(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 30 300 T2** 2004.11.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 830 151 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 30 300.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/07287**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 920 316.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/040306**
(86) PCT-Anmeldetag: **21.05.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **19.12.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.03.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **08.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.11.2004**

(51) Int Cl.[7]: **A61L 31/00**
A61L 29/00, A61B 19/04

(30) Unionspriorität:
485767 **07.06.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Allegiance Corp., McGaw Park, Ill., US

(74) Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336 München

(72) Erfinder:
MEROVITZ, Gerald, Florence, US; TUCK, Randy, Eaton, US; BURNS, Jim, Plainsboro, US; CULP, Russ, Dothan, US

(54) Bezeichnung: **OPERATIONSHANDSCHUHE AUS NEOPRENCOPOLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft verbesserte Gummi-Handschuhe und Zusammensetzungen, die zu deren Herstellung verwendet werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In einigen Fällen können bei Personen, die hinsichtlich der Entwicklung einer allergischen Reaktion gegenüber Latex vorbelastet sind, Handschuhe aus natürlichem Gummi allergische Reaktionen hervorrufen. In einem Teil der medizinischen Literatur ist angedeutet worden, dass die allergische Reaktion insbesondere bei der Verwendung von Gummi-Handschuhen (auch chirurgische Handschuhe genannt) in Bereichen der Medizin aufgrund der kontinuierlichen Exposition für Dienstleister im Gesundheitswesen hoch ist. Der Widerstand gegen eine Abkehr vom natürlichen Latex wurde immer wieder begleitet von dem unkomfortablen oder unterschiedlichen Gefühl aller anderen synthetischen Produkte, einschließlich Neopren, Silikon und andere Materialtypen.

[0003] Die nun auf dem Markt befindlichen Gummi-Handschuhe aus Neopren sind im allgemeinen unbeliebt, da sie sich an den Händen des Benutzers fest und unflexibel anfühlen. Chirurgische Nutzer derartiger Produkte bevorzugen das weiche und flexible Gefühl eines Handschuhs aus natürlichem Gummi. Die Neopren-Verbindung und das Verfahren gemäß dieser Erfindung stellt einen synthetischen Handschuh her, der ein geringeres Modul als im Stand der Technik besitzt. Die Erfindung stellt einen Handschuh aus Neopren von gleichwertiger oder besserer Weichheit im Gefühl als der gewöhnliche Gummi-Handschuh, der aus natürlichem Gummi hergestellt wurde, her.

[0004] Die US 1,965,369 offenbart Copolymere, die durch Polymerisation von Mischungen von 2-Chloro-1,3-butadien mit 2,3-Dichloro-1,3-butadien erhalten wurden. In „Neoprene Latex, Principles of Compounding and Processing" von J. C. Carl, Wilmington, Delaware, July 1962, wurde eine Diskussion über eine Anzahl von Gummis, einschließlich Latex 750, geführt.

VORTEILE DER ERFINDUNG

[0005] Die Neopren-Handschuhe gemäß der Erfindung werden aus synthetischen Elastomeren hergestellt, dennoch besitzen sie das Aussehen und Gefühl von Handschuhen aus natürlichem Gummi. Sie sind grundsätzlich nicht-allergisch und frei von Proteinen. Sie können unter Verwendung bestehender Herstellungstechniken für Handschuhe und Verfahren hergestellt werden. Die Handschuhe gemäß der Erfindung sind gegen Lösungsmittel und Ozon resistent. Die Handschuhe können mit konventionellen Gleit-Pudern behandelt werden. Alternativ können die Handschuhe pulverfrei sein, dennoch behalten sie gute Gleit- und Überzieh-Eigenschaften. Um diesen Effekt zu erreichen können konventionelle Halogenierungsverfahren angewendet werden. Nach Durchführung einer Strahlungs-Sterilisation werden die physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich verringert.

DIE ERFINDUNG

[0006] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Gummi-Handschuh bereitgestellt, enthaltend:
100 Teile einer Copolymer-Dispersion von Neopren und 2,3-Dichloro-1,3-butadin-Latex, wobei die Copolymer-Dispersion zwischen 25 Gew.-% bis 55 Gew.-% Chlor enthält;
zwischen 0,25 bis 10,00 Teile Plastifizierungsmittel/Stabilisator;
zwischen 0,25 bis 10,00 Teile Antiozonmittel/Plastifizierungsmittel;
zwischen 0,10 bis 1,50 Teile pH-Stabilisatorkomplexbildner;
zwischen 0,10 bis 1,50 Teile pH-Stabilisator;
zwischen 0,25 bis 20,00 Teile Vulkanisierungsaktivator;
zwischen 0,10 bis 3,00 Teile Vernetzer;
zwischen 0,25 bis 4,00 Teile Vulkanisierungsbeschleuniger;
zwischen 0,10 bis 3,00 Teile Antioxidans;
zwischen 0,001 bis 1,00 Teile Gummi-Reodorant;
zwischen 0,001 bis 1,00 Teile Benetzungsmittel/Emulgator;
zwischen 0,001 bis 2,00 Teile Antischaummittel; und
zwischen 0,00 bis 50,00 Teile Gummi-Weichmacher.

[0007] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer 40% Chlor. Der weiche Gummi-Handschuh kann weiter dadurch charakterisiert werden, dass er ein geringes Modul, eine niedrige Kristallisationsrate, eine hohe Feuchtigkeitsgel-Stärke und einen mittleren Gel-Gehalt aufweist.

[0008] Die Erfindung umfasst ebenfalls Zusammensetzungen, die zur Herstellung des weichen Gummihandschuhs des oben beschriebenen Typs nützlich sind.

Einfügung Tabelle 1

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Das Neopren-Copolymer-Gummi

[0009] Wie beschrieben enthält das Copolymer von 2-Chloro-1,3-butadien und 2,3-Dichloro, 3-butadien zwischen 30–50%, bevorzugt 35–45% vom Chlor und besonders bevorzugt 40%. Das Modul (der Elastizität) in MPa [psi] dieser Polymere sollte nicht größer als 0,6 bei 100% sein, bevorzugt beträgt das Modul etwa 0,4 bei 100%. Für eine ausführlichere Erklärung dieser Werte siehe Tabelle II des DuPont Bulletin, A SELECTION GUIDE FOR NEOPRENE LATEXES, von C. H. Gilbert, 1985 (NL-020. 1 (R1)), das hierin per Bezug mit aufgenommen wird. Diese Gummis können einen Feststoffgehalt im Bereich zwischen 35–60 Gew.-% haben. Bevorzugt sind 50%. Wie beschrieben haben die in der Praxis der Erfindung nützlichen Copolymere eine geringe Kristallisationsrate, einen mittleren Gel-Gehalt und eine hohe Feuchtigkeitsgel-Stärke. Es sind bevorzugt anionische Gummis. Nähere Informationen über diese Polymere sind unter Bezug auf C. H. Gilbert Bulletin und DuPont Bulletin, NEOPRENE LATEXES-THEIR PREPARATION AND CHARACTERISTICS, von L. L. Harrell Jr., 1981 (ADH 200.1)

[0010] Eine allgemeine Formel, wie sie bei der Herstellung der Handschuhe verwendet wird, ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Bestandteile	Prozent des Gummis
Neopren-Copolymer-Gummi	100,00
Plastifizierungsmittel/Stabilisator	0,25 bis 10,00
Emulgator/Stabilisator	0,25 bis 10 00
Antiozonmittel/Plastifizierungsmittel	0,25 bis 10,00
pH-Stabilisatorkomplexbildner	0,10 bis 1,50
pH-Stabilisator	0,10 bis 1,50
Vulkanisierungsaktivator	0,25 bis 20,00
Vernetzer	0,10 bis 3,00
Vulkanisierungsbeschleuniger	0,25 bis 4,00
Antioxidant	0,10 bis 3,00
Weißes Pigment*	0,05 bis 3,00
Gelbes Pigment*	0,05 bis 3,00
(Gummireodorant)	0 001, bis 1,0
Benetzungsmittel/Emulgator	0,001 bis 1,0
Antischaummittel	0,001 bis 2,0
Gummi-Weichmacher	0,0 bis 50,00

*optionale Bestandteile

zu erhalten. Dieses Dokument wird ebenfalls per Bezug mit aufgenommen.

[0011] Das bevorzugte kommerzielle Gummi, das erfindungsgemäß verwendet wird, wird durch DuPont unter der Codenummer 750 zugänglich gemacht. Das anionische Copolymer-Gummi hat einen Chlorgehalt von 40% und besitzt alle oben beschriebenen bevorzugten Eigenschaften. Spezifische Details, die dieses Gummi beschreiben, sind im C. H. Gilbert Bulletin zu finden.

Dicke des Handschuhs

[0012] Der Begriff „Gummi-Handschuh", wie er hier und in den Ansprüchen verwendet wird, schließt in Beziehung stehende Produkte, wie Untersuchungshandschuhe, Finger und Swanz-Ganz-Ballone an Kathetern zur medizinischen Verwendung ein. Es ist ein wichtiges Merkmal der Erfindung, dass die Handschuhe dünne Handschuhe mit einer durchschnittlichen Dicke in jedem Teil des Handschuhs von weniger als 0,5" sind. Bevorzugt überschreitet die Dicke 0,009" nicht. Ein typischer erfindungsgemäß hergestellter Handschuh hat eine Dicke des Bündchens von 0,006" und eine Dicke des Fingers von 0,0075".

Verfahren zur Herstellung des Gummihandschuhs

[0013] Die erfindungsgemäßen Handschuhe werden vorzugsweise mittels bekannter Tauchverfahren hergestellt. Diese Verfahren sind in den meisten Fällen die bekannten Verfahren, z. B. das direkte Tauchverfahren und das Koagulant-Tauchverfahren, wobei das letztere Verfahren meistens das Anoden-Verfahren oder das Teague-Verfahren umfasst. Während beide dieser Koagulant-Tauchverfahren eingesetzt werden können, ist erfindungsgemäß das Anoden-Verfahren besonders bevorzugt. Beschreibung dieser Verfahren sind der Veröffentlichung „NATURAL RUBBER DIPPING TECHNOLOGIES, von R. D. Culp und B. L. Pugh, Symposium on Latex as a Barrier Material, April 6/7, 1989, University of Maryland, zu entnehmen. Ein weiteres Dokument, das Tauchverfahren für Neopren-Gummi beschreibt, ist: NEOPRENE LATEX AND ITS APPLICATIONS WITH EMPHASIS ON THE MANUFACTURE OF DIPPED GOODS, von C. H. Gilbert und H. E. Berkheimer. ACS spring Meeting, Rubber Division, Montreal, Quebec, May 27, 1987. Diese Dokumente werden hierin per Bezug mit aufgenommen.

[0014] Eine weitere Textstelle, die das Tauchverfahren für Neopren-Gummis beschreibt, ist die Publikation NEOPRENE LATEXES AND THEIR APPLICATIONS, F. L. McMillan, ACS, Rubber Division, Toronto, Ontario, Canada, May 21–24, 1991. Dieses Dokument liefert eine gute Beschreibung der verschiedenen Zutaten, die in der Formulierung von Neopren-Gummis verwendet werden sowie deren Funktion. Dieses Dokument liefert weiter eine Beschreibung des Anoden-Tauchverfahrens mit der folgenden Formulierung: „Im Anoden-Verfahren wird eine Form in ein Koagulant getaucht, herausgezogen und man lässt diese rotieren, um eine gleichförmige Abscheidung des Koagulantes zu ermöglichen. Nachdem diesem ermöglicht wurde teilweise zu trocknen, während dessen der Koagulant-Film viskoser wird, wird die Form langsam und gleichmäßig in die Latex-Verbindung eingetaucht und dort für eine ausreichende Zeit gehalten, um dem Film den Aufbau der gewünschten Dicke zu ermöglichen. Sie wird dann mit gleichmäßiger Geschwindigkeit herausgezogen – langsam genug, um den Fluss der äußeren Schicht der feuchten Verbindung auf der Form zu minimieren." „Wie beim direkten Tauchverfahren hilft die Rotation der Form nach dem Herausziehen den Film auszuweichen. Dem Eintauchen in die Verbindung folgt oft ein weiteres Eintauchen in einen Koagulans, um den feuchten Film setzen zu lassen. Da die Geschwindigkeit des Aufbaus am Anfang sehr schnell ist, dann aber mit der Verweilzeit rasch abnimmt und da der gesamte Prozess mehrmals wiederholt werden kann, ist es oft günstiger und schneller, mehrere Tauchvorgänge durchzuführen, wenn schwere Filme hergestellt werden sollen."

[0015] Beide der zuletzt genannten Textstellen werden hierin per Referenz aufgenommen.

BEISPIELE

[0016] Unter Verwendung des Anoden-Tauchverfahrens des beschriebenen Typs und einer Formel des in Tabelle 1 gezeigten Typs wurden die Gummihandschuhe hergestellt und gegenüber kommerziellen Neopren-Handschuhen getestet. Die Ergebnisse dieser Tests sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 2

Gummihandschuhe

	500% MOD	Dehnbarkeit	Zugfestigkeit	Handgelenksmaße	Handflächenmaß	Fingermaß	Gewicht	Farbe
Kommerzieller Handschuh	417 psi	830%	3365 psi	0085	0077	0078	5 g	gold
Erfindungsgemäßer Handschuh*	255 psi	1100	2595 psi	0060	0085	0072	13 g	gelb

ASTM STANDARDS	TYP I (natürlich)	TYP II (synthetisch)
500% Modulus	800 PSI MAX	1020 PSI MAX
Dehnbarkeit	750% MIN	650% MIN
Zugfestigkeit	3500 PSI MIN	2470 PSI MIN

* Hinweis: Die erfindungsgemäßen Handschuhe wurden nicht sterilisiert.

Tabelle 3

Gummihandschuhe nach beschleunigter Alterung 158°F - 7 Tage

	500% MOD	Dehnbarkeit	Zugfestigkeit	Handgelenksmaße	Handflächenmaß	Fingermaß	Gewicht	Farbe
Kommerzieller Handschuh	597 psi	787%	2890 psi	0085	0077	0078	15 g	gold
Erfindungsgemäßer Handschuh*	255 psi	933%	3834 psi	0060	0085	0072	13 g	gelb

ASTM STANDARDS	TYP I (natürlich)	TYP II (synthetisch)
500% Modulus	-	-
Dehnbarkeit	560% MIN	490% MIN
Zugfestigkeit	2610 PSI MIN	1740 PSI MIN

* Hinweis: Die erfindungsgemäßen Handschuhe wurden nicht sterilisiert.

Zur Belegung der Tatsache, dass Strahlungs-Sterilisierung die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Handschuhe nicht wesentlich mindert, ist die folgende Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Physikalische Eigenschaften

Vor der Sterilisierung

Test Nr.	Test-Mittelwert der Nr. von Tests	PSI Zugfestigkeit	PSI MODULUS (STRESS)	% Dehnbarkeit	7-Tage PSI Zugfestigkeit	% Dehnbarkeit
1.	3	3,000	200	1,100	4,000	1,000
2.	3	3,125	200	1,100+	-	-

Nach herkömmlicher Strahlungs-Sterilisierung

3.	5	3,500	225	1,080	3,600	880
4.	5	2,600	200	1,100	2,825	850
5.	5	2,550	250	1,090	2,900	820
6.	5	2,700	200	1,090	2,925	850
7.	5	3,500	200	1,090	3,900	850
8.	5	3,650	200	1,090	3,600	900

[0017] Unter Verwendung der gleichen Formel wurden Swanz-Ganz-Ballone vorbereitet. Diese Ballons passierten erfolgreich die standardisierten Druck-Tests.

[0018] Die vorhergehenden Beschreibungen der spezifischen Ausführungsformen der vorliegenden Erfin-

dung wurden zu Zwecken der Illustration und Beschreibung vorgestellt. Diese sind nicht dazu beabsichtigt, erschöpfend zu sein oder die Erfindung auf die offenbarten speziellen Formen zu beschränken, und es ist offensichtlich, dass viele Modifikationen und Variationen im Lichte der obigen Lehre möglich sind. Die Ausführungsformen wurden ausgewählt und beschrieben, um die Prinzipien der Erfindung und deren praktische Anwendung am besten zu erklären, wobei anderen Fachleuten ermöglicht werden soll, die Erfindung und verschiedene Ausführungsformen mit verschiedenen Modifikationen, die für die vorgesehene besondere Verwendung geeignet sind, am besten zu nutzen. Es ist beabsichtigt, dass der Schutzumfang der Erfindung durch die anhängigen Ansprüche und deren Äquivalente definiert wird.

Patentansprüche

1. Gummihandschuh enthaltend:
100 Teile einer Copolymer-Dispersion von Neopren und 2,3-Dichloro-1,3-butadin-Latex, wobei die Copolymer-Dispersion zwischen 25 Gew.-% bis 55 Gew.-% Chlor enthält;
zwischen 0,25 bis 10,00 Teile Plastifizierungsmittel/Stabilisator;
zwischen 0,25 bis 10,00 Teile Antiozonmittel/Plastifizierungsmittel;
zwischen 0,10 bis 1,50 Teile pH-Stabilisatorkomplexbildner;
zwischen 0,10 bis 1,50 Teile pH-Stabilisator;
zwischen 0,25 bis 20,00 Teile Vulkanisierungsaktivator;
zwischen 0,10 bis 3,00 Teile Vernetzer;
zwischen 0,25 bis 4,00 Teile Vulkanisierungsbeschleuniger;
zwischen 0,10 bis 3,00 Teile Antioxidans;
zwischen 0,001 bis 1,00 Teile Gummi-Reodorant;
zwischen 0,001 bis 1,00 Teile Benetzungsmittel/Emulgator;
zwischen 0,001 bis 2,00 Teile Antischaummittel; und
zwischen 0,00 bis 50,00 Teile Gummi-Weichmacher.

2. Der weiche Gummihandschuh nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer zwischen 35 Gew.-% und 45 Gew.-% Chlor enthält.

3. Der weiche Gummihandschuh von Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer 40 Gew.-% Chlor enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen