



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 25 277 T2 2004.12.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 986 608 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 25 277.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/10748**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 923 801.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/054250**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.05.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **03.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **28.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.12.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 13/02**  
**C08J 5/02**

(30) Unionspriorität:  
**864718 28.05.1997 US**

(73) Patentinhaber:  
**Reichhold Inc., Durham, N.C., US**

(74) Vertreter:  
**Freischem und Kollegen, 50667 Köln**

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

(72) Erfinder:  
**GHOSAL, Kanchan, Garland, US; KRISHNAN,  
Venkataram, Cary, US**

(54) Bezeichnung: **ELASTOMERMATERIALIEN FÜR GUMMIGEGENSTÄNDE**

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 vorliegende Erfindung betrifft Polymer-Latex-Zusammensetzungen, die bei der Herstellung von Gummiartikeln benötigt werden. Genauer gesagt bezieht sich die Erfindung auf Polymer-Latex-Zusammensetzungen, die für die Herstellung von Materialien geeignet sind, welche eine Kombination von physikalischen Eigenschaften erfüllen.

## Allgemeiner Stand der Technik

**[0002]** Gummiartikel wie beispielsweise Handschuhe, Kondome, Taschen und dergleichen werden aus Latex-Polymer-Materialien hergestellt und kommen in zahlreichen Anwendungsbereichen wie beispielsweise Medizin, Industrie und Haushalt zum Einsatz. Diese Polymer-Materialien sind gewöhnlich auf Wasser basierende Polymere, die mit kommerziell bekannten Prozessen gefertigt werden. Bei diesen Prozessen ist es wichtig, dass das Latex-Material einen Film auf der Oberfläche einer Form bilden kann. Ein Beispiel für eine derartige Anwendung ist die Herstellung von Latex-Handschuhen. Diese Handschuhe sind allgemein begehrt seitdem sie leicht, dünn, anpassungsfähig, festsitzend und wirklich undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase herstellbar sind. Oft ist es erwünscht, dass die Handschuhe adäquate physikalische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Streckfähigkeit besitzen.

**[0003]** Es wird gewünscht, dass die Handschuhe weich und bequem zu tragen sind und ebenfalls ein Hindernis gegenüber mikrobieller Penetration darstellen. Typischerweise wird eine Kombination aus hoher Zugfestigkeit und Streckfähigkeit verbunden mit einem niedrigen Modul bevorzugt. Ein niedriges Modul und eine hohe Streckfähigkeit führen gewöhnlich zu einem anpassungsfähigerem und bequemerem Handschuh. Zusätzlich benötigt der Handschuh einen ausreichenden Sitz [snap] oder elastisches Rückstellvermögen.

**[0004]** Herkömmliche Latex-Handschuhe wurden wegen ihrer Elastizität und adäquater physikalischer Eigenschaften gewöhnlich aus Naturgummi hergestellt. Dennoch sind viele Benutzer dieser Handschuhe allergisch gegenüber den Proteinen, die in dem natürlichen Gummi gefunden wurden. Diese Einzelpersonen bekommen Schwierigkeiten, wenn sie die Handschuhe tragen. Als Folge gab es Bemühungen Handschuhe aus synthetischen Materialien zu entwickeln, die mit den Handschuhen aus Naturgummi in Komfort und den physikalischen Eigenschaften vergleichbar sind. Eine synthetische Alternative konzentrierte sich auf den Gebrauch von Poly(vinylchlorid) (PVC). PVC ist gewöhnlich weichgemacht, um für den Einsatz als Handschuh ausreichend geschmeidig zu sein. Handschuhe, die aus PVC hergestellt wurden, sind in vieler Hinsicht lästig. Beispielsweise sind die Handschuhe normalerweise sehr hart und unkomfortabel für den Träger. Ferner kann der Weichmacher aus dem PVC wandern und austreten, wenn er in Kontakt mit Lösungsmitteln tritt. Ebenfalls nimmt man an, dass synthetische Handschuhe, die aus Vinylmaterialien hergestellt wurden, aufgrund der fehlerhaften Membran, nur eine ungenügende Barriere für Mikroorganismen darstellen.

**[0005]** Eine weitere mögliche Alternative zu den Handschuhen aus Naturgummi wird im U.S. Patent Nr. 5,014,362 von Tillotson et al. beschrieben. Das Patent von Tillotson et al. schlägt Handschuhe vor, die aus elastomerem Material hergestellt werden, die angeblich adäquate physikalische Eigenschaften bezogen auf Flüssigkeitsdurchlässigkeit, Stärke und Elastizität besitzen sollen. Es wird berichtet, dass die Handschuhe aus einem Nitril enthaltenden Gummi bestehen, genauer gesagt aus einem carboxylierten Nitril enthaltenden Butadien-Gummi. Nitril enthaltende Gummi-Handschuhe werden gewöhnlich beim Einsatz von intensiv beanspruchenden Endverbraucheranwendungen gewünscht, wie solchen, die oft hochwertigere Eigenschaften gegenüber Lösungsmittel- und Stichresistenz benötigen. Dennoch ist es auch bei gängigeren, weniger anspruchsvollen Anwendungen für Handschuhe häufig nötig solche Eigenschaften zu haben.

**[0006]** Latex-Polymere gebildet aus Styrol und Butadien wurden beim Versuch synthetische Handschuhe herzustellen genutzt. Dennoch waren diese Materialien weitestgehend unbrauchbar, da sie gewöhnlich außerstande waren effektiv „einzutauchen“ [dip], d. h. zu koagulieren, um einen dünnen, gleichmäßigen, fehlerfreien Film zu bilden. Ferner besitzt der dünne Film gewöhnlich keine ausreichenden physikalischen Eigenschaften, um allein als Handschuh verwendet zu werden. Meist wird gewünscht ein Handschuh aus einer dünnen Schicht herzustellen, der angenehm im Gebrauch ist und eine sichere Barriere gegenüber Mikroorganismen und Chemikalien liefert. Entsprechend sollten die Handschuhe eine hohe Zugfestigkeit und hohe Streckfähigkeit und ein niedriges Modul aufweisen. Diese Kombination von Eigenschaften ist normalerweise schwer zu erreichen, da Gewebe mit hoher Zugfestigkeit eine geringe Streckfähigkeit und ein hohes Modul besitzen.

**[0007]** Im Stand der Technik besteht weiterhin Bedarf für ein synthetisches Latex Material, welches geeignet ist, um Gummi-Artikel zu formen, die frei von natürlichen Gummi-Proteinen sind und die einen großen Bereich der gewünschten physikalischen Eigenschaften bezogen auf Stärke, Dehnbarkeit und Modul liefern, genauso wie angemessene Komforteigenschaften für den Benutzer. Ferner ist es ebenfalls wünschenswert einen Handschuh aus Materialien zu produzieren, der bei allgemeinen Anwendungen hinsichtlich der Kosten mit natürlichem Gummi wettbewerbsfähig sind.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0008]** In Hinblick auf das oben gesagte, ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen kreuzvernetzten Film, gebildet aus einer Polymer-Latex-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, der geeignet ist, um Gummi-Artikel, frei von natürlichem Gummi herzustellen und wünschenswerte physikalische Eigenschaften an die daraus hergestellten Artikel weitergibt.

**[0009]** Zu diesem und zu anderen Zwecken ist es ein Merkmal der vorliegenden Erfindung einen kreuzvernetzten Film gebildet aus einer Polymer-Latex-Zusammensetzung, die Polymer-Latex-Zusammensetzung umfasst etwa 5 bis etwa 65 Gewichts-Prozent eines aromatischen Vinylmonomers, etwa 35 bis 90 Gewichts-Prozent eines konjugierten Dienmonomers und etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsprozent einer Komponente ausgewählt aus einem ungesättigten Säuremonomer, einem Partialester eines ungesättigten Polycarbonsäuremonomers und deren Mischungen, wobei der kreuzvernetzte Film eine Zugfestigkeit von wenigstens 1000 psi ( $6,8 \times 10^6$  Pa), eine Streckfähigkeit von etwa 400 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als etwa 500 psi ( $3,4 \times 10^6$  Pa) hat. Die Gewichtsprozent basieren auf dem Gesamtgewicht der Monomere. Ein bevorzugtes Arylvinylmonomer ist Styrol. Ein bevorzugtes konjugiertes Dienmonomer ist 1,3-Butadien. Eine bevorzugte Komponente ist ein ungesättigtes Mono- oder Dicarbonsäuremonomer.

**[0010]** In einem anderen Merkmal liefert die Erfindung einen Handschuh, der aus dem erfindungsgemäßen kreuzvernetzten Film besteht. Der Handschuh hat eine Zugfestigkeit von 1000 psi ( $6,8 \times 10^6$  Pa), eine Streckfähigkeit von etwa 400 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als etwa 500 psi ( $3,4 \times 10^6$  Pa).

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0011]** Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detaillierter beschrieben, wobei bevorzugte Ausführungsformen aufgezeigt werden. Die Erfindung kann jedoch verschiedene Ausführungsformen umfassen und sollte nicht begrenzt auf die hier festgelegten Ausführungsformen ausgelegt werden. Allerdings werden diese Ausführungsformen geliefert, so dass die Offenbarung vollständig und abgeschlossen sein wird und den Gegenstand der Erfindung für den Fachmann vollständig abdeckt.

**[0012]** Die Erfindung betrifft einen kreuzvernetzten Film, gebildet aus einer Polymer-Latex-Zusammensetzung, die Polymer-Latex-Zusammensetzung besteht aus etwa 5 bis etwa 65 Gewichts-Prozent eines aromatischen Vinylmonomers, etwa 35 bis etwa 90 Gewichts-Prozent eines konjugierten Dienmonomers und etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichts-Prozent einer Komponente ausgewählt aus einem ungesättigten Säuremonomer, einem Partialester eines ungesättigten Polycarbonsäuremonomers und deren Mischungen, der kreuzvernetzte Film hat eine Zugfestigkeit von wenigstens 1000 psi ( $6,8 \times 10^6$  Pa), eine Streckfähigkeit von etwa 400 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als etwa 500 psi ( $3,4 \times 10^6$  Pa). Die Gewichtsprozent basieren auf dem absoluten Gewicht der Monomere.

**[0013]** Im Sinne der Erfindung ist der Begriff „aromatisches Vinylmonomer“ weit zu interpretieren und umfasst zum Beispiel Aryl- und heterocyclische Monomere. Exemplarisch umfassen die aromatischen Vinylmonomere, die in der Polymer-Latex-Zusammensetzung verwendet werden beispielsweise Styrol und Styrolerivate wie Alphamethylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, tert-Butylstyrol, Monochlorostyrol, Dichlorostyrol, Vinylbenzylchlorid, Vinylpyridin, Fluorostyrol, Alkoxytyrol (z. B. para-Methoxytyrol) und dergleichen, zusammen mit Mischungen und Beimengungen daraus. Zusätzlich zu dem Umfang der Zusammensetzung die hierdurch festgesetzt wurde, kann das aromatische Vinylmonomer in einer Menge verwendet werden, die auf dem absoluten Gewicht der Monomere basiert, bevorzugt von etwa 5 bis etwa 50 Prozent des Gewichtes und meist bevorzugt zwischen etwa 10 bis etwa 40 Prozent des Gewichtes. Eine besonders bevorzugtes aromatisches Vinylmonomer ist Styrol.

**[0014]** Geeignete konjugierte Dienmonomere, die verwendet werden können, jedoch nicht begrenzt sind auf, umfassen  $C_4$  bis  $C_9$  Diene, solche wie beispielsweise Butadienmonomere wie 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-bu-

tadien, 2 Chloro-1,3-butadien und dergleichen. Beimengungen oder Kopolymere der Dienmonomere können ebenfalls verwendet werden. Zusätzlich zu dem Umfang der Zusammensetzung, die hierdurch festgesetzt wurde, können die konjugierten Diene in einer Menge verwendet werden, die auf dem absoluten Gewicht der Monomere basiert, bevorzugt von etwa 40 bis etwa 90 Prozent des Gewichtes, meist werden zwischen etwa 55 bis etwa 80 Prozent des Gewichtes bevorzugt. Für ein Handschuhmaterial mit einem weicheren Gefühl, ist es besonders angenehm von etwa 60 bis etwa 95 Prozent des Gewichtes eines konjugierten Dienmonomeres zu verwenden. Ein besonders bevorzugtes konjugiertes Dien ist das 1,3-Butadien.

**[0015]** Mehrere ungesättigte Säuremonomere können für die Polymer-Latex-Verbindung verwendet werden. Beispielhafte Monomere diesen Typs umfassen, aber sind nicht begrenzt auf, ungesättigte Mono- oder Dicarboxylsäuremonomere wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und dergleichen. Derivate, Beimengungen und Mischungen der oben genannten können verwendet werden. Methacrylsäure wird bevorzugt verwendet.

**[0016]** Nutzbare Partialester der ungesättigten Polycarbonsäuremonomere, die der Polymer-Latex-Zusammensetzung zugefügt werden können sind zahlreich. Diese Monomere umfassen typischerweise ungesättigte Di- oder höhere Säuremonomere, in denen mindestens eine der Carboxylgruppen verestert ist. Ein Beispiel dieser Monomergruppe ist  $\text{ROOC-CH=CH-COOH}$  wobei R eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{12}$  Alkylgruppe wie beispielsweise Monomethylmaleat, Monobutylmaleat und Monoctylmaleat ist. Halbe Ester der Itaconsäure, die  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{12}$  Alkylgruppen wie Monomethylitaconat haben, können ebenfalls verwendet werden. Andere halbe Ester, solche bei denen das R in der oben genannten Formel eine Oxyalkylkette statt des Alkyls ist, können ebenfalls verwendet werden. Beimengungen oder Kopolymere der Partialester der ungesättigten Polycarbonsäuremonomere können ebenfalls verwendet werden.

**[0017]** Zusätzlich zu der Reihe der Zusammensetzungen, die oben festgesetzt wurde, können ungesättigte Säuremonomere oder Partialester der ungesättigten Polycarbonsäuremonomere oder Mischungen daraus verwendet werden, die bevorzugte Menge liegt zwischen etwa 1,5 bis etwa 5 Prozent basierend auf dem absoluten Monomer.

**[0018]** Mehrere zusätzliche Komponenten können für die Polymer-Latex-Zusammensetzung verwendet werden. Zum Beispiel Stickstoff enthaltende Monomere, wie beispielsweise auf Acrylamid basierende Monomere können angewendet werden und umfassen zum Beispiel Acrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Methacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-N'-Methylenbis-acrylamid; alkylierte N-Methylolacrylamide wie N-Methoxymethylacrylamid und N-Butoxymethylacrylamid und Nitrile wie Acrylonitril und Methacrylonitril. Beimengungen und Mischungen der oben genannten können verwendet werden.

