(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 512 154 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
**31.03.2010 Patentblatt 2010/13**

(21) Anmeldenummer: **03787749.5**

(22) Anmeldetag: **10.06.2003**

(51) Int Cl.:
***G21F 1/12*** *(2006.01)* ***G21F 3/02*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
**PCT/EP2003/006085**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
**WO 2004/017333 (26.02.2004 Gazette 2004/09)**

(54) **STRAHLENSCHUTZMATERIAL SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES STRAHLENSCHUTZMATERIALS UND VERWENDUNG DESSELBEN**

RADIATION PROTECTION MATERIAL, METHOD FOR PRODUCTION OF A RADIATION PROTECTION MATERIAL AND USE OF THE SAME

MATIERE DE PROTECTION CONTRE LES RAYONNEMENTS, PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE MATIERE DE PROTECTION CONTRE LES RAYONNEMENTS ET UTILISATION DE CETTE MATIERE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **08.06.2002 DE 20208918 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
**09.03.2005 Patentblatt 2005/10**

(73) Patentinhaber: **Paul Hartmann Aktiengesellschaft**
**89522 Heidenheim (DE)**

(72) Erfinder:
- **THIESS, Axel**
  **41065 Mönchengladbach (DE)**
- **REIZEL, Clemens**
  **89081 Ulm (DE)**

(74) Vertreter: **Langöhrig, Angelika Beate**
**Dreiss Patentanwälte**
**Postfach 10 37 62**
**70032 Stuttgart (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-U- 20 100 267**
**US-A- 3 061 491**
**US-A- 3 200 085**
**US-A- 5 908 884**
**US-A- 6 153 666**
**US-B1- 6 232 383**

- **PALIWAL B R ET AL: "ATTENUATION CHARACTERISTICS OF A NEW COMPENSATOR MATERIAL: THERMO- SHIELD FOR HIGH ENERGY ELECTRON AND PHOTON BEAMS" MEDICAL PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 25, Nr. 4, 1. April 1998 (1998-04-01), Seiten 484-487, XP000782526 ISSN: 0094-2405**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 512 154 B1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Strahlenschutzmaterial für die Abschirmung von Röntgen- und/oder Gammastrahlen aus einem folienartigen, mehrschichtigen Schichtmaterial, in dem strahlenabsorbierende Partikel dispergiert sind.

**[0002]** Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, folienartige Materialien zur Herstellung von Röntgenschutzschürzen und anderen strahlenabsorbierenden Anwendungen unter Zusätzen von metallischem Bleipulver oder auch Bleisalzen wie Oxiden oder Sulfiden und Polymeren wie zum Beispiel PVC-Plastisol, EVA-Copolymeren oder Kautschuk herzustellen. Dabei ist Blei als toxische Substanz einzustufen. Sogenannte Bleischürzen haben darüber hinaus ein Gewicht, das den Träger in seiner Tätigkeit behindert.

**[0003]** Zur Vermeidung dieser Nachteile sind aus dem Stand der Technik eine Reihe von Produkten bekannt. So zeigt beispielsweise die WO 93/11544 einen strahlungsresistenten Film aus einem thermoplastischen Elastomer, der zwischen 60 und 90 Gew.-% Bariumsulfat oder ein anderes Bariumsalz enthält.

**[0004]** Des Weiteren ist aus EP 0 371 699 A1 ein energieabsorbierendes Material bekannt, umfassend eine Schicht bestehend aus einer Polymerzusammensetzung umfassend 7 - 30 Gew.-% eines spezifischen polaren, thermoplastischen Polymers, 0 - 15 Gew.-% Weichmacher und 70 - 93 Gew.-% einer anorganischen Komposition. Die anorganische Komposition besteht dabei aus wenigstens zwei Elementen, wobei diese gegen Strahlung schützen sollen in einer Weise, die besser ist als Blei.

**[0005]** Des Weiteren zeigt die EP 0 372 758 A1 ein Material bestehend zu 4 - 19 Gew.-% eines polaren thermoplastischen Polymers, 0 - 10 Gew.-% eines Weichmachers und 81 - 96 Gew.-% einer anorganischen Verbindung.

