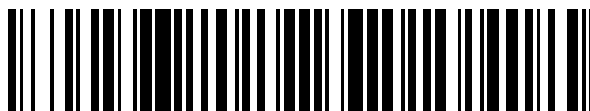


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 579**

51 Int. Cl.:

C08J 7/06 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08J 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13187837 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2719720**

54 Título: **Procedimiento para la modificación de la superficie de un producto de elastómero**

30 Prioridad:

09.10.2012 AT 10862012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.11.2015

73 Titular/es:

**SEMPERIT AKTIENGESELLSCHAFT HOLDING
(100.0%)
Modecenterstrasse 22
1031 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**HOLZNER, ARMIN;
KERN, WOLFGANG;
LENKO, DIETMAR;
MANHART, JAKOB CORNELIUS;
SCHALLER, RAIMUND y
SCHLÖGL, SANDRA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 550 579 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la modificación de la superficie de un producto de elastómero

La invención se refiere a un procedimiento para la modificación de la superficie de un guante de elastómero con enlaces carbono-carbono insaturados, así como a un guante con enlaces carbono-carbono insaturados y con una superficie.

La modificación de la superficie de guantes de caucho natural se conoce ya por el estado de la técnica. Por ejemplo se dota la superficie de revestimientos o se raspa para conseguir con ello una mejor capacidad de deslizamiento de los guantes. En particular debe mejorarse con esto la capacidad de enguantado o la capacidad de enguantado en húmedo de los guantes. Se conocen también funcionalizaciones para la reducción del potencial de alergia que conlleva el caucho natural.

Por el estado de la técnica se conoce además la reticulación UV de caucho natural a través de la reacción de tiol-eno, por ejemplo por los documentos que tienen su origen en la parte solicitante AT 502 764 A1 y AT 508 099 A1.

El documento GB 1 116 725 A se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie de un polímero preparado mediante polimerización de vinilo, en el que se aplica una película de compuestos de organosilicio sobre la superficie del polímero y se une con ésta mediante radiación. En particular, el documento muestra que los enlaces carbono-carbono insaturados se saturan con un mercaptano.

La presente invención se basa en el objetivo de una posibilidad alternativa para la modificación de superficie de guantes de elastómero.

Este objetivo se consigue por un lado saturando, en caso del procedimiento mencionado anteriormente, los enlaces carbono-carbono insaturados en la zona de la superficie al menos parcialmente mediante una reacción fotoquímica con al menos un tiol o aplicándose mediante inmersión sobre la superficie del guante de elastómero al menos por zonas una capa de un látex, cuyos enlaces carbono-carbono insaturados están saturados en la zona de su superficie al menos parcialmente mediante una reacción fotoquímica con al menos un tiol o, en caso del guante de elastómero mencionado anteriormente, estando funcionalizados los enlaces carbono-carbono insaturados en la superficie al menos parcialmente mediante grupos -SR, representando R al menos un elemento que se selecciona de un grupo que comprende H, compuestos vinílicos, acrilatos, aminas, aminoácidos (cisteína), aminoácidos acetilados (N-acetilcisteína), anhídridos, ácidos carboxílicos, éteres, epóxidos, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, silanos, siloxanos, partículas sólidas, revestimientos de polímero.

A este respecto es ventajoso que la reacción fotoquímica discurra a través del mecanismo de reacción de tiol-eno, de modo que con el procedimiento pueda conseguirse una alta eficacia de la reacción. Además, este procedimiento puede realizarse de manera sencilla con velocidad de reacción relativamente alta. De manera condicionada por la activación fotoquímica existe además la posibilidad de que la saturación de los dobles enlaces etilénicos se realice sólo en zonas parciales de la superficie selectivas, que pueden definirse previamente, de manera que puede conseguirse una estructuración de superficie consabida en estas zonas. Además, mediante la saturación de los enlaces etilénicos se reduce la pegajosidad de la superficie del guante de elastómero. Al mismo tiempo puede mejorarse con ello también la estabilidad frente al envejecimiento del elastómero. Otra ventaja de este procedimiento puede observarse en que esta reacción fotoquímica discurre a temperatura ambiente, o sea no es necesario ningún calentamiento.

Según una variante de realización del procedimiento está previsto que mediante la reacción con el al menos un tiol se generen grupos -SH libres sobre la superficie del guante de elastómero. Con esta variante de realización pueden crearse sitios reactivos sobre la superficie de elastómero. Debido a ello se posibilita modificar adicionalmente la superficie así preparada, por ejemplo a su vez a través de una reacción de tiol-eno con un compuesto vinílico, en particular según un mecanismo de reacción fotoquímico. Con esto puede ampliarse el espectro de las posibles modificaciones de la superficie, consiguiéndose la ventaja de que la unión de otras sustancias a la superficie de elastómero se realiza de manera covalente, de modo que la adhesión es claramente mejor en comparación con sustancias unidas de manera puramente adhesivas. En particular puede evitarse por tanto con esto que las sustancias unidas a la superficie se desprendan durante el uso del elastómero.

Preferentemente se usa para ello como tiol un compuesto mercapto que se selecciona de un grupo que comprende o que está constituido por tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, 3-mercaptopropionato de propilenglicol, tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado, 3-mercaptopropionato de poliol, 3-mercaptopropionato de poliéster. Estos compuestos pueden obtenerse por ejemplo por Bruno Bock Thiochemicals y/o Sigma Aldrich. Mediante el uso de estos tioles se consigue la ventaja de que esté presente una funcionalidad superior, de modo que los grupos de anclaje estén a disposición para otras reacciones. Además estos compuestos no son tóxicos ni carcinógenos.

Preferentemente se usa el guante de elastómero previamente reticulado. Con esto puede conseguirse una reducción de los productos químicos usados. Por otro lado, con esto puede conseguirse sin embargo también un aumento de

la velocidad de producción. Además puede evitarse un aumento de la dureza del elastómero, que eventualmente pueden producirse debido a impedimentos estéricos en la masa del elastómero.

De acuerdo con una variante de realización está previsto para ello que la reticulación previa se realice igualmente de manera fotoquímica. Con ello se consigue la ventaja de la continuidad de los procedimientos usados en el proceso total para la fabricación de los guantes de elastómero.

La reacción con el al menos un tiol puede realizarse en una superficie sólida del guante de elastómero. Esta variante de procedimiento se usa en particular para la fabricación de guantes de elastómero de una sola capa, dado que con ello es posible modificar de manera dirigida zonas de superficie del guante de elastómero.

Puede preverse adicionalmente que los grupos -SH libres se hagan reaccionar con al menos otro compuesto químico y/o con partículas sólidas. Por tanto puede conseguirse en el contexto de la invención una funcionalización adicional u otra funcionalización (con respecto a la modificación de la superficie por medio de tioles), de manera que el campo de uso de los guantes de elastómero pueda extenderse de manera más variada y a los más diversos requerimientos.

El otro compuesto químico puede seleccionarse, a este respecto, de un grupo que comprende o está constituido por alquenos, acrilatos, anhídridos, epóxidos, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, tioles. Con estos compuestos se consigue la ventaja de que pueden facilitarse grupos de anclaje apropiados para distintas reacciones adicionales, también reacciones térmicas. Con ello es posible modificar de manera dirigida la polaridad de la superficie y las propiedades de rozamiento de deslizamiento del guante de elastómero.

Preferentemente, las partículas sólidas están formadas por partículas inorgánicas. Con ello puede conseguirse una reducción de la pegajosidad o una mejora de la capacidad de enguantado, en particular de la capacidad de enguantado en húmedo de guantes, reduciéndose la superficie de contacto el elastómero con un mano. Generalmente puede reducirse con ello la adhesión de un guante de elastómero a una superficie debido a este efecto. Además, con ello es sin embargo también posible que a través de estas partículas sólidas se introduzca una funcionalidad adicional en el producto de elastómero, por ejemplo cuando se usan partículas sólidas que absorben la humedad.

Para la mejor unión de las partículas sólidas a la superficie funcionalizada del guante de elastómero es ventajoso cuando las partículas sólidas se funcionalizan igualmente de manera superficial antes de la reacción con los grupos -SH.

La funcionalización de las partículas sólidas puede realizarse a este respecto mediante generación de grupos epoxi, grupos mercapto, grupos acrilato, grupos anhídrido, grupos isocianato, grupos isotiocianato, grupos metacrilato, grupos vinilo libres, en la superficie de las partículas sólidas. Mediante el uso de estos grupos funcionales se consigue la ventaja de que éstos pueden unirse covalentemente a la superficie de elastómero, con lo que se consiguen un riesgo más bajo de contaminación de heridas y un potencial de alergias más bajo. Además pueden facilitarse con ello guantes adecuados para salas blancas.