**[0019]** Die Polymer-Latex-Zusammensetzung kann ebenfalls nicht-aromatische ungesättigte Monocarboxylestermonomere wie beispielsweise Acrylate und Methacrylate enthalten. Die Acrylate und Methacrylate können funktionelle Gruppen wie Aminogruppen, Hydroxgruppen, Epoxgruppen und Ähnliche enthalten. Beispielhafte Acrylate und Methacrylate umfassen Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, 3-Chlor-2-Hydroxybutylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und Ähnliche. Beispielhafte aminofunktionelle Methacrylate umfassen t-Butylaminoethylmethacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat. Nutzbare nicht-aromatische Dicarboxylestermonomere können ebenfalls verwendet werden so wie beispielsweise Alkyl und Dialkylfumarate, Itaconate und Maleate mit einer Alkylgruppe die zwischen ein bis acht Kohlenstoffe mit oder ohne funktionelle Gruppe enthält. Spezifische Monomere umfassen Diethyl- und Dimethylfumarate, Itaconate und Maleate. Andere nutzbare nicht-aromatische Dicarboxylestermonomere umfassen Di-(Ethylenglykol)-maleat, Di-(ethylenglykol)-itaconat, Bis-(2-Hydroxyethyl)-maleat, 2-Hydroxyethylmethylefumarat und Ähnliche. Die Mono- und Dicarboxylsäureestermonomere können beigemischt oder miteinander kopolymerisiert sein. Andere Monomere wie Vinylester, Vinylhalide und Vinylidenhalide können ebenfalls verwendet werden.

**[0020]** Die Polymer-Latex-Zusammensetzung kann auch andere Komponenten wie beispielsweise Urethane, Epoxide, Melamin-Formaldehyd-Harze und konjugierte Dienpolymere (z. B., Polybutadien, Polyisopren und Polychloropren) enthalten. Beimengungen, Derivate und Mischungen daraus können ebenfalls verwendet werden.

**[0021]** Konventionelle oberflächenaktive Stoffe und emulgierende Stoffe können in der Polymer-Latex-Zusammensetzung verwendet werden. Polymerisierbare oberflächenaktive Stoffe, die in das Latex eingebaut

werden können, können ebenfalls verwendet werden. Beispielsweise können anionische oberflächenaktive Stoffe aus der großen Klasse der Sulfonate, Sulfate, Ethersulfate, Sulfosuccinate, Diphenyloxid-Disulfonat und Ähnlichen ausgewählt werden, die entgültige Auswahl obliegt dem Fachmann. Nichtionische oberflächenaktive Stoffe können ebenso verwendet werden, um die Eigenschaften des Filmes und der Handschuhe zu verbessern und können aus der Familie der Alkylphenoxypoly(ethyleneox)ethanole ausgewählt werden, die Alkylgruppe variiert charakteristisch von  $C_7$  bis  $C_{18}$  und die Ethylenoxid-Einheiten variiert zwischen 4–100 Molen. Verschiedene bevorzugte oberflächenaktive Stoffe dieser Klasse umfassen ethoxylierte Oktyl- und die Nonylphenole. Ethoxylierte Alkohole sind ebenfalls erwünschte oberflächenaktive Stoffe. Ein charakteristischer anionischer oberflächenaktiver Stoff wird aus der Familie der Diphenyloxiddisulfonate ausgewählt, wie Benzen-sulfonsäure, Dodecyloxydi-, Dinatriumsalz.

**[0022]** Ein Initiator, der die Polymerisation der Latex-Zusammensetzung erleichtert, kann beispielsweise Materialien wie Persulfate, organische Peroxide, Perester und Azoverbindungen wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) umfassen. Bekannte Initiatoren umfassen solche, wie beispielsweise Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzoylhydroperoxid und Tertbutylhydroperoxid. Bevorzugte Initiatoren sind Persulfatinitiatoren, wie beispielsweise Ammoniumpersulfat und Kaliumpersulfat. Redoxinitiatoren, die dem Fachmann gut bekannt sind, können ebenfalls verwendet werden.

**[0023]** Das Polymer kann kreuzvernetzte Stoffe und andere Additive enthalten, die Auswahl derer, die schließlich verwendet werden, obliegt dem Fachmann. Beispielhafte kreuzvernetzende Stoffe umfassen Vinylverbindungen (z. B., Divinylbenzol); Allyl-Verbindungen (z. B., Allylmethacrylat, Diallylmaleat) und multifunktionelle Acrylate (z. B., di-, tri- und tetra-(Meth)-acrylate), Schwefel- und Metalloxide (z. B., Zinkoxid). Peroxide können ebenfalls verwendet werden. Zusätzliche Inhaltsstoffe, die verwendet werden können umfassen, aber sind nicht begrenzt auf, Chelatbildner (z. B., Ethylendiamin-tetra-essigsäure), Dispersionsmittel (z. B., Salze der kondensierten Naphthalensulfonsäure), Puffersubstanzen (z. B., Ammoniumhydroxid) und Polymerisationsinhibitoren (z. B., Hydrochinon). Kettenübertragungsagenzien (z. B., t-Dodecylmercaptan) können ebenfalls bei der Erfindung verwendet werden, vorzugsweise weniger als ungefähr 2 Prozent basierend auf dem Gewicht der Monomere. Besonders bevorzugt wird das Kettenübertragungsagens von etwa 0,3 bis etwa 1,5 Gewichts-Prozent verwendet, besonders bevorzugt von etwa 0,3 bis etwa 1,0 Gewichts-Prozent.

