proben. Auf der Abszisse sind die Vorvernetzungszeiten in Minuten angegeben.

Analog zur Vernetzung mit wasserlöslichen polymeren Epoxidvernetzungsmitteln wird keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine thermische Vorvernetzung (1-3h bei Temperaturen im Bereich von 50-60°C) beobachtet.

In Fig. 5 sind die Ergebnisse der Dehnungsmessungen und in Fig. 6 die Ergebnisse der Modulmessungen dargestellt. Die entsprechenden Werte können jeweils auf der Ordinate abgelesen werden. Die Abszissenauftteilung entspricht jener der Fig. 3.

Bei Vernetzerkonzentrationen im Bereich von 3 bis 5 phr liegen die Bruchdehnungen durchgängig über 700% und die entsprechenden Spannungswerte bei 50% Dehnung im Bereich von 1,2 bis 1,6 MPa.

Es wurden auch Versuche unternommen, bei denen die Silankomponente der Oberflächenfunktionalisierung direkt und ohne Partikel in die Latexmischung eingebracht wurden. Dabei konnten nur geringere Vernetzungsgrade bzw. schlechtere mechanische Eigenschaften gemessen werden. Dies wurde anhand von Versuchen mit CoatOSil MP200 gezeigt, das als organische Hülle auf den Rima Sil Partikeln aufgebracht worden ist. Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, dass die Reißfestigkeiten unabhängig von der Silankonzentration unter 20 MPa liegen.

Eine thermische Vorvernetzung der Latexmischungen bei 60°C führt zu einer zusätzlichen Verringerung der Festigkeiten auf unter 10 MPa. Dies ist möglicherweise auf eine Kondensation der Silane zu Oligokieselsäuren zurückzuführen und zeigt, dass die Partikel eine besondere Funktion für hohe mechanische Festigkeiten des Elastomerfilms haben.

5 Um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auch mit weiteren Füllstofftypen zu zeigen, wurden Zeolithe mit funktionellen Silanen modifiziert. Hierbei haben ausführliche Untersuchungen gezeigt, dass die Funktionalisierung von Zeolithen und Kieselsäuren durch die Kondensationsreaktion mit Trialkoxysilanen gelingt. Es wurden Modifikationsgrade bis 5 Gew.-% für Zeolithe und 6 Gew.-% für Silikatpartikel (bezogen auf den anorganischen Träger) realisiert (nachgewiesen mittels Thermogravimetrie). Auch hier konnte beobachtet werden, dass
10 die Epoxygruppen im Zuge der Modifizierung zumindest teilweise hydrolysiert werden und dadurch die verminderte Reaktivität auftritt (dies wurde mittels spektroskopischer Methoden und Korrelation mit den entsprechenden mechanischen Eigenschaften gezeigt). Aus diesem Grund ist es von Vorteil, wie voranstellen beschrieben, beschichtete Partikel einzusetzen, d.h.
15 Partikel, bei denen die erste Lage zwar chemisch an der Partikeloberfläche gebunden und hydrolysiert ist, sich aber bei Silanüberschuss ein Multischichtsystem ausbildet, das nicht hydrolysierte Ankergruppen aufweist. Auf diesem Prinzip beruht auch die voranstehend beschriebene verbesserte Vernetzung mit Rima Sil 1200 Partikeln, da die Ca-Silikate mit einem deutlichen Überschuss an Silan funktionalisiert worden sind und die Organosilanhülle bereits
20 als Beschichtung gesehen werden kann.

Basierend auf diesen Untersuchungen wurden Zeolithe und Kieselsäuren mit einem Überschuss an Silan modifiziert und als Vernetzungsmittel für die thermische Vernetzung von XNBR-Latex eingesetzt. Zur Modifizierung wurden im ersten Schritt Zeolithsuspensionen (Zeolith 1 bis 4) in Ethanol mit einer Konzentration von 100 % (w/v) hergestellt und anschließend 50 % (w/v) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan bzw. 50 % (w/v) CoatOSil MP200 zugegeben. Die Suspensionen werden für eine Stunde bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gemischt und im Anschluss die Partikel für 2 h bei 120°C getrocknet (entfernen des Lösungsmittels). Die Ergebnisse sind in den Fig. 7 bis 8 dargestellt.

In diesen Fig. sind jeweils mit CoatOSil modifizierte Ca-Silikate (links neben der Vertikallinie) den entsprechend modifizierten Zeolithen (rechts neben der Vertikallinie) gegenübergestellt.
30 In Fig. 7 ist auf der Ordinate die Reißfestigkeit in MPa, in Fig. 8 die Dehnung in MPa und in

Fig. 9 das Modul bei 50 % Dehnung aufgetragen. Auf den Abszissen sind die Mengenanteile an Partikel im Latex in phr aufgetragen.

Es wurde im Zuge der Arbeiten auch der Einfluss der Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Bei den verwendeten beschichteten Zeolithpartikeln konnte kein signifikanter Einfluss der Partikelgröße beobachtet werden. Die Reißfestigkeiten von vernetzten XNBR-Latexfilmen bei Zugabe von 10 phr Zeolithpartikel, modifiziert mit CoatOSil MP200 (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min) lagen durchweg zwischen 22 MPa und 25 MPa.

Mit amorphen Kieselsäuren und Ca-Silikaten (Rima Sil) können bei geringeren Vernetzerkonzentrationen (5phr) höhere mechanische Festigkeiten erzielt werden. Die Reißfestigkeiten von vernetzten XNBR-Latexfilmen bei Zugabe von 5phr Partikel modifiziert mit CoatOSil MP200 (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung im Zuge der Trocknung bei 100°C für 15min) lagen um ca. 30 % höher als jene von den untersuchten Zeolithen, woraus auf den Einfluss des Partikelmaterials geschlossen werden kann.

Analog zur Modifizierung von Zeolithen wurden auch Silikapartikel (Silikat 1, Silikat 2, Kieselsäure mit der Bezeichnung KS 400 von der Firma Grace) mittels CoatOSil MP200 entsprechend der voranstehenden Modifizierungsvorschrift beschichtet. Die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden XNBR-Latexfilme (keine Vorvernetzung; thermische Vernetzung während der Trocknung bei 100°C) sind mit den Ergebnissen der Rima Sil Partikeln vergleichbar. Bei 5phr können bei Einsatz der modifizierten Zeolithpartikel etwas geringere Reißfestigkeiten beobachtet werden (Fig. 10; Ordinate: Reißfestigkeit in MPa, Abszisse von links nach rechts: Rima Sil, Zeolith, Silica), was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die poröse Füllstoffstruktur (und die damit verbundenen verlängerten Migrationswege des nicht kovalent gebundenen Epoxidvernetzungsmittels) zurückzuführen ist.

In einem weiteren Experiment wurde die thermische Vernetzung von XNBR-Latex mit kommerziell verfügbaren epoxy-funktionellen Kieselerden von Hoffmann Minerals durchgeführt. Der Modifikationsgrad dieser Partikel (Aktisil EM) ist wesentlich geringer, als bei den Rima Sil 1200 Partikeln, während sich die Partikelgrößen in einem ähnlichen Bereich bewegen, wie dies aus nachstehender Tabelle 2 ersichtlich ist.

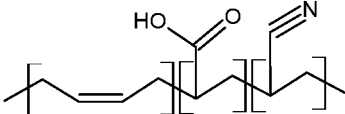
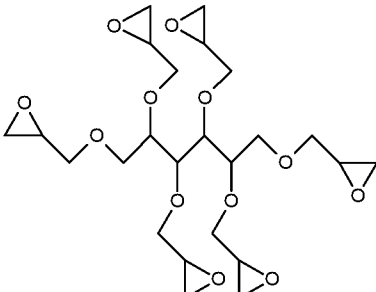
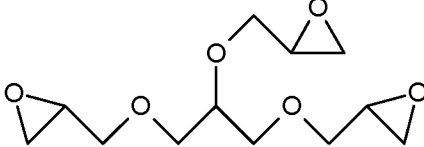
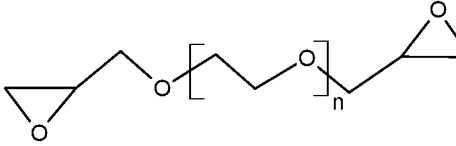
Tabelle 2:

	RimasilSil 1200	Aktisil EM
Hersteller	Grolman	Hoffmann Minerals
d ₅₀ [µm]	2	2,2
anorganischer Träger	Ca-Silikat (CaSiO ₃)	Kieselerde
Organische Hülle	„hoch“ (~20-%)	„niedrig“ (~2%)

Die mechanischen Festigkeiten der vernetzten XNBR-Latexfilme liegen im Bereich der un-
 vernetzten Referenz (unvernetzter getauchter und getrockneter XNBR-Latexfilm ohne Zugabe
 von jeglichen Vernetzungschemikalien und Füllstoffen, pH-Wert von 10 der Latexmischung
 wurde eingestellt) und lassen auf eine unzureichende Vernetzung schließen. Die Ergebnisse
 bestätigen den Einfluss des Modifikationsgrades der funktionalisierten Partikeln auf die Ver-
 netzungsdichte und damit verbunden die mechanischen Eigenschaften der vernetzten XNBR-
 Latexfilme. Es wurde gefunden, dass ein Modifikationsgrad der Partikel, gemessen mittels
 thermogravimetrischer Analyse (TGA) von zumindest 2 %, insbesondere zwischen 4 % und
 60 %, von Vorteil ist.

Im Folgenden sind die Versuchsergebnisse für die Ausführung des Verfahrens mit mehrfach-
 funktionellen Monomeren und/oder Polymeren als weiteres Vernetzungsmittel wiedergege-
 ben. In Tabelle 3 sind die hierfür verwendeten Edukte zusammengefasst.

Tabelle 3: verwendete Materialien zur Vernetzung mit Monomeren und/oder Polymeren

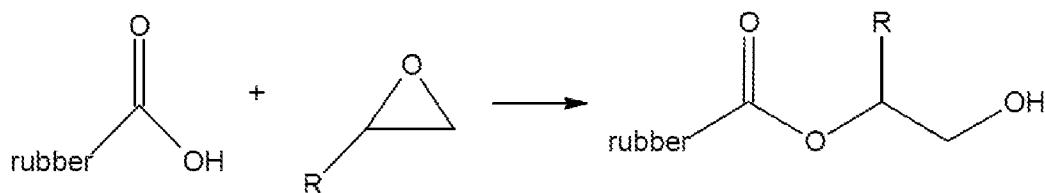
<i>Name</i>	<i>Funktion</i>	<i>Beschreibung</i>
Nipol LX556 ZEON Corporation (JPN)	Latex	 XNBR Trockenkautschukgehalt: 45,2% pH-Wert: 8 bis 8.8
BST8502N PolyLac 582N		
SPE, Epoxy-Sorbit CVC Thermo-set Specialities	Polymeres Vernetzungsmittel	 Sorbitol polyglycidyl ether (ERISYS GE 60)
GE100 Raschig	Polymeres Vernetzungsmittel	 Glycerol glycidyl ether
DEPEG Sigma-Aldrich (USA) PolyScience (USA)	Polymeres Vernetzungsmittel	 Diepoxy-terminiertes Polyethylenglykol DEPEG-200 Mn=200 DEPEG-500 Mn=500 DEPEG-1000 Mn=1000

Das wasserlösliche Vernetzungsmittel wurde in unterschiedlichen Konzentration (0,5 bis 7,5phr) der Latexmischung (pH = 10, ~25 drc.), die entsprechend voranstehenden Ausführungen modifizierte Partikel enthält, zugegeben. Anschließend wurde die Mischung mit einem Alterungsschutzmittel (2 phr Ralox) versetzt und etwa 15min bei Raumtemperatur gerührt.

- 5 Anschließend wurden die Filme mittels dem voranstehend beschriebenen Koagulationstauchverfahren hergestellt und die Filme bei 100°C für 15min getrocknet. Es wurde keine Vorvernetzung bzw. Latexreifung benötigt. Die Vernetzung fand während der Trocknung der Filme bei 100°C statt.

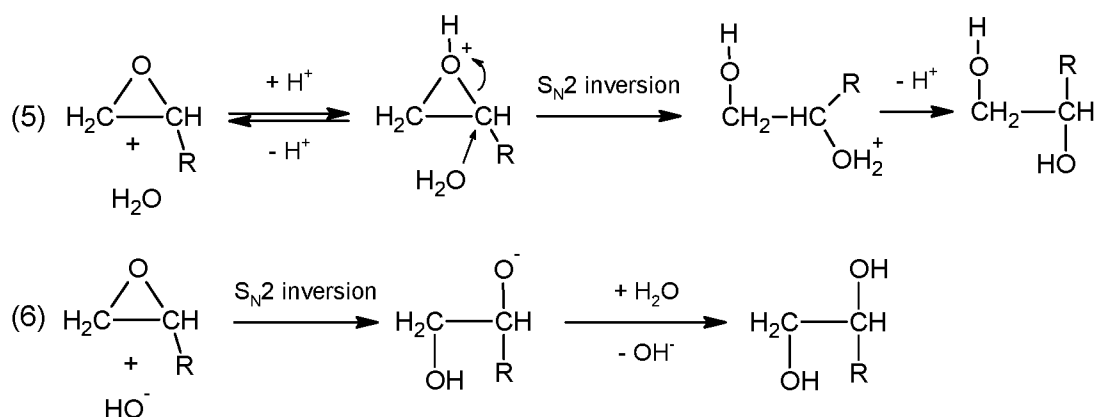
- 10 Nachfolgende Reaktionen liegen der thermischen Vernetzung mit monomeren und/oder polymeren Epoxidvernetzern zu Grunde. Von Vorteil ist im Vorfeld die Einstellung des pH-Werts der Latexmischung, beispielsweise mit 1 Gew.-%iger KOH auf pH=10, da die Reaktion bei höheren pH-Werten katalysiert wird.

Reaktion eines carboxylierten Elastomers mit einem Epoxid



15

Sauer und basisch katalysierte Ringöffnung von Epoxiden.



- 20 Die erfolgreiche Vernetzung von XNBR-Latex bei Zugabe von ausgewählten wasserlöslichen polymeren Vernetzungsmitteln wurde mittels Gleichgewichtsquellung in Chloroform (Mess-

grundlage siehe voranstehend) nachgewiesen. Die Vernetzungsdichte steigt hierbei mit zunehmender Vernetzungszeit und Vernetzungsmittelkonzentration wobei die Reaktivität der Vernetzungsmittel von DEPEG-500 < SPE < GE100 zunimmt.

5 Neben der Gleichgewichtsquellung wurde die Vernetzung von XNBR-Latex bei Zugabe von ausgewählten wasserlöslichen monomeren und polymeren Vernetzungsmitteln auch mittels Zugprüfung nachgewiesen.

Bei Einsatz von DEPEG-500 können ab einer Konzentration von 5phr mechanische Festigkeiten im Bereich von 22 ± 2 MPa beobachtet werden. Bei geringeren Konzentrationen (0,5 bis 3 phr) wird eine geringe Vernetzungsdichte erzielt und die Reißfestigkeiten liegen unter 10 MPa. Eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration auf 7,5 phr bringt eine weitere Erhöhung der Festigkeiten von bis zu 35 ± 2 MPa. Bevorzugt wird daher eine Konzentration von 5 phr bis 7,5 phr.

15 Sehr gute mechanische Festigkeiten und Alterungs- bzw. Gamma-Beständigkeiten wurden auch mit DEPEG-200 in einem Konzentrationsbereich zwischen 3 phr und 7,5 phr beobachtet ((nicht steril/ nicht gealtert: 26 MPa – 40 MPa; nicht steril/gealtert: 37 MPa -26 MPa; steril/nicht gealtert: 28 MPa -24MPa; steril/ gealtert: 25 MPa -35MPa).

Da ähnliche Ergebnisse auch mit anderen mehrfachfunktionellen monomeren und polymeren Vernetzungsmitteln erzielt wurden, wird generell eine Konzentration von 1 phr bis 7,5 phr mehrfachfunktionelle monomere und/oder polymere Vernetzungsmittel im Latex bevorzugt.

20 Weiter wird eine ausgezeichnete Heißluftalterungs- (7 Tage Lagerung bei 70°C) und Gamma-Beständigkeit (25 kGy) beobachtet.

Zusätzlich liegt der Spannungswert bei 50% Dehnung auch bei hohen Reißfestigkeiten im Bereich von 1,2 bis 1,4 MPa und wird insbesondere bei Einsatz von 5 phr Vernetzungsmittel auch nach Heißluftalterung und Gammasterilisation kaum erhöht. Dies ist vor allem für die Herstellung von Operationshandschuhen von Vorteil, da ein geringer Spannungswert bei 50 % Dehnung ein Kriterium für einen angenehmen Tragekomfort darstellt.

25 Analog zur Vernetzung mit DEPEG-500 wurden auch bei Einsatz von SPE (Epoxy-Sorbit) sehr gute mechanische Eigenschaften (auch nach Gamma-Sterilisation) bei höheren Konzentrationen (7,5 phr) nachgewiesen. Bei einer Konzentration von 5 phr SPE wurden Werte für

die mechanischen Eigenschaften zwischen 12 MPa und 32 MPa gemessen (nicht steril/ nicht gealtert: 30 MPa – 32 MPa; nicht steril/gealtert: 12 MPa -14 MPa; steril/nicht gealtert: 30 MPa -32MPa; steril/ gealtert: 13 MPa -15MPa). Nachteilig erweist sich jedoch eine geringere Alterungsbeständigkeit der vernetzten XNBR-Latexfilme. Nach einer Lagerung bei 70°C für 7 Tage sinken die Festigkeiten von 30 ± 2 MPa auf unter 15 MPa.

Bei Verwendung von SPE als wasserlösliches hochmolekulares Vernetzungsmittel wird zusätzlich eine ausgeprägte Erhöhung des Spannungswertes bei 50 % Dehnung beobachtet, was nachteilig für den Tragekomfort des Elastomerhandschuhs ist. Bei 7,5 phr SPE werden Werte im Bereich von 1,6 bis 1,8 MPa erhalten.

Bei Einsatz von GE100 als Vernetzungsmittel werden bereits bei geringen Konzentrationen (1 und 3phr) sehr gute mechanische Festigkeiten erzielt, die im Bereich von 20 bis 27 MPa liegen. Mit höheren Vernetzungsmittelkonzentrationen (7,5 phr) wird eine weitere Erhöhung der Reißfestigkeiten beobachtet (37 ± 2 MPa). Bei einer Konzentration von 5 phr werden Werte zwischen 22 MPa und 40 MPa erhalten (nicht steril/ nicht gealtert: 35 MPa – 40 MPa; nicht steril/gealtert: 32 MPa -35 MPa; steril/nicht gealtert: 36 MPa -38MPa; steril/ gealtert: 22 MPa -23MPa). Die vernetzten XNBR-Latexfilme zeichnen sich durch eine sehr gute Gamma-Beständigkeit aus. Als nachteilig erweist sich die geringere Alterungsbeständigkeit, die vor allem bei geringeren Vernetzungsmittelkonzentrationen zu einer Verringerung der Reißfestigkeiten führt.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass hohe Reißfestigkeiten (30 ± 2 MPa) und Gamma-Beständigkeiten (nach Gammasterilisation: 30 ± 2 MPa) mit allen drei untersuchten Vernetzungsmitteln erzielt worden sind. Hinsichtlich Beständigkeit gegenüber einer Heißluftalterung oder einem geringen Modul bei 50 % Dehnung weist DEPEG-500 klare Vorteile gegenüber GE-100 und SPE auf.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde in weiteren Untersuchungen der Modulwert der vernetzten XNBR-Latexfilme durch das Molekulargewicht des epoxid-terminierten Polyethylenglykolderivats (DEPEG) gezielt eingestellt. Mit niedrigerem Molekulargewicht wird einerseits eine sehr hohe Festigkeit (bis zu 40MPa) erreicht, während der Modul ansteigt. Dies ist vor allem für die Herstellung von Untersuchungshandschuhen interessant, wo hohe Festigkeiten im Vordergrund stehen und der Modul (auf Grund der Schichtdicke) nur eine untergeord-

nete Rolle spielt. Bei XNBR-Filmen, die mit DEPEG-500 (mittleres Molekulargewicht) vernetzt worden sind, erhält man zwar etwas geringere Festigkeiten, aber die Modulwerte sind wesentlich geringer. Diese Variante eignet sich mehr für die Herstellung von Operationshandschuhen, wo das Hauptaugenmerk auf einen niedrigen Modul liegt.

5 Liegt das Molekulargewicht des Vernetzungsmittels jedoch im Bereich von 1.000 g/mol, kann zwar der 50 % Modulwert unter 1MPa gebracht werden, aber die entsprechenden Reißfestigkeiten liegen auch unter 15MPa. Die Ergebnisse zeigen daher, dass über die Kettenlänge des Vernetzungsmittels eine Balance zwischen Reißfestigkeit und Modul eingestellt werden kann. Es werden daher die voranstehend angeführten Kettenlängen der polymeren Vernetzungsmittel bevorzugt.

10 In weiteren Untersuchungen wurde PolyLac 582N als weitere alternative Latextype bei unterschiedlichen pH-Werten mit 5 phr DEPEG-200 vernetzt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine erfolgreiche Vernetzung von PolyLac 582N gelingt

15 Weiter wurden Vernetzungen mit einer Mischung bestehend aus epoxidmodifizierten Partikeln und hochmolekularen Epoxidvernetzern durchgeführt. Dazu wurden epoxy-funktionalisierte Partikel (RimaSil 1200) in unterschiedlichen Konzentrationen (1,5 phr bis 5 phr) in deionisiertem Wasser mit einem ULTRA-TURRAX (10 Minuten bei Raumtemperatur) vordispersiert und im Anschluss der Latexmischung (pH = 10,2 ; ~25 drc.) zugegeben. Anschließend wurde ein wasserlösliches hochmolekulares, mehrfach funktionelles Epoxid (Diepoxy-

20 terminiertes Polyethylenglykol, DEPEG-200) in unterschiedlicher Konzentration (1,5 bis 5 phr) zugegeben und die Mischung mit einem Alterungsschutzmittel (2 phr Ionol LC) versetzt. Die Mischungen wurden für etwa 15min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Filme mittels Koagulationstauchverfahren (siehe voranstehende Ausführungen dazu) hergestellt, wobei die Latexmischung während des Tauchprozesses leicht mit Hilfe eines Mag-

25 netrührers gerührt wurde, um eine Sedimentation der Partikel zu unterbinden. Die Filme werden bei 100 °C für 15 Minuten getrocknet. Es wurde keine Vorvernetzung bzw. Latexreifung benötigt, da die Vernetzung während der Trocknung der Filme bei 100 °C stattfand. Von Vorteil ist auch hier die Einstellung des pH-Werts der Latexmischung mit 1 Gew.-%iger KOH auf pH=10,2, da die Reaktion bei höheren pH-Werten katalysiert wird.

Von den hergestellten XNBR-Latexfilme (nicht steril, nicht gealtert) betrugen die Reißfestigkeiten ca. 31 MPa für 1,5 phr DEPEG-200 und 1,5 phr Rima Sil 1200, ca. 28 MPa für 2,5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 33,5 MPa für 5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 25 MPa für 3,75 phr DEPEG-200 und 3,75 phr Rima Sil 1200 und ca. 30 MPa für 2,5 phr DEPEG-200 und 5 phr Rima Sil 1200.

Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, dass auch Vernetzungsmittelmischungen bestehend aus einem funktionellen Füllstoff und einem hochmolekularen, mehrfach funktionellen Epoxid zu sehr guten mechanischen Festigkeiten führen. Vor allem bei niedrigen Vernetzungsmittelkonzentrationen führt die Kombination der ausgewählten Vernetzungsmittel zu hohen Reißfestigkeiten.

Der Modul bei 50% Dehnung dieser Latexfilme betrug ca. 1,35 MPa für 1,5 phr DEPEG-200 und 1,5 phr Rima Sil 1200, ca. 1,45 MPa für 2,5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 1,4 MPa für 5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 1,35 MPa für 3,75 phr DEPEG-200 und 3,75 phr Rima Sil 1200 und ca. 1,6 MPa für 2,5 phr DEPEG-200 und 5 phr Rima Sil 1200.

Die Dehnung dieser Latexfilme betrug ca. 700 % für 1,5 phr DEPEG-200 und 1,5 phr Rima Sil 1200, ca. 650 % für 2,5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 660 % für 5 phr DEPEG-200 und 2,5 phr Rima Sil 1200, ca. 620 % für 3,75 phr DEPEG-200 und 3,75 phr Rima Sil 1200 und ca. 620 % für 2,5 phr DEPEG-200 und 5 phr Rima Sil 1200.

In weiteren Versuchen wurden die getrennte Zugabe von Trialkoxysilan und Zeolith (nicht modifiziert) untersucht. Dazu wurden 5 phr unmodifizierte Zeolithpartikel (mono inzeo 15/5) in deionisiertem Wasser mit einem ULTRA-TURRAX (10 Minuten bei Raumtemperatur) vordispersiert und im Anschluss der Latexmischung (pH = 10,2; ~25 dr.) zugegeben (Einstellung des pH-Werts der Latexmischung mit 1 Gew.-%iger KOH auf pH=10,2). In einem zweiten Schritt wurde das Trialkoxysilan CoatOSil MP 200 mit einer Konzentration von 2,5 phr (Anmerkung: Konzentration des Silans wurde mit der Konzentration der modifizierten Partikel abgestimmt, sodass die Konzentrationen des Silans in der Gesamtmischung in beiden Fällen – getrennte Zugabe und Zugabe von modifizierten Partikeln - gleich hoch ist) der Mischung zugegeben. Anschließend wurde die Mischung mit einem Alterungsschutzmittel (0,5 phr Ionol LC) versetzt und für etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Filme wur-

den mittels Koagulationstauchverfahren (siehe voranstehend) hergestellt, wobei die Latexmischung während des Tauchprozesses leicht mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird, um eine Sedimentation der Partikel zu unterbinden. Die Filme werden bei 100 °C für 15 Minuten getrocknet.

- 5 Die Reißfestigkeiten der XNBR-Latexfilme (nicht steril, nicht gealtert) betrugen ca. 11 MPa für 5 phr unmodifizierte Zeolithpartikel, ca. 14 MPa für die getrennte Zugabe von 5 phr unmodifizierten Zeolithpartikeln und 2,5 phr CoatOSil MP 200 und ca. 17,5 für die Zugabe von 5phr modifizierten Zeolithpartikeln (modifiziert mit CoatOSil MP 200).

- 10 Aus den Ergebnissen der Zugprüfung kann geschlossen werden, dass die Zugabe von CoatOSil MP 200 zu einer Erhöhung der Reißfestigkeit führt (von 11 auf 14 MPa). Die mechanischen Eigenschaften der XNBR-Latexfilme, die mit modifizierten Partikeln vernetzt worden sind (17,5 MPa), konnten jedoch durch die getrennte Zugabe nicht erreicht werden. Dies zeigt wiederholt den Vorteil der modifizierten Partikel in Hinblick auf eine effizientere Vernetzung und in Hinblick auf gute mechanische Eigenschaften.

- 15 Um die Verwendbarkeit von organischen Partikeln zu untermauern, wurden Vernetzungen mit modifizierten Füllstoffen mit organischem Trägermaterialien durchgeführt. Die Herstellung der vernetzten Latexmischungen erfolgte wie voranstehend beschrieben. Für die Vernetzung wurden modifizierte Füllstoffe von der Firma Grolman Chemikalien Handelsgesellschaft mbH eingesetzt, die analog zu den Rima Sil 1200 Partikeln mit CoatOSil MP 200 modifiziert
20 worden sind. Anstelle des Ca-Silikatträgers wurde von Grolman ein vernetztes Silikonharstoffderivat eingesetzt (Rima Process).

- Die Reißfestigkeiten dieser XNBR-Latexfilme wurden für nicht sterile und nicht gealterte Proben mit ca. 27,5 MPa für 3 phr Rima Process, mit ca. 22,5 für 5,0 phr Rima Process und mit ca. 20 MPa für 7,5 phr Rima Process, für nicht sterile und gealterte Proben mit ca. 34
25 MPa für 3 phr Rima Process, mit ca. 33 für 5,0 phr Rima Process und mit ca. 22,5 MPa für 7,5 phr Rima Process, für sterile und nicht gealterte Proben mit ca. 22,5 MPa für 3 phr Rima Process, mit ca. 23 für 5,0 phr Rima Process und mit ca. 18 MPa für 7,5 phr Rima Process und für sterile und gealterte Proben mit ca. 30 MPa für 3 phr Rima Process, mit ca. 35 für 5,0 phr Rima Process und mit ca. 29 MPa für 7,5 phr Rima Process bestimmt.

Die Ergebnisse der Zugprüfung lassen den Schluss zu, dass eine erfolgreiche Vernetzung auch mit einem organischen Trägermaterial gelingt – d.h. auch ohne eine ionische Vernetzung können durch die kovalente Vernetzung der Carboxylatgruppen hohe mechanische Festigkeiten erzielt werden.

- 5 Die Bruchdehnung dieser Latexfilme betrug für nicht sterile und nicht gealterte Proben ca. 740 % für 3 phr Rima Process, ca. 700 % für 5,0 phr Rima Process und ca. 600 % für 7,5 phr Rima Process, für nicht sterile und gealterte Proben ca. 720 % für 3 phr Rima Process, ca. 690 % für 5,0 phr Rima Process und ca. 570 % für 7,5 phr Rima Process, für sterile und nicht gealterte Proben ca. 710 % für 3 phr Rima Process, ca. 650 % für 5 phr Rima Process und ca. 570 % für 7,5 phr Rima Process und für sterile und gealterte Proben ca. 660 % für 3 phr Rima Process, ca. 650 % für 5,0 phr Rima Process und ca. 560 % für 7,5 phr Rima Process.

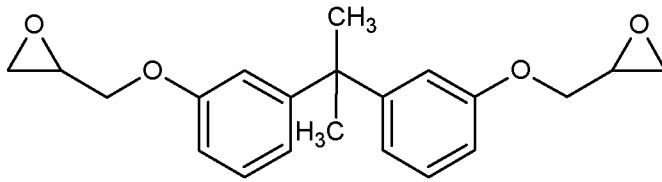
- 15 Der Modul bei 50% Dehnung dieser Latexfilme betrug für nicht sterile und nicht gealterte Proben ca. 1,3 MPa für 3 phr Rima Process, ca. 1,45 MPa für 5,0 phr Rima Process und ca. 1,8 MPa für 7,5 phr Rima Process, für nicht sterile und gealterte Proben ca. 1,5 MPa für 3 phr Rima Process, ca. 1,7 MPa für 5,0 phr Rima Process und ca. 2 MPa für 7,5 phr Rima Process, für sterile und nicht gealterte Proben ca. 1,25 MPa für 3 phr Rima Process, ca. 1,45 MPa für 5 phr Rima Process und ca. 1,82 MPa für 7,5 phr Rima Process und für sterile und gealterte Proben ca. 1,52 MPa für 3 phr Rima Process, ca. 1,8 MPa für 5,0 phr Rima Process und ca. 2,2 MPa für 7,5 phr Rima Process.

- 20 In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll gezeigt werden, dass die thermische Vernetzung von XNBR-Latexfilmen nicht nur mit polaren, wasserlöslichen Epoxidvernetzungsmitteln sondern auch mit unpolareren Epoxidderivaten gelingt.

Beispiel A – Vernetzung mit Bisphenol A Diglycidylether

- 25 3 phr Bisphenol A Diglycidylether (Huntsman) werden in 6 phr deionisiertem Wasser mit 0,3 phr Tween 20 emulgiert. Anschließend wird die Emulsion der Latexmischung (pH = 10,2; ~25 drc.) zugegeben und die Latexmischung für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Filme werden analog zur beschriebenen Durchführung hergestellt und die thermische Vernetzung erfolgt im Zuge der Trocknung der Filme im Umlufttrockenschrank.

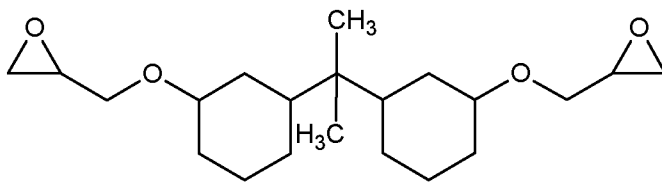
- 32 -



Bisphenol A Diglycidylether

Beispiel B – Vernetzung mit einem hydrierten Bisphenol A Diglycidylether

- 5 Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel A – nur anstelle des Bisphenol A Diglycidylethers werden 3 phr bzw. 5 phr eines hydrierten Bisphenol A Diglycidylethers (EPALLOY®5000 und EPALLOY®5001 von CVC Thermoset Specialities) eingesetzt.

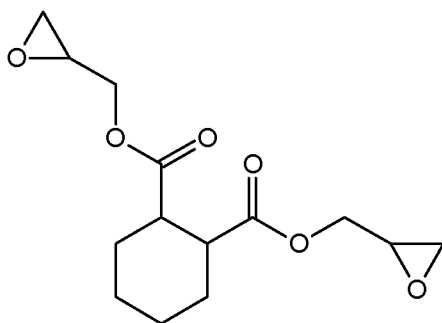


Hydrierter Bisphenol A Diglycidylether

10

Beispiel C – Vernetzung mit einem Hexahydrophthalsäurediglycidylether

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel A – nur anstelle des Bisphenol A Diglycidylethers wird ein Hexahydrophthalsäurediglycidylether (3 phr und 5 phr EPALLOY®5200 von CVC Thermoset Specialities) eingesetzt

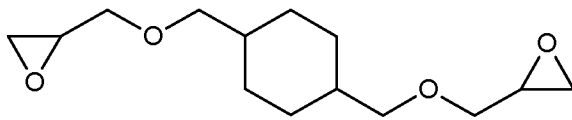


15

Hexahydrophthalsäurediglycidylether

Beispiel D – Vernetzung mit einem 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether

Die Herstellung erfolgt analog zu Beispiel A – nur anstelle des Bisphenol A Diglycidylethers wird ein 1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether (3 phr und 5 phr ERISYS™ GE 22 von CVC Thermoset Specialities) eingesetzt.



1,4-Cyclohexandimethanoldiglycidylether

Die gemessenen mechanischen Eigenschaften der gemäß den Beispielen A-D vernetzten XNBR-Latices sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 – Mechanische Eigenschaften von thermisch vernetzten XNBR-Latexfilmen bei Einsatz von unterschiedlichen Epoxiden

Epoxidvernetzer	Konzentration Vernetzer [phr]	Reißfestigkeit [MPa]	Spannung [%]	Spannung bei 50% Deh- nung [MPa]
Bisphenol A Diglycidylether	3	42,2	700	1,58
EPALLOY®5000	3	39,3	700	1,53
EPALLOY®5000	5	39,9	670	1,53
EPALLOY®5001	3	36,9	680	1,62
EPALLOY®5001	5	38,4	670	1,59

- 34 -

EPALLOY®5200	3	36,8	690	1,59
EPALLOY®5200	5	38,4	690	1,46
ERISYS™ GE22	3	34,0	680	1,60
ERISYS™ GE22	5	34,9	670	1,48

Die Ausführungsbeispiele beschreiben mögliche Ausführungsvarianten des Verfahrens, auch diverse Kombinationen der einzelnen Ausführungsvarianten untereinander möglich sind.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen eines Prophylaxeartikels, insbesondere eines Handschuhs, aus einem (carboxylierten) Dienkautschuk, nach dem auf eine Form zumindest eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienlatex aufgebracht wird, und der (carboxylierte) Dienlatex mit einem Vernetzungsmittel vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel auf anorganischen und/oder organischen Partikeln unter Bildung von modifizierten Partikel immobilisiert wird und die modifizierten Partikel dem (carboxylierten) Dienlatex zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsmittel ausschließlich die modifizierten Partikel verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Partikel silikatbasierende Partikel eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die silikatbasierenden Partikel ausgewählt werden aus einer Gruppe bestehend aus Silikaten mit mehrwertigen Kationen, Zeolithen, SiO_2 sowie Mischungen daraus.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass für die Zeolithpartikel ein natürlicher Zeolith verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als natürlicher Zeolith ein Zeolith verwendet wird, der ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Klinoptilolith, Chabasit, Phillipsit, Analcim sowie Mischungen hiervon.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel mit einem Überschuss an Vernetzungsmittel zur Ausbildung einer Mehrschichtstruktur des Vernetzungsmittels auf den Partikeln, modifiziert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung der (carboxylierten) Dienlatexmoleküle thermisch durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des (carboxylierten) Dienlatex auf einen Wert von größer/gleich 9 eingestellt wird.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel ausgewählt wird aus einer Gruppe bestehend aus mehrfachfunktionellen Epoxiden, mehrfachfunktionellen Silanen, mehrfachfunktionellen Siloxanen, mehrfachfunktionellen Thiolen, sowie Mischungen daraus.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliches Vernetzungsmittel ein mehrfach funktionelles Monomer und/oder ein mehrfach funktionelles Polymer verwendet wird, das dem (carboxylierten) Dienlatex zugesetzt und in diesem gelöst oder emulgiert wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Monomer und/oder ein organisches Polymer eingesetzt wird, das ein Molekulargewicht zwischen 170 g/mol und 4000 g/mol aufweist.
- 20 13. Prophylaxeartikel, insbesondere Handschuh, umfassend eine Schicht aus einem (carboxylierten) Dienelastomer, wobei die (carboxylierten) Dienelastomermolekülketten des (carboxylierten) Dienelastomers kovalent über organische Moleküle und ionisch über Metallkationen vernetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkationen Teil von anorganischen Partikeln sind, und dass die organischen Moleküle auf den anorganischen Partikeln immobilisiert sind.
14. Verwendung von anorganischen und/oder organischen Partikeln, auf denen ein Vernetzungsmittel unter Bildung von modifizierten Partikeln immobilisiert ist in der Herstellung eines Prophylaxeartikels zur Vernetzung eines (carboxylierten) Dienlatex.

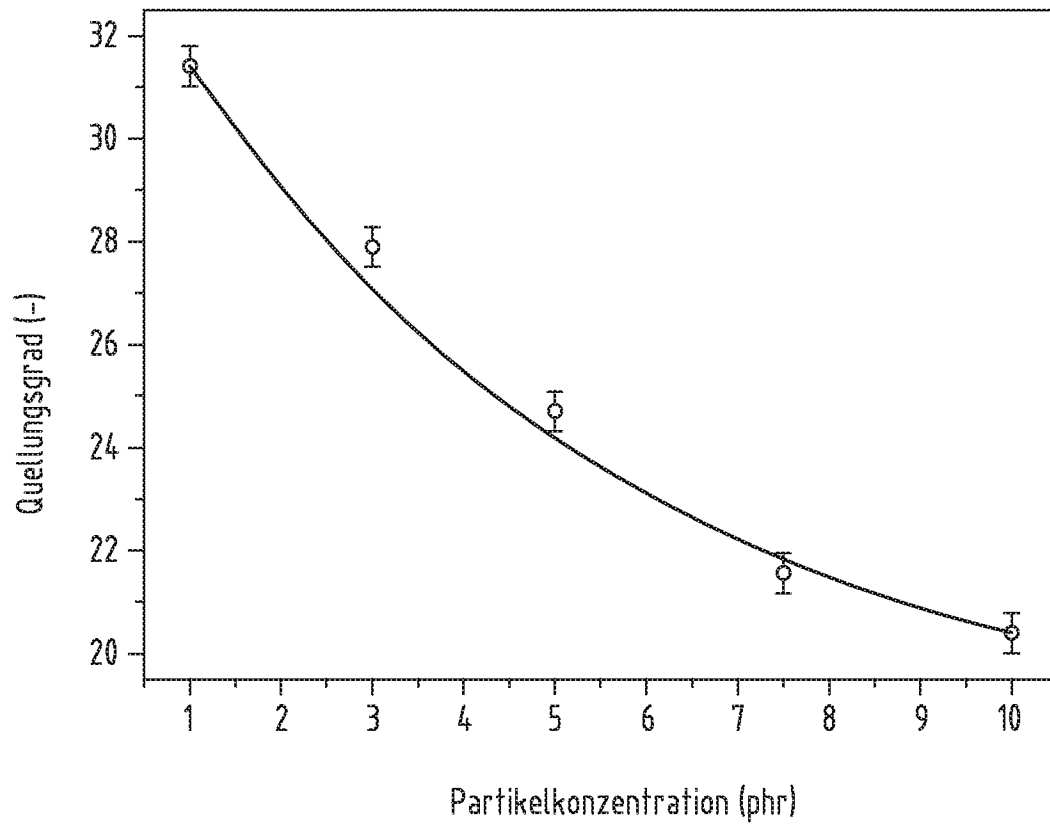
Fig.1

Fig.2

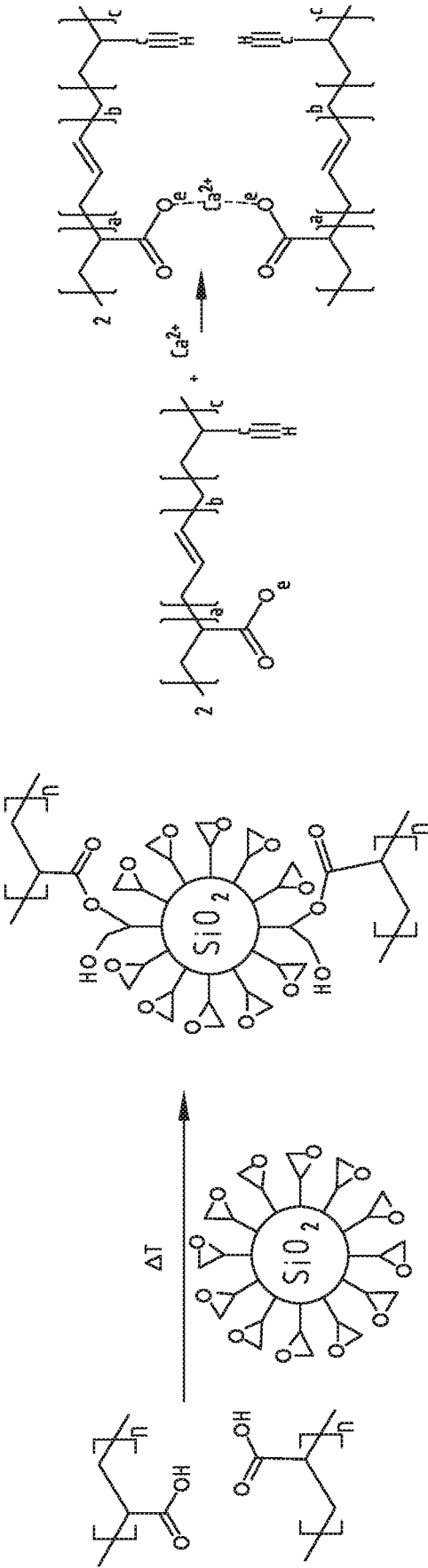


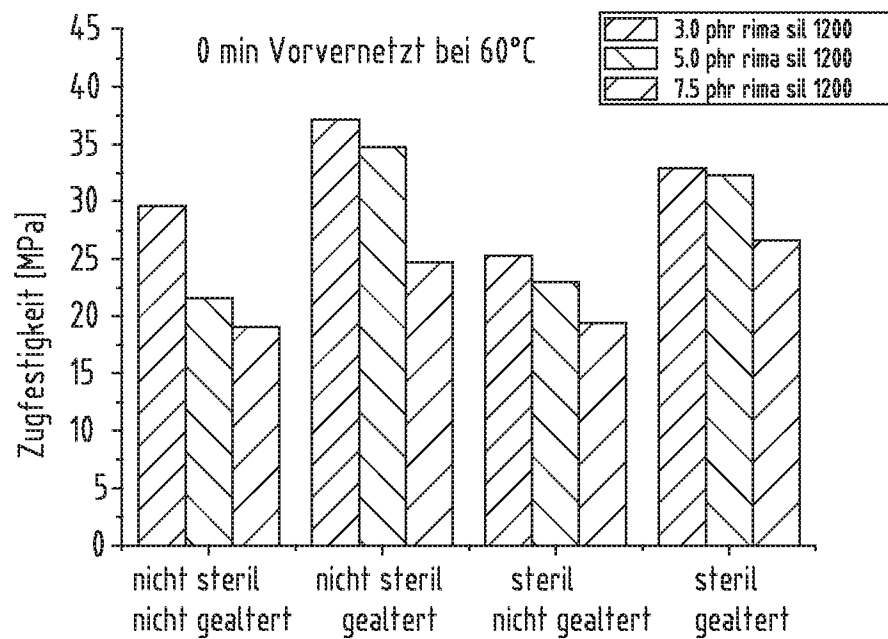
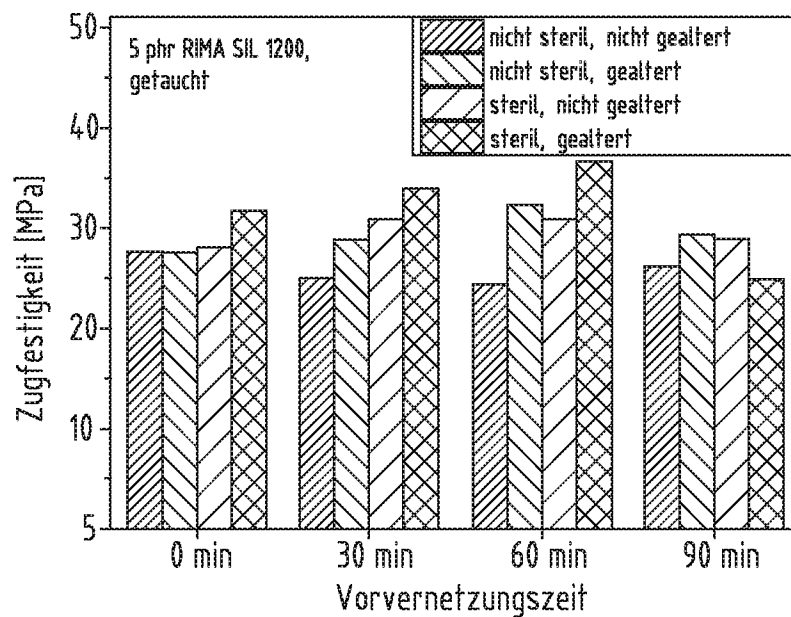
Fig.3**Fig.4**

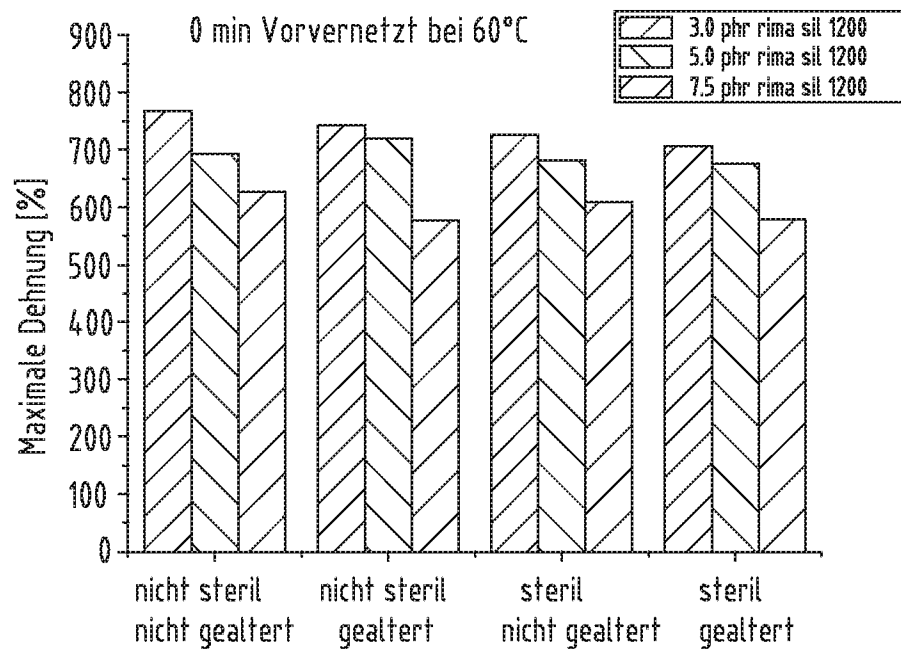
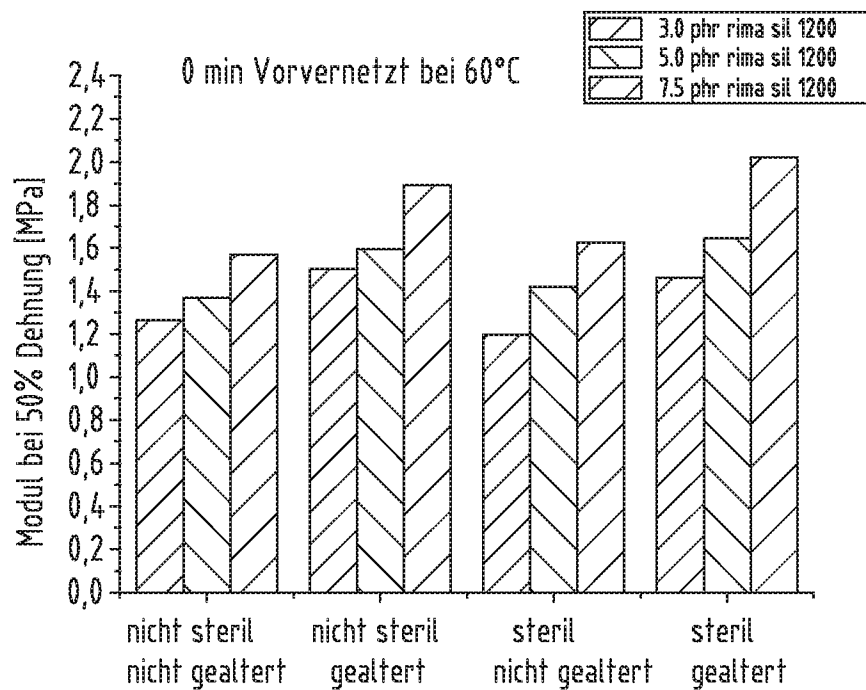
Fig. 5**Fig. 6**

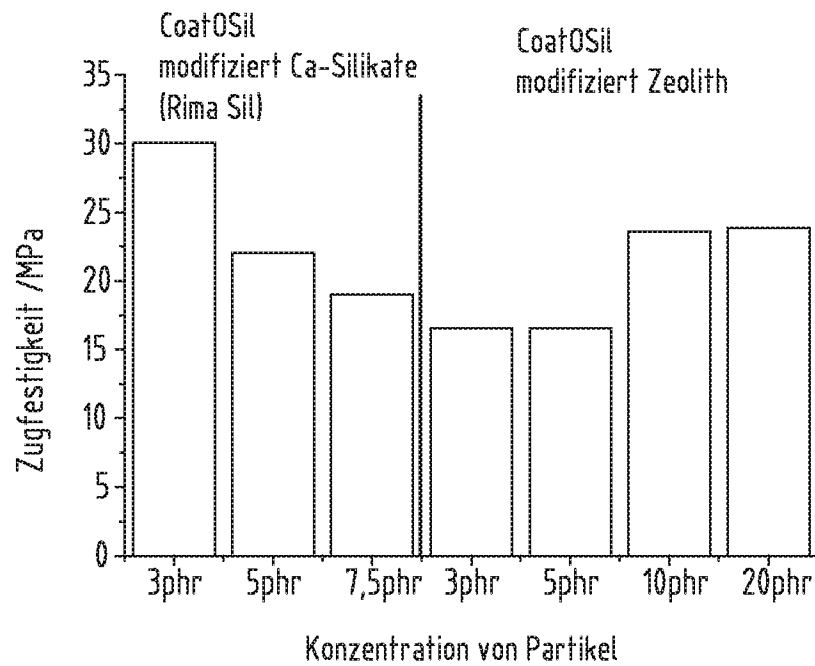
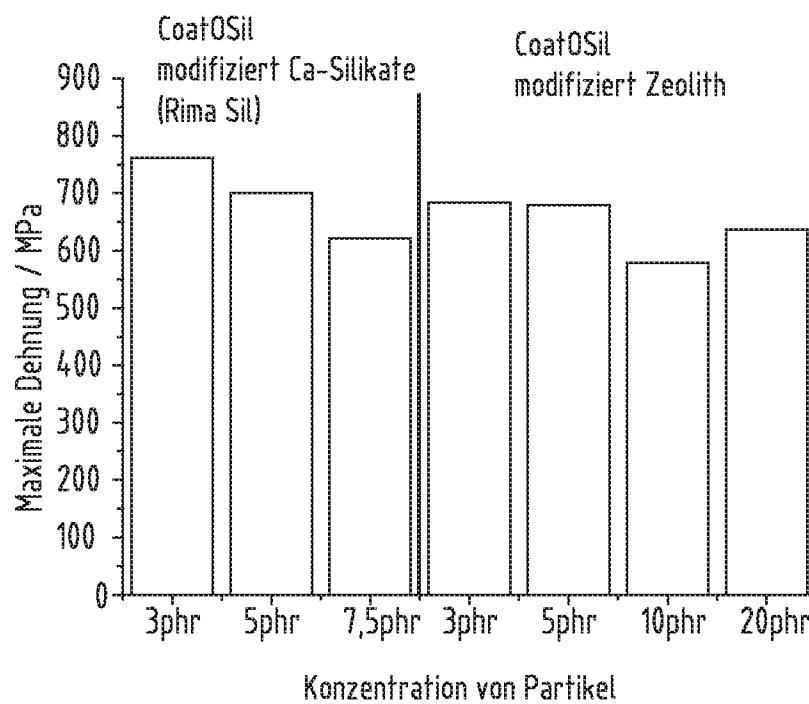
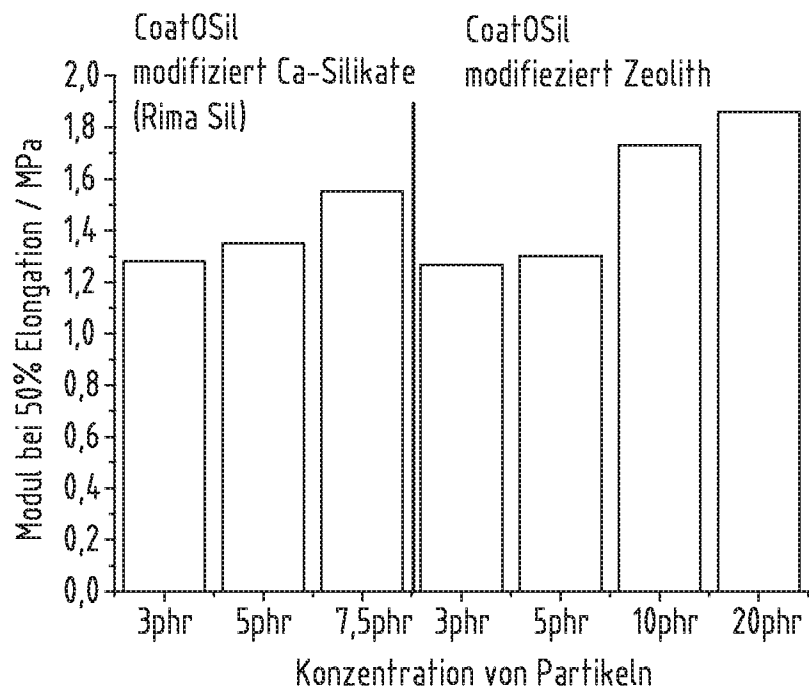
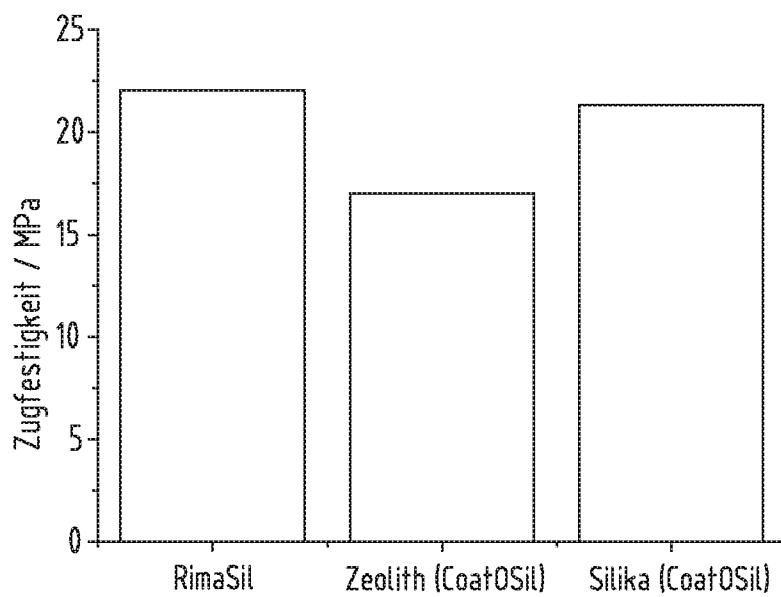
Fig.7**Fig.8**

Fig.9**Fig.10**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2017/060052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/26 A41D19/00 B29C41/00 B29C41/14 C08J5/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J A41D B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 389 820 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 30 November 2011 (2011-11-30) paragraphs [0039], [0021], [0023], [0026], [0038], [0043], [0049]; claims 1,3-6,8-10,12-17 -----	1,3,4,8, 10,13,14
X	EP 2 719 710 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 16 April 2014 (2014-04-16) cited in the application paragraphs [0027], [0040], [0060], [0093], [0064], [0061] - [0070], [0079], [0088], [0089], [0108]; claims 1-5,10 ----- -/--	1-6,8, 10,13,14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2017

Date of mailing of the international search report

17/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanetakis, Ioannis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2017/060052

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Universität Bayreuth: "Clay and Clay Minerals: Hectorite Festkörperpraktikum Modul AC III 2014", 1 January 2014 (2014-01-01), XP055389066, Retrieved from the Internet: URL:http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/teaching/downloads/Ton_and_Tonminerale_Hectorit_english.pdf [retrieved on 2017-07-07] the whole document -----	1,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2017/060052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2389820	A1	30-11-2011	AT 511292 A1 15-10-2012
			EP 2389820 A1 30-11-2011
			US 2011289655 A1 01-12-2011

EP 2719710	A1	16-04-2014	AT 513457 A1 15-04-2014
			EP 2719710 A1 16-04-2014
			ES 2569736 T3 12-05-2016
			HU E027626 T2 28-11-2016
			PL 2719710 T3 31-10-2016
			US 2014096308 A1 10-04-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J3/26 A41D19/00 B29C41/00 B29C41/14 C08J5/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J A41D B29C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 389 820 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 30. November 2011 (2011-11-30) Absätze [0039], [0021], [0023], [0026], [0038], [0043], [0049]; Ansprüche 1,3-6,8-10,12-17 -----	1,3,4,8, 10,13,14
X	EP 2 719 710 A1 (SEMPERIT AG HOLDING [AT]) 16. April 2014 (2014-04-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0027], [0040], [0060], [0093], [0064], [0061] - [0070], [0079], [0088], [0089], [0108]; Ansprüche 1-5,10 ----- -/-	1-6,8, 10,13,14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Juli 2017		17/07/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kanetakis, Ioannis

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Universität Bayreuth: "Clay and Clay Minerals: Hectorite Festkörperpraktikum Modul AC III 2014", 1. Januar 2014 (2014-01-01), XP055389066, Gefunden im Internet: URL:http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/teaching/downloads/Ton_and_Tonminerale_Hectorit_english.pdf [gefunden am 2017-07-07] das ganze Dokument -----	1,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2017/060052

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2389820	A1	30-11-2011	AT 511292 A1 15-10-2012
			EP 2389820 A1 30-11-2011
			US 2011289655 A1 01-12-2011

EP 2719710	A1	16-04-2014	AT 513457 A1 15-04-2014
			EP 2719710 A1 16-04-2014
			ES 2569736 T3 12-05-2016
			HU E027626 T2 28-11-2016
			PL 2719710 T3 31-10-2016
			US 2014096308 A1 10-04-2014
