



## Descrição do objecto do invento

que

LRC Products Limited, britânica, industrial, com sede em North Circular Road, Londres E4 8QA, Inglaterra, pretende obter em Portugal, para: "ARTIGO DE BORRACHA COM UMA CAMADA LUBRIFICANTE E PROCESSO PARA A SUA PRODUÇÃO POR MEIO DE IMERSÃO".

O presente invento refere-se a artigos de borracha flexíveis, e, em particular, a luvas de borracha de paredes delgadas do tipo utilizado por cirurgiões.

As luvas de cirurgião são difíceis de calçar, e para facilitar a introdução das mãos é convencional aplicar um lubrificante em pó, por exemplo amido de milho em partículas tratado com epicloridrina, na superfície interior das luvas. Existe o risco de esse lubrificante em pó sair do interior da luva e contaminar o espaço cirúrgico, podendo o lubrificante sair durante a introdução das mãos, ou, como sucede algumas vezes, se a luva for furada durante uma operação.

Têm-se feito propostas para a aplicação de revestimentos lubrificantes poliméricos unidos à superfície interior dessas luvas, revestimentos que, por estarem unidos, não podem sair da luva.

Encontram-se exemplos dessas propostas nas Patentes norte-americanas 4 070 713 e 4 143 109, as quais descrevem luvas que têm uma camada interior de material elastomérico no qual está embebido lubrificante em partículas, e nas Patentes norte-americanas 3 813 695, 3 865 561 e 4 302 852, que descrevem luvas de cirurgião com várias camadas de revestimento polimérico unidas à sua superfície interior.

A Patente norte-americana 3 813 695 ("a Patente Podell") descreve uma luva de cirurgião na qual o material da luva é formado por um laminado constituído por uma camada exterior de material flexível, por



exemplo borracha, a uma camada interior de material plástico hidrófilo (por exemplo um hidrogel polímero), sendo as camadas interior e exterior unidas uma com a outra.

Existem muitos hidrogeles polímeros conhecidos, por exemplo polivinil pirrolidona, acrilato ou metacrilato de poli-hidroxietilo, acrilato ou metacrilato de poli-hidroxipropilo, e copolímeros destes uns com os outros ou com ácido acrílico ou metacrílico, ésteres acrílicos ou metacrílicos ou vinil piridina.

Há muitas descrições do revestimento de artigos de borracha, por exemplo cateteres e toucas de banho, com esses hidrogeles polímeros, sendo o revestimento feito por imersão numa solução de um polímero hidrófilo, formador de hidrogel, e cura da camada de polímero resultante.

São exemplos dessas descrições as Patentes norte-americanas 3.326.792, 3.585.103, 3.607.473, 3.745.042, 3.901.755, 3.925.138, 3.930.076, 3.940.533, 3.966.530, 4.024.317, 4.110.495 e 4.125.477, e as Patentes britânicas 1.028.446 e 859.297.

Examinámos muitos desses hidrogeles polímeros e descobrimos com surpresa que alguns polímeros metacrilato de 2-hidroxietilo proporcionam maior oleosidade relativamente à pele seca e podem ser tratados apropriadamente para proporcionar maior oleosidade relativamente à pele húmida.

De acordo com o presente invento, portanto, proporciona-se um artigo de borracha flexível que tem a ele ligado um revestimento que proporciona uma superfície de contacto com a pele do artigo, sendo o referido revestimento formado a partir de um hidrogel polímero que compreende um copolímero de um metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) com ácido metacrílico (MAA) ou com acrilato de 2-etilhexilo (EHA), ou um copolímero ternário de (HEMA), (MAA) e (EHA), tendo o referido copolímero uma composição dentro dos limites da área ABCDEF no diagrama de composição ternária anexo. Supõe-se que a área ABCDEF abrange substancialmente toda a área de formação de hidrogel do diagrama de composição, excepto homopolímero (HEMA) e copolímeros (HEMA) que têm até 5% de (EHA) e/ou (MAA).



A composição está preferivelmente na área ADXYZ, mais preferivelmente na área PQRI. O mais preferível é que a composição esteja no interior da área IJKL.

Nalgumas formas de realização, esse copolímero pode conter (HEMA) e (MAA) numa proporção molar de 1:1 pelo menos (por exemplo 1 até 10:1) ou (HEMA) e (EHA) numa proporção molar de 2,5:1 pelo menos (por exemplo 2,5 até 10:1).

O copolímero, que é preparado de preferência por polimerização de solução (a polimerização em massa é menos satisfatória), pode ser um copolímero binário de (HEMA) e (MAA) ou (EHA), ou um copolímero ternário destes monómeros com (EHA); um terpolímero deste tipo preferido tem uma proporção molar de monómero de (HEMA) para (MAA) + (EHA) de 67:33 até 90:10 (isto é, 2 até 9:1) e uma proporção molar de (EHA) para (HEMA + MAA) de 5:97 até 20:80 (isto é 1: cerca de 20 até 4).

Podem juntar-se pequenas quantidades de outros monómeros que não prejudiquem as propriedades do copolímero. Pode utilizar-se uma mistura desses copolímeros, quer com outros desses copolímeros quer com pequenas quantidades de outros polímeros que não prejudiquem as propriedades do polímero de formação de hidrogel.

Deve notar-se que o EHA é de natureza hidrófoba e ajuda a unir o hidrogel polímero com o substrato (hidrófobo) de borracha. O EHA serve também como plastificante e aumenta a flexibilidade da camada formada a partir do hidrogel polímero (que está unido com um substrato de borracha flexível). O EHA pode ser substituído, portanto, por um acrilato ou metacrilato de alquilo que actue de maneira correspondente.

O MAA serve para fornecer locais de ligação cruzada no copolímero; o grupo metilo em MAA pode influenciar o copolímero por

- (i) modificação da reactividade dos grupos carboxilo, influenciando assim a velocidade e o grau de ligação cruzada, e
- (ii) modificação da velocidade com a qual se incorpora MAA na estrutura do polímero, e, por conseguinte, da distribuição de pontos de ligação cruzada ao longo da cadeia do polímero.



Os copolímeros como os atrás descritos proporcionam melhor oleosidade relativamente a pele seca do que qualquer outro polímero formador de hidrogel dos muitos que examinámos, no entanto, há uma grande diferença entre oleosidade relativamente a pele seca e relativamente a pele húmida. Visto que os cirurgiões preferem calçar as suas luvas depois de se lavarem e escovarem, sem secar completamente as mãos, estas estão muito húmidas. Descobrimos que muitíssimos hidrogeles polímeros utilizados em revestimentos interiores unidos de luvas de cirurgiões, conforme indicado na Patente de Podell, dão u. a oleosidade completamente inadequada relativamente a mãos húmidas.

O revestimento formado a partir do hidrogel polímero de acordo com o presente invento está preferivelmente em ligação cruzada. Essa ligação cruzada diminui em geral a absorção de água do polímero. Depois de feita ligação cruzada, o revestimento pode ser submetido a um tratamento de superfície com um agente tensio-activo ou uma amina gorda de cadeia comprida fisiologicamente aceitáveis; isto pode aumentar a oleosidade do revestimento relativamente a pele húmida.

Esses agentes tensio-activos e aminas gordas aumentam a oleosidade relativamente a pele húmida numa grande variedade de hidrogeles polímeros e nos copolímeros metacrilato de 2-hidroxietilo específicos atrás mencionados. De acordo com outro aspecto do presente invento, portanto, proporciona-se um artigo de borracha flexível que tem um revestimento formado a partir de um hidrogel polímero que lhe está unido para proporcionar uma superfície de contacto com a pele do artigo, no qual o revestimento é submetido a tratamento de superfície com um agente tensio-activo ou uma amina gorda de cadeia comprida, que é preferivelmente bactericida ou bacterioestático. O agente tensio-activo utilizado é preferivelmente iónico (algumas vezes poderá ser preferido que o agente tensio-activo tenha polaridade oposta à do polímero de formação de hidrogel); são particularmente preferidos agentes tensio-activos catiónicos. Esses agentes tensio-activos catiónicos podem ter um anião livre, por exemplo um ião halogeneto, ou o anião pode fazer parte da estrutura molecular do agente tensio-activo (isto é, o último tem uma estrutura betaina).

São agentes tensio-activos catiónicos preferidos os compostos de amónio quaternário que têm um grupo hidrocarbilo (alcenilo ou alquilo), pelo menos, com 6 a 18 átomos de carbono; um grupo hidrocarbilo prefe-



rido é um grupo hexadecilo. Prefere-se também que o grupo hidrocarbilo esteja ligado a um átomo de azoto quaternário que faz parte de um anel heterocíclico (por exemplo um anel piridina, morfolina ou imidazolina).

Agentes tensio-activos muitíssimo preferidos são cloreto de hexadecil trimetil amónio, cloreto de N-lauril piridínio, cloreto de N-cetil piridínio, os brometos correspondentes, ou um sal hidroxietil heptadecnil imidazolina, todos os quais aumentam de maneira significativa a oleosidade relativamente a pele húmida, sem prejudicar a oleosidade relativamente a pele seca.

Podem utilizar-se agentes tensio-activos não iónicos e aniónicos, em vez de agentes tensio-activos catiónicos; os exemplos de agentes tensio-activos não iónicos apropriados incluem condensados de óxidos de etileno (por exemplo óxido de polietileno, condensados de óxido de etileno-poli(propileno glicol, e condensados poliglicol-poli(amina)). Um exemplo de um agente tensio-activo aniónico apropriado é sulfato lauril de sódio.

Quando se emprega uma amina (neutral) gorda, esta tem preferivelmente um grupo hidrocarbilo com 6 a 18 átomos de carbono (por exemplo um grupo hexadecilo) ligado ao átomo de azoto. Uma dessas aminas preferida é N,N-dimetil hexadecilamina (que está à venda com a marca Arcom 16D).

A utilização de agentes tensio-activos catiónicos serve para impedir o crescimento de bactérias quando o revestimento formado a partir do hidrogel polímero está em contacto com a pele; isto é uma vantagem para luvas de cirurgia porque, conforme atrás mencionado, estas são por vezes perfuradas durante intervenções cirúrgicas, e quaisquer bactérias que tenham crescido na pele do cirurgião desde o início da operação podem ser largadas para o espaço cirúrgico.

O agente tensio-activo ou amina gorda é geralmente utilizado na forma de uma solução, por exemplo uma solução aquosa (em geral uma solução aquosa que contém 0,2% em peso, pelo menos, até 2% em peso, por exemplo) de um agente tensio-activo catiónico conforme acaba de ser mencionado.

O artigo de acordo com o presente invento é tratado preferivelmente



com um líquido silicone, a fim de diminuir a viscosidade superficial em quaisquer superfícies não revestidas com um revestimento formado a partir de hidrogel polímero; este tratamento é efectuado preferivelmente ao mesmo tempo que tratamento com um agente tensio-activo conforme atrás mencionado. Prefere-se que o tratamento com um silicone (por exemplo polidimetil siloxano qualidade medicinal) seja efectuado com um banho que contenha 0,05% em peso, pelo menos, de silicone (por exemplo, 0,05 até 0,4% em peso).

A borracha utilizada no artigo de acordo com o presente invento pode ser uma borracha natural ou sintética; prefere-se borracha natural. Prefere-se também que o artigo de acordo com o presente invento seja formado (antes da união do revestimento formado a partir de hidrogel polímero com o artigo) por imersão de um látex de borracha. O revestimento hidrogel é aplicado preferivelmente à borracha antes da vulcanização desta; isto tem o resultado surpreendente de que a superfície em contacto com a pele tem um contacto muito mais frio. Isto pode ser devido ao facto de haver maior transmissão de vapor através do artigo revestido final.

De acordo com outro aspecto do presente invento, portanto, proporciona-se um artigo de borracha imerso que tem unido com ele um revestimento lubrificante que proporciona uma superfície de contacto com a pele do referido artigo, sendo o revestimento lubrificante formado por meio da aplicação de uma solução de um polímero hidrófilo formador de hidrogel ao referido artigo imerso, antes da sua vulcanização completa, e a cura do polímero e a vulcanização da borracha.

O revestimento lubrificante absorve a transpiração e elimina a necessidade de utilizar lubrificantes em pó.

A solução de polímero formador de hidrogel, que contém preferivelmente um agente de cura, é aplicada de preferência por meio de imersão do artigo na solução.

Pode produzir-se um artigo de acordo com o presente invento, por um processo que compreende as fases de:

- (a) formação de um artigo de borracha por imersão de um formador num látex de borracha,



- (b) lavagem do artigo de borracha em água quente,
- (c) preparação da superfície de borracha do artigo sobre o formador, por exemplo, por meio de um ácido diluído,
- (d) lavagem da superfície preparada em água ou álcali aquoso,
- (e) imersão do artigo, enquanto ainda está no formador, numa solução de um polímero hidrófilo formador de hidrogel e um agente de cura,
- (f) secagem a quente do revestimento resultante, para que o hidrogel polímero resultante fique unido à referida borracha,
- (g) vulcanização da borracha e cura simultânea do polímero por meio de aplicação de calor,
- (h) separação do artigo resultante a partir do formador,
- (i) aplicação de uma solução de material tensio-activo que contém silicone ao artigo (por exemplo, por meio de mergulho em tal solução), facultativamente depois de lavagem, e
- (j) aquecimento do revestimento de material tensio-activo resultante, para fixar as propriedades de deslizamento do revestimento.

As nossas experiências mostraram que, a seguir à fase (j), as propriedades de escorregamento em pele húmida e as propriedades de escorregamento em pele seca do revestimento formado a partir do polímero hidrogel são convenientemente não prejudicadas por lavagem subsequente (isto é, o material tensio-activo não é arrastado em medida substancial quando se procede à lavagem do artigo revestido).

A aplicação da solução de material tensio-activo proporciona uma superfície exterior substancialmente não pegajosa (isto é, a superfície não revestida com polímero hidrogel), além da superfície interior, o que, evidentemente, é vantajoso.



A superfície de borracha à qual o polímero hidrogel é unido também pode ser preparada por meio de imersão, por exemplo, numa solução de um sal de alumínio depois de preparação com ácido diluído.

Uma característica do presente invento é que a produção do artigo de borracha imerso, lavagem, preparação, aplicação de revestimento de polímero hidrogel, e vulcanização da borracha e cura do polímero podem ser todas efectuadas numa operação contínua.

O presente invento foi descrito principalmente com referência a luvas de cirurgiões; no entanto, o invento é aplicável a outros artigos de borracha flexíveis que têm contacto com pele ou tecido, por exemplo preservativos, luvas usadas por médicos e cirurgiões veterinários para fins de exame (sendo essas luvas frequentemente calçadas com mãos secas), cateteres, ureteres, folhas e dispositivos para incontinência do tipo batinha.

Quando o presente invento é utilizado para artigos como ureteres e cateteres, a camada formada a partir de hidrogel polímero está colocada na superfície exterior (visto que é esta a superfície em contacto com a pele); para preservativos, a camada formada a partir de hidrogel polímero pode ser aplicada na superfície interior e/ou na superfície exterior.

Para que o presente invento possa ser compreendido de maneira mais completa, os Exemplos e Exemplos Comparativos que se seguem são apresentados apenas de modo descritivo.

#### Exemplo 1

Uma luva de cirurgiões imersa delgada de látex de borracha natural foi lavada com ácido sulfúrico, enxaguada, preparada por imersão em solução de sulfato de alumínio, seca completamente e em seguida imersa numa solução alcoólica a 4% de um copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) e ácido metacrílico (MAA) numa proporção molar de 1:1, seguida por secagem. A solução, além do copolímero, continha 5 partes por cento de resina melamina-formaldeído parcialmente metilada (como agente de ligação cruzada) e 0,5 partes por cento de ácido para-tolueno sulfónico (como catalisador).



A borracha foi depois vulcanizada, após o que a oleosidade relativamente a pele seca foi avaliada subjectivamente numa escala de 1 a 5, na qual:

1 significa que a película é pegajosa

2 significa que se obtém deslizamento insuficiente

3 significa que se obtém deslizamento moderado

4 significa que se obtém deslizamento muito bom

5 significa que se obtém deslizamento excelente

(comparável com a utilização de uma superfície polvilhada).

O número de oleosidade de pele seca era 5; o revestimento aderiu satisfatoriamente à borracha e não se observou floculação visível.

#### Exemplos 2 a 11

Repetiu-se o Exemplo 1, excepto que o copolímero foi substituído pelos polímeros indicados no Quadro 1 seguinte:

Exemplo Nº.	Polímero	QUADRO 1	
		Proporção molar de monómeros	Número de oleosidade de pele seca
2	HEMA/MAA	2:1	5
3	HEMA/MAA	5:1	5
4	HEMA/MAA	10:1	5
5	HEMA/EHA	2,5:1	5
6	HEMA/EHA	4:1	5
7	HEMA/EHA	5:1	5
8	HEMA/EHA	10:1	5
9	HEMA/MAA/EHA	10:1:0,5	5
10	HEMA/MAA/EHA	5:1:1,2	5
11	HEMA/MAA/BA	10:1:0,5	5

QUADRO 1 (continuação)

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>Polímero</u>	<u>Proporção molar de monómeros</u>	<u>Número de oleosidade de pele seca</u>
Comparativo 1	HEMA/AA	2:1	4
Comparativo 2	HEMA/AA	1:1	4
Comparativo 3	HEMA/MMA	2:1	4
Comparativo 4	HEMA/MMA	1:1	4
Comparativo 5	HEMA/BA	5:1	4
Comparativo 6	HEMA/BA	2:1	3
Comparativo 7	HEMA/MA	2:1	4
Comparativo 8	HEMA/IA	2:1	4
Comparativo 9	HEMA/EHA	2:1	4
Comparativo 10	HEMA/EHA	1:1	4
Comparativo 11	HEMA/VPd	1:1	4
Comparativo 12	HEMA	-	3-4
Comparativo 13	HEA	-	3-4
Comparativo 14	VPd	-	2
Comparativo 15	MAHP.	-	3-4
Comparativo 16	HEMA/HEA	1:1	4
Comparativo 17	HEMA/VPd	1:1	3-4
Comparativo 18	HEMA/HPMA	1:1	4
Comparativo 19	HEA/HPMA	1:1	4
Comparativo 20	HEMA/VPy	9:1	4-5

No Quadro anterior, as abreviaturas têm os seguintes significados:

EHA acrilato de 2-etil-hexilo

BA acrilato de butilo

AA ácido acrílico



MMA	metacrilato de metilo
MA	acrilato de metilo
IA	ácido itacónico
VPd	N-vinil pirrolidona
HEA	acrilato de hidroxietilo
HPMA	metacrilato de hidroxipropilo
VPy	vinil piridina (quaternizada)

Observar-se-á que a oleosidade de pele seca em cada um dos Exemplos de acordo com o presente invento era melhor que a obtida em qualquer dos Exemplos Comparativos (a única amostra comparativa que se aproximou da oleosidade das amostras de acordo com o presente invento foi a do Exemplo Comparativo 20, quando se utilizou um copolímero quaternizado).

Em cada um dos Exemplos de acordo com o presente invento, o revestimento aderiu satisfatoriamente com formação de flocos que, no máximo, foi muito pequena. Sucedeu o mesmo nos Exemplos Comparativos, excepto o Exemplo Comparativo 14 (em que o revestimento foi retirado por lavagem em separação húmida).

A força de atrito a seco e o coeficiente de atrito da luva do Exemplo 6, a luva do Exemplo 10 e uma luva polvilhada convencional estão indicados no Quadro 2 seguinte.

QUADRO 2

<u>Luva</u>	<u>Força de atrito a seco</u>	<u>Coefficiente de atrito</u>
Exemplo 6	48,7 g	0,20
Exemplo 10	53,1 g	0,218
Convencional polvilhada	78,5	0,323



O número de oleosidade de pele húmida foi 2 nos Exemplos 1 a 11 e nos Exemplos Comparativos 2 a 10, 12, 13 e 15 a 20, e 1 nos Exemplos Comparativos 1, 11 e 14.

Exemplos 12 a 21

Amostras preparadas como no Exemplo 10 foram tratadas posteriormente por imersão em soluções de diversos materiais, conforme indicado no Quadro 3.

QUADRO 3

<u>Exemplo</u> <u>Nº.</u>	<u>Material</u>	<u>Concentração de</u> <u>Solução</u>	<u>Número de oleosida</u> <u>de de pele húmida</u>
12	Cloreto de N-cetilpi- ridínio (C-NCP)	5%	3 - 4
13	idem	1%	3 - 4
14	sulfato lauril de sódio	5%	3
15	idem	1,0%	3
16	idem	0,5%	3
17	idem	0,1%	2 - 3
18	N,N-dimetil hexade- cilamina	1%	3 - 4
19	Condensado de óxido de etileno-polipropileno glicol	1%	3
20	Cloreto de diestearil dimetil amónio	1%	3
21	Cloreto de hexadecil tri- metil amónio	1%	3 - 4



Em cada caso, o deslizamento seco não foi substancialmente prejudicado.

#### Exemplos 22 a 26

Repetiu-se o Exemplo 12, utilizando soluções que continham diversas proporções de C-NCP e também 0,3% de siloxeno polidimetilo de qualidade medicinal, conforme indicado no Quadro 4 seguinte.

QUADRO 4

<u>Exemplo Nº.</u>	<u>Percentagem de C-NCP</u>	<u>Número de oleosidade de pele húmida</u>
22	0,1	3
23	0,25	3 - 4
24	0,50	4
25	1,0	4
26	2,0	4

#### Exemplo 27

Vários formadores com a forma de mão foram imersos num látex de borracha natural para produzir um revestimento de borracha delgado em cada formador. O revestimento de borracha foi lavado em água quente e depois preparado por meio de imersão em ácido sulfúrico diluído, enxaguado, mergulhado num banho de soda cáustica com pH 10,5 que continha peróxido de hidrogénio numa quantidade suficiente para reagir com sulfureto de hidrogénio formado na fase de preparação. A borracha, ainda nos formadores, foi depois imersa numa solução etanólica a 4% de um terpolímero HEMA/NAA/EHA com uma proporção molar de monómeros de 5:1:1,2, solução que continha também 5 a 15 partes por cento (baseado no peso de polímero) de resina melamina-formaldeído parcialmente metilada à venda no mercado com a marca Cymel 373 (como agente de ligação

54.875

File HWA/12987 A



cruzada) e 0,5 a 1,5 partes por cento (na mesma base) de ácido paratolueno sulfônico (como catalisador).

A borracha foi depois vulcanizada e o polímero foi curado ao mesmo tempo (sendo a temperatura elevada de 80 para 150°C em 25 minutos durante a vulcanização) e as luvas resultantes foram separadas dos formadores.

As luvas separadas foram lavadas com água e depois mexidas numa solução que continha 0,75% em peso de cloreto de N-cetilpiridínio, solução que continha também 0,05% em peso de silicone emulsionado. As luvas foram finalmente secas a 65°C durante 75 minutos.

As luvas resultantes tinham um número de pleosidade de pele seca de 5 e um número de oleosidade de pele molhada de 4 nas suas superfícies revestidas com polímero (utilizadas como faces interiores das luvas).

Não se teve conhecimento de nenhuma reacção alérgica ou irritante às luvas, mesmo quando as luvas foram calçadas por cirurgiões com pele hipersensível.

#### Exemplo 28

Repetiu-se o Exemplo 1, excepto que o copolímero foi substituído por um copolímero com a seguinte percentagem molar: 80% de HEHA, 10% de MAA, 10% de EHA. Obteve-se um número de oleosidade de pele seca de 5.

#### Exemplo 29

Mergulhou-se em água um mandril de porcelana revestida com borracha, durante alguns minutos, à temperatura de 70°C, enxaguou-se em água corrente, e imergiu-se em ácido sulfúrico a 2% à temperatura de 40°C. O mandril revestido foi depois imerso (para neutralização) em cáustico diluído (pH 9-10) e em seguida mergulhado em depósitos de lavagem com água a 40°C. O mandril revestido com uma solução a 10% em etanol de um terpolímero como o utilizado no Exemplo 10, contendo a solução 10% em peso de Cymel 370 (agente de ligação cruzada) e 1% em peso de ácido



p-toluenosulfônico.

O mandril revestido foi aquecido numa estufa durante 30 minutos, com temperaturas que subiram até 105°C.

A luva foi separada do mandril e imersa durante 15 minutos numa dispersão aquosa de 0,05% de emulsão de Silicone a 35% de qualidade medicinal DC365 (marca Dow Corning) que continha cloreto de cetilpiridínio a 0,5%. Depois de drenagem, a luva foi aquecida e seca numa estufa durante 30 minutos a 70°C.

A superfície exterior da luva não era pegajosa; a superfície revestida interior era hidrófila, tinha um alto grau de deslizamento e calçava-se facilmente numa mão seca (número de oleosidade de pele seca de 5).

As propriedades de transmissão de humidade a 25°C (100% RH) da luva resultante e de uma luva análoga em tudo o mais, mas não revestida (controlo), estão indicadas no Quadro 5 seguinte.

#### QUADRO 5

<u>Amostra</u>	<u>Velocidade de transmissão de humidade (g/m<sup>2</sup>/mm/24 horas)</u>
Segundo o invento	7,86
Controlo	4,22

#### Exemplos 30 a 37

Repetiu-se o Exemplo 1, excepto que o copolímero foi substituído pelos polímeros indicados no Quadro 6 seguinte.

54.875

File HWA/12987 A



<u>Exemplo</u> <u>Nº.</u>	<u>Percentagem molar</u> <u>HEMA</u>	<u>Percentagem molar</u> <u>MAA</u>	<u>Percentagem molar</u> <u>EHA</u>
30	70	20	10
31	60	10	30
32	60	20	20
33	60	30	10
34	50	30	20
35	40	30	30
36	40	40	20
37	30	60	10

Em cada caso, obteve-se um número de oleosidade de pele seca de 5.

#### Exemplos 38 a 53

Repetiu-se o Exemplo 12, utilizando soluções de vários agentes tensio-activos em vez de N-CPC. Os resultados estão resumidos no Quadro 7 adiante.

#### Exemplo 54

Repetiu-se o Exemplo 1, excepto que o copolímero foi substituído por um copolímero com a seguinte percentagem molar: 70% de HEMA, 10% de MAA, 10% de EHA. Obteve-se um número de oleosidade de pele seca de 5.

## QUADRO 7

Exemplo Nr.	Agente tensio-activo	Concentração de solução	Número de solução de pele húmida
38	Brometo de octadecil trimetil-amónio	1,0%	3
39	Brometo de cetil piridínio	1,0%	3-4
40	2-oleil-1-(ácido etilbetaoxi propiónico) imidazolina	1,0%	3
41	Cloreto de lauril piridínio	1,0%	3-4
42	Fosfato de oxietil alquil amónio	1,0%	3
43	Cloreto de alquil dimetil benzil amónio com 10-18C	1,0%	3
44	Acetato de polipropoxi quaternário	1,0%	3
45	Alquilbetaína com 12-14C	1,0%	3
46	Betaina imidazolina de coco	1,0%	3
47	Um etoxilato de óxido amina (Empigen DY)	1,0%	3
48	Etossulfato de N-cetil-N-etil morfólio	1,0%	3
49	Cloreto de diestearilo dimetilamónio	1,0%	3
50	Pluronic F38 (um óxido de etileno-propileno glicol com peso molecular de 5020)	0,15%	3
51	Óxido de polietileno (peso molecular 400000)	1,0%	3
52	Cloreto de dodecilbenzil-hidroxiometil dimetilo	1,0%	3
53	Condensado de óxido de cetil estearil etileno (20 unidades de óxido de etileno)	5%	3





Os depósitos dos correspondentes pedidos para o invento acima descrito, foram efectuados na Grã-Bretanha em 3 de Setembro de 1982 sob o nº. 8225200 e nos Estados Unidos da América em 30 de Novembro de 1982 sob o nº. 445436.

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. - Artigo de borracha flexível que tem uma camada lubrificante formada a partir de um polímero hidrogel a ela unida, para proporcionar ao referido artigo uma superfície de contacto com a pele, caracterizado pelo facto de se aplicar material tensio-activo ou uma amina gorda de cadeia comprida à referida superfície de contacto com a pele, para aumentar de maneira substancial a acção lubrificante da referida superfície relativamente a pele húmida.

2ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o material tensio-activo compreender um agente tensio-activo iónico.

3ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o agente tensio-activo ser catiónico.

4ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o referido agente tensio-activo ser um composto de amónio quaternário que tem um grupo hidrocarbilo, com 6 a 18 átomos de carbono, pelo menos.

5ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o referido grupo hidrocarbilo estar ligado a um átomo de azoto quaternário que faz parte de um anel heterocíclico.

6ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o anel heterocíclico ser piridina, morfolino ou imidazolina.

7ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o agente tensio-activo ser um sal N-lauril ou N-cetil piridínio, ou um sal hidroxietil heptadecenil imidazolina.



8ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o referido agente tensio-activo ser cloreto de hexadecil trimetil amónio.

9ª. - Artigo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de o polímero hidrogel ser um copolímero de metacrilato de 2-hidroxietyl (HEMA) com ácido metacrílico (MAA) e/ou com acrilato de 2-etil-hexilo (EHA).

10ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o copolímero ter uma composição dentro da área ABXYZ do diagrama de composição ternária a seguir indicado:

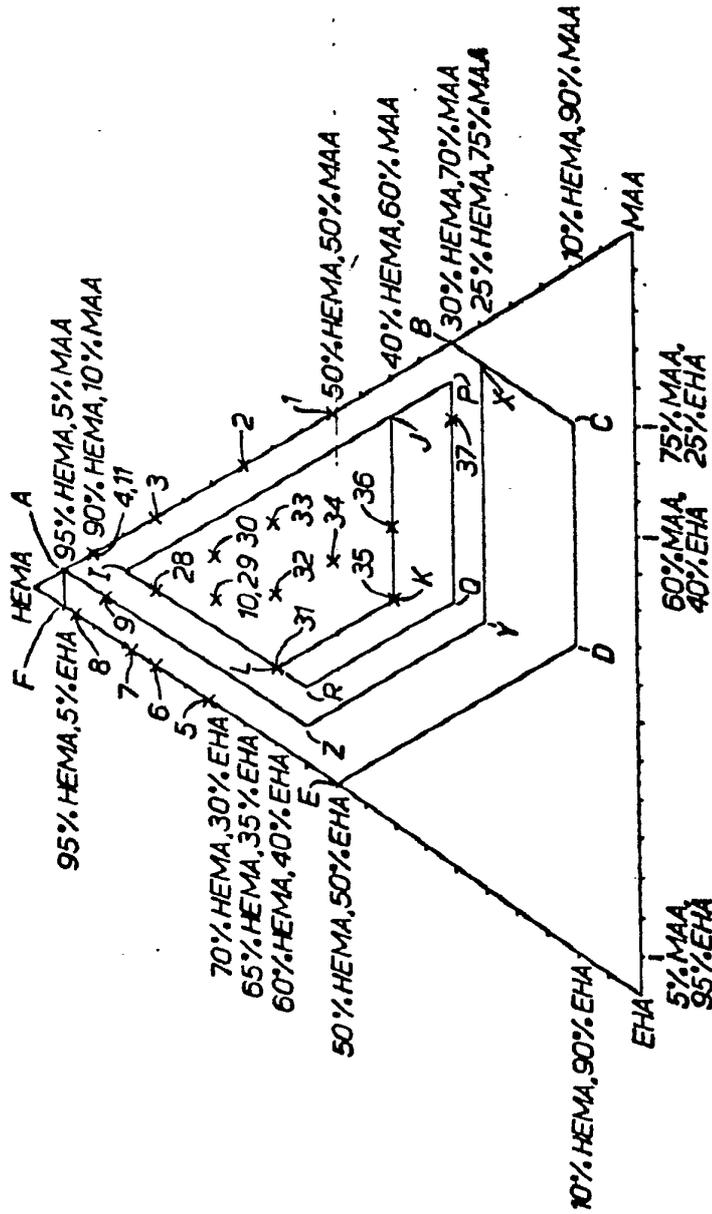
(HEMA) - copolímero de metacrilato de 2-hidroxietyl;

(MAA) - ácido metacrílico;

(EHA) - acrilato de 2-etil-hexilo;



Mod. 71 - 2500 - 06-83





11ª. - Processo para a produção de um artigo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de compreender as fases de:

- (a) formação de um artigo de borracha por meio de imersão da forma num látex de borracha,
- (b) lixiviação do artigo de borracha em água quente,
- (c) aparelhar a superfície de borracha do artigo na forma por meio de um ácido diluído,
- (d) lavagem, da superfície aparelhada com água ou álcali diluído,
- (e) imersão do referido artigo de borracha, enquanto permanece na forma, numa solução de um polímero hidrófilo formador de hidrogel e um agente de cura,
- (f) secagem a quente do revestimento resultante, para que o polímero hidrogel resultante fique unido à referida borracha,
- (g) vulcanização da borracha e cura simultânea do polímero por meio de aplicação de calor,
- (h) separação do artigo resultante da forma,
- (i) aplicação de uma solução de material tensio-activo que contém silicone ao referido revestimento de polímero hidrogel, e
- (j) aquecimento do revestimento de material tensio-activo resultante, de modo a fixar as propriedades de deslizamento do revestimento.

12ª. - Artigo de borracha flexível de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de ter unida a ele uma camada que proporciona uma superfície de contacto do referido artigo, com a pele, sendo a referida camada formada a partir de um polímero hidrogel que compreende um copolímero de metacrilato de 2-hidroxi-etil com ácido metacrilico e/ou com acrilato de 2-etil-hexilo tendo o referido copolímero uma composição dentro dos limites da área ABCDEF no diagrama de composição

54.875

File HWA/12987 A

ternária indicado na reivindicação 10.

13ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o copolímero ter uma composição dentro dos limites da área PQRI no diagrama de composição indicado na reivindicação 10.

14ª. - Artigo de borracha de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de ter a ele unida uma camada lubrificante que proporciona uma superfície do referido artigo, de contacto com a pele, sendo a referida camada lubrificante formada por meio da aplicação de uma solução de polímero hidrófilo formador de hidrogel ao referido artigo imerso antes da vulcanização completa deste, e cura do polímero e vulcanização da borracha.

15ª. - Artigo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de a referida solução ser aplicada por imersão.

16ª. - Artigo de borracha de acordo com qualquer das reivindicações 12 a 15, caracterizado pelo facto de a referida superfície de contacto com a pele ter material tensio-activo nela aplicado, a fim de melhorar de maneira substancial a acção de lubrificação da referida superfície relativamente a pele húmida.

Lisboa, 31. AGO. 1983

Por LRC Products Limited

O AGENTE OFICIAL