**[0024]** Die Monomere, die bei der Herstellung der Polymer-Latex-Zusammensetzung verwendet werden, können in einer Art polymerisiert werden, die dem Fachmann bekannt ist. Zum Beispiel können die Monomere bei einer bevorzugten Temperatur zwischen etwa 40°F (4,4°C) und 200°F (93°C) und besonders bevorzugt zwischen etwa 50°F (10°C) und 150°F (66°C) polymerisiert werden.

**[0025]** Vorzugsweise hat die Polymer-Latex-Zusammensetzung einen Gelgehalt, der nicht über etwa 85 Prozent liegt, vorzugsweise nicht über etwa 75 Prozent, besonders bevorzugt nicht über etwa 50 Prozent. Meist bevorzugt liegt der Gelgehalt der Polymer-Latex-Zusammensetzung nicht über 30 Prozent. Im Sinne der Erfindung bezieht sich der Begriff „Gelgehalt“ auf die Höhe (Prozent) der inneren Kreuzvernetzung innerhalb der Polymer-Latex-Zusammensetzung. Genauer gesagt kann der Gelgehalt als unlösliche Fraktion der Polymer-Latex-Zusammensetzung angesehen werden. Der Gelgehalt kann mit verschiedenen anerkannten Techniken bestimmt werden. Eine Technik konzentriert sich auf das Koagulieren der Latex-Zusammensetzung in isopropylalkohol und dann das Trocknen der Zusammensetzung. Der Teil der getrockneten Zusammensetzung, der in Toluol unlöslich ist, wird als der prozentuale Gelgehalt definiert.

**[0026]** Obwohl die Anmelder nicht wünschen an irgendwelche Theorien gebunden zu werden, wird vermutet, dass der prozentuale Gelgehalt durch zahlreiche Faktoren beeinflusst werden kann, wie beispielsweise Temperatur, Reaktionslaufzeit, Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionszeit, Konzentration des Katalysators, Konzentration des Kettenübertragungsagens und Konzentration des kreuzvernetzenden Agens.

**[0027]** Die Polymer-Latex-Zusammensetzung kann ebenfalls verschiedene Werte des Molekulargewichtsmittel des Polystyrolequivalentgewichts haben. Der Begriff Molekulargewichtsmittel des Polystyrolequivalentgewichts bezieht sich auf das Molekulargewicht der löslichen Fraktion des Polymers in Tetrahydrofuran, THF. Das Verfahren, um diesen Wert zu bestimmen, ist dem Fachmann bekannt. Normalerweise wird das Molekulargewicht der löslichen Fraktion des Polymers gelpermeationschromatographisch (GPC) bestimmt. Vorzugsweise hat die Polymer-Latex-Zusammensetzung ein Molekulargewichtsmittel des Polystyrolequivalentgewichts von etwa 40.000 bis etwa 500.000 und mehr, bevorzugt von etwa 70.000 bis etwa 400.000.

**[0028]** Zahlreiche herzustellende Artikel können aus dem erfindungsgemäßen kreuzvernetzten Film gestaltet werden. Solche Latexartikel umfassen gewöhnlich solche, die normalerweise aus Naturgummi gefertigt wer-

den und direkten Kontakt zum menschlichen Körper haben. Beispielhafte herzustellende Artikeln umfassen, aber sind nicht begrenzt auf, Handschuhe, Kondome, medizinische Geräte, Katheterröhren, Ballons, Blutdruckmanschetten. Beispielhafte Verfahren werden im U.S Patent Nr. 5,084,514 von Szczechura et al. beschrieben. Normalerweise wird die Polymer-Latex-Zusammensetzung mit einem oder mehreren Kreuzvernetzern (z. B., Metalloxide wie Zinkoxid, Schwefel und Peroxide), zusammen mit Antioxidantien, Füllstoffen und anderen Inhaltsstoffen vermischt. Das Verbinden oder Mischen kann in jeglicher geeigneter Weise erfolgen. Passende Modelle oder Formen in Gestalt einer Hand, werden im Ofen erhitzt und dann in ein Koagulans untergetaucht oder eingetaucht. Ein nutzbares Koagulans ist beispielsweise eine Lösung aus einem Metallsalz, vorzugsweise Kalziumnitrat in Wasser oder Alkohol. Die Form wird dann von dem Koagulans entfernt und die überschüssige Flüssigkeit wird trocknen gelassen. Als Ergebnis verbleibt eine Schicht des Koagulans auf der Form.

**[0029]** Die Form, die mit dem Koagulans überzogen ist, wird dann in die Polymer-Latex-Zusammensetzung untergetaucht oder eingetaucht. Das Latex koaguliert und bildet einen Film auf der Form. Die Zeitdauer, während der die Form in das Latex untergetaucht wird, ist entscheidend für die Dicke des Films. Je länger die Verweildauer, desto dicker der Film.

**[0030]** Dann wird die Form vom Latex entfernt und in ein Wasserbad getaucht, um das Koagulans und einige der oberflächenaktiven Stoffe zu entfernen. Die Latex ummantelte Form wird dann in einen Trockenofen mit einer Temperatur vorzugsweise zwischen etwa 60°C und etwa 100°C verbracht, um das Wasser von dem Film zu entfernen. Wenn der Film trocken ist, wird die Form in einen Vulkanisierofen verbracht, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 170°C für etwa 5 bis etwa 30 Minuten. Falls gewünscht kann derselbe Ofen zum Trocknen und Vulkanisieren verwendet werden und die Temperatur kann mit der Zeit erhöht werden.

**[0031]** Der vulkanisierte Handschuh wird von der Form entfernt. Er kann eingepudert oder nachbehandelt werden, um ein leichtes Aus- und Anziehen zu ermöglichen. Der Handschuh hat vorzugsweise eine Wandstärke von etwa 3 mil ( $7,6 \times 10^{-3}$  cm) bis etwa 20 mil ( $5,1 \times 10^{-2}$  cm).

**[0032]** Der kreuzvernetzte Film und der Handschuh der vorliegenden Erfindung können verschiedene physikalische Eigenschaften haben. Vorzugsweise haben die oben genannten Materialien eine Zugfestigkeit von wenigstens etwa 1500 psi, eine Streckfähigkeit von wenigstens etwa 450 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als etwa 450 psi ( $3,1 \times 10^6$  Pa).

**[0033]** Meist haben die Materialien eine bevorzugte Zugfestigkeit von wenigstens etwa 2000 psi ( $1,4 \times 10^7$  Pa), eine Streckfähigkeit von wenigstens etwa 500 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als 400 psi ( $2,7 \times 10^6$  Pa).

**[0034]** Der kreuzvernetzte Film oder Handschuh der vorliegenden Erfindung kann verschiedene Prozentbereiche von Anschwellungswerten haben. Der Prozentbereich der Anschwellung wird normalerweise bestimmt in Xylol in Übereinstimmung mit ASTM Test Nr.: D-471 und ist ein Index der kreuzvernetzten Dichte des kreuzvernetzenden Films. Vorzugsweise hat der kreuzvernetzte Film einen Anschwellungsprozentbereich von über etwa 300 Prozent.

**[0035]** Zusätzlich zu dem oben gesagten, können der kreuzvernetzte Film und der Handschuh der Erfindung zusätzliche (wenigstens einen Zweiten) Polymerfilme in Kontakt dazu enthalten, so dass Verbundstrukturen gebildet werden. Die Anwendung des zusätzlichen Polymerfilms kann durch Techniken erreicht werden, die dem Fachmann bekannt sind. Zum Beispiel, können die Polymerfilme auf dem kreuzvernetzten Film durch Anstreichen, Sprühen oder „Überdippen“ [overdipping] gebildet werden. Die entstehenden Materialien können dann getrocknet und vulkanisiert werden gemäß der bekannten und anerkannten Verfahren. Die zusätzlichen Polymerfilme können aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt werden, diese umfassen, sind jedoch nicht begrenzt auf, Neopren, Nitril, Urethan, Akryle, Polybutadien, Polyisopren und Ähnliche. Mischungen aus den oben genannten können ebenfalls verwendet werden. Die zusätzlichen Polymerfilme können in verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Zum Beispiel kann bei einer Ausführungsform ein zusätzlicher Film über dem kreuzvernetzten Film positioniert werden. Bei einer zweiten Ausführungsform kann ein zusätzlicher Film unter dem kreuzvernetzten Film positioniert werden. Bei einer dritten Ausführungsform kann der kreuzvernetzte Film zwischen zwei zusätzlichen Filmen lokalisiert sein. Die Konfiguration der verschiedenen Filme kann je nach Wunsch durch den Fachmann ausgewählt werden.

**[0036]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich erläutern und sind nicht darauf beschränkt.

## Beispiel 1

**[0037]** 150 Teile pro Hundert Monomere (phm) von demineralisiertem Wasser werden in einen 1 Gallone-Reaktor gefüllt.

**[0038]** Hinzugefügt werden 61 phm Butadien, 34 phm Styrol und 5 phm Methakrylsäure zusammen mit 0,05 phm Ethyendiamintetracetsäure (EDTA), 2 phm eines oberflächenaktiven Stoffes (z. B., Benzensulfonsäure, Dodecyloxydi-, Dinatriumsalz), 0,6 phm t-Dodecylmercaptan, 0,05 phm Kaliumpersulfat und 0,3 phm Natriumsalz von kondensiertem Naphthalensulfonsäure in einen gerührten Reaktor. Die oben genannte Mischung wird geschüttelt und die Temperatur steigt auf 120°F (49°C). Die Temperatur wird zunehmend auf 140°C gesteigert. Nach 12,5 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von Hydrochinon gestoppt. Die Umwandlung sollte 91,5 Prozent betragen. Der pH-Wert des Latex steigt auf 7 bis 7,5 durch die Verwendung von Ammoniumhydroxid. Das Latex wird dann konzentriert auf einen absoluten Gehalt an Trockenmasse von 44,9 Prozent und eine Viskosität von 130 cps. Das Latex hat einen Gelgehalt von 9 Prozent.

**[0039]** Das Latex wird kombiniert mit 0,5 phm Natriumdodecylbenzensulfonat und der pH-Wert steigt auf 8,5 durch den Gebrauch von  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Das Latex wird weiter verbunden mit 0,25 Zinkdibutyldithiocarbamat, 0,5 phr Schwefel und 1 phr  $\text{ZnO}$ .

**[0040]** Das auf diese Weise hergestellt verbundene Latex koaguliert auf einer Form und der Film kreuzvernetzt wie folgt. Bei einer Temperatur von 70°C wird eine Form in ein Koagulans eingetaucht (35 prozentige Lösung von Kalziumnitrat in Wasser), teilweise getrocknet und dann für 5 bis 60 Sekunden in das Latex eingetaucht. Ein 5 bis 10 ml ( $1,3 \times 10^{-2}$  bis  $2,6 \times 10^{-2}$ ) Polymerfilm wird auf der Form abgelagert. Der Film wird 2 bis 5 Minuten auf der Form getrocknet, in warmem Wasser ausgewaschen und in einem Ofen bei 70°C für 20 Minuten getrocknet. Schließlich härtet der Film für 10 Minuten bei 132°C aus.

**[0041]** Die Zugeigenschaften des Films werden bestimmt mittels ASTM D-412 und sind unten aufgeführt:

M100	M200	M300	M400	M500	$T_b$	e %
227	323	432	580	790	1309	661
(1,5 x $10^6$ Pa)	(2,2 x $10^6$ Pa)	(3,0 x $10^6$ Pa)	(4,0 x $10^6$ Pa)	(5,4 x $10^6$ Pa)	(9,0 x $10^6$ Pa)	

M100–M500 Modul (psi)

$T_b$  Zugfestigkeit (psi)

e%: prozentuale Dehnung

**[0042]** Der Schwellbereich des Filmes in Xylol unter Anwendung von ASTM D-471 ist größer als 500 Prozent.

## Beispiel 2

**[0043]** Eine Latex-Zusammensetzung ähnlich der in Beispiel 1 wurde mit 62 phm Butadien, 34 phm Styrol und 4 phm Methacrylsäure zubereitet. Das Latex wird dann konzentriert auf einen absoluten Gehalt an Trockenmasse von 43,8 Prozent und eine Viskosität von 90 cps. Das Latex hatte einen Gelgehalt von 6 Prozent. Das Molekulargewichtsmittel des Polystyrolequivalentgewichts der löslichen Fraktion lag bei 215.000. Das Latex wurde in einem koagulierten Film hergestellt unter Anwendung des in Beispiel 2 [Beispiel 1] beschriebenen Verfahrens mit der Ausnahme, dass 2,5 phr Zinkoxid, 1 phr Schwefel und 0,5 phr Zinkbutyldithiocarbamat verwendet wurden.

**[0044]** Die Zugeigenschaften des Films werden bestimmt mittels ASTM D-412 und sind unten aufgeführt:

M100	M200	M300	M400	M500	$T_b$	e %
365	592	862	1268	1861	2507	576
(2,5 x $10^6$ Pa)	(4,1 x $10^6$ Pa)	(5,9 x $10^6$ Pa)	(8,7 x $10^6$ Pa)	(1,3 x $10^7$ Pa)	(1,7 x $10^8$ Pa)	

**[0045]** Der Schwellbereich des Filmes in Xylol unter Anwendung von ASTM D-471 ist größer als 500 Prozent.

#### Beispiel 3

**[0046]** Eine Latex-Zusammensetzung ähnlich der in Beispiel 1 wurde hergestellt mit 63 phm Butadien, 43 phm Styrol und 3 phm Methacrylsäure. Das Latex wird dann konzentriert auf einen absoluten Gehalt an Trockenmasse von 44,5 Prozent und eine Viskosität von 100 cps. Das Latex hatte einen Gelgehalt von 8 Prozent. Das Molekulargewichtsmittel des Polystyroläquivalentgewichts der löslichen Fraktion lag bei 225.000. Das Latex wurde in einem koagulierten Film hergestellt unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens mit Ausnahme, dass 1,5 phr Zinkoxid verwendet wurde.

**[0047]** Die Zugeigenschaften des Films werden bestimmt mittels ASTM D-412 und sind unten aufgeführt:

M100	M200	M300	M400	M500	T <sub>b</sub>	e %
186	279	383	523	758	1705	693
(1,3 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(1,9 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(2,6 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(3,5 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(5,2 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(1,2 x 10 <sup>7</sup> Pa)	

**[0048]** Der Schwellbereich des Filmes in Xylol unter Anwendung von ASTM D-471 ist größer als 300 Prozent.

#### Beispiel 4

**[0049]** Eine Latex-Zusammensetzung ähnlich der in Beispiel 1 wurde hergestellt mit 61 phm Butadien, 34 phm Styrol und 5 phm Methacrylsäure. Das Latex wird dann konzentriert auf einen absoluten Gehalt an Trockenmasse von 43,4 Prozent und eine Viskosität von 80 cps. Das Latex hatte einen Gelgehalt von 78 Prozent. Das Latex wird verbunden mit 0,5 phm Natriumdodecylbenzensulfonat, der pH-Wert wird erhöht auf 8,5 durch Verwendung von NH<sub>4</sub>OH. Das Latex wird weiter verbunden mit 1 phr Zinkoxid, 0,5 phr Schwefel und 0,25 phr Zinkbutyldithiocarbamate.

**[0050]** Das zusammengesetzte Latex wird auf einer Metallplatte koaguliert und der Film wird wie folgt kreuzvernetzt. Bei einer Temperatur von 70°C wird eine Metallplatte in ein Koagulans eingetaucht (35-prozentige Lösung von Kalziumnitrat in Alkohol), teilweise getrocknet und dann für 60 Sekunden in Latex getaucht. Ein 8 bis 14 mil (2,1 × 10<sup>-2</sup> bis 3,6 × 10<sup>-2</sup>) Polymerfilm wird auf der Platte abgelagert. Der Film wird in warmem Wasser ausgewaschen und trocknet in einem Ofen bei 70°C für 2 Stunden. Abschließend härtet der Film für 15 Minuten bei 132°C aus.

**[0051]** Die Zugeigenschaften des Films werden bestimmt mittels ASTM D-412 und sind unten aufgeführt:

M100	M200	M300	M400	M500	T <sub>b</sub>	e %
308	443	595	818	1194	2187	632
(2,1 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(3,1 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(4,1 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(5,6 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(8,2 x 10 <sup>6</sup> Pa)	(1,5 x 10 <sup>7</sup> Pa)	

**[0052]** Bei der Spezifizierung und den Beispielen wurden typische bevorzugte Anwendungsformen der Erfindung aufgezeigt und obwohl spezifische Begriffe verwendet wurden, wurden sie nur in einem allgemeinen und beschreibenden Sinne verwendet und nicht um den Umfang der Erfindung zu begrenzen, der in den nachfolgenden Ansprüchen bekannt gegeben wird.

#### Patentansprüche

1. Kreuzvernetzter Film, gebildet aus einer Polymer-Latex-Zusammensetzung, wobei die Polymer-Latex-Zusammensetzung umfasst:

etwa 5 bis etwa 65 Gew.-% eines aromatischen Vinylmonomers;

etwa 35 bis etwa 90 Gew.-% eines konjugierten Dienmonomers; und



etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% einer Komponente ausgewählt aus einem ungesättigten Säuremonomer, einem Partialester eines ungesättigten Polycarbonsäuremonomers und deren Mischungen;  
wobei der kreuzvernetzten Film eine Zugfestigkeit von wenigstens etwa 1000 psi ( $6,8 \times 10^6$  Pa), eine Streckfähigkeit von etwa 400 Prozent und ein Modul bei 100 Prozent Streckung von nicht mehr als etwa 500 psi ( $3,4 \times 10^6$  Pa) aufweist.

2. Kreuzvernetzter Film gemäß Anspruch 1, wobei die Polymer-Latex-Zusammensetzung ein Molekulargewichtsmittel des Polystyrolequivalentgewichts im Bereich von etwa 40.000 bis etwa 500.000 aufweist.

3. Kreuzvernetzter Film gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, wobei der kreuzvernetzte Film eine prozentuale Flächenquellung von mehr als etwa 300 Prozent aufweist.

4. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei die Polymer-Latex-Zusammensetzung einen Gelanteil von nicht mehr als etwa 85 Prozent aufweist.

5. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das aromatische Vinylmonomer Styrol ist.

6. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei das konjugierte Dienmonomer Butadien ist.

7. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Komponente ein ungesättigtes Säuremonomer ist.

8. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Polymer-Latex-Zusammensetzung weiterhin eine Komponente enthält, die ausgewählt ist aus Harnstoff, Epoxide, Melamin-Formaldehyd-Harzen, einem konjugierten Dienmonomer und deren Mischungen.

9. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Polymer-Latex-Zusammensetzung umfasst:  
etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% eines aromatischen Vinylmonomers;  
etwa 55 bis etwa 80 Gew.-% eines konjugierten Dienmonomers; und  
etwa 1,5 bis etwa 5 Gew.-% einer Komponente ausgewählt aus einem ungesättigten Säuremonomer, einem Partialester eines ungesättigten Polycarbonsäuremonomers und deren Mischungen.

10. Kreuzvernetzter Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, weiterhin enthaltend einen zweiten polymeren Film, der unter Ausbildung einer Schichtfilmstruktur mit dem kreuzvernetzten Film in Kontakt steht.

11. Handschuh bestehend aus einem kreuzvernetzten Film gemäß einem der voranstehenden Ansprüche.

12. Handschuh gemäß Anspruch 11, wobei der Handschuh eine Wandstärke im Bereich von etwa 3 mil ( $7,6 \times 10^{-3}$  cm) bis etwa 20 mil ( $5,1 \times 10^{-2}$  cm) hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen