

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 499**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08J 3/26** (2006.01)  
**C08J 5/02** (2006.01)  
**A61B 19/04** (2006.01)  
**A61F 6/04** (2006.01)  
**B01J 19/12** (2006.01)  
**B01J 19/24** (2006.01)  
**C08J 3/28** (2006.01)  
**B29C 41/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10717471 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2408849**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un elastómero reticulado**

30 Prioridad:

**17.03.2009 AT 4212009**

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

**01.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOLZNER, ARMIN;  
KERN, WOLFGANG;  
SCHALLER, RAIMUND y  
SCHLÖGL, SANDRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 544 499 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 producción de un elastómero reticulado

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elastómero reticulado mediante irradiación de una dispersión polimérica de por lo menos un polímero reticulable con radiación electromagnética en el intervalo  
 10 espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, en el que la reticulación se lleva a cabo la reticulación en por lo menos dos etapas como reticulación previa y reticulación posterior y se añade a la dispersión polimérica por lo menos un fotoiniciador para desencadenar la reacción de reticulación antes de la reticulación previa, a un procedimiento para la producción de un artículo de inmersión compuesto por lo menos por un látex, en particular de un guante o de un preservativo, en el que un molde con un contorno exterior, que corresponde al artículo de inmersión que va a producirse, se sumerge durante un tiempo predeterminable en un baño de inmersión, que contiene el por lo menos un látex y después el artículo de inmersión se solidifica y/o se seca, a un dispositivo para la producción de un artículo de inmersión compuesto por un látex, que comprende un reactor, por lo menos un molde de inmersión y por lo menos un baño de inmersión, en el que al reactor está asociada por lo menos una primera fuente de radiación para la emisión de radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, así como a un  
 15 guante compuesto por un elastómero reticulado.

Para conferir a los elastómeros las propiedades elásticas específicas, las cadenas poliméricas del elastómero deben reticularse por lo menos parcialmente entre sí. Habitualmente la reticulación tiene lugar a través de dobles enlaces, que se encuentran o bien en la cadena principal, tal como por ejemplo en el caso de poliisopreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, cloropreno, caucho de nitrilo-butadieno, o bien en una cadena lateral, tal como por  
 20 ejemplo en el caso de EPDM, del elastómero. A escala industrial, la reticulación de elastómeros, entre ellos también látex de caucho, se lleva a cabo hasta el momento de tres maneras distintas, en concreto mediante la reticulación de azufre, la reticulación peroxídica o con procedimientos de reticulación por radiación.

Por el documento EP 1 762 586 A2 procedente de la solicitante se conoce ya un procedimiento para la producción de guantes mediante reticulación UV de un caucho. Para ello expone el látex en un reactor de película descendente a la radiación UV y después se sumergen los guantes de la manera habitual. En ese documento se trata también la posibilidad de la reticulación posterior, no obstante, no se expone adicionalmente. A este respecto es ventajoso que no tiene que usarse ningún producto químico de proceso habitual, tal como por ejemplo los compuestos de organoazufre mencionados, mediante lo cual puede reducirse el potencial de alergias de contacto de los guantes de este tipo.

30 Es objetivo de la presente invención mejorar adicionalmente este procedimiento de reticulación UV.

Este objetivo de la invención se resuelve, en cada caso independientemente, porque en el procedimiento de acuerdo con la invención a la dispersión polimérica reticulada previamente antes y/o durante la reticulación posterior se le añade de nuevo por lo menos un fotoiniciador y la reticulación posterior se lleva a cabo así mismo con radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, porque además en el procedimiento para la producción de un artículo de inmersión el látex se reticula de acuerdo con este procedimiento, pro que en el dispositivo después del por lo menos un baño de inmersión está dispuesta una fuente de radiación adicional para la emisión de radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, así como por el guante que está fabricado de acuerdo con este procedimiento y presenta una resistencia a la rotura de por lo menos  $14 \text{ N/mm}^2$ , en particular por lo menos  $20 \text{ N/mm}^2$ , preferentemente por lo menos  $25 \text{ N/mm}^2$ .

40 Sorprendentemente se descubrió que mediante la repartición de la reticulación UV en dos etapas de reticulación individuales, en concreto la reticulación previa y la reticulación posterior, teniendo lugar ambas reticulaciones parciales por medio de radiación en el intervalo UV y/o VIS, puede mejorarse la resistencia mecánica de las películas elastoméricas, en particular la resistencia a la rotura, con respecto a la irradiación de una sola vez con luz UV. Además mediante esta repartición puede conseguirse una realización de proceso mejorada para la producción de guantes, pudiendo mejorarse la formación de película en la etapa de reticulación previa. Ahora como antes, los productos producidos de esta manera, es decir, por ejemplo guantes de examen, guantes quirúrgicos, preservativos, catéteres, tubos flexibles de infusión, máscaras de anestesia, etc., presentan un bajo potencial de alergia de tipo IV o ningún potencial de alergia de tipo IV. Además, puede mejorarse la resistencia al envejecimiento del elastómero. También con respecto a la radiación altamente energética, los productos elastoméricos presentan una estabilidad mejorada. Esto es importante en particular con respecto a la esterilización de los productos médicos con radiación gamma. Además, mediante esta dicotomía de la reticulación, puede reducirse claramente el consumo energético total, que sólo debido al hecho de que la reticulación UV puede tener lugar a temperatura ambiente, ya es correspondientemente menor que en procedimientos de reticulación alternativos. Además, mediante la reticulación posterior pueden reducirse concentraciones eventualmente presentes de productos químicos residuales mediante  
 50 enlace covalente de los productos químicos residuales al látex. Mediante las mayores resistencias a la rotura de las películas, éstas pueden producirse con un menor grosor de pared, mediante lo cual puede mejorarse la rentabilidad del procedimiento.

De acuerdo con una variante de realización está previsto que la cantidad añadida del por lo menos un fotoiniciador en la reticulación previa sea como máximo igual, preferentemente menor que la cantidad del por lo menos un

fotoiniciador, que se usa para la reticulación posterior. Por lo tanto, puede mejorarse la formación de película, por ejemplo sobre el molde de guante en el procedimiento de inmersión, dado que en la reticulación previa se genera un producto intermedio, cuya resistencia mecánica es claramente menor que la del producto final, en particular debido al bajo número de sitios de reticulación, y por lo tanto el comportamiento de flujo del látex o del gel repercute positivamente sobre la formación de película, en particular uniforme.

Sin embargo, cabe señalar que la cantidad añadida del fotoiniciador o de los fotoiniciadores en la reticulación previa es mayor que en la reticulación posterior, aunque se prefiere la variante de realización anterior.

En particular, a este respecto, se ha comprobado que es ventajoso, para la producción de productos de látex médicos, en particular guantes, cuando para la reacción de reticulación del látex o de la mezcla de látex, con respecto a las propiedades mecánicas equilibradas, es decir en particular una resistencia deseada con una relajación correspondiente del guante, es decir disminución de la presión o de la fuerza sobre la mano después de la dilatación como consecuencia de ponerse el guante y con ello evitar una "sensación de apriete" en el usuario o para garantizar la tactilidad correspondiente para el portador del guante, cuando la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación previa asciende a entre 0,2 phr y 5,0 phr o cuando de acuerdo con una variante de realización adicional la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación posterior asciende a entre 0,5 phr y 5,0 phr. Por debajo de los valores límite inferiores, la reticulación para las propiedades mecánicas deseadas es demasiado baja. Concentraciones de más de 5,0 phr para la reticulación previa o reticulación posterior van, por un lado, a expensas de la rentabilidad del procedimiento y por otro lado la densidad de sitios de reticulación se vuelve demasiado grande.

Para mejorar la resistencia a la rotura y también por motivos de rentabilidad es también ventajoso cuando la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación previa asciende a entre 0,5 phr y 3,5 phr, en particular asciende a entre 0,75 phr y 1,2 phr, o cuando de acuerdo con una variante de realización adicional la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación posterior asciende a entre 0,8 phr y 3,75 phr, en particular a entre 1 phr y 1,5 phr.

Preferentemente, la dispersión polimérica en la reticulación previa se irradia por lo menos dos veces. Sorprendentemente, el elastómero acabado, después de una irradiación de dos o de tres veces, presenta propiedades más homogéneas, tal como por ejemplo la resistencia a la rotura mecánica. Para ello, el dispositivo de acuerdo con la invención puede presentar dos o tres reactores en la dirección de flujo del látex conectados uno tras otro, para permitir una producción continua. En ensayos con cuatro o más ciclos de exposición se descubrió que la resistencia a la rotura del producto acabado no varía en la medida que se reduce la rentabilidad del procedimiento. Además, opcionalmente también puede observarse una sobrerreticulación en la fase de reticulación previa. En el caso de una irradiación de una sola vez, la resistencia a la rotura por una menor reticulación previa puede ser así mismo menor.

Preferentemente se utiliza un fotoiniciador que se selecciona de un grupo que comprende 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (nombre comercial: Genocure DMHA; Rahn AG), éster metílico de ácido fenilgloxálico, éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfínico (nombre comercial: Lucirin TPO L; BASF), benzoilformiato de metilo (nombre comercial: Genocure MBF; Rahn AG), 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-metil-1-propanon-1-ona (nombre comercial: Irgacure 2959; Rahn AG) 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-ilfenil)-butan-1-ona (nombre comercial: Irgacure 379; CIBA), 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (nombre comercial: Irgacure 907; CIBA), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (nombre comercial: Lucirin TPO; BASF). A este respecto es ventajoso por un lado que la buena compatibilidad con la piel y la inocuidad con respecto a la pureza de los alimentos, de modo que para el caso de que permanezcan pequeñas cantidades en el elastómero acabado, no se genera problema alguno, mediante lo cual pueden simplificarse la producción, es decir las etapas de lavado. Además, estos fotoiniciadores tienen una alta reactividad, de modo que puede llevarse a cabo una reticulación eficiente con una menor potencia de irradiador o con una menor concentración de fotoiniciador, mediante lo cual pueden reducirse así mismo los costes de proceso. Además estos fotoiniciadores presentan una alta estabilidad térmica. Lucirin TPO (L) y Genocure DMHA ofrecen además la ventaja de que éstos pueden obtenerse en forma líquida y por lo tanto pueden emulsionarse en sistemas acuosos, de manera correspondientemente más sencilla con productos químicos de proceso adicionales, tal como por ejemplo estabilizadores. Además el intervalo de absorción de Lucirin TPO L se extiende hasta más allá de 400 nm, de modo que puede usarse luz de longitud de onda más larga para la irradiación. Esto tiene la ventaja a su vez, de que la radiación también puede penetrar en capas más profundas. Por lo tanto pueden producirse productos o películas de elastómero de pared más gruesa o intensamente pigmentados.

De acuerdo con una variante de realización de la invención, la reticulación previa se lleva a cabo en una película, en particular cuando se reticula caucho natural. Preferentemente, el grosor de capa asciende a entre 0,1 mm y 2 mm. Por lo tanto, pueden procesarse de manera continua también tipos de látex que presentan una alta absorción o una mayor absorción. Mediante el pequeño grosor de capa durante la reticulación previa puede irradiarse por lo menos de manera aproximadamente homogénea la capa que va a irradiarse.

En particular, el grosor de capa de la película durante la reticulación previa asciende a entre 0,3 mm y 0,6 mm.

Mediante el uso de por lo menos dos fuentes de radiación en la reticulación posterior pueden conseguirse distribuciones de dosis más homogéneas en el caso de productos conformados de forma tridimensional, tal como por ejemplo guantes, también a escala industrial. Por ejemplo, se disponen entre tres y ocho, en particular seis irradiadores, en la dirección de producción uno tras otro en el dispositivo. Evidentemente pueden disponerse también más de ocho irradiadores.

Es además ventajoso cuando la reticulación posterior se lleva a cabo con una dosis de radiación mayor que la reticulación previa. Por lo tanto, en la reticulación previa pueden permitirse menores grados de reticulación, mediante lo cual puede mejorarse la formación de película, por ejemplo en un molde de inmersión, pudiendo fluir las partículas de látex mejor unas en otras y pudiendo fundir entre sí, y se consiguen las mayores resistencias a la rotura debido a la mayor dosis de radiación en la reticulación posterior.

A este respecto, es en particular ventajoso, por ejemplo en el caso de la reticulación de látex IR, cuando la reticulación posterior se lleva a cabo con una dosis de radiación, que asciende a entre el 150 % y el 500 % de la dosis de radiación de la reticulación previa.

Preferentemente, la reticulación posterior se lleva a cabo con una dosis de radiación que asciende a entre el 200 % y el 300 % de la dosis de radiación de la reticulación previa.

Para la reticulación previa y/o la reticulación posterior se añade al látex o al látex reticulado previamente por lo menos un correticulante con por lo menos un grupo tiol. Es por lo tanto posible el desarrollo de la reticulación a través de una reacción de tiol-eno (por radicales), mediante lo cual puede reducirse la inhibición de oxígeno de la reticulación, de modo que puede tener lugar una reticulación en el aire. Además se utiliza el punto de gelificación de manera retardada, mediante lo cual pueden conseguirse una mayor reticulación y con ello una mayor resistencia a la rotura mecánica.

Por los motivos mencionados anteriormente con respecto a las relaciones de cantidades del fotoiniciador en la reticulación previa y la reticulación posterior es ventajoso cuando la cantidad añadida del por lo menos un correticulante en la reticulación previa es como máximo igual, preferentemente menor que la cantidad del por lo menos un correticulante, que se usa para la reticulación posterior, ascendiendo la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación previa preferentemente a entre 0,5 phr y 2,0 phr o ascendiendo la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación posterior a entre 0,5 phr y 2,5 phr.

Para la mejora de la resistencia a la rotura y también por motivos de rentabilidad es también ventajoso cuando la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación previa asciende a entre 0,1 phr y 1,5 phr o a entre 0,2 phr y 1,2 phr, o cuando de acuerdo con una variante de realización adicional la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación posterior asciende a entre 0,9 phr y 2 phr o a entre 1,2 phr y 1,5 phr.

Preferentemente, como correticulante se usa tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano o tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, dado que éstos presentan una reactividad relativamente alta, presentando tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano una mayor reactividad que tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, teniendo sin embargo tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol la ventaja de que está permitido al contacto con alimentos. Además tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol tiene la ventaja, de que es mejor el riesgo de una sobrerreticulación, de modo que con ello es posible también un tercer ciclo de exposición en la reticulación previa. Sin embargo en el caso de la aplicación de dos ciclos de exposición, el uso de tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano tiene ventajas con respecto al uso de tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol, siendo posible en principio el uso de ambos correticulantes, también simultáneamente.

Sorprendentemente, a la dispersión polimérica reticulada puede añadirse previamente antes de la reticulación posterior por lo menos un agente protector contra el envejecimiento, mediante lo cual no sólo puede mejorarse la resistencia al envejecimiento en sí, sino por lo tanto también es posible mejorar la resistencia del elastómero con respecto a la radiación altamente energética, tal como por ejemplo para la esterilización.

Como agente protector contra el envejecimiento pueden usarse en particular vitamina E y/o compuestos fenólicos con impedimento estérico, tal como por ejemplo productos de reacción butilados de p-cresol y dicitopentadieno (RALOX® LC, empresa Solvadis). La vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) actúa, como es sabido, como eliminador de radicales. Además, ofrece la ventaja de que es inocuo con respecto a la compatibilidad humana, por lo tanto, puede realizarse más bien también un uso adicional para el usuario de los artículos elastoméricos acabados, por ejemplo guantes. La vitamina E tiene en cambio también la ventaja, de que inhibe sólo ligeramente la reacción de tiol-eno.

Para aumentar la eficiencia de la reticulación posterior es ventajoso cuando entre la reticulación previa y la reticulación posterior se lleva a cabo un secado del elastómero previamente reticulado hasta una humedad residual de como máximo el 6 %. Por lo tanto, se reduce la dispersión de la luz de la película de látex, de modo que la luz de excitación puede penetrar en capas más profundas.

Para la mejora adicional de este efecto y por lo tanto un aumento adicional de la resistencia a la rotura es ventajoso cuando el secado se lleva a cabo hasta una humedad residual de como máximo el 4 %, con respecto a la película.

5 A la dispersión polimérica puede añadirse antes de la reticulación previa por lo menos un tensioactivo con por lo menos un centro fotoquímicamente activo, en particular con un doble enlace, por ejemplo ácido linoleico, para mejorar la formación de película del látex.

10 Para la reticulación, en particular la reticulación posterior, puede usarse para la irradiación una lámpara de vapor de alta presión de mercurio dopada con galio. Mediante el dopado con galio se consigue un desplazamiento del intervalo de emisión de la lámpara a longitudes de onda más largas, que puede extenderse hasta el intervalo visible. Por lo tanto, pueden reticularse mejor también capas más profundas del látex, en particular en el caso del uso de Lucirin TPO L. Con ello se ha mostrado también que la superficie de la película de látex se daña menos por un ataque de ozono, de modo que puede mejorarse adicionalmente la resistencia al envejecimiento.

Es además posible que la reticulación posterior se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo argón o nitrógeno, para evitar un empeoramiento de las propiedades superficiales mediante la influencia de oxígeno.

15 La conformación del látex mediante inmersión del molde en el baño de inmersión puede llevarse a cabo en el procedimiento para la producción de un artículo de inmersión entre la reticulación previa y la reticulación posterior del látex, mediante lo cual se consiguen mejores calidades de película.

20 A este respecto es ventajoso cuando la reticulación posterior se lleva a cabo sobre el molde, es decir que la película durante la reticulación posterior se encuentra sobre el molde. Aunque la irradiación homogénea se dificulta en este caso, este modo de procedimiento tienen sin embargo la ventaja de que las películas no tienen que retirarse de los moldes, de modo que por un lado puede mejorarse la rentabilidad del procedimiento, y por otro lado pueden evitarse problemas en la manipulación de películas adhesivas. A este respecto ha resultado ser ventajoso cuando el molde durante la reticulación posterior se orienta en diferentes ángulos con respecto a la fuente de radiación. Con ello puede mejorarse la homogeneidad de la irradiación, en particular se evitan más adecuadamente efectos de sombra debido a la tridimensionalidad del producto.

25 De acuerdo con una variante de realización del dispositivo está previsto que después del por lo menos un baño de inmersión esté dispuesta una unidad de enrollado, con la que pueden enrollarse los artículos de inmersión por lo menos en parte, en particular en el caso de guantes el extremo abierto del puño, y que la fuente de radiación adicional está asociada a la unidad de enrollado. Con ello se consigue que el molde de inmersión y la película elastomérica que se encuentra sobre el mismo no se irradia sólo durante el movimiento delante de traslación, sino que al movimiento de traslación se superpone un movimiento de rotación, mediante lo cual puede tener lugar de manera más homogénea la irradiación de la película elastomérica, en particular la distribución de dosis a lo largo de la superficie del guante. La velocidad del movimiento de avance de traslación puede ascender a este respecto a entre 1 m/min y 25 m/min, la del movimiento de rotación a entre 25 rpm de avance y 50 rpm de avance.

35 Por los motivos mencionados anteriormente, para la reticulación previa se disponen preferentemente por lo menos dos reactores con en cada caso por lo menos una primera fuente de radiación en la dirección de producción uno tras otro en el dispositivo.

Entre los dos reactores del dispositivo puede estar dispuesto por lo menos un contenedor, que presenta opcionalmente un agitador. Por lo tanto, es posible, de manera sencilla, dosificar posteriormente o añadir productos químicos de proceso entre los dos ciclos de exposición.

40 En este punto, ha de señalarse que también pueden usarse reactores adicionales, por ejemplo un tercer reactor para poder llevar a cabo, en el caso de la realización de reacción continua, trabajos de limpieza en uno de los otros dos reactores.

45 Es posible usar un intervalo espectral para la reticulación, con longitudes de onda seleccionadas de un intervalo con un límite inferior de 150 nm, en particular 250 nm, preferentemente 275 nm, y un límite superior de 600 nm, en particular 475 nm, preferentemente 400 nm.

Además de los fotoiniciadores mencionados anteriormente, pueden utilizarse en principio también otros fotoiniciadores, que en el intervalo ultravioleta y/o visible, en particular en el intervalo azul que sigue al intervalo UV del intervalo espectral visible, muestran una reacción correspondiente. Ejemplos de ello están contenidos en el documento EP 1 762 586 A2 mencionado al principio.

50 Además de los correticulantes mencionados anteriormente, preferentemente mencionados, pueden utilizarse también otros correticulantes, para poder configurar más adecuadamente la reticulación. Por ejemplo puede usarse como correticulante también por lo menos un selenol, tal como por ejemplo 1,6-hexanodiselenol, u otros tioles, en particular en cada caso compuestos polifuncionales o derivados de los mismos, tal como por ejemplo bistioles, por ejemplo 1,6-hexanoditiol, tristioles, biselenoles, triselenoles, así como mezclas de los mismos.

55

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse por lo menos un agente auxiliar adicional, seleccionado de un grupo que comprende, en particular acrilatos polifuncionales, tal como por ejemplo diacrilato de hexanodiol (HDDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), compuestos con grupos vinilo o alilo, tal como por ejemplo cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, así como mezclas de los mismos, tal como por ejemplo por lo menos un acrilato mencionado, en particular polifuncional, con por lo menos un compuesto mencionado con grupos vinilo o alilo, para mejorar con ello el comportamiento de reticulación, prefiriéndose a su vez compuestos polifuncionales. Los agentes (auxiliares) de reticulación de este tipo pueden estar contenidos en una proporción de hasta 10 phr en la dispersión polimérica para la reticulación previa y/o en la dispersión polimérica para la reticulación posterior.
- 10 Es también posible añadir por lo menos un sensibilizador, para poder transmitir la energía luminosa más adecuadamente al fotoiniciador y con ello acelerar la reacción de reticulación en total o influir positivamente en el desarrollo o para crear con ello también la posibilidad de usar fotoiniciadores que absorben en un intervalo de absorción distinto de lo que sería ventajoso para la reacción deseada.
- 15 El por lo menos un sensibilizador puede seleccionarse de un grupo que comprende colorantes orgánicos tal como eosina, cetonas aromáticas, tal como por ejemplo benzofenona o tioxantona, compuestos aromáticos condensados, tal como por ejemplo antraceno o criseno, pigmentos inorgánicos tal como ftalocianina de zinc u óxidos de titanio, así como mezclas de los mismos, dado que estos compuestos, en particular con el fotoiniciador o los fotoiniciadores utilizados, muestran una interacción correspondiente.
- 20 La proporción del sensibilizador se encuentra preferentemente en un intervalo con un límite inferior del 0,1 % y un límite superior del 50 % de la proporción del fotoiniciador, o un intervalo con un límite inferior del 10 % y un límite superior del 40 % de la proporción del fotoiniciador o un intervalo con un límite inferior del 15 % y un límite superior del 25 % de la proporción.
- 25 El por lo menos un fotoiniciador y/o el por lo menos un correticulante y/o el por lo menos un sensibilizador puede o pueden emulsionarse previamente o dispersarse previamente antes de la adición al por lo menos un látex para dar una emulsión previa o dispersión previa y puede añadirse con este fin, para mejorar el comportamiento de dispersión o de emulsión de estos componentes, por lo menos un emulsionante o por lo menos un agente auxiliar de dispersión, usándose como emulsionante o agente auxiliar de dispersión de manera especialmente preferente un tensoactivo, en particular monolaurato de polietilenglicol-sorbitano. Por lo tanto, se facilita la introducción de estos componentes en la fase de látex, en particular líquida, o puede conseguirse por lo tanto también una "distribución uniforme" de estos componentes en toda la fase líquida, mediante lo cual pueden conseguirse reacciones de reacción, es decir mayores conversiones por unidad de tiempo, y por lo tanto un acortamiento del procedimiento.
- 30 Esta emulsión previa o dispersión previa puede añadirse al látex o mezcla de látex por lo menos en parte antes de la reacción de reticulación. Así mismo es posible dosificar la misma por lo menos en parte durante la reacción de reticulación o entre los ciclos de exposición de la reticulación previa. Por lo tanto, puede reaccionarse al comportamiento de reticulación, en particular al inicio de la reacción de reticulación, de diferentes tipos de látex o puede adaptarse más adecuadamente el consumo de componentes auxiliares o de componentes iniciadores al grado de reticulación deseado en cada caso. En particular, puede ajustarse más adecuadamente con ello también el grado de reticulación del látex o de la mezcla de látex.
- 35 El por lo menos un látex que va a reticularse de acuerdo con la invención puede seleccionarse de un grupo que comprende caucho natural (NR), látex de poliisopreno (IR), látex de caucho de nitrilo-butadieno (NBR), látex de cloropreno (CR), látex de estireno-butadieno (SBR), látex de copolímeros de acrilato de etilo (ACM), látex de elastómeros que se producen mediante reemulsión, látex de copolímeros funcionales, tal como por ejemplo látex que contienen fotoiniciador y/o carboxilados, látex producidos a partir de combinaciones de polímeros, así como mezclas de los mismos, pudiendo conseguirse con estos látex, aunque no se descartará la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención en otros tipos de látex con enlaces C-C insaturados, de manera sorprendente, propiedades mecánicas adecuadas correspondientemente o propiedades adecuadas correspondientes.
- 40 A este respecto es ventajoso cuando se reticula un látex con un contenido en sólido que se selecciona de un intervalo con un límite inferior del 20 % y un límite superior del 60 %, en particular cuando se reticula un látex con un contenido en sólido que se selecciona de un intervalo con un límite inferior del 30 % y un límite superior del 50 %, preferentemente cuando se reticula un látex con un contenido en sólido que se selecciona de un intervalo con un límite inferior del 35 % y un límite superior del 45 %, dado que con este contenido en sólido o estos contenidos en sólido es posible un mezclado correspondientemente adecuado de cada uno de los eductos y por lo tanto un desarrollo de reacción rápido. Además, con ello puede evitarse que el grosor de capa en el reactor de la reticulación previa, en particular cuando se usa un reactor de película descendente, varíe a lo largo de la longitud de irradiación.
- 50 Por encima de un contenido en sólido del látex del 60 % el látex se vuelve demasiado viscoso y tiende ya a coagular. Por debajo del 20 %, el contenido en sólido para la formación de un grosor de capa deseado en el procedimiento de coagulación-inmersión, es demasiado bajo.
- 55

Preferentemente la reacción de reticulación se lleva a cabo en un reactor de película descendente o en un reactor de inmersión, para permitir, en el caso de grosores de capa predeterminables de la mezcla de reactor, la entrada de energía a ser posible hasta las regiones nucleares de la mezcla.

5 Como fuente de energía para radiación electromagnética pueden usarse, además de la lámpara de vapor de mercurio dopada preferida mencionada anteriormente, también otras lámparas de mercurio, lámparas de xenón (pulsadas), una lámpara de excímero, un láser, tal como por ejemplo un láser de excímero o para las reticulaciones por lo menos en parte en el intervalo azul visible un láser, una fuente luminosa de LED. Así mismo, pueden usarse irradiadores UV excitados por microondas.

10 Para aumentar la conversión o para aumentar adicionalmente la especificidad de la reacción, puede usarse radiación monocromática y se utilizan para ello en particular láseres.

Tal como ya se mencionó, se emplea de manera especialmente preferente el procedimiento de reticulación para la producción de un guante médico o de un guante quirúrgico. En particular, de manera ventajosa, puede producirse con ello también un guante libre de nitrosamina, en particular de caucho natural.

15 El fotoiniciador y/o los productos de escisión de la reacción pueden unirse covalentemente a las moléculas de elastómero, mediante lo cual puede reducirse adicionalmente el efecto de una posible migración de estas moléculas desde el guante.

Así mismo es posible que en las moléculas de elastómero esté inmovilizado por lo menos un agente auxiliar de reticulación, en particular un tiol multifuncional, en particular unido covalentemente, para minimizar adicionalmente el riesgo de una irritación de la piel con el uso de un guante.

20 El guante de acuerdo con la invención puede producirse libre de nitrosamina y/o libre de acelerador y/o libre de azufre, debiendo entenderse libre de azufre en el sentido de que no está presente nada de azufre libre, tal como se usa para la reticulación con azufre.

Para una mejor comprensión de la invención se explica en detalle también por medio de las siguientes Figuras.

Muestran en cada caso en representación fuertemente simplificada:

- 25 la Figura 1 un desarrollo para la producción de guantes quirúrgicos espolvoreados;
- la Figura 2 un dispositivo de acuerdo con la invención para la reticulación previa con ciclo de exposición doble;
- la Figura 3 la disposición de varias unidades de irradiación para la reticulación posterior del látex sobre el molde;
- la Figura 4 una variante de realización de la disposición de las unidades de irradiación para la reticulación posterior;
- 30 la Figura 5 una variante de realización de la disposición de las de irradiación para la reticulación posterior;
- la Figura 6 una variante de realización de la disposición de las unidades de irradiación para la reticulación posterior;
- la Figura 7 un diagrama de la resistencia a la rotura del elastómero en función del número de ciclos de exposición antes de un envejecimiento con aire caliente;
- 35 la Figura 8 un diagrama de la resistencia a la rotura del elastómero en función del número de ciclos de exposición después de un envejecimiento con aire caliente.

40 Ha de indicarse que en las formas de realización descritas de forma diferente, partes iguales se dotan de iguales números de referencia o iguales nombres de componente, pudiendo transmitirse las divulgaciones contenidas en toda la descripción según el sentido a partes iguales con iguales números de referencia o iguales nombres de componente. También los datos de posición seleccionados en la descripción, tal como por ejemplo arriba, abajo, lateralmente etc. se refieren a la figura inmediatamente descrita así como representada y pueden transmitirse, en el caso de un cambio de posición, según el sentido, a la nueva posición. Además, pueden representar también características individuales o combinaciones de características de los ejemplos de realización mostrados y descritos de manera diferente para soluciones independientes, inventivas o de acuerdo con la invención.

45 Todos los datos con respecto a los intervalos de valores en la descripción figurativa han de entenderse de modo que éstos abarquen conjuntamente cualquiera y todos los intervalos parciales de los mismos, por ejemplo el dato 1 a 10 ha de entenderse de modo que estén abarcados conjuntamente todos los intervalos parciales, partiendo del límite inferior 1 y el límite superior 10, es decir todos los intervalos parciales comienzan con un límite inferior de 1 o superior y terminan en un límite superior de 10 o inferior, por ejemplo de 1 a 1,7, o de 3,2 a 8,1 o de 5,5 a 10.

50

La Figura 1 muestra una variante de realización de un desarrollo esquemático para la producción de guantes quirúrgicos a partir de un látex mediante inmersión en una instalación 1. Ha de señalarse que la invención no está limitada a la producción de guantes quirúrgicos, sino más bien está dirigida en general a elastómeros reticulados, en particular los productos mencionados anteriormente. Además de guantes pueden producirse también otros productos de látex de acuerdo con la invención, tal como por ejemplo preservativos, diversos productos médicos, tal como por ejemplo catéteres, diafragmas, bolsas de infusión, tubos flexibles médicos, recipientes para cultivo de tejidos, etc. o también productos de látex de campo de artículos de consumo, tal como por ejemplo aletas, chupetes, etc.

En una etapa de mezclado 2 se añaden al látex los productos químicos necesarios para una etapa de vulcanización previa 3 y tiene lugar opcionalmente una homogeneización del látex. El látex combinado se vulcaniza previamente después en la etapa de vulcanización previa 3. Después se transfiere el látex vulcanizado previamente a una instalación de inmersión en cadena 4, donde éste o el producto semiacabado atraviesa la etapas inmersión 5, ribeteado 6, lixiviación en húmedo 7, secado 8, opcionalmente lixiviación en seco 9, opcionalmente espolvoreado 10, retirada 11, envasado 12, control de calidad 13 y opcionalmente esterilización 14. Los moldes de inmersión se someten antes de la nueva inmersión en látex a una limpieza 15, a una inmersión de coagulante 16 y a un secado 17.

Los moldes de inmersión se componen habitualmente de porcelana, pero pueden estar fabricados también de vidrio, acero fino o plástico. Una superficie limpia de este molde de inmersión es un criterio para una separación homogénea de la película de látex en el proceso de inmersión siguiente. Tanto disoluciones básicas como ácidas, compuestos oxidantes, tensioactivos o también con frecuencia una combinación de estos productos químicos de limpieza se utiliza para el desengrasado y la limpieza de los moldes de inmersión.

La composición del baño de coagulación es, entre otros, un parámetro para el grosor de capa de la película de látex separada. El baño de coagulación se compone del coagulante (habitualmente  $\text{CaNO}_3$ , opcionalmente también  $\text{CaCl}_2$ ), el agente de desmoldeo ( $\text{CaCO}_3$ ) y el agente humectante (tensioactivos catiónicos). El agente de desmoldeo facilita la retirada del guante del molde de inmersión, pudiendo usarse en algunos procesos libres de polvo otras sales inorgánicas y en parte también polímeros, tal como se conoce por el estado de la técnica.

Los iones metálicos positivos separados sobre la superficie del molde de inmersión provocan una descarga y después la coagulación del látex NR estabilizado negativamente, tan pronto como el molde se sumerge en el látex reticulado previamente. En función del tiempo de inmersión y la concentración de los iones metálicos, se obtienen diferentes grosores de película.

Los guantes se producen con una banda enrollada en el extremo del puño inferior. Para este fin se enrolla conjuntamente de manera mecánica una parte de la película separada en el ribeteado 6 mediante cepillos giratorios. Mediante la adhesividad de la película el borde de aro enrollado se mantiene a lo largo de todo el proceso de producción.

A la película de látex húmeda se confiere mediante un breve secado, resistencia mecánica antes de que tenga lugar la lixiviación en húmedo 7. Mediante la inmersión de las películas de látex en un baño de agua caliente, se separan por lavado por lo menos en parte además del coagulante ( $\text{CaNO}_3$  /  $\text{CaCl}_2$ ) también proteínas.

Para la producción de guantes sin polvos, puede realizarse, en lugar del espolvoreado 10, un tratamiento superficial, por ejemplo mediante cloración, para mejorar la facilidad de ponerse y quitarse los guantes. Son posibles también recubrimientos deslizantes.

Dado que se conocen procedimientos de inmersión para guantes en sí por el estado de la técnica, se remite al experto por ejemplo al documento EP 0 856 294 A, en particular las Figuras 4 y 5 de este documento EP-A así como las realizaciones asociadas en la columna 14, línea 38 a columna 18, línea 51, en particular con respecto a las realizaciones con respecto a la coagulación, la inmersión en látex, diversos procesos de lavado, diversos tratamientos posteriores, tal como por ejemplo cloración o halogenación de la superficie de los guantes o del látex, la producción de asperezas superficiales o la provisión de guantes libres de polvo, etc. Por lo tanto se prescindirá de repeticiones innecesarias del estado de la técnica en relación con la presente invención y, por lo tanto, el documento EP 0 856 294 A1 forma por lo menos en el alcance mencionado, una parte de la divulgación de la solicitud figurativa.

La Figura 2 muestra una variante de realización preferida de un dispositivo de reticulación previa 18. Éste está dispuesto en la instalación de acuerdo con la Figura 1 entre la etapa de mezclado 2 y la inmersión 5, pudiendo comprender también el dispositivo de reticulación previa 18 la etapa de mezclado 2.

En esta variante el dispositivo de reticulación previa 18 comprende dos reactores 19, 20, en particular reactores de película descendente, que están conectados uno tras otro en la dirección de flujo del látex (flecha 21), de modo que el látex atraviesa dos ciclos de exposición en la reticulación previa, es decir, se expone dos veces a la irradiación con luz UV y/o VIS. En los reactores 19, 20 están dispuestas para ello fuentes de radiación 22, 23, en particular lámparas de vapor de alta presión de Hg. Antes y/o entre y/o después de los reactores 19, 20 pueden estar dispuestos contenedores adicionales, por ejemplo tres contenedores 24, 25 y 26 tal como en el caso de la variante de realización de acuerdo con la Figura 2. Estos contenedores pueden servir por ejemplo para la dosificación de

productos químicos de proceso (adicionales), por ejemplo al fotoiniciador y/o correticulante, o como contenedores de almacenamiento intermedio para los látex mezclados o reticulados previamente. Además, existe la posibilidad de que en este contenedor o estos contenedores 24, 25 se disponga el fotoiniciador en una emulsión previa o dispersión previa, opcionalmente con un agente de emulsión correspondiente. Como agente de emulsión pueden usarse para ello por ejemplo tensioactivos, tal como ya se mencionó.

Además, puede estar previsto por lo menos un dispositivo de transporte 27, con el que se transporta el látex a través del dispositivo de reticulación previa 18. En la realización de acuerdo con la Figura 2 está previsto para ello un segundo dispositivo de transporte 28, que está dispuesto en la dirección de flujo (flecha 21) entre los dos reactores 19, 20. Por ejemplo los dispositivos de transporte 27, 28 pueden formarse mediante bombas de tornillo sin fin excéntrico.

Para el control y/o regulación pueden disponerse además reguladores, válvulas, etc. correspondientes, en los sitios correspondientes.

Esta cascada de reactores de acuerdo con la Figura 2 tiene ventaja de que la reticulación previa de dos etapas del látex puede tener lugar de manera continua. En cambio es también posible llevar a cabo esta reticulación previa con sólo un reactor 19, para lo cual el látex debe conducirse entonces en el circuito para permitir una exposición de varias veces.

En lugar de reactores de película descendente pueden usarse por ejemplo también reactores de inmersión, en los que se sumerge la fuente de radiación 23.

La Figura 3 muestra esquemáticamente una variante de realización de un dispositivo de reticulación posterior 29. Están representados dos moldes de inmersión 30, 31 así como seis unidades de irradiación 32 a 37. Preferentemente esta unidad de reticulación posterior 29 está dispuesta en la zona del ribeteado 6 de la instalación 1 (Figura 1), dado que en el caso de la producción de guantes al movimiento delante de traslación (flecha 38) en esta disposición está superpuesto un movimiento de rotación (flecha 39), mediante lo cual puede tener lugar la irradiación de manera más uniforme, en particular pueden iluminarse más adecuadamente zonas "sombreadas" en los dedos.

En general ha de señalarse que el dispositivo de reticulación posterior 29 no debe disponerse forzosamente en este sitio en la instalación 1 (Figura 1), sino que también puede colocarse en otro sitio después de la inmersión 5 o de la conformación del látex. Tampoco deben usarse seis unidades de irradiación 32 a 37, sino que puede emplearse también sólo una unidad de irradiación 32, en particular en el caso de productos con geometría más sencilla, por ejemplo en el caso de películas planas, o un número distinto de seis, por ejemplo dos, tres, cuatro, cinco, siete, etc.

Preferentemente se usan como unidades de irradiación 32 a 37 por el motivo mencionado anteriormente de nuevo lámparas de vapor de alta presión de Hg dopadas con Ga. Pueden utilizarse también otros irradiadores UV o UV/VIS, por ejemplo los mencionados anteriormente.

Para el caso de que el dispositivo de reticulación posterior 29 se sitúe en otro sitio en una instalación de producción de (productos de) elastómero reticulado, existe en caso necesario necesidad también la posibilidad de la disposición de un dispositivo de giro adicional para homogeneizar la irradiación.

Preferentemente, antes de la inmersión 5 y después del dispositivo de reticulación previa 18 en la instalación 1 (Figura) está dispuesta una unidad de secado, por ejemplo una cámara de secado o un horno de aire caliente (no representado), dado que en el transcurso del desarrollo de la invención se ha comprobado que se consiguen mayores resistencias a la rotura cuando el contenido en humedad residual adopta como máximo los valores expuestos anteriormente.

Las Figuras 4 a 6 muestran distintas posibilidades de la irradiación de moldes de inmersión 30 dotados de una película de látex. Así, en la Figura 4 se muestra una irradiación en ángulo recto, mientras que las Figuras 5 y 6 muestran una irradiación en un ángulo de  $30^\circ$ . Para la formación del ángulo  $40^\circ$  se inclina el molde de inmersión 30 de manera correspondiente con respecto al plano de referencia (la horizontal en el ejemplo de acuerdo con las Figuras 5 y 6).

Por medio de medidores de dosis, que se dispusieron en diferentes sitios del molde de mano (tanto en espacios entre dedos como en la palma de la mano), pudo encontrarse que ya con una simple exposición en perpendicular al molde de mano (Figura 4) también pueden iluminarse zonas críticas, encontrándose la distribución de la dosis en este caso en el intervalo de 1:6 (véase la Tabla 1). Mediante una inclinación de  $30^\circ$  del molde de mano con respecto al irradiador UV puede reducirse claramente la distribución de la dosis (se encuentra en el intervalo de 1:3 a 1:4).

Tabla 1

Posición 1					
Puntos de medición	1	2	3	4	5
Dosis [mJ/cm <sup>2</sup> ]	30	30	30	20	120
más posición 2					
Puntos de medición	1	2	3	4	5
Dosis [mJ/cm <sup>2</sup> ]	100	100	30	30	200
más posición 3					
Puntos de medición	1	2	3	4	5
Dosis [mJ/cm <sup>2</sup> ]	100	100	70	70	>200

Lo mismo se encontró para los dorsos de la mano.

- 5 Es decir, en el caso de moldes geoméricamente más complejos es ventajoso cuando se usa más de una fuente de radiación, disponiéndose las fuentes de radiación en diferentes ángulos, en función de la geometría, con respecto al molde y/o cuando el molde realiza un movimiento de rotación mediante la radiación, pudiendo variarse también en este caso el ángulo de inclinación del molde con respecto a la fuente de radiación en caso necesario durante la irradiación.
- 10 Con ayuda de las fuentes de radiación 22, 23 o de las unidades de irradiación 32 a 37 se transmite energía en forma de fotones al fotoiniciador, es decir a sus moléculas, y puede desencadenarse con ello una escisión radicalaria de las moléculas del fotoiniciador. Con ayuda de los radicales que se generan a este respecto pueden romperse después dobles enlaces, que están presentes en las moléculas de látex, por ejemplo en la cadena principal y/o en una cadena lateral, de manera correspondiente al mecanismo de reacción por radicales y por lo tanto tener lugar la reticulación a través de moléculas iniciadoras o directamente entre las moléculas de elastómero.
- 15 Además, de acuerdo con una variante de realización adicional existe la posibilidad de añadir a la dispersión polimérica y/o emulsión previa por lo menos una sustancia auxiliar. Esta sustancia auxiliar puede ser por ejemplo un agente auxiliar de reticulación (correticulante). Por ejemplo existe la posibilidad de disponer como agente auxiliar de reticulación un tiol y/o un selenol. Preferentemente el tiol presenta dos o varios grupos SH, mediante lo cual se pone a disposición la posibilidad de la denominada reacción de adición de tiol-eno, para crear con ello sitios de reticulación en el polímero. Por lo tanto, puede conseguirse una aceleración de la reacción de reticulación. Además
- 20 de este agente auxiliar de reticulación pueden estar presentes también otros agentes auxiliar de reticulación u otras sustancias auxiliares, tal como por ejemplo sensibilizadores, donadores de hidrógeno, diversos aditivos de proceso, tal como por ejemplo estabilizadores, antiespumantes, agentes de dispersión, emulsionantes, agentes de coagulación, productos químicos de reticulación, colorantes y también materiales de relleno en la dispersión
- 25 polimérica o por lo menos en parte en la emulsión previa, conociéndose estos reactivos por lo menos en su mayor parte por el estado de la técnica y se remite a este respecto al experto en este punto a la bibliografía relevante, por ejemplo el documento EP 0 856 294 A1 de la solicitante o a la publicación "Kautschuktechnologie" (Röthemeyer/Sommer, Carl Hanser Verlag 2001).
- 30 La emulsión previa o dispersión previa puede añadirse por lo menos en parte a la dispersión polimérica antes del inicio de la reacción de reticulación previa y/o de la reticulación posterior. Así mismo es posible añadir ésta por lo menos en parte durante la reacción de esta dispersión polimérica, por ejemplo en pequeñas cantidades, por ejemplo añadirla gota a gota.
- Las fuentes de radiación 22, 23 y las unidades de irradiación 32 a 37 pueden emitir luz en el intervalo espectral ya descrito, es decir, en particular entre 200 nm y 550 nm o 250 nm y 475 nm o 275 nm y 400 nm.
- 35 Con respecto al fotoiniciador o posibles mezclas de distintos fotoiniciadores se remite en este punto a las realizaciones anteriores.
- Tanto las fuentes de radiación 22, 23 y las unidades de irradiación 32 a 37 como diversos agitadores u opcionalmente otros componentes de la instalación 1 pueden estar en unión efectiva con un dispositivo de control y/o de regulación (no representado), tal como por ejemplo un PC o generalmente una instalación de tratamiento de
- 40 datos, de modo que opcionalmente puede llevarse a cabo de manera completamente automática una automatización o un desarrollo de proceso con parámetros de reacción variables. Para variar para ello por ejemplo la temperatura, puede disponerse sobre o en el reactor o los reactores 19, 20, un dispositivo calefactor y/o refrigerador correspondiente del estado de la técnica.
- 45 Es además posible llevar a cabo la reticulación previa y/o reticulación posterior a una presión que es diferente a la presión atmosférica, por ejemplo a subpresión, así mismo es posible realizar la reacción de reticulación a sobrepresión y puede configurarse por lo menos uno de los reactores 19, 20 o el dispositivo de reticulación posterior

29 a este respecto de manera correspondiente, es decir, por ejemplo a prueba de vacío o también adecuado para llevar a cabo reacciones de sobrepresión, es decir, por ejemplo con paredes reforzadas.

5 El reactor de película descendente presenta en por lo menos una superficie precauciones correspondientes, tal como por ejemplo ventanas de visualización, para permitir la introducción de la radiación electromagnética en el interior del reactor o de los reactores 19, 20. Además es posible formar éstas al menos en parte de un material transparente a UV, tal como por ejemplo vidrio (de cuarzo) o plástico.

La disposición de las fuentes de radiación 22, 23 puede tener lugar también en el interior del reactor de película descendente, es decir, de modo que la dispersión polimérica se ilumine de adentro hacia fuera.

10 Evidentemente es posible que la reticulación previa y/o reticulación posterior del látex o de los látex se lleve a cabo de otra manera, es decir independientemente de la instalación de producción adicional para productos de látex.

Con respecto a los fotoiniciadores usados, las diversas sustancias auxiliares así como sus concentraciones o porcentajes, se remitirá en este punto así mismo como para los látex que pueden utilizarse y su proporción en la dispersión polimérica, en general para evitar repeticiones innecesarias, a realizaciones anteriores.

15 Los sólidos utilizados pueden disolverse en el contexto de la invención en un disolvente y/o emulsionarse o dispersarse en agua.

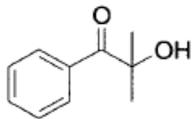
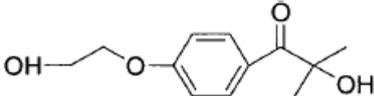
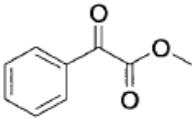
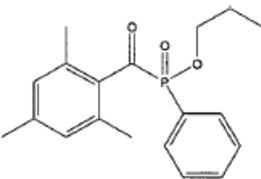
Es además posible en el contexto de la invención llevar a cabo después de la conformación un tratamiento posterior, por ejemplo mediante calentamiento, exposición o extracción.

20 Las resistencias a la rotura de las películas de látex producidas en el contexto de la invención pueden encontrarse en el intervalo de 25 N/mm<sup>2</sup> a 30 N/mm<sup>2</sup>, en particular para caucho natural, con un alargamiento de rotura del 800 % - 900 %.

Es además posible llevar a cabo la reticulación química por radiación tanto de manera continua como de manera discontinua.

25 A continuación se indican algunos Ejemplos que se han llevado a cabo en el contexto de la invención. La mención de todos los ensayos llevados a cabo dinamitaría no obstante el contexto de la presente invención. La limitación a la especificación de los siguientes Ejemplos no significa por lo tanto que la invención esté limitada a los mismos. Más bien, la invención se mueve con respecto a los látex o productos químicos usados y sus proporciones en el marco planteado anteriormente.

Se usaron los siguientes materiales o productos químicos:

Materiales	Nombre detallado	
Látex NR	Látex NR de alto contenido en amoníaco / 60 % de drc.	
Látex IR	Kraton® IR-401 látex / 60 % drc.	
Baño de coagulación	Disolución de CaCl <sub>2</sub> (10 % en peso) en agua / aditivos: creta, agente humectante	
Baño deslizante	Mezcla de constituyentes de silicona, acrilato y poliuretano	
Producto químico	Fabricante	Fórmula estructural
Fotoiniciadores		
Genocure DMHA	Rahn AG	
Irgacure 2959	Rahn AG	
Genocure MBF	Rahn AG	
Lucirin TPO L	BASF	

(continuación)

<p>Correticulante Tris-3- mercaptopropiona to de trimetilolpropano</p>	<p>Bruno Bock Tiochemicals</p>	
<p>Tetrakis-3- Mercaptopropiona to de pentaeritritol</p>	<p>Bruno Bock Tiochemicals</p>	
<p>Otros productos químicos</p>		
<p>Tween 20</p>	<p>Sigma-Aldrich</p>	
<p>Ralox LC®</p>	<p>Solvadis</p>	
<p>Nekal BX</p>	<p>BASF</p>	
<p>Palmitato de ascorbilo</p>	<p>Sigma-Aldrich</p>	
<p>Ácido linoleico</p>	<p>Sigma-Aldrich</p>	
<p>α-tocoferol</p>	<p>Sigma-Aldrich</p>	

**Ejemplo 1: Reticulación UV de caucho natural (látex NR)**

UV-reticulación previa en el reactor de película descendente:

5 (El dato phr representa partes por cien partes de caucho)

Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Potencia de irradiador (lámpara de alta presión de Hg) [W]	3000	Velocidad de transportador [l/min]	1,28
Número de ciclos de exposición	2	Grosor de capa (película descendente) [mm]	0,45 -0,6
Fotoiniciador	Genocure DMHA (0,5 - 1,0 phr)	Contenido en sólido (látex) [drc.]	40
Reticulante de tiol	Tris-tiol (1,0 phr)	Presión de agua de refrigeración [bar]	0,6
<b>Inmersión:</b>			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Tiempo de almacenamiento de látex líquido (previamente reticulado) [días]	0-1	Temperatura de secado [°C]	120
Estabilizador	Ralox LC (0,5 phr)	Duración de secado [min]	20
<b>Dosificación posterior antes de la inmersión</b>			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Fotoiniciador	Genocure DMHA (1,0 - 1,4 phr)	Reticulante de tiol	tetra-tiol (1,0 phr)
<b>Reticulación posterior Parámetro de proceso</b>			
<b>Dosificación posterior antes de la inmersión</b>			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Dosis de irradiación [J/cm <sup>2</sup> ]	~5		

5 En el transcurso de los experimentos de reticulación se reticuló previamente látex NR, una vez, dos veces y tres veces, a una potencia de irradiador de 3000 W, habiéndose extraído después de cada ciclo de exposición muestras de látex directamente en la válvula de salida de flujo. Los resultados están representados en la Figura 7 y la Figura 8. Se midieron en cada caso muestras estériles (cuadrados) y muestras no estériles (triángulos). Las resistencias a la rotura en N/mm<sup>2</sup> (ordenadas) están representadas en la Figura frente al número de exposiciones (abscisas).

10 A partir de los resultados puede concluirse que después de una reticulación previa de dos veces se consigue un máximo en las resistencias mecánicas (la densidad de reticulación se encuentra en 0,28 mmol/cm<sup>3</sup>). En este caso las películas de látex NR estériles, no envejecidas, (almacenamiento 7 días a 20 °C) presentan una resistencia a la rotura de 26,5 N/mm<sup>2</sup>, mientras que después del envejecimiento con aire caliente disminuyen las propiedades mecánicas hasta 22,0 N/mm<sup>2</sup>.

15 En el caso de un único ciclo de exposición, la densidad de reticulación (0,19 mmol/cm<sup>3</sup>) es aparentemente demasiado baja, de modo que las películas de látex sumergidas a continuación presentan resistencias a la rotura mucho menores (21 N/mm<sup>2</sup>) relacionado con una peor resistencia al envejecimiento (13 - 15 N/mm<sup>2</sup>).

20 Después de un tercer paso de exposición se observa así mismo una disminución de las resistencias a la rotura, dado que a consecuencia de una sobrerreticulación (la densidad de reticulación se encuentra en 0,49 mmol/cm<sup>3</sup>) se produce así mismo una disminución de las resistencias mecánicas, siendo la resistencia al envejecimiento de una película de látex NR sobrerreticulada mucho mayor en comparación con una subrerreticulada (un ciclo de exposición).

Se encontró además que una reticulación (reticulación previa y/o reticulación posterior) bajo atmósfera de gas inerte (argón o nitrógeno) después del segundo o tercer ciclo de exposición lleva a un aumento de las resistencias mecánicas de hasta 5 N/mm<sup>2</sup>.

También un secado de las películas de látex a temperatura ambiente en lugar de a temperatura elevada puede llevar a resistencias a la rotura que son hasta 5 N/mm<sup>2</sup> superiores.

25 Mediante la reticulación posterior pudieron conseguirse exclusivamente resistencias a la rotura hasta 33 N/mm<sup>2</sup>, pudiendo observarse a una dosis de radiación por encima de 5 J/cm<sup>2</sup> ya primeras reacciones de descomposición en relación con el oxígeno del aire, que llevaron a una reducción de la resistencia a la rotura.

**Ejemplo 2: Reticulación UV de látex IR**

UV-reticulación previa en el reactor de película descendente			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Potencia de irradiador (lámpara de alta presión de Hg) [W]	800	Velocidad de transportador [l/min]	1,28
Número de ciclos de exposición	2	Grosor de capa (película descendente) [mm]	0,45 -0,6
Fotoiniciador	Lucirin TPO L (0,5 - 1,0 phr)	Contenido en sólido (látex) [drc.]	40
Reticulante de tiol	tetra-tiol (0,2 -1,0 phr)	Presión de agua de refrigeración [bar]	0,6
Inmersión			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Tiempo de almacenamiento de látex líquido (previamente reticulado) [días]	< 1	Contenido en humedad residual [%]	<4
Protección contra el envejecimiento <sup>1</sup>	Ralox LC (0,5 phr)	Estabilizador	Nekal BX (1,25 phr)
Dosificación posterior antes de la inmersión			
Parámetro de proceso		Parámetro de proceso	
Fotoiniciador	Lucirin TPO L (1,0 phr)	Reticulante de tiol	tetra-tiol (0,9-1,4 phr)
	-1,5		
Reticulación posterior			
Parámetro de proceso			
Dosis de irradiación [J/cm <sup>2</sup> ]	~ 4 -13		
Fuente de luz UV	Irradiador de Hg dopado con Ga		

En general ha de señalarse que la potencia de irradiador en el transcurso de la invención en la etapa de reticulación previa ha ascendido a entre 300 W y 3000 W, en particular entre 400 W y 1000 W, aquella en la etapa de reticulación posterior ha ascendido a entre 2500 W y 4500 W, en particular entre 3000 W y 3500 W, siendo ventajoso cuando la reticulación previa se lleva a cabo con menor potencia. En particular en el caso de látex IR es ventajoso cuando la potencia de irradiador de la reticulación previa no supera aproximadamente 800 W, para obtener una mejor formación de película. Sin embargo ha de señalarse que la potencia de irradiador usada puede desviarse en función de la geometría de la instalación de irradiación de los valores indicados a modo de ejemplo.

También la adición de tensioactivos en la etapa de reticulación previa, en particular tensioactivos con enlaces C-C insaturados, tal como por ejemplo ácido linoleico, puede mejorar la formación de película.

Además pudo mejorarse en particular en el caso de los látex IR, la formación de película mediante la adición de eliminadores de radicales, tal como por ejemplo palmitato de ascorbilo (proporción de 0,25 phr a 2 phr, en particular de 0,5 phr a 1 phr), de modo que también después del secado se obtuvieron películas sin grietas. Palmitato de ascorbilo tiene a este respecto la propiedad de adicionarse a la superficie de las partículas de látex. Es deseable, debido al potencial de alergia de los productos y la rentabilidad del procedimiento, un uso de productos químicos lo más bajo posible, pero para altas resistencias mecánicas (> 20 N/mm<sup>2</sup>) se prefieren por lo menos 1,0 phr de Genocure DMHA y 1,0 phr de tetra-tiol. Estas resistencias a la rotura pudieron mejorarse en ausencia de un estabilizador.

Ralox LC por ejemplo como derivado de BHT sustituido elimina en este sentido de manera muy útil los radicales iniciadores en la postvulcanización, mediante lo cual se inhibe la reticulación de tiol-eno sobre todo a una concentración baja (dosificación posterior de, respectivamente, 1,0 phr de Genocure DMHA y 1,0 phr de tetra-tiol) de los productos químicos de proceso.

El uso de Lucirin TPO L como fotoiniciador conlleva la ventaja de que mediante la absorción hasta el intervalo de longitudes de onda visible puede utilizarse por un lado la emisión de irradiador de manera más eficiente para la reticulación posterior y por otro lado la luz de longitud de onda larga, puede penetrar en capas más profundas, mediante lo cual puede conseguirse una reticulación más homogénea a lo largo de la película de látex.

Una mejora de la resistencia al envejecimiento de películas de látex IR reticulados por UV (reticulación previa más reticulación posterior) pudo conseguirse con  $\alpha$ -tocoferol (vitamina E), que se encuentra como compuesto esencial en el metabolismo del cuerpo humano, y por lo tanto es ventajoso con respecto a la compatibilidad alergológica. La proporción de vitamina E puede ascender a entre 0,2 phr y 1 phr.

- 5 La adición de vitamina E como estabilizador no está limitada en el contexto de la invención sin embargo a látex IR. La vitamina E puede usarse en general para este fin también en otros látex.

La vitamina E tiene además la ventaja de que no inhibe o sólo ligeramente, sorprendentemente, la reacción de tioro.

- 10 Para mejorar la estabilidad de la mezcla de látex puede añadirse por ejemplo un naftilsulfonato (Nekal BX; 0,2 phr - 2,5 phr), mediante lo cual puede mejorarse claramente la capacidad de transporte del látex mediante ligera deposición en la instalación 1.

- 15 Además es ventajoso cuando el grado de reticulación previa entre el 80 % y el 120 %, en particular entre el 80 % y el 90 %. Para ello se determina la densidad de sitios de red para la estimación del grado de reticulación, dado que éste es un parámetro que puede determinarse rápidamente, para caracterizar el avance de reacción de la reticulación fotoquímica.

La densidad de sitios de red proporciona una declaración más exacta sobre la densidad de reticulación o el peso molecular medio de las cadenas poliméricas entre los sitios de reticulación individuales. Para ello se determina el grado de hinchamiento de las películas de látex reticulados por UV con ayuda del método de Flory-Rehner.

- 20 Aproximadamente 60 mg de la película de látex reticulado, se hinchan 3 ml de tolueno durante 48 h a 30°C en la estufa de secado. A continuación se filtran las películas a través de papel de filtro y se sumerge varias veces en dietil éter. 30 s después de la retirada de la muestra del dietil éter se pesa la película de látex (+/- 0,5 mg) y se seca la muestra a 70°C en la estufa de secado hasta peso constante y se pesa de nuevo. La densidad de reticulación se determina a continuación con el conocimiento del parámetro de interacción de Flory-Huggins entre disolvente y polímero con el siguiente sistema de ecuaciones.

$$\overline{M}_C = -V_1 \rho_p \frac{\phi_p^{1/3} - \frac{\phi_p}{2}}{\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_1 \phi_p^2}$$

$$\frac{1}{\phi_p} = 1 + \frac{W_s}{W_p} \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

25

$\overline{M}_C$	masa molar media de las cadenas poliméricas entre los sitios de reticulación
$V_1$	volumen molar del disolvente
$\phi_p$	proporción en volumen del polímero
$\chi_1$	parámetro de interacción de Flory-Huggins entre disolvente y polímero
30 $W_s$	masa del disolvente absorbido
$W_p$	masa del polímero seco
$\rho_s$	densidad del disolvente
$\rho_p$	densidad del polímero

- 35 La determinación de las resistencias mecánicas de las películas de látex se lleva a cabo conforme a la norma ASTM D412-98a (Annu. Book ASTM Stand. 09.01 (2002)). Como parámetro característico se recurre a la resistencia a la rotura. Para la prueba de tracción mecánica se perforan de una película de látex 3 - 4 barras de reborde (anchura de nervio: 3 mm). El grosor del nervio se determina con un tornillo micrométrico (valor medio aritmético de 10 valores de medición) y se introduce manualmente en el software de medición. Para la evaluación de la resistencia a la rotura se recurre al valor medio aritmético de la varilla de reborde de una muestra.

- 40 Para la determinación de la resistencia de los elastómeros durante la esterilización se irradiaron éstos con una fuente de Co60 a una dosis de 25 kGy. Después de la obtención de las películas de látex esterilizadas con gamma se determinan las resistencias a la rotura tanto antes como después del envejecimiento con aire caliente (7 días a 70 °C, de acuerdo con la norma EN 455/2) con la máquina de ensayo de tracción.

- 45 Los ejemplos de realización muestran posibles variantes de realización de la invención señalándose en este punto que la invención no está limitada a las variantes de realización representadas en especial de la misma, sino más bien son posibles también diversas combinaciones de las variantes de realización individuales entre sí y esta posibilidad de variación debido a la enseñanza con respecto a la manipulación técnica mediante la invención

figurativa se encuentra en poder del experto habitual en este campo técnico.

Por el orden cabe señalar en último lugar que para la mejor comprensión de la estructura del dispositivo de reticulación previa 18 y el dispositivo de reticulación posterior 29 éstos o sus componentes se representaron en parte sin escala y/o ampliados y/o reducidos.

**5 Lista de números de referencia**

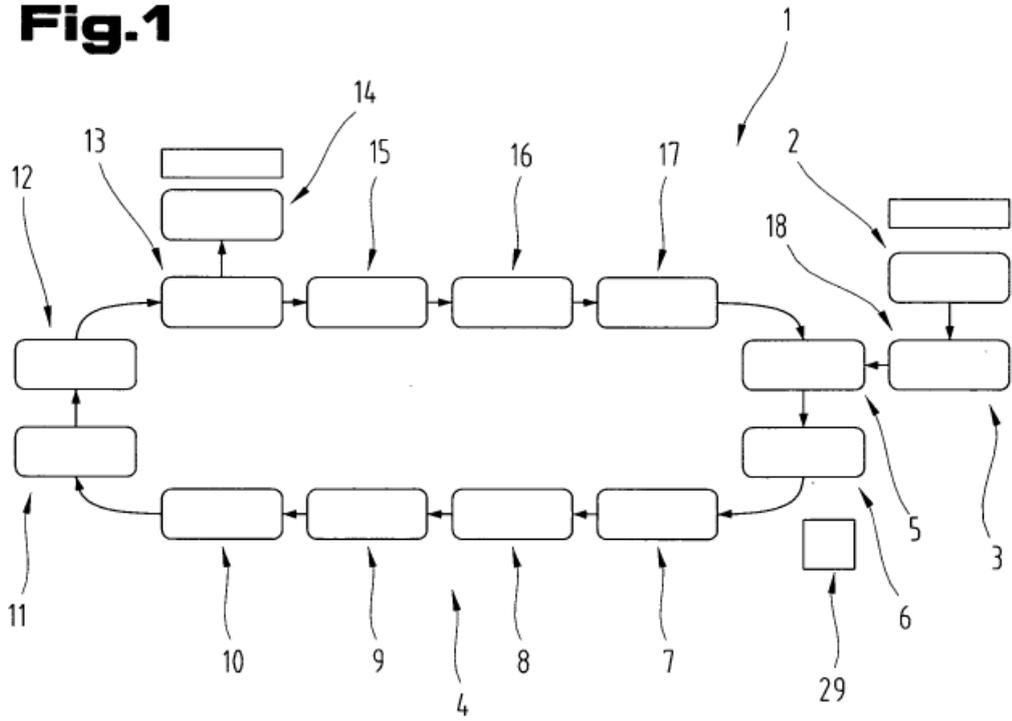
	1	instalación
	2	etapa de mezclado
	3	etapa de vulcanización previa
	4	instalación de inmersión en cadena
10	5	inmersión
	6	ribeteado
	7	lixiviación en húmedo
	8	secado
	9	lixiviación en seco
15	10	espolvoreado
	11	retirada
	12	envasado
	13	control de calidad
	14	esterilización
20	15	limpieza
	16	inmersión de coagulante
	17	secado
	18	dispositivo de reticulación previa
	19	reactor
25	20	reactor
	21	flecha
	22	fuentes de radiación
	23	fuentes de radiación
	24	contenedor
30	25	contenedor
	26	contenedor
	27	dispositivo de transporte
	28	dispositivo de transporte
	29	dispositivo de reticulación posterior
35	30	molde de inmersión
	31	molde de inmersión
	32	unidad de irradiación
	33	unidad de irradiación
	34	unidad de irradiación
40	35	unidad de irradiación
	36	unidad de irradiación
	37	unidad de irradiación
	38	flecha
	39	flecha
45	40	ángulo

## REIVINDICACIONES

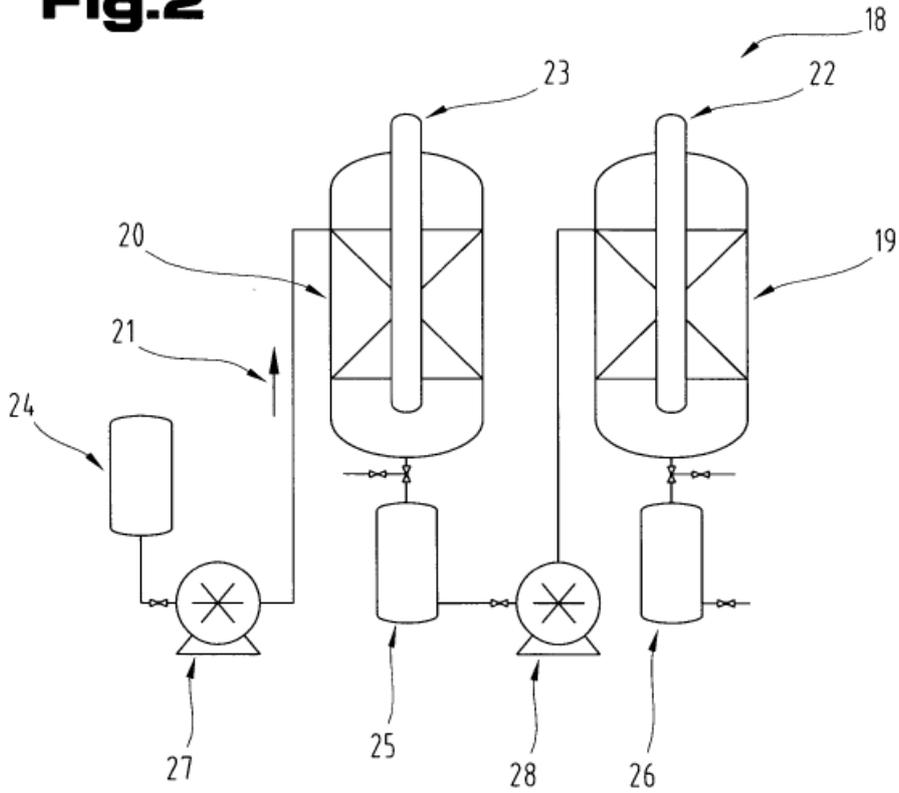
1. Procedimiento para la producción de un elastómero reticulado mediante irradiación de una dispersión polimérica de por lo menos un polímero reticulable con radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, en el que la reticulación se lleva a cabo en por lo menos dos etapas como reticulación previa y reticulación posterior y se añade a la dispersión polimérica por lo menos un fotoiniciador para desencadenar la reacción de reticulación antes de la reticulación previa, **caracterizado porque** a la dispersión polimérica reticulada previamente antes y/o durante la reticulación posterior se le añade de nuevo por lo menos un fotoiniciador y la reticulación posterior se lleva a cabo así mismo con radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad añadida del por lo menos un fotoiniciador en la reticulación previa es como máximo igual, preferentemente menor que la cantidad del por lo menos un fotoiniciador, que se usa para la reticulación posterior.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación previa asciende a entre 0,2 phr y 5,0 phr.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** la proporción del por lo menos un fotoiniciador en la dispersión polimérica para la reticulación posterior asciende a entre 0,5 phr y 5,0 phr.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la dispersión polimérica en la reticulación previa se irradia por lo menos dos veces.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se usa por lo menos un fotoiniciador, que se selecciona de un grupo que comprende 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, éster metílico de ácido fenilgloxálico, éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfínico, benzoilformiato de metilo, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-metil-1-propanon-1-ona, 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-ilfenil)-butan-1-ona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la reticulación previa se lleva a cabo en una película, en particular con un grosor de capa de como máximo 2 mm.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** para la reticulación posterior se usan por lo menos dos fuentes de radiación.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la reticulación posterior se lleva a cabo con una dosis de radiación mayor que la reticulación previa.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** la reticulación posterior se lleva a cabo con una dosis de radiación, que asciende a entre el 150 % y el 500 % de la dosis de radiación para la reticulación previa.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** a la reticulación previa y/o a la reticulación posterior se añade por lo menos un correticulante con por lo menos un grupo tiol.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la cantidad añadida del por lo menos un correticulante en la reticulación previa es como máximo igual, preferentemente menor que la cantidad del por lo menos un correticulante, que se usa para la reticulación posterior.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación previa asciende a entre 0,5 phr y 2,0 phr.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizado porque** la proporción del por lo menos un correticulante en la dispersión polimérica para la reticulación posterior asciende a entre 0,5 phr y 2,5 phr.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado porque** como correticulante se usa tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano o tetrakis-3-mercaptopropionato de pentaeritritol.
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** a la dispersión polimérica reticulada previamente antes de la reticulación posterior se le añade por lo menos un agente protector contra el envejecimiento.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** como agente protector contra el envejecimiento se usa vitamina E y/o un fenol con impedimento estérico.
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado porque** entre la reticulación previa y la reticulación posterior se lleva a cabo un secado del elastómero previamente reticulado hasta una humedad residual de como máximo el 6 %.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** a la dispersión polimérica antes de la reticulación previa se le añade por lo menos un tensioactivo con por lo menos un centro fotoquímicamente activo, en particular con un doble enlace.
- 5 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** para la irradiación se usa una lámpara de vapor de alta presión de mercurio dopada con galio.
21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** la reticulación posterior se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte.
- 10 22. Procedimiento para la producción de un artículo de inmersión compuesto por lo menos por un látex en el que un molde con un contorno exterior, que corresponde al artículo de inmersión que va a producirse, se sumerge durante un tiempo predeterminable en un baño de inmersión, que contiene el por lo menos un látex y después el artículo de inmersión se solidifica y/o se seca, **caracterizado porque** el látex se reticula de acuerdo con un procedimiento correspondiente a una de las reivindicaciones 1 a 21.
- 15 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado porque** la conformación del látex se lleva a cabo mediante inmersión del molde en el baño de inmersión entre la reticulación previa y la reticulación posterior del látex.
24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, **caracterizado porque** la reticulación posterior se lleva a cabo sobre el molde.
- 20 25. Dispositivo para la producción de un artículo de inmersión compuesto por un látex, que comprende un reactor (19), por lo menos un molde de inmersión (30) y por lo menos un baño de inmersión, en el que al reactor (19) está asociada por lo menos una primera fuente de radiación (22) para la emisión de radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible, **caracterizado porque** después del por lo menos un baño de inmersión está dispuesta una fuente de radiación adicional para la emisión de radiación electromagnética en el intervalo espectral ultravioleta (luz UV) y/o visible.
- 25 26. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado porque** después del por lo menos un baño de inmersión está dispuesta una unidad de enrollado, con la que pueden enrollarse por lo menos en parte los artículos de inmersión, y la fuente de radiación adicional está asociada a la unidad de enrollado.
27. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 25 o 26, **caracterizado porque** por lo menos dos fuentes de radiación adicionales están dispuestas una tras otra en la dirección de transporte de los artículos de inmersión.
- 30 28. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 25 a 27, **caracterizado porque** la primera fuente de radiación (19) y/o la fuente de radiación adicional es una lámpara de vapor de alta presión de mercurio dopada con galio.
29. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 25 a 28, **caracterizado porque** por lo menos dos reactores (19, 20) con en cada caso por lo menos una primera fuente de radiación (22, 23) están dispuestos uno tras otro en la dirección de producción.
- 35 30. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizado porque** entre los dos reactores (19, 20) está dispuesto por lo menos un contenedor (24), que presenta opcionalmente un agitador.
- 40 31. Guante compuesto por un elastómero reticulado, **caracterizado porque** éste está fabricado de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 24 y presenta una resistencia a la rotura de por lo menos 14 N/mm<sup>2</sup>.

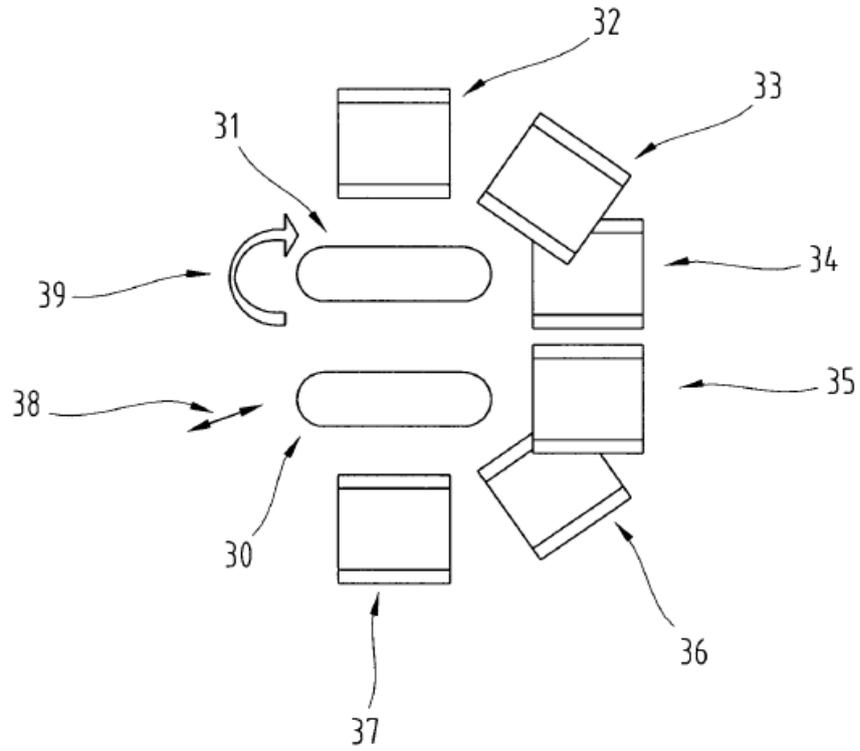
**Fig.1**



**Fig.2**



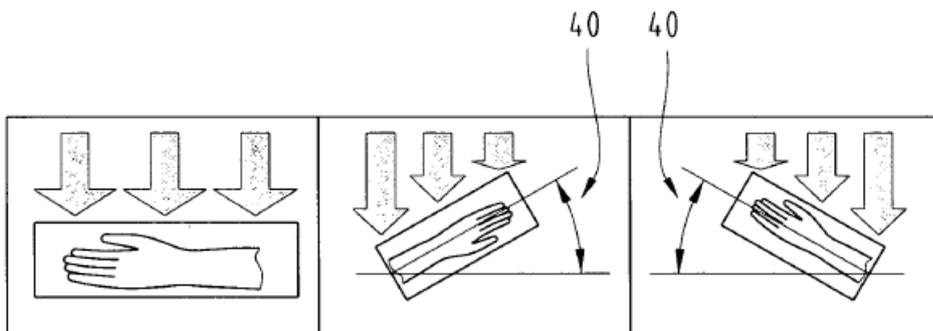
**Fig.3**



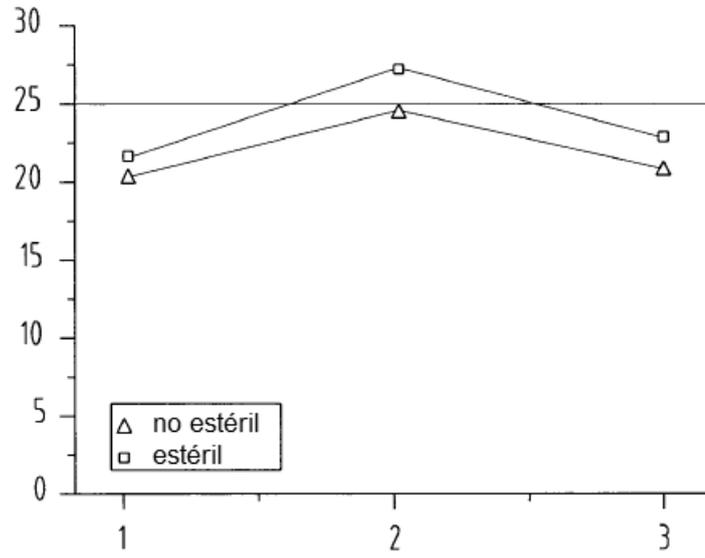
**Fig.4**

**Fig.5**

**Fig.6**



**Fig.7**



**Fig.8**