La funcionalización de las partículas sólidas puede realizarse sin embargo también con al menos un compuesto químico, que se selecciona de un grupo que comprende o está constituido por silanos, siloxanos y ácidos carboxílicos con grupos funcionales, tales como grupos acrilato, anhídrido, epoxi, isocianato, isotiocianato, mercapto, metacrilato, vinílico. Los ejemplos de esto son viniltrietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, mercaptopropiltrimetoxisilano. Estos compuestos pueden obtenerse por ABCR o Sigma Aldrich.

Para proporcionar los denominados guantes "sin polvo" está previsto según otra variante de realización que partículas unidas de manera puramente adhesiva se separen de la superficie del guante de elastómero. Con ello puede reducirse el potencial de alergia de los productos de elastómero. Además con ello estas partículas unidas de manera adhesiva, que en comparación con las partículas unidas de manera covalente tienen una acción más baja, pueden reconducirse eventualmente al proceso de producción.

Además de la variante de realización del procedimiento, según la cual se realiza la funcionalización en una superficie sólida del guante de elastómero, existe en el contexto de la invención también la posibilidad de que la reacción fotoquímica con al menos un tiol se realice en un látex en fase líquida y el látex después se aplica mediante inmersión sobre una película de látex, en particular reticulada previamente. Esta variante de procedimiento se usa en particular para la fabricación de productos de elastómero de múltiples capas. A este respecto, la ventaja es que con esta variante de procedimiento, en caso necesario, pueden unirse covalentemente tioles no sólo en la zona de la superficie a una película, sino ya a las partículas de látex individuales, de manera que puede realizarse una adaptación del potencial de propiedad del producto de elastómero.

Es posible además que la modificación de la superficie se realice sólo en zonas discretas del producto de elastómero. Con ello puede conseguirse una estructuración más fuerte de la superficie de elastómero, de manera que pueda influirse en la capacidad de deslizamiento del producto de elastómero. Además pueden conferirse propiedades específicas a determinadas zonas del producto de elastómero, uniéndose covalentemente a los grupos

tiol posteriormente otros compuestos químicos en las zonas modificadas.

Según otra variante de procedimiento está previsto que sobre la superficie del producto de elastómero se aplica un revestimiento de polímero. Con ello puede unirse este revestimiento polimérico a través de los grupos tiol covalentemente a la superficie de elastómero, de manera que se consigue una mejor adhesión del revestimiento polimérico en la superficie de elastómero.

Para el mejor entendimiento de la invención se explica en más detalle ésta por medio de las siguientes figuras.

Muestran parcialmente en representación esquemáticamente simplificada:

la figura 1 la modificación de películas de látex de NR con partículas de SiO₂ con funcionalidad vinilo;

la figura 2 la exposición a la luz estructurada de polímeros;

10 la figura 3 la comparación de los espectros de IR de películas de poliisopreno no tratadas y modificadas con tritíol;

la figura 4 la modificación del ángulo de contacto del agua mediante una funcionalización de la superficie por medio de tritíol.

15 En el contexto de la invención se desarrollaron distintos planteamientos para reducir la pegajosidad de películas de caucho o mejorar o modificar generalmente las propiedades de productos de elastómero.

Por un producto de elastómero se entiende un guante, preferentemente un guante quirúrgico o un guante de investigación.

20 Para completar se añade que por un guante de elastómero se entiende en el contexto de la invención un producto de un elastómero que presenta en la estructura molecular enlaces carbono-carbono insaturados, o sea en particular enlaces etilénicos (= caucho de dieno). Preferentemente, el elastómero es un caucho natural o un caucho de isopreno sintético. Además puede aplicarse la invención también a otros tipos de caucho que presentan enlaces carbono-carbono insaturados de este tipo, en particular homopolímero y copolímeros tales como caucho de nitrilo-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno carboxilado, polibutadieno, policloropreno, caucho de estireno-butadieno.

25 El procedimiento de inmersión para la fabricación de guantes de caucho se ha descrito en detalle ya en el estado de la técnica. Habitualmente comprende al menos las siguientes etapas: proporcionar un molde de inmersión, aplicar mediante inmersión un coagulante, aplicar mediante inmersión un látex. Además, este procedimiento de inmersión comprende diversas etapas de lavado y secado. Habitualmente se realiza este procedimiento de inmersión continuamente, por ejemplo en una denominada instalación de inmersión en cadena. Para otras particularidades con respecto a esto se remite al estado de la técnica pertinente.

30 Todas las variantes de realización de la invención tienen en común que el enlace carbono-carbono insaturado se satura al menos en la zona de la superficie del guante de elastómero (a continuación se hace referencia sólo a un elastómero, incluyendo esta referencia también el producto de elastómero) al menos parcialmente, preferentemente en al menos de manera aproximada el 2 %, en particular entre el 3 % y el 75 %, preferentemente entre el 4 % y el 10 %, mediante reacción con un grupo mercapto.

35 El grupo mercapto se pone a disposición en particular en forma de un tiol. Preferentemente se usan para ello tioles que se seleccionan de un grupo que comprende o que está constituido por tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, ácido 16-mercaptohexadecanoico, (11-mercaptoundecil)tetra(etilenglicol), N-acetil-L-cisteína, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, 3-mercaptopropionato de propilenglicol, tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado, 3-mercaptopropionato de poliol, 3-mercaptopropionato de poliéster.

45 Además de estos compuestos químicos usados preferentemente con un grupo mercapto pueden usarse en el contexto de la invención también otros compuestos de este tipo, tales como por ejemplo HS-R1R2R3, estando formados R1 por un elemento del grupo que comprende o que está constituido por grupos alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alquilarilalquilo, arilalquilarilo, sililo, R2 por un elemento del grupo que comprende o que está constituido por grupos arilo, amino, aminoácido, anhídrido, carbonilo (C=O), ácido carboxílico, carboxilato, epoxi, hidroxilo, isocianato, isotiocianato, metacrililo, mercapto, ácido sulfónico, vinílico, R3 por un elemento del grupo que comprende o que está constituido por H, grupos alquilo, arilo. Los ejemplos de ello son poli(etilenglicol)metil-éter-tiol, 11-mercapto-1-undecanol, ácido 16-mercaptohexadecanoico, cisteamina, cisteína, 2-propeno-1-tiol, cis-9-octadeceno-1-tiol.

50 El uso de tioles polifuncionales, es decir de compuestos químicos con más de un grupo mercapto, tal como por ejemplo el tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano mencionado anteriormente, tiene la ventaja de que pueden generarse con ello grupos mercapto libres al menos en la superficie del guante de elastómero, a través de los cuales se posibilita otra reacción con otros compuestos químicos para obtener otra modificación de las propiedades del

guante de elastómero.

- Además de la variante de realización con compuestos químicos con poli-homofuncionalidad, o sea con compuestos que presentan exclusivamente grupos mercapto como grupos funcionales en la molécula, existe también la posibilidad de usar un compuesto químico polifuncional con heterofuncionalidad. En estos compuestos, además de al menos un grupo mercapto a través del cual se realiza la unión del compuesto a la superficie del guante de elastómero, está presente al menos otra funcionalidad, por ejemplo un grupo amino, un grupo ácido carboxílico, un grupo acrilato, anhídrido, epoxi, isocianato, isotiocianato, metacrilato, vinilo, siendo posible también variantes mixtas de modo que estén presentes, por tanto, más de uno de estos grupos adicionalmente al o a los grupos mercapto, por ejemplo un grupo ácido carboxílico y un grupo amino o un grupo acrilato con un grupo anhídrido, etc.
- Principalmente existen dos variantes de procedimiento. Por un lado es posible realizar la funcionalización con el al menos un tiol (pueden usarse también mezclas de varios tioles distintos) en una superficie sólida del guante de elastómero. Por otro lado existe la posibilidad de que se realice la funcionalización en la fase líquida del látex y después se sumerge un correspondiente molde en el látex y con ello se fabrica el artículo de elastómero.
- En la variante de realización del procedimiento en la superficie sólida del elastómero no es forzosamente necesario que el guante de elastómero se fabrique según un procedimiento de inmersión. Pueden usarse todos los procedimientos de conformación que se conocen por el estado de la técnica, por ejemplo procedimiento de moldeo por inyección, procedimiento de extrusión, moldeo por compresión, etc., aunque el procedimiento por inmersión en el contexto de la invención es el procedimiento preferente para la fabricación del producto de elastómero.
- Para la saturación o reacción de los enlaces carbono-carbono insaturados en una superficie sólida de un guante de elastómero se lleva a contacto la superficie elastomérica con el respectivo reactivo. El elastómero preferentemente se usa previamente reticulado, realizándose la reticulación previa preferentemente de manera fotoquímica con un tiol, tal como se ha descrito esto en los documentos AT 502 764 A1 y AT 508 099 A1. Generalmente, en el contexto de la invención se realiza la reticulación previa preferentemente de manera fotoquímica con un tiol. Para completar se indica que también pueden usarse otros procedimientos de reticulación conocidos, por ejemplo puede realizarse una reticulación previa peroxídica o una reticulación en baño salino o una reticulación por medio de radiación actínica. Igualmente puede realizarse como reticulación previa una reticulación con azufre (a temperatura elevada), tal como se conoce en principio por el estado de la técnica.
- El respectivo reactivo, o sea un tiol monofuncional o polifuncional se usa preferentemente como emulsión. En particular se usa una emulsión acuosa, pudiéndose usar en principio también emulsiones con disolventes orgánicos.
- La concentración del al menos un tiol en la emulsión puede ascender a entre el 1 % en peso y el 20 % en peso, en particular entre el 1 % en peso y el 10 % en peso.
- Además puede contener la emulsión también diversos coadyuvantes, tales como por ejemplo emulsionantes, por ejemplo TWEEN® 20, o estabilizadores, antioxidantes, colorantes, antiozonantes. La proporción total del emulsionante añadido o de los emulsionantes añadidos asciende a preferentemente entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso, con respecto a la masa total de la emulsión.
- Después de que se realice fotoquímicamente la reacción, en particular a una longitud de onda o un espectro de longitudes de onda en la zona visible y/o UV, se añade a la emulsión preferentemente también al menos un fotoiniciador, por ejemplo Lucirin® TPO L. Otros fotoiniciadores que pueden usarse se han descrito en el documento AT 502 764 A1 y el documento AT 508 099 A1, a los que se hace referencia con respecto a esto.
- La proporción total del fotoiniciador añadido o de los fotoiniciadores añadidos asciende a preferentemente entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso, con respecto a la masa total de la emulsión.
- Siempre que se use un tiol soluble en agua, existe la posibilidad de que éste se disuelva en el agua. Igualmente pueden usarse sustancias puras líquidas. En este caso asciende la proporción total de tiol(es) soluble(s) en agua a entre el 1 % en peso y el 25 % en peso.
- Para la preparación de la emulsión pueden usarse aparatos de dispersión habituales en el comercio.
- La emulsión o el procesamiento con el al menos un tiol se lleva a contacto a continuación con el elastómero, por ejemplo sumergiendo el elastómero en la emulsión. A este respecto, la temperatura puede ascender a entre 10 °C y 70 °C. Además puede ascender el tiempo de la "humectación" a entre 0,1 minutos y 60 minutos. Después se seca el elastómero humedecido.
- Es posible también que la humectación del elastómero se realice con el procesamiento con tiol en varias etapas, realizándose eventualmente entre las etapas individuales un secado intermedio.
- Para la formación de los enlaces covalentes entre el elastómero y el al menos un tiol se expone el elastómero humedecido a una fuente de radiación adecuada, por ejemplo a una fuente de radiación UV, tal como por ejemplo un radiador de Hg (no impurificado o impurificado, por ejemplo impurificado con galio o hierro) o un láser.

La dosis de radiación puede ascender a entre 0,2 J/cm² y 50 J/cm², en particular entre 0,5 J/cm² y 10 J/cm².

La temperatura a este respecto puede ascender a entre 10 °C y 100 °C.

Eventualmente puede realizarse la exposición en varias etapas, por ejemplo en de dos a ocho repeticiones.

5 Tras la exposición puede lavarse aún el elastómero así tratado, por ejemplo con agua y/o un disolvente orgánico, y/o puede secarse.

Mediante este tratamiento del elastómero se consigue una reducción de la pegajosidad, es decir un aumento de la capacidad de deslizamiento, y una mejora de la estabilidad frente al envejecimiento.

10 Con el uso de tioles polifuncionales pueden generarse con ello también grupos reactivos en la superficie del elastómero, por ejemplo otros grupos tiol o grupos amino o grupos ácido carboxílico, tal como se mencionó esto ya anteriormente. Estos grupos reactivos pueden usarse para dotar el elastómero funcional de otros compuestos químicos que pueden reaccionar con estos grupos.

Así, según otra variante de realización del procedimiento, está previsto que los grupos -SH libres y/o los otros grupos reactivos mencionados se hacen reaccionar con al menos otro compuesto químico.

15 Los otros compuestos químicos pueden seleccionarse de un grupo que comprende tioles, epóxidos e isocianatos. Por ejemplo puede realizarse una unión térmica (es posible generalmente una variante mixta de una reacción fotoquímica con una reacción térmica) de tioles con formación de disulfuro. Los epóxidos pueden reaccionar con apertura de anillo. Mediante el acoplamiento de otros compuestos químicos puede conseguirse una modificación de la polaridad de la superficie, un aumento de la estabilidad frente al envejecimiento mediante una saturación del doble enlace C=C o puede conseguirse con ello otra reactividad de superficie.

20 Esta reacción puede realizarse, dependiendo del componente de reacción, a una temperatura entre 10 °C y 120 °C y según mecanismos de reacción conocidos. La duración de esta reacción depende igualmente de los compuestos concretos respectivos que se llevan a reacción y puede ascender a entre 1 minuto y 90 minutos. Eventualmente puede realizarse la reacción con presión o a vacío. Igualmente puede usarse radiación actínica.

25 Con el procedimiento según la invención es posible sin embargo también unir partículas sólidas, preferentemente partículas sólidas disponibles a escala industrial, en particular partículas sólidas inorgánicas, de manera covalente, en particular de manera exclusivamente covalente, a la superficie de elastómero. Estas partículas sólidas pueden seleccionarse preferentemente de un grupo que comprende o que está constituido por sulfuros, óxidos, hidróxidos, carbonatos, boratos, sulfatos, fosfatos, silicatos, partículas metálicas, por ejemplo oro, plata, cobre. En particular se seleccionan las partículas sólidas de un grupo que comprende o que está constituido por creta, tierra de diatomeas, tierra silícea, caolinita, cuarzo, ácidos silícico amorfo, SiO₂, calcita, TiO₂.

30 Sin embargo también pueden unirse partículas sólidas orgánicas, por ejemplo que están compuestas al menos parcialmente de almidón o celulosa, de manera covalente a la superficie de elastómero.

35 También pueden usarse partículas que presentan cavidades, que eventualmente están cargadas con un principio activo, por ejemplo zeolitas o ciclodextrinas. Eventualmente pueden usarse estas partículas también para la adsorción de sustancias, tal como por ejemplo el sudor.

Preferentemente se realiza también esta unión de partículas sólidas a la superficie de elastómero de manera fotoquímica en las condiciones descritas anteriormente. La propia reacción puede usarse tanto en medios acuosos como en medios orgánicos líquidos. Un posible desarrollo de procedimiento esquemático está representado en la figura 1, estando representadas como partículas sólidas partículas de SiO₂ con funcionalidad vinilo.

40 Mediante este modo de procedimiento se consigue la ventaja de que es posible una separación cuantitativa de partículas no unidas covalentemente, dado que la pegajosidad de la superficie de elastómero en la primera etapa se reduce claramente mediante la saturación de los enlaces carbono-carbono insaturados.

45 En el caso especial según la figura 1 se acopló un tiol tri-funcional (tritiol), a través de la reacción de tiol-eno iniciada por UV, a la superficie de NR. Mediante esta modificación se satura una gran parte de los dobles enlaces C=C y la película pierde su pegajosidad. En los grupos SH libres se unen, a través de una segunda reacción de tiol-eno, partículas de SiO₂ con funcionalidad vinilo a la superficie.

50 Es ventajoso a este respecto cuando se funcionalizan superficialmente las partículas sólidas antes de la reacción con los grupos -SH de la superficie de elastómero. Esta funcionalización puede realizarse por ejemplo mediante generación de grupos epoxi libres, grupos mercapto, grupos acrilato, grupos anhídrido, grupos isocianato, grupos isotiocianato, grupos metacrilato, grupos vinilo, en la superficie de las partículas sólidas. En particular puede usarse para ello un compuesto químico que se selecciona de uno de los grupos citados anteriormente.

La unión de las partículas sólidas a la superficie de elastómero puede realizarse de manera correspondiente al desarrollo de procedimiento general, descrito anteriormente a través de los grupos mercapto y/u otro grupo funcional

en la superficie de elastómero, tal como por ejemplo los grupos funcionales mencionados anteriormente, y en particular de manera fotoquímica.

- 5 Sin embargo es también posible acoplar las partículas sólidas térmicamente a la superficie de elastómero, es decir unir las de manera covalente. Para ello se usan preferentemente partículas sólidas modificadas superficialmente con grupos epoxi y/o grupos amino. La preparación de estas partículas sólidas modificadas puede realizarse mediante reacción de las partículas sólidas con los compuestos mencionados anteriormente en las condiciones mencionadas anteriormente.

- 10 Las partículas sólidas funcionalizadas se suspenden en agua o un disolvente orgánico. Después se llevó a contacto esta suspensión con la superficie de elastómero funcionalizada, por ejemplo mediante inmersión del elastómero en la suspensión. Eventualmente puede realizarse esto varias veces.

A continuación se seca el elastómero así tratado. La temperatura puede seleccionarse a este respecto de un intervalo de 40 °C a 150 °C, en particular de un intervalo de 40 °C a 100 °C. El secado puede realizarse durante un intervalo de tiempo entre 5 minutos y 1000 minutos, en particular durante un espacio de tiempo entre 10 minutos y 900 minutos.

- 15 Durante el secado se realiza la unión térmica de las partículas sólidas a la superficie de elastómero.

Es también posible realizar la funcionalización adicional mencionada anteriormente de la superficie de elastómero funcionalizada con al menos otro compuesto químico térmicamente en estas condiciones.

Preferentemente tras la unión se separan partículas unidas de manera puramente adhesiva de la superficie del producto de elastómero, por ejemplo mediante lavado y/o mecánicamente, por ejemplo por medio de ultrasonido.

- 20 Las partículas sólidas usadas en el contexto de la invención tienen preferentemente un tamaño de partícula entre 0,01 µm y 1000 µm, en particular entre 0,1 µm y 10 µm.

Según otra variante de procedimiento está previsto que la reacción fotoquímica con al menos un tiol se realice en un látex en fase líquida y el látex después se aplica mediante inmersión sobre una película de látex, en particular reticulada previamente, preferentemente reticulada previamente de manera fotoquímica.

- 25 Para ello se disuelve el al menos un tiol en un disolvente, en particular agua, pudiéndose usar también disolventes orgánicos. El al menos un tiol puede seleccionarse de los tioles mencionados anteriormente. Preferentemente se usan N-acetilcisteína y/o cisteína y/o tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado.

- 30 La cantidad de disolvente se calcula preferentemente a este respecto de modo que tras la adición de látex se ajusta un contenido en sólidos entre el 15 % de drc (*dry rubber content*, contenido en caucho seco) y el 40 % de drc, en particular entre el 20 % de drc y el 30 % de drc.

La proporción del al menos un tiol en la solución sin látex puede ascender a entre 0,5 phr y 50 phr, en particular entre 1 phr y 20 phr.

- 35 Además del al menos un tiol, la solución contiene preferentemente aún al menos un fotoiniciador. Los posibles fotoiniciadores se han descrito en el documento AT 502 764 A1 y el documento AT 508 099 A1, a los que se hace referencia con respecto a esto.

La proporción total del al menos un fotoiniciador puede seleccionarse de un intervalo de 0,5 phr a 5 phr, en particular de un intervalo de 1 phr a 2 phr, con respecto al látex.

La solución de los ingredientes de la solución sin látex puede realizarse a una temperatura entre 10 °C y 50 °C y/o durante un tiempo entre 0,5 minutos y 60 minutos.

- 40 Esta solución se hace reaccionar con el látex añadido a continuación de manera fotoquímica, preferentemente con una longitud de onda o un espectro de longitud de onda de la zona visible y/o UV. La fuente de radiación puede seleccionarse de las fuentes de radiación mencionadas anteriormente.

La dosis de radiación puede ascender a entre 0,2 J/cm² y 50 J/cm², en particular entre 0,5 J/cm² y 10 J/cm².

La temperatura a este respecto puede ascender a entre 10 °C y 100 °C.

- 45 Eventualmente puede realizarse la exposición en varias etapas, por ejemplo en de dos a ocho repeticiones.

Antes y o tras la exposición puede mezclarse el látex tratado aún con otros productos químicos de procedimiento, tales como por ejemplo agentes antioxidantes, estabilizadores, agentes antiozonantes, desespumantes, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas, tales como por ejemplo creta.

Para la fabricación de un producto de elastómero se genera a continuación en una primera etapa una primera capa de un elastómero, por ejemplo según un procedimiento de inmersión conocido, y ésta se reticula previamente, en particular se reticula previamente de manera fotoquímica. Tras al menos una etapa de secado y/o al menos una etapa de lavado se aplica, en particular se aplica mediante inmersión a partir del látex modificado que se

5

funcionalizó tal como se mencionó anteriormente, al menos otra capa de elastómero sobre la capa de elastómero generada en primer lugar. Después se realizan de nuevo al menos una etapa de secado y/o al menos una etapa de lavado.

Según otra variante de realización del procedimiento está previsto que la superficie de elastómero se dote al menos por zonas de una capa de polímero, que se une covalentemente a la superficie de elastómero.

10 Para ello se realiza en una primera etapa de nuevo la funcionalización de la superficie de elastómero con al menos un tiol, de modo que en la superficie de elastómero esté presente al menos un tipo de los grupos funcionales mencionados anteriormente (-SH, -COOH, -NH₂, epóxido, -NCO, - NCS). El propio acoplamiento puede realizarse a este respecto de manera fotoquímica o térmicamente, tal como se explicó esto ya anteriormente.

15 La capa de polímero puede prepararse por ejemplo a partir de un poliuretano o una silicona o a partir de una mezcla de SBR con silicona o un acrilato o un siloxano o de un polímero con grupos funcionales, en particular alquenos, acrilatos, anhídridos, epóxidos, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, tioles, para obtener un enlace covalente en la superficie de elastómero. Eventualmente pueden funcionalizarse los polímeros o monómeros para la formación de la capa de polímero igualmente de manera previa, en particular con al menos un tipo de los grupos funcionales mencionados.

20 Los grupos funcionales en el polímero pueden encontrarse como grupos laterales o de manera terminal.

Los polímeros preferentes son siliconas, poliuretanos, uretanoacrilatos, acrilatos, poliisocianatos, poliésteres, polioles, polímeros vinílicos, elastómeros de dieno. Los ejemplos de esto son Desmophen® 1652, Synthomer VL 11005, Desmolux® XP2740, Bayhydrol® UV XP 264, Desmolux® VP LS 2299, que pueden adquirirse en Bayer o Synthomer.

25 A partir de los polímeros o monómeros u oligómeros eventualmente funcionalizados se generan a su vez suspensiones o soluciones (para la funcionalización puede añadirse el respectivo reactivo a esta suspensión) o se usa el polímero como sustancia pura. Al polímero puede añadirse al menos un emulsionante y/o al menos un fotoiniciador. Las concentraciones pueden seleccionarse de manera correspondiente a las indicaciones mencionadas anteriormente.

30 Esta suspensión se aplica, en particular se aplica mediante inmersión a continuación sobre un elastómero en particular previamente reticulado, preferentemente reticulado previamente de manera fotoquímica, eventualmente se seca y después se expone a luz, para lo cual pueden usarse las fuentes de radiación y los parámetros de radiación mencionados anteriormente.

35 Los monómeros u oligómeros o los polímeros aplicados pueden reticularse también tras la unión a la superficie de elastómero.

En principio existe la posibilidad de que toda la superficie del elastómero funcionalizado se dote de al menos otro compuesto químico y/o de partículas sólidas y/o del revestimiento de polímero.

40 De acuerdo con una variante de realización para ello puede preverse sin embargo que el al menos otro compuesto químico y/o las partículas sólidas y/o el revestimiento de polímero se formen o se dispongan únicamente en zonas discretas en la superficie de elastómero. Para conseguir esto puede cubrirse con una correspondiente máscara la zona de la superficie de elastómero que no va a funcionalizarse posteriormente durante la exposición con la fuente de radiación, tal como está esto representado en la figura 2, de modo que en una etapa de lavado posterior se separan mediante lavado las sustancias que no han reaccionado fotoquímicamente y con ello no unidas de manera covalente.

45 Según una variante de realización no preferente para ello existe la posibilidad de que se aplique el al menos otro compuesto químico y/o las partículas sólidas y/o la suspensión para el revestimiento de polímero ya únicamente en zonas discretas.

50 La máscara puede ser una máscara mecánica o una máscara química o una máscara óptica. Por una máscara química se entiende una sustancia que se aplica, por ejemplo se extiende, antes de la aplicación de las respectivas suspensiones o emulsiones o solución sobre las zonas que no van a revestirse.

Además de la estructuración de superficie pura puede conseguirse con ello por ejemplo también una colocación permanente de información sobre el producto de elastómero, por ejemplo del tamaño del guante en caso de guantes de elastómero.

Aunque en lo citado anteriormente se trató únicamente la saturación al menos parcialmente, preferentemente completa de los enlaces carbono-carbono insaturados del elastómero, es posible en principio también, aunque no preferente, que los enlaces carbono-carbono insaturados dentro del elastómero se saturen al menos parcialmente de manera fotoquímica con al menos un tiol.

- 5 Con excepción de la primera variante de realización del procedimiento descrita se realiza en todos los otros procedimientos según la invención una funcionalización de la funcionalización, es decir de la superficie funcionalizada del guante de elastómero. Los grupos funcionales dispuestos sobre la superficie como consecuencia de la primera funcionalización actúan a este respecto como grupos de anclaje para la funcionalización adicional.

10 El acoplamiento fotoquímico del al menos un tiol en la superficie del guante de elastómero se realiza según la reacción de tiol-eno.

15 Con el procedimiento según la invención pueden fabricarse guantes de elastómero que presentan una mejor capacidad de deslizamiento y una mejor estabilidad frente al envejecimiento en comparación con un elastómero no tratado. Además pueden influirse con ello propiedades, tales como por ejemplo humectabilidad, polaridad, rozamiento por deslizamiento o pueden conferirse al producto de elastómero propiedades completamente nuevas, tales como por ejemplo superficies de elastómero estructuradas, olor, color, "*look and feel*" (aspecto y tacto). Dependiendo de la elección del tiol pueden conferirse a la superficie de elastómero propiedades polares o no polares.

20 Para la evaluación del enlace covalente entre el elastómero y el tiol se seleccionó tritíol como sustancia modelo y un poliisopreno. Se sometieron a estudio muestras por medio de espectroscopía de infrarrojos. La figura 3 muestra un espectro registrado.

A partir de los resultados de la espectroscopía de infrarrojos puede concluirse que la introducción del tritíol se realiza a través de una unión covalente a la superficie de elastómero, dado que disminuyen los dobles enlaces C=C (831 cm^{-1}) a continuación de la modificación. Adicionalmente, en las superficies de elastómero modificadas pueden detectarse bandas de IR a 2430 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} , que han de atribuirse al tritíol.

- 25 En películas de látex de NR modificadas con tritíol se realizaron mediciones de ángulo de contacto posteriores. El resultado está representado en la figura 4.

Mediante la introducción del tritíol se eleva tanto la proporción de energía polar como la dispersa de la energía de superficie de la superficie de poliisopreno, es decir aumentan la humectabilidad y la polaridad de la superficie, tal como puede deducirse esto de la siguiente tabla.

Concentración de tiol [% en peso]	Proporción de energía polar [mN/m]	Proporción de energía dispersa [mN/m]	Energía de superficie total [mN/m]
0	1,0	34,6	35,6
1,5	4,7	34,5	39,2
5	3,6	36,2	39,8
10	2,7	43,9	46,8

30 Tal como es evidente a partir de la figura 4, disminuye el ángulo de contacto desde 105° del látex de NR no tratado hasta 80° con el 5 % en peso de tritíol o 71° con el 10 % en peso de tritíol.

35 Generalmente puede conseguirse con el procedimiento según la invención una reducción del ángulo de contacto con respecto al agua en al menos un 10 %, con respecto a la superficie de elastómero no tratada. Mediante el uso de N-acetilcisteína incluso puede casi duplicarse la polaridad de la superficie de elastómero (reducción desde 105° en caso de película de látex de NR no tratada hasta 54° con un 5 % en peso de N-acetilcisteína).

De manera interesante se determinó que el ángulo de contacto aumenta con el uso del 10 % en peso de N-acetilcisteína (74°).

40 Se determinó adicionalmente que mediante la unión covalente de partículas sólidas se reduce de nuevo la polaridad (modificación con partículas de SiO_2 con funcionalidad vinilo: ángulo de contacto con respecto a agua de 91°).

Con otras palabras pueden facilitarse por tanto con el procedimiento de la invención elastómeros que presentan las polaridades "apropiadas" en la superficie. Con ello puede ajustarse también la reactividad de la superficie de elastómero de manera correspondiente.

Las mediciones se realizaron de manera correspondiente a Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. J Appl Polym Sci 1969;13(8):1741-1747 o Rabel W. Wetting theory and its application to the study and use of the surface properties of polymers. Farbe und Lacke. 1971;77(10):997-1006.

5 Las superficies modificadas se caracterizaron también por medio de medición de potencial zeta. En superficies de caucho natural no modificadas se encuentra el punto isoeléctrico ($=0$) a 3,45, lo que puede concluirse acerca de una superficie cargada de manera débilmente negativa. Las superficies poliméricas inertes, tales como por ejemplo polipropileno, si bien tienen un punto isoeléctrico ($=0$) de 3,8 - 4,1, sin embargo las proteínas, fosfolípidos y otras sustancias acompañantes orgánicas pueden conducir en la superficie de NR a un desplazamiento en el intervalo ácido.

10 Mediante la funcionalización con tritio (superficie con funcionalización SH) se obtiene un punto isoeléctrico (IEP) de 3,0, lo que indica una superficie cargada más fuertemente de manera negativa. Este valor es comparable con superficies con funcionalidad OH que tienen igualmente un IEP en el intervalo de 3,0. Mediante la unión covalente de las partículas de vinilo a los grupos mercapto obtiene la película de nuevo las propiedades de una superficie inerte. Esto pudo confirmarse por medio de medición del potencial zeta, ya que el IEP se desplaza desde 3,0 hasta 3,9. La muestra funcionalizada con partículas de vinilo se caracterizó en una determinación doble. Se obtuvo en las dos mediciones un IEP coincidente, lo que indica una unión covalente de las partículas.

20 A continuación con ayuda de procedimientos de medición tribológicos con un tribómetro lineal de manera correspondiente a B. Bhushan, Modern tribology handbook. CLC-Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. 2001, se determinó el coeficiente de rozamiento por deslizamiento de superficies de NR modificadas con partículas y se comparó con las propiedades de guantes quirúrgicos comerciales. Los resultados en la siguiente tabla muestran que las propiedades de rozamiento por deslizamiento de superficies modificadas con partículas se encuentran en el intervalo de superficies de NR empolvadas.

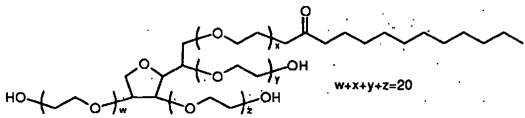
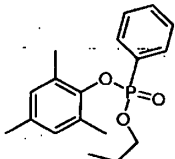
Comparación de los coeficientes de rozamiento por deslizamiento de superficies de NR seleccionadas

Descripción de la muestra	Coeficiente de rozamiento por deslizamiento
Guante del estado de la técnica con lado interno clorado	$m \sim 0,31$
Guante del estado de la técnica con lado interno revestido	$m \sim 0,22$
Guante del estado de la técnica con lado interno empolvado	$m \sim 0,50$
superficie de NR modificada con partículas de vinilo	$m \sim 0,55 - 0,77$

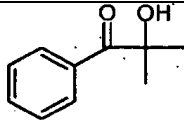
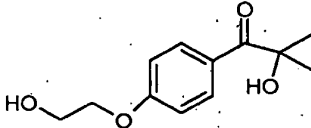
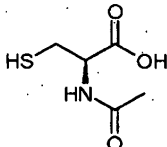
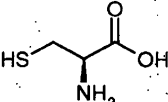
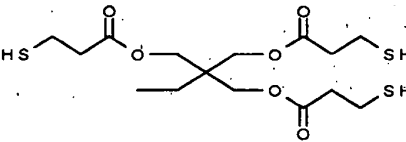
25 A continuación se indican algunos ejemplos realizados en el transcurso del desarrollo de la invención, que no han de entenderse de manera limitativa.

Los productos químicos usados para los ejemplos están agrupados en la tabla 1.

Tabla 1: materiales y productos químicos usados

Producto químico	Fabricante	Fórmula estructural, especificación
Aktisil [®] MM	Hofmann Mineral	Partículas de SiO ₂ modificadas con mercapto ($d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$)
Aktisil [®] VM 56	Hoffmann Mineral	Partículas de SiO ₂ modificadas con vinilo ($d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$)
TWEEN [®] 20	Sigma Aldrich	 $w+x+y+z=20$
Lucirin [®] TPO-L	BASF	

(continuación)

Producto químico	Fabricante	Fórmula estructural, especificación
Genocure [®] DMHA	Rahn AG	
Irgacure [®] 2959	Sigma Aldrich	
N-Acetilcisteína	Sigma Aldrich	
L-Cisteína	Sigma Aldrich	
tris-3-mercaptopropionato trimetilolpropano (tritol)	de Bruno Chemische GmbH Co KG Bock Fabrik	
Bayhydrol [®] UV XP 2649	Bayer	Dispersión de uretanoacrilato
Bayhydrol [®] UV XP 2740	Bayer	Dispersión de acrilato
Estirenobutadieno		Dispersión polimérica redispersable
Poli(mercaptopropil)metilsiloxano	ABCR	

Ejemplo 1: modificación de una superficie de película secada, acoplamiento de derivados de tiol trifuncionales (generación de grupos SH libres)

- 5 En el acoplamiento fotoquímico de tritol por medio de la reacción de tiol-eno se realizan las siguientes etapas:
- preparar una emulsión acuosa con el 10 % en peso de tritol, el 1,1 % en peso de TWEEN 20 y el 1 % en peso de Lucirin TPO L
 - dispersar la emulsión por medio de un aparato de dispersión (Ultraturax) durante 5 min a temperatura ambiente
 - fijar una película de látex de NR reticulada previamente con UV en una caja Petri con tiras adhesivas
 - 10 • verter la película de elastómero sobre la emulsión acuosa
 - sacar la película tras 10 min de la caja Petri
 - secar la muestra durante 1 min a 100 °C
 - exponer la muestra al irradiador de Hg (fusión UV) (parámetros: véase la tabla 2)

Tabla 2: parámetros del aparato de la instalación de exposición a luz (fusión UV) para la funcionalización con SH

Parámetros del aparato	Ajustes
ciclos	1 - 4
tipo de lámpara	irradiador de mercurio (no impurificado e impurificado con Ga)
potencia de lámpara	40 % - 60 %
velocidad de la cinta transportadora	3,5 m/min - 6 m/min
dosis de radiación	0,5 J/cm ² - 25 J/cm ²

- 15
- lavar durante 10 min en H₂O_{desion.} y durante 10 min en etanol con agitación (agitador magnético)
 - secar la muestra funcionalizada a continuación durante 10 min a 100 °C

Ejemplo 2: modificación de una superficie de película secada, acoplamiento de derivados de tiol monofuncionales (generación de grupos NH₂ y COOH libres)

- 20 En el acoplamiento fotoquímico de N-acetilcisteína o cisteína por medio de la reacción de tiol-eno se realizan las siguientes etapas:

- preparar una emulsión acuosa con el 1 - 10 % en peso de N N-acetilcisteína o cisteína, el 1,1 % en peso de TWEEN 20 y el 1 % en peso de Lucirin TPO L

Las otras etapas se realizan de manera análoga al ejemplo 1.

Ejemplo 3: modificación fotoquímica de la fase líquida

- 5 En el acoplamiento fotoquímico de N-acetilcisteína o cisteína por medio de la reacción de tiol-eno se realizan las siguientes etapas:
- disolver productos químicos del procedimiento (1 - 2 phr de Irgacure, 1 - 20 phr de L-cisteína o N-acetilcisteína) con agitación a temperatura elevada en agua desionizada. Medir la cantidad de agua de modo que se ajuste tras la adición de látex de NR un contenido en sólidos del 30 %dic..
 - 10 • añadir la solución de productos químicos del procedimiento a un látex de NR previamente vulcanizado
 - agitar la mezcla a TA durante 2 h con agitador magnético
 - transferir 16 ml de la mezcla a una caja Petri de vidrio (1 mm de espesor de capa)
 - exponer la mezcla a irradiador de Hg o irradiador de Hg impurificado con Ga (fusión UV) (parámetros: véase la tabla 3)
 - 15 Tabla 3: parámetros del aparato de la instalación de exposición a luz (fusión UV) para la modificación de látex

Parámetros del aparato	Ajustes
ciclos	1-4
tipo de lámpara	irradiador de mercurio (no impurificado e impurificado con Ga)
potencia de lámpara	40 % - 60 %
velocidad de la cinta transportadora	3,5 m/min - 6 m/min
dosis de radiación	0,5 J/cm ² - 25 J/cm ²

- como alternativa puede realizarse la exposición a UV también en un reactor de película descendente
- mezclar la mezcla con 0,5 phr de Ralox (agente antioxidante)
- agitar la mezcla a TA durante 2 h con agitador magnético
- 20 Las correspondientes películas de látex se fabrican en una inmersión de dos capas:
- aplicar mediante inmersión un látex de NR previamente reticulado sobre un molde de porcelana (20 s a TA)
- secar durante 0 s - 15 s a 120 °C
- aplicar mediante inmersión el látex de NR modificado (30 s a temperatura ambiente TA (aproximadamente 20 °C))
- secar durante 60 s - 90 s a 120 °C
- 25 • lavar en H₂O_{desion.} a 80 °C durante 60 s
- secar durante 15 min a 120 °C
- lavar en H₂O_{desion.} a 80 °C durante 60 s
- secar durante 5 min a 120 °C

Ejemplo 4: acoplamiento fotoquímico de partículas inorgánicas, realización en sistemas acuosos

- 30 En el transcurso del acoplamiento fotoquímico de macropartículas de SiO₂ inorgánicas se realizan las siguientes etapas de procedimiento:
- preparar una suspensión acuosa con del 0,015 % en peso - 0,5 % en peso de macropartículas de SiO₂ modificadas con vinilo o -SH, del 0,15 % en peso - 0,7 % en peso de TWEEN 20 y el 1,7 % en peso de Genocure DMHA
 - 35 • dispersar la suspensión en el baño de ultrasonidos durante 10 min - 20 min a temperatura ambiente
 - fijar una película de látex de NR funcionalizada con -SH (véase el ejemplo 1) en una caja Petri
 - verter la película de elastómero sobre la suspensión acuosa
 - sacar la película tras 2 min de la caja Petri
 - secar la muestra durante 10 min a 70 °C
 - 40 • exponer la muestra a irradiador de Hg (fusión UV) (véase la tabla 3)
 - lavar la película expuesta a la luz durante 16 h a temperatura ambiente en agua
 - secar la película durante 10 min - 15 min a 70 °C

Ejemplo 5: acoplamiento fotoquímico de partículas inorgánicas, realización en disolventes orgánicos

- 45 • preparar una suspensión con del 0,015 % en peso - 0,2 % en peso de macropartículas de SiO₂ modificadas con vinilo o -SH y el 1,7 % en peso de Lucirin TPO-L en tolueno
- dispersar la suspensión en el baño de ultrasonidos durante 10 min a temperatura ambiente

- verter la película de elastómero que se encuentra en una caja Petri sobre la suspensión. Impedir que la película flote por medio de pinzas.
- sacar la película tras 2 min de la caja Petri
- secar la muestra durante 10 min a 70 °C
- 5 • exponer la muestra a irradiador de Hg (fusión UV) (véase la tabla 3)
- lavar la película expuesta a la luz durante 16 h a temperatura ambiente en tolueno
- secar la película durante 10 min - 45 min a 70 °C

Ejemplo 6: acoplamiento térmico de partículas inorgánicas, realización en sistemas acuosos

En el transcurso del acoplamiento térmico de macropartículas de SiO₂ inorgánicas se realizan las siguientes etapas de procedimiento:

- preparar una suspensión acuosa con del 0,015 % en peso - 0,5 % en peso de macropartículas de SiO₂ modificadas con epoxi
- dispersar la suspensión con un aparato de dispersión (Ultraturax) durante 10 min a temperatura ambiente y a continuación en el baño de ultrasonidos durante 10 min a temperatura ambiente
- 15 • fijar una película de látex de NR funcionalizada con SH (véase anteriormente) en una caja Petri
- verter la película de elastómero sobre la suspensión acuosa
- sacar la película tras 2 min de la caja Petri
- secar la muestra durante 10 min - 900 min a 40 °C - 100 °C
- lavar la película durante 16 h a temperatura ambiente en agua
- 20 • secar la película durante 10 min - 45 min a 70 °C

Ejemplo 7: acoplamiento térmico de partículas inorgánicas, realización en disolventes orgánicos

- preparar una suspensión con del 0,015 % en peso - 0,2 % en peso de macropartículas de SiO₂ modificadas con epoxi en tolueno
- dispersar la suspensión en el baño de ultrasonidos durante 10 min a temperatura ambiente
- 25 • verter la película de elastómero sobre la suspensión acuosa. Impedir que la película flote por medio de pinzas
- sacar la película tras 2 min de la caja Petri
- secar la muestra durante 10 min - 900 min a 40 °C - 100 °C
- lavar la película durante 16 h a temperatura ambiente en tolueno
- secar la película durante 10 min - 15 min a 70 °C

Ejemplo 8: acoplamiento fotoquímico de revestimientos de polímero

En el transcurso del acoplamiento fotoquímico de revestimientos de polímero seleccionados se realizan las siguientes etapas de procedimiento:

- los revestimientos de polímero:

- a) Bayhydrol® UV XP 2649 (dispersión de uretanoacrilato)
- 35 b) dispersión de estirenobutadieno redispersable (40 % en peso en H₂O_{desion.})
- c) Bayhydrol® UV XP 2740 (dispersión de acrilato)
- d) poli(mercaptopropil)metilsiloxano

se mezclan con el 1 % en peso de Lucirin TPO L y opcionalmente con del 1 % en peso - 5 % en peso de tritíol (emulsionado con el 1,1% en peso de Tween 20 en H₂O_{desion.}) y se dispersan con una unidad de dispersión (Ultraturax).

- los revestimientos se aplican mediante inmersión (15 s - 45 s a temperatura ambiente) sobre películas de látex de NR previamente reticuladas y funcionalizadas con SH (véase el ejemplo 1)
- secar los revestimientos durante 15 min a 70 °C
- exponer la muestra a irradiador de Hg (fusión UV) (parámetros: véase la tabla 4)

Tabla 4: parámetros del aparato de la instalación de exposición a luz (fusión UV) para el acoplamiento de revestimientos de polímero

Parámetros del aparato	Ajustes
ciclos	1-3
tipo de lámpara	irradiador de mercurio (no impurificado)
potencia de lámpara	30 % - 40 %
velocidad de la cinta transportadora	3 m/min - 6 m/min
dosis de radiación	0,5 J/cm ² - 25 J/cm ²

Ejemplo 9: acoplamiento térmico de revestimientos de polímero

Para el acoplamiento térmico de revestimientos de polímero se realizaron las reacciones de acoplamiento resumidas en la tabla 5 de revestimientos de polímero en superficie modificada fotoquímicamente.

5 Tabla 5: acoplamiento térmico de revestimientos de polímero sobre superficie de elastómero modificada fotoquímicamente de elastómero, superficie modificada en el estado seco

Superficie de NR modificada fotoquímicamente	Revestimiento de polímero acoplado térmicamente
	clase de sustancia
-SH	polímeros con grupos epóxido
-SH	polímeros con grupos mercapto
-COOH	polímeros con grupos epóxido

Los ejemplos de realización muestran posibles variantes de realización de la invención.

REIVINDICACIONES

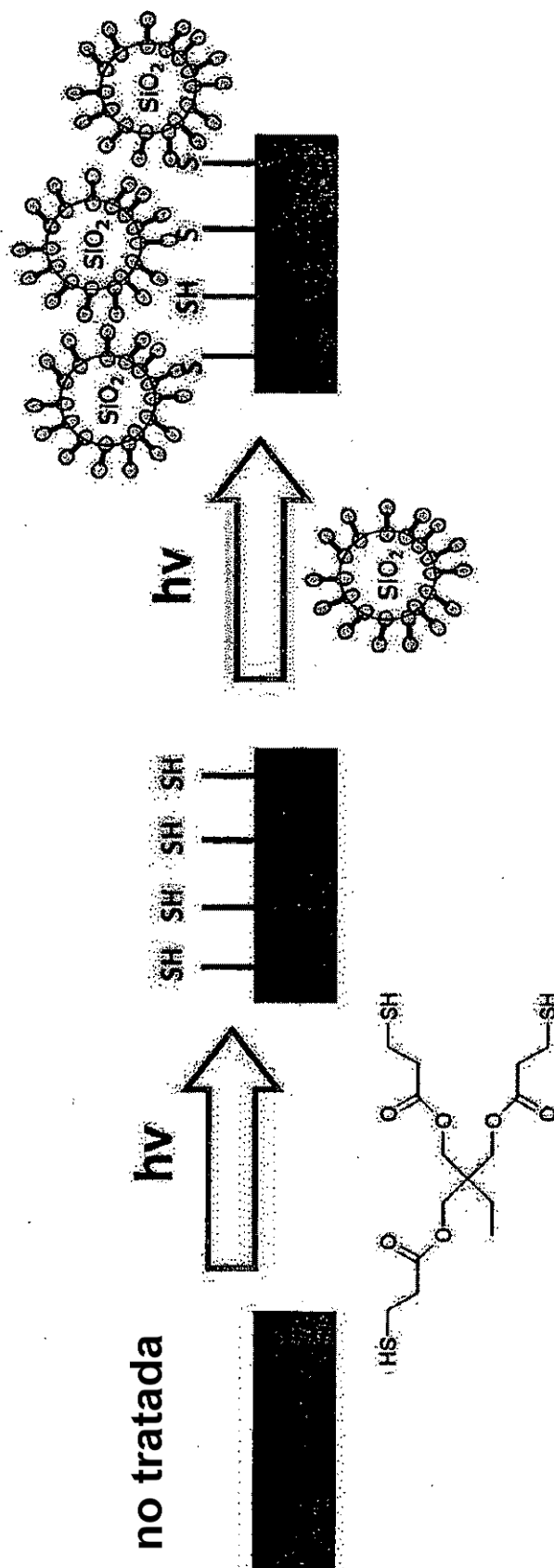
1. Procedimiento para la modificación de la superficie de un guante de elastómero con enlaces carbono-carbono insaturados, **caracterizado porque** los enlaces carbono-carbono insaturados en la zona de la superficie se saturan al menos parcialmente mediante una reacción fotoquímica con al menos un tiol o disponiéndose o aplicándose mediante inmersión sobre la superficie del guante de elastómero al menos por zonas una capa de un látex, cuyos enlaces carbono-carbono insaturados están saturados en la zona de su superficie al menos parcialmente mediante una reacción fotoquímica con al menos un tiol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** mediante la reacción con el al menos un tiol se generan grupos -SH libres sobre la superficie del guante de elastómero.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como tiol se usa un compuesto químico que se selecciona de un grupo que comprende tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tri-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano, tetra-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, 3-mercaptopropionato de propilenglicol, tri-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado, 3-mercaptopropionato de poliol, 3-mercaptopropionato de poliéster.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el guante de elastómero se usa previamente reticulado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la reticulación previa se realiza de manera fotoquímica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la reacción con el al menos un tiol se realiza en una superficie sólida del guante de elastómero.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** los grupos -SH libres se hacen reaccionar con al menos otro compuesto químico y/o con partículas sólidas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** los otros compuestos químicos se seleccionan de un grupo que comprende alquenos, acrilatos, anhídridos, epóxidos, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, tioles.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** las partículas sólidas están formadas por partículas inorgánicas.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 7 o 9, **caracterizado porque** las partículas sólidas se funcionalizan superficialmente antes de la reacción con los grupos -SH.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la funcionalización de las partículas sólidas se realiza mediante generación de grupos epoxi, grupos mercapto, grupos acrilato, grupos anhídrido, grupos isocianato, grupos isotiocianato, grupos metacrilato, grupos vinilo libres, en la superficie de las partículas sólidas.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la funcionalización de las partículas sólidas se realiza con al menos un compuesto químico que se selecciona de un grupo que comprende silanos, siloxanos y ácidos carboxílicos con grupos funcionales, tales como grupos acrilato, anhídrido, epoxi, isocianato, isotiocianato, mercapto, metacrilato, vinilo. Ejemplos de ellos son viniltriethoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, anhídrido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico, mercaptopropiltrimetoxisilano.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** las partículas unidas de manera adhesiva se separan de la superficie del guante de elastómero.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 o 6 a 12, **caracterizado porque** la reacción fotoquímica con al menos un tiol se realiza en un látex en fase líquida y el látex después se aplica mediante inmersión sobre una película de látex, en particular previamente reticulada.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la modificación de la superficie se realiza en zonas discretas del guante de elastómero.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** sobre la superficie del guante de elastómero se aplica un revestimiento de polímero.
17. Guante de elastómero con enlaces carbono-carbono insaturados y con una superficie, **caracterizado porque** los enlaces carbono-carbono insaturados en la superficie están funcionalizados al menos parcialmente mediante grupos -SR monofuncionales o polifuncionales, representando R al menos un elemento que se selecciona de un grupo que comprende H, compuestos vinílicos, acrilatos, aminas, aminoácidos (cisteína), aminoácidos acetilados (N-acetilcisteína), anhídridos, ácidos carboxílicos, éteres, epóxidos, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, silanos, siloxanos, partículas sólidas.

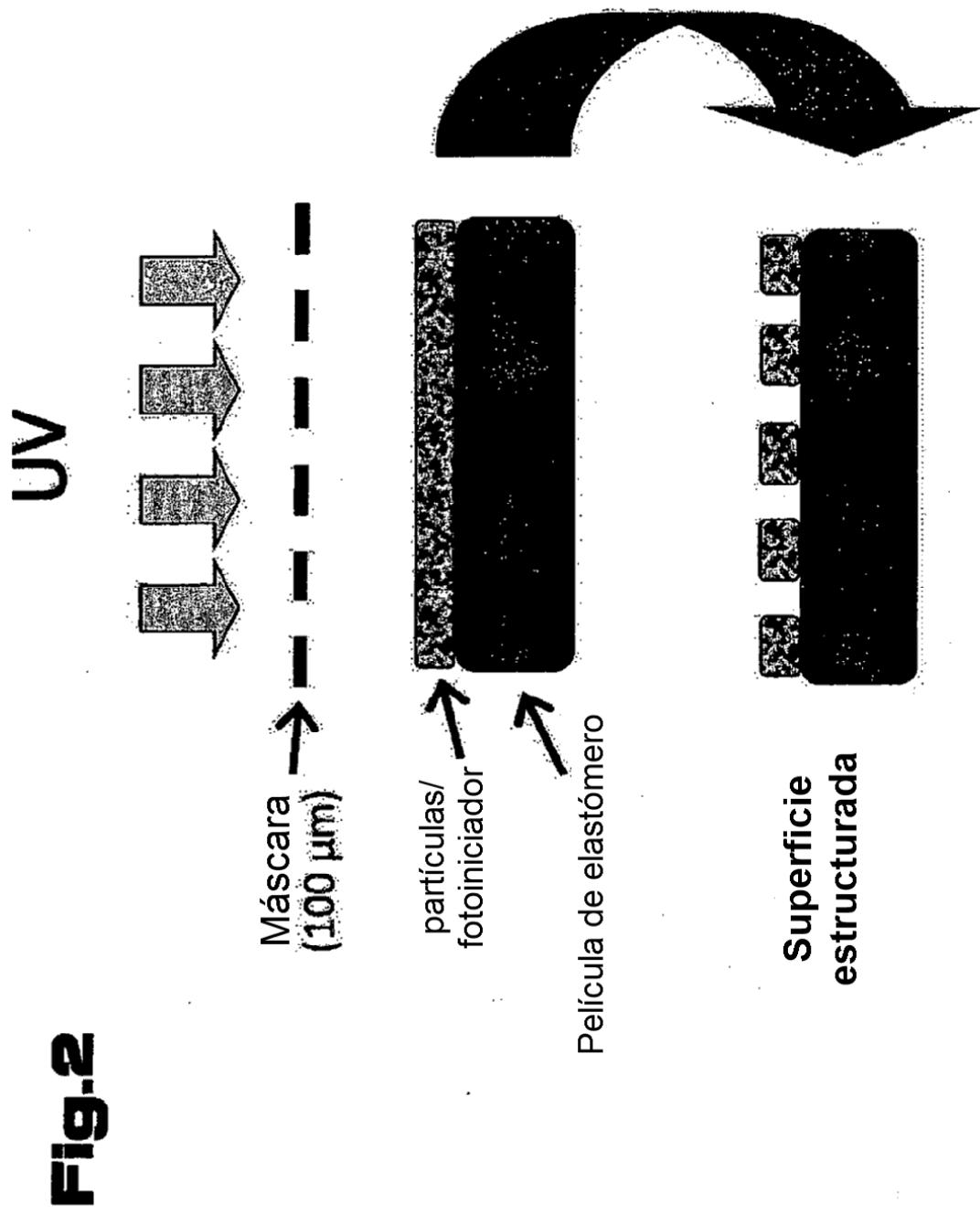
18. Guante de elastómero según la reivindicación 17, **caracterizado porque** a través de los grupos -SR un revestimiento de polímero está unido al menos por zonas de manera covalente con el guante de elastómero.

19. Guante de elastómero según las reivindicaciones 17 o 18, **caracterizado porque** está configurado al menos en dos capas.

5 20. Guante de elastómero según una de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado porque** los grupos -SR están dispuestos sólo en zonas discretas de la superficie.

Fig.1





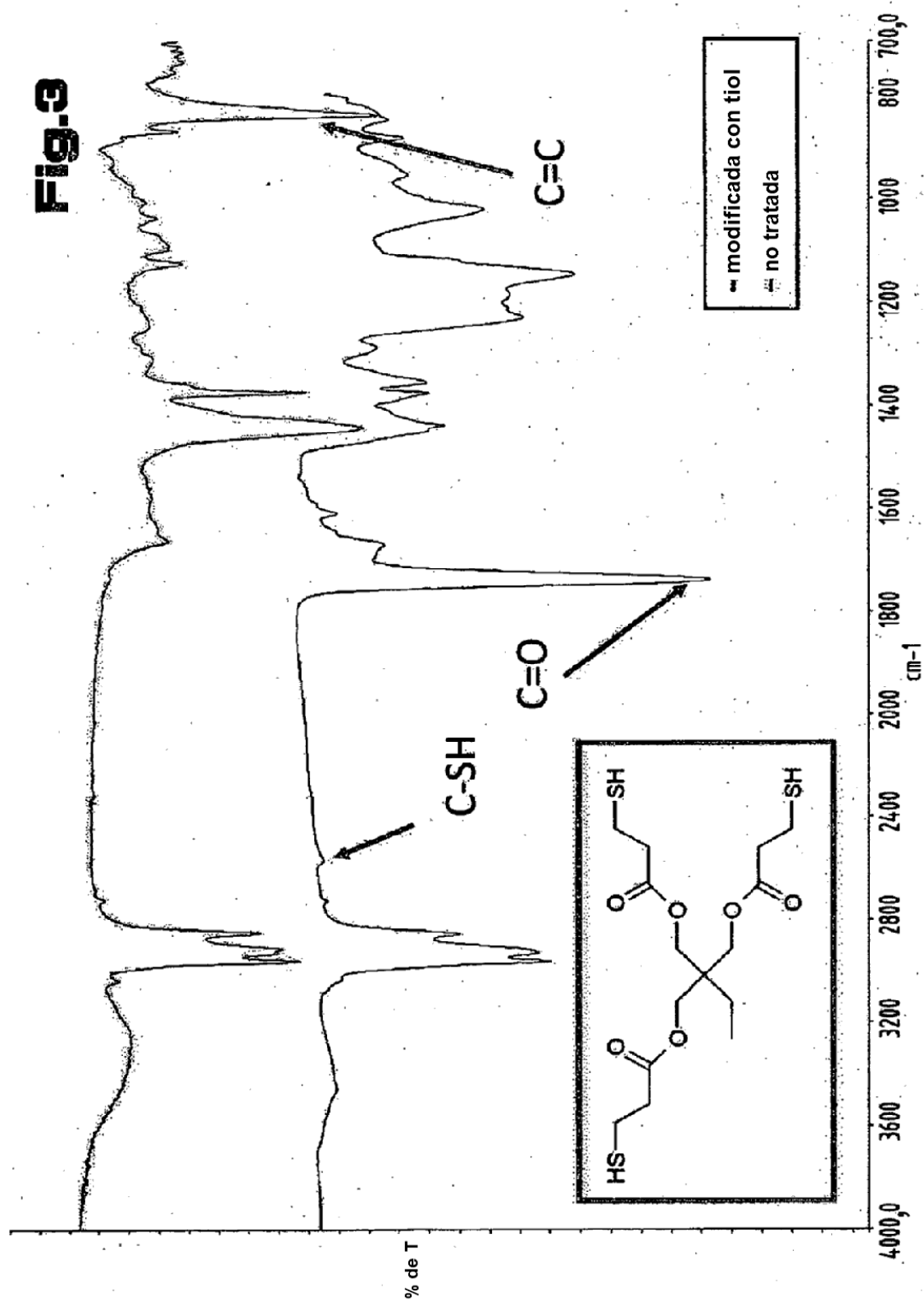


Fig.4