**[0006]** Weitere mehrschichtige flexible Röntgenschutzmaterialen sind aus G 94 02 609.2 sowie aus der DE 201 00 267 U1 bekannt.

**[0007]** DE 199 55 192 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Strahlenschutzmaterials, bei dem ein thermoplastisches, vulkanisierbares Elastomer, dem ein Metallpulver zugegeben wird, eingesetzt wird.

**[0008]** Weiterhin ist aus der US 6,232,383 B1 ein einschichtiges Strahlenschutzmaterial bekannt, bei dem es sich um ein besonders hartes Material handeln soll, das zum Einschließen von radioaktiven Abfällen zu deren Immobilisierung dient.

**[0009]** Ein weiteres Strahlenschutzmaterial beschreibt die US-PS 5,908,884, bei der ein Material mit hoher Absorptivität für Strahlung in einem vulkanisierten Fluorkautschukmaterial eingebettet ist.

**[0010]** Weitere PVC-Plastisolmaterialien sind aus den Dokumenten US 3,061,491 sowie US 3,200,085 vorbekannt.

**[0011]** Schließlich ist aus US-PS 6,153,666 eine Polymermatrix bekannt, in der Metall eingebettet ist zur Abschirmung von Röntgenstrahlung und die Polymermatrix ein plastifiziertes nicht-elastomeres Polymer betrifft.

**[0012]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Strahlenschutzmaterial zu schaffen, das bei einem geringen Gewicht und hoher Flexibilität des Materials eine hohe Strahlenschutzwirkung über einen weiten Einsatz- bzw. Energiebereich ermöglicht.

**[0013]** Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein Strahlenschutzmaterial für die Abschirmung von Röntgen- und Gammastrahlen aus einem folienartigen mehrschichtigen Schichtmaterial, in dem strahlenabsorbierende Partikel dispergiert sind, mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch ein Verfahren nach Anspruch 15 und eine Verwendung nach Anspruch 16. Beim erfindungsgemäßen Strahlenschutzmaterial besteht das Schichtmaterial aus mindestens einer Trägerschicht und mindestens einer strahlenabsorbierenden Schicht, wobei die strahlenabsorbierende Schicht eine aushärtbare Polymerzubereitung umfasst, die im Verarbeitungszustand fließfähig ist und wobei der wirksame Bleigehalt $\leq$ 15 Gew.-% beträgt.

**[0014]** Auf diese Weise wird ein Material bereitgestellt, dessen strahlenabsorbierende Schicht im aufzubringenden Zustand auf die Trägerschicht fließfähig ist, das heißt entweder flüssig oder sirupartig viskos und insbesondere im Bereich von 20.000 - 100.000 mPa s liegt. Die Fließfähigkeit soll dabei vorzugsweise unterhalb 80° C insbesondere bei Raumtemperatur gegeben sein. Bei Temperaturen über 80° C kann es zu einem Aushärten der Polymerzubereitung kommen.

**[0015]** Dabei ist vorgesehen, dass die härtbare Polymerzubereitung ein PVC-Plastisol umfasst. Dieses ist bei Raumtemperatur fließfähig. Des Weiteren umfasst die Polymerzubereitung einen flüssigen Synthesekautschuk. Eine solche Zubereitung erlaubt es, in einem Schritt die flüssige, vernetzbare und vulkanisierbare Polymermatrix zu plastifizieren und zu vulkanisieren und hierdurch zu erhärten. Nach Härten bildet sich ein dreidimensionales weitmaschiges Kunststoffgebilde mit gummmielastischem Verhalten.

**[0016]** Bei flüssigem Synthesekautschuk handelt es sich um eine Gruppe der Spezialkautschuke. Sie besitzt eine niedrigere Viskosität als die klassischen Kautschuke, bei denen es sich um unvernetzte, aber vernetzbare (vulkanisierbare) Polymere mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur handelt. Bei höheren Temperaturen und bei Einfluss deformierender Kräfte zeigen zwar auch Kautschuke viskoses Fließen und können daher bei geeigneten Bedingungen auch formgebend verarbeitet werden. Flüssige Kautschuke erlauben dahingegen ein leichteres Einarbeiten von Additiven wie Vulkanisationsbeschleunigern, Füllstoffen, Weichmachern oder Aktivatoren und basieren auf Silikon, Polyurethan, Polyestern, Polyethern und Dienkautschuken. Bei flüssigen Silikon-Kautschuken dominieren die "kalthär-

tenden" Einkompohententypen RTV. Bei ihnen handelt es sich um verzweige Poly-Dimethylsiloxane mit Silanol-Endgruppen, die zum Beispiel mit Tetrabutyltitanat oder Triacetoxymethylsilan versetzt werden und bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit vulkanisieren. Flüssige Polyurethankautschuke bestehen meist aus Polyurethan mit Isocyanat-Endgruppen und werden in der Regel mit schwach basischen Di- und Polyaminen vulkanisiert. Flüssige Dien-Kautschuke werden vorwiegend durch anionische Polymerisation von Dienen mit bifunktionellen Startern hergestellt. Die entstehenden Makro-Dianionen werden mit Kohlendioxid, Ethylenoxid oder Ethylensulfid zu Polymeren mit Caboxy-, Hydroxy- oder Sulfhydryl-Endgruppen umgesetzt.

Die Vulkanisation erfolgt dann durch Reaktion dieser Endgruppen mit zum Beispiel polyfunktionellen Isocyanaten. Die Konzentration der Vernetzer muss wegen der niedrigen Molmassen der flüssigen Kautschuke relativ hoch gewählt werden. Während die Eigenschaften der resultierenden Elastomere bei den flüssigen Kautschuken auf Polyurethanbasis ähnlich denen regulärer. Polyurethane sind, weisen Vulkanisate flüssiger Dien-Kautschuke weit niedrigere Reißfestigkeiten und Reißdehnungen auf als Vulkanisate regulärer Dien-Kautschuke.

**[0017]** Bei dem erfindungsgemäß einsetzbaren Plastisolen handelt es sich um eine Dispersion von Kunststoffen, insbesondere von durch Emulsions- oder Mikroemulsionspolymerisation dargestelltem Polyvinylchlorid, in hoch siedenden organischen Lösungsmittel, die bei höheren Temperaturen als Weichmacher für ein Polymer fungieren. Beim Erwärmen diffundieren die Lösungmittel in die dispergierten Kunststoffpartikel, lagern sich dort zwischen den Makromolekülen ein und bewirken dadurch ein Plastifizieren der Kunststoffe. Beim Abkühlen gelieren die so behandelten Stoffe zu flexiblen, formstabilen und abriebfesten Systemen, deren Eigenschaften durch zugesetzte Hilfsstoffe wie Pigmente oder Stabilisatoren beeinflusst werden können.

**[0018]** Als Plastisole können insbesondere alle plastifizierbaren Polymere oder Copolymere oder Blockpolymere oder Polymergemische, gelöst oder vermischt in einem oder mehreren Weichmachern, zum Beispiel PVC-Plastisol, Polyolefin-Plastisol sowie LDPE-Plastisol oder HDPE-Plastisol sowie Polymetacrylat-Plastisol oder Mischungen hiervon verwandt werden.

**[0019]** Als Synthesekautschuke können alle Flüssigkautschuke wie Polyurethan-Kautschuke, Silikonkautschuke sowie weitere Synthesekautschuke, auf Basis von Polyestern, Polyether oder Dienen, die bis zu einer Temperatur von 80° C fließfähig oder flüssig sind, wie zum Beispiel Acrylnitril-Butadien-Synthesekautschuke verwandt werden.

**[0020]** Dabei kann insbesondere eine Zusammensetzung vorgesehen sein, bei der die Polymerzubereitung zwischen 20 und 40 Gew.-% PVC enthält sowie zwischen 10 und 35 Gew.-% des flüssigen Synthesekautschuks, insbesondere eines Acrylonitril-Butadien-Polymers sowie Zuschlagstoffe zwischen 0 und 10 Gew.-% wie beispielsweise Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel, Starter sowie Beschleuniger und Rest Weichmacher.

**[0021]** Insbesondere ist vorgesehen, dass der Anteil an PVC zwischen 25 und 35 Gew.-% und insbesondere zwischen 29 und 32 Gew.-% liegt. Für den Flüssigkautschuk kann insbesondere vorgesehen sein, dass zwischen 15 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 17 und 23 Gew.-% an Flüssigkautschuk, insbesondere Acrylonitril-Butadien-Polymer vorgesehen ist.

**[0022]** Insbesondere kann vorgesehen sein, dass der wirksame Bleigehalt ≤ 10 Gew.-%, insbesondere ≤ 5 Gew.-% und insbesondere ≤ 1 Gew.-% sowie insbesondere 0 Gew.-% beträgt, das heißt es sich also um ein vollständig bleifreies Material handelt, in dem der als toxisch einzustufende Stoff Blei nicht länger enthalten ist.

**[0023]** Es kann dabei vorgesehen sein, dass der spezifische Bleigleichwert des Materials ≥ 30, insbesondere ≥ 32 sowie vorzugsweise ≥ 35 bei einer Röhrenspannung im Bereich von 60 - 125 kV beträgt. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass der Bleigleichwert des Materials als spezifischer Bleigleichwert ≥ 30 an mindestens zwei mindestens 20 kV auseinander liegenden Messpunkten in einem Röhrenspannungsbereich zwischen 60 - 125 kV nach IEC 1331-1/EN 61331 beträgt, insbesondere an drei oder mehr auseinander liegenden Punkten, wobei die am weitesten auseinander liegenden Punkte beispielsweise 40 kV, insbesondere 45 kV und besonders bevorzugt 65 kV auseinander liegen. Insbesondere erfolgt eine Messung bei zum Beispiel 60 kV, 80 kV und 100 kV sowie 125 kV, und an sämtlichen dieser Messpunkte sowie insbesondere auch in den Bereichen dazwischen liegt der spezifische Bleigleichwert bei ≥ 30, insbesondere ≥ 32 und insbesondere ≥ 34.

**[0024]** Bei dem spezifischen Bleigleichwert handelt es sich um eine Messung zur Bestimmung der Abschirmwerte und damit des Bleigleichwerts nach IEC 1331-1/EN 61331, wobei die Werte auf die Dicke der Probe normiert wurden und die Dickenmessung durch mechanisches Abtasten nach DIN 53370 vorgenommen wurde. Die Dickenmessung erfolgte dabei unter Zugrundelegung folgender Größen:

Messfläche: rund, Durchmesser 10 cm
Messkraft: 0,8 N
Anpressdruck: 10 kPa +/- 2 kPa
Skaleneinteilung: 0,01 mm
Messgenauigkeit: +/- 0,01 mm.
Flächengewicht: Messungenauigkeit +/- 0,02 kg/m$^2$.

**[0025]** Die Bestimmung des Bleigleichwertes oder Bleiäquivalentes erfolgt nach der angegebenen Norm über eine Differenzmessung, das heißt es wird die Strahlenmenge gemessen, die auf einen Detektor auftrifft, einmal als Leermessung und einmal mit einem strahlenabsorbierenden Material und aus der Differenz dieser Werte wird direkt die durchgelassene Strahlung bestimmt. Der Versuchsaufbau ist dabei der IEC 1331-1/EN 61331 zu entnehmen. Über die Menge der durchgelassenen Strahlung erfolgt die Bestimmung des Bleigleichwerts. Die Strahlenquelle ist dabei eine Röntgenröhre mit einer Standard-Wolfram-Anode. Diese Röhre wird mit 300 - 500 mA betrieben. Die Abgabe der Strahlung erfolgt dosiert im Bereich von 10 - 100 ms. Die Strahlenqualität spiegelt dabei die Strahlung der im medizinischen Bereich eingesetzten Strahlung wieder. Zur Darstellung wurde der Wert als spezifischer Bleigleichwert dimensionslos auf Blei bezogen, wobei die Ungenauigkeit +/- 1 beträgt.

**[0026]** Nach einer weiteren Ausgestaltung kann vorgesehen sein, dass die Trägerschicht ebenfalls aus PVC-Plastisol-Material und/oder Polyurethan und/oder Polyester und/oder Polyolefinen und/oder Silikonkautschuken und/oder der Polymerzubereitung der strahlenabsorbierenden Schicht besteht. Grundsätzlich können auch in die Trägerschicht strahlenabsorbierende Teilchen eingebracht werden, die eine strahlenabsorbierende Wirkung der Trägerschicht realisieren. Durch die Zusammenstellung von einer oder mehreren Trägerschichten sowie von einer oder mehreren Strahlenschutzschichten kann ein Material erzeugt werden, das äußerst flexibel sowie dünn ist, insbesondere bleifrei und eine folienartige Gestaltung aufweist. Die Abfolge der Schichten ist dabei frei wählbar. Die Schichten können aus verschiedenen Materialien bestehen und unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Auf diese Weise ist das Material insbesondere für textile Anwendungen geeignet. Aufgrund der hohen Flexibilität und des geringen Gewichts wird eine Trägerperson bei ihrer Tätigkeit nicht behindert, wobei gleichzeitig eine hohe Strahlenschutzwirkung durch den hohen spezifischen Bleigleichwert erzielt wird. Dabei dient die Trägerschicht insbesondere dazu Festigkeit zu geben.

**[0027]** Es kann dabei vorgesehen sein, dass der Anteil der Polymerzubereitung an der strahlenabsorbierenden Schicht weniger als 20 Gew.-%, aber mehr als 0 Gew.-% und der Anteil der strahlenabsorbierenden Teilchen mehr als 80 Gew.-% beträgt. Insbesondere kann die Polymerzubereitung an der strahlenabsorbierenden Schicht zwischen 5 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% liegen. Der Anteil der strahlenabsorbierenden Teilchen kann insbesondere zwischen 80 und 95 Gew.-% und insbesondere zwischen 80 und 90 Gew.-% betragen. Dabei muss die Menge der Polymerzubereitung ausreichen, die darin eingebrachten Teilchen sicher zu verbinden.

**[0028]** Nach einem ersten Ausführungsbeispiel kann vorgesehen sein, dass die strahlenabsorbierenden Teilchen Zinn, Wismut, Barium und/oder Wolfram umfassen. Dabei kann ausgewählt werden aus dem Metall selbst, Metalloxiden oder Metallsalzen. Die wirksame Menge der strahlenabsorbierenden Teilchen in der strahlenabsorbierenden Schicht soll dabei insbesondere 55 - 75 Gew.-% Zinnpulver, zwischen 0 und 30 Gew.-% Wismut, 0 - 10 Gew.-% Barium und/oder 0 - 20 Gew.-% Wolfram enthalten, wobei die Summe jeweils 100 Gew.-% ergibt. Durch eine derartige Polymerzubereitung mit eingefügten strahlenabsorbierenden Teilchen, lassen sich das Abschirmverhalten, aber auch Gewicht, Flexibilität und Strahlenschutzwirkung optimieren. So wirkt sich die Verwendung der Metalle anstelle der Oxide oder Salze stets positiv auf das Gewicht des Materials aus, sofern dieses mit einem Metallsalz oder Metalloxid des gleichen Metalls verglichen wird bei gleicher Abschirmwirkung.

**[0029]** Sofern Bleianteile enthalten sind, können hierbei sowohl reines Blei als auch Bleioxid und Bleisalze vorgesehen sein.

**[0030]** Bei einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass das Zinnpulver aus einem Gemisch zweier Zinnpulver unterschiedlicher Korngrößenverteilungen mit etwa gleichen Gewichtsverhältnissen besteht.

**[0031]** Dabei sind ca. 90 % der Teilchen des ersten Zinnpulvers (TEGO 30) kleiner 125 $\mu$m und ca. 90 % der Teilchen des zweiten Zinnpulvers (TEGO 60) kleiner 75 $\mu$m. Das Wismut-Oxid-Pulver, das verwendet werden kann, weist ein $D_{50}$-Wert im Bereich von 4 - 100 $\mu$m auf.

**[0032]** Das mehrschichtige Schichtmaterial weist vorzugsweise ein Flächengewicht von 1,2 - 1,5 kg/m$^2$ auf, wobei insbesondere ein Wert von ca. 1,35 kg/m$^2$ angestrebt ist. Das mehrschichtige Schichtmaterial besitzt dabei insbesondere eine Folienstärke von 0,3 bis 1,2 mm, insbesondere von 0,3 - 0,5 mm, vorzugsweise 0,35 - 0,45 mm.

**[0033]** Das Strahlenschutzmaterial kann dabei so gestaltet sein, dass die Trägerschicht auf ihrer der strahlenabsorbierenden Schicht abgewandten Seite abwaschbar oder abriebfest und/oder fest gegenüber Alkoholen und/oder Desinfektionsmitteln ist oder textile Eigenschaften aufweist, wobei beispielsweise eine Beflockung vorgesehen ist, die angenehme taktile Eigenschaften beim Tragen eines aus dem Material hergestellten Produktes sicherstellt. Darüber hinaus kann eine Abriebfestigkeit vorgesehen sein, um die Haltbarkeit eines aus dem Material hergestellten Produktes zu verlängern sowie eine Abwaschbarkeit, um gerade im medizinischen Bereich daraus hergestellte Gegenstände nach Gebrauch problemlos reinigen zu können.

**[0034]** Schließlich kann vorgesehen sein, dass das Material sehr flexibel ist. Die Biegesteifigkeit, die ein Maß für die Flexibilität des Materials ist, wurde nach DIN 53121 bestimmt und zum Vergleich mit der Biegesteifigkeit anderer bleifreier Strahlenschutzfolien verglichen. Dabei erfolgte die breitenbezogenen Biegesteifigkeitsmessung der bleifreien Materialien im Dreipunkt-Verfahren nach der Balkenmethode, wobei die Prüfung an einer Zwick-Prüfmaschine erfolgt. Die Formel zur Berechnung beträgt nach DIN 53121 dabei:

$$S\ (\text{breitenbezogene Biegesteifigkeit}) = (F(cN)/f) \times (l^2/48\ b).$$

Dabei ist die Breite der Probe: b = 35 mm
Messlänge: 1 = 30 mm
maximale Durchbiegung: f = 5 mm.

**[0035]** Besonders bevorzugt sind Materialien insbesondere mit einer Biegesteifigkeit von kleiner 1 cN. Besonders bevorzugt ist, wenn gleichzeitig eine Abschirmwirkung im zuvor genannten Bereich beziehungsweise bei Einzelpunkten ≥ 30, insbesondere ≥ 32 und insbesondere ≥ 34 bezüglich des spezifischen Bleigleichwertes erzielt wird.

**[0036]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Strahlenschutzmaterials, das folgende Schritte umfasst:

- Bereitstellen einer Trägerschicht, insbesondere Herstellen durch Aufrakeln und Trocknen auf ein Substrat,
- Herstellen des Materials für die strahlenabsorbierende Schicht aus einer flüssigen, gießfähigen Polymermatrix und kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Zugeben von strahlenabsorbierenden Metallpartikeln,
- Aufstreichen, Aufgießen, Aufrakeln und/oder Auftragen des Materials für die strahlenabsorbierende Schicht auf die Trägerschicht,
- thermische, chemisches, und/oder physikalisches Vernetzen beziehungsweise Aushärten der Polymermatrix.

**[0037]** Dabei kann vorgesehen sein, dass das Verfahren zur Herstellung eines Strahlenschutzmaterials der vorstehend beschriebenen Art dient.

**[0038]** Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass nach Herstellen der flüssigen gießfähigen Polymermatrix eine Durchmischung der flüssigen Phasen vor Zugeben der strahlenabsorbierenden Partikel erfolgt. Das Gesamtmaterial für die strahlenabsorbierende Schicht kann so bearbeitet werden, dass die Partikel homogen verteilt sind und dann entgast werden vor dem Aufstreichen, Aufgießen, Aufrakeln und/oder Auftragen auf die Trägerschicht. Darüber hinaus kann vorgesehen sein, dass zur Verdichtung der Feststoffpartikel in der Polymermatrix die strahlenabsorbierende Schicht mit Ultraschall beaufschlagt wird, nachdem sie auf die Trägerschicht aufgebracht wurde.

**[0039]** Schließlich kann nach einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel vorgesehen sein, dass die Trägerschicht mit der strahlenabsorbierenden Schicht nicht lediglich adhäsiv verbunden ist, sondern mit der strahlenabsorbierenden Schicht integral verbunden ist, durch Vernetzung der beiden Schichten miteinander beim Aufbringen und Aushärten der strahlenabsorbierenden Schicht auf der Trägerschicht. Dabei erfolgt eine physikalische Ankerbildung der Schichten untereinander. Dies erfolgt zum Beispiel bei Einsatz eines PVC-Plastisols in der strahlenabsorbierenden Schicht, sofern das Material der Trägerschicht so gewählt ist, dass das PVC-Plastisol es anlösen kann.

**[0040]** Weiterhin umfasst die Erfindung eine Verwendung des vorstehend beschriebenen Strahlenschutzmaterials als Strahlenschutzkleidung, insbesondere als Strahlenschutzschürze oder Strahlenschutzschurz oder -mantel oder flexible Barrieren, wie Abdeckungen oder Vorhänge.

**[0041]** Auf diese Weise kann einfach ein Strahlenschutzmaterial hergestellt werden, wobei eine gleichmäßige, schnelle und homogene Verteilung der Metallpartikel in der Polymermatrix sichergestellt werden kann, da eine gleichmäßige Verteilung in einer flüssigen Polymermatrix leicht zu realisieren ist und ein umständliches Kneten oder Walken wie bei den herkömmlichen Strahlenschutzfolienmaterialien entfallen kann. Das entstehende Strahlenschutzmaterial aus mehreren Schichten ist sehr flexibel und über einen weiten Energiebereich gleichmäßig strahlenabsorbierend.

**[0042]** Weitere Vorteile und Merkmale ergeben sich aus den übrigen Unterlagen.

**[0043]** Die Erfindung soll im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert werden.

**[0044]** Dabei zeigen:

Figur 1 Schnitt durch ein erfindungsgemäßes Strahlenschutzmaterial;

Figur 2 Tabelle der verschiedenen Materialparameter.

**[0045]** Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch das bleifreie folienartige Strahlenschutzmaterial, das auf einem silikonbeschichteten Trennpapier 4 aufgebracht ist. Das Trennpapier 4 kann strukturiert sein, um auf einer Trägerschicht 2 eine Struktur, zum Beispiel eine Ledernarbung zu erzeugen.

**[0046]** Die Trägerschicht 2 aus einem PVC-Plastisolfilm wird durch Aufrakeln auf ein silikonbeschichtete Trennpapier 4 und durch anschließendes Gelieren bei 190 - 200 ° C gebildet. Die Trägerschicht 2 gibt dem Strahlenschutzmaterial eine ausreichende Festigkeit. Auf dieser Trägerschicht 2 mit einem Flächengewicht von 70 - 80 g/m$^3$ wird nachfolgend eine Paste der strahlenabsorbierenden Schicht 3 aufgerakelt und dann im Trockenofen bei ca. 200 ° vernetzt beziehungsweise vulkanisiert. Die Gesamtdicke des folienartigen Schichtmaterials beträgt dann ca. 0,35 - 0,45 mm und hat

ein Gesamtflächengewicht von ca. 1,35 kg/m$^2$. Die Paste, aus der die strahlenabsorbierende Schicht gebildet ist, besteht aus einem PVC-Plastisol und einem lösungsmittelfreien und wasserfreien Acryl-Nitril-Butadien-Flüssigkautschuk sowie den metallischen Zuschlagstoffen aus Zinnpulver und Wismutoxidpulver. Die Polymermischung der strahlenabsorbierenden Schicht 3 weist 13 Gewichtsanteile Polymermaterial, 65 Gewichtsanteile Zinnpulver und 22 Gewichtsanteile Wismutpulver auf. Das Zinnpulver besteht aus zwei verschiedenen Typen mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung (Produktbezeichnung: TEGO-Zinngrieß, TEGO 30 BG, TEGO 60 BG - Fa. Ecka Granules).

**[0047]** Die Zinnpulver mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung sind im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Das Wismutoxidpulver wird in der Nomenklatur auch als gelber Wismut ($Bi_2O_3$) bezeichnet. Der $D_{50}$-Wert (Korngrößenverteilung) liegt maximal bei 10 µm mit einem typischen Wert von 5,5 µm.

**[0048]** Das bleifreie Strahlenschutzmaterial kann nach seiner Herstellung zunächst auf der silikonbeschichteten Trennpapierschicht 4 verbleiben, bis es zum Beispiel zu einer Strahlenschutzschürze konfektioniert wird.

**[0049]** Eine bevorzugte bleifreie Rezeptur wird nachstehend angegeben.

| | |
|---|---|
| Polymermischung | 13 Gew.-% |
| Zinnpulver TEGO 60 BG (metallisch) | 35 Gew.-% |
| Zinnpulver TEGO 30 BG (metallisch) | 30 Gew.-% |
| Wismuttrioxid ($Bi_2O_3$) | 22 Gew.-% |

**[0050]** Ein Beispiel einer Polymermischung ist nachstehend angegeben.

| | Gewichtsanteile [g] |
|---|---|
| DINP (Weichmacher) | 3.400 |
| TXIB (Weichmacher) | 600 |
| Zinnoxid (ZnO) | 100 |
| Schwefel (S) | 100 |
| Vulkazit D (Vulkanisationsbeschleuniger) | 60 |
| Vulkazit M (Vulkanisationsbeschleuniger) | 60 |
| Vestolit 1415 K 80 (PVC) | 2.800 |
| Tegopren (Dispergiermittel/Anti-Tack) | 200 |
| Nipol 1312 LV (Flüssigkautschuk) | 1.600 |
| Total | 8.820 |

**[0051]** Diese Polymermischung geht mit einem Gewichtsanteil von ca. 13 Gew.-% in die zunächst pastenförmige strahlenabsorbierende Schicht ein. Dabei beträgt der Anteil des PVC ca. 31 Gew.-%, der Anteil Flüssigkautschuk ca. 18 Gew.-% und der Anteil Weichmacher ca. 45 Gew.-% an der Polymerzusammensetzung.

**[0052]** Die Trägerschicht 2 hat dabei folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| PVC | 40 - 70 Gew.-% |
| Weichmacher (DINP) | 30 - 50 Gew.-% |
| Zuschlagstoffe für Alterungsschutz, Ozonbeständigkeit, Farbpigmente | 0,1 - 0,5 Gew.-% |

Beispiel:

**[0053]**

| | Gewichtsanteile [g] |
|---|---|
| Vestolit 1430 K90 | 3000 |

(fortgesetzt)

| | Gewichtsanteile [g] |
|---|---|
| TXIB (Weichmacher) | 60 |
| DINP (Weichmacher) | 1740 |
| Stabilisator | 60 |
| Total: | 4860 |

**[0054]** Die Viskosität lässt sich durch Verändern des Anteils des Weichmachers TXIB einstellen.

**[0055]** Ein derartiges Strahlenschutzmaterial mit einer Folienstärke von 0,35 - 0,45 mm und einem Gesamtflächengewicht von 1,35 kg/m$^2$ erreicht nach der Prüfmethode IEC 1331-1/EN 61331 folgende Bleigleichwerte in Abhängigkeit von der Röhrenspannung einer Röntgenquelle:

0,14 mm Pb bei 60 kV
0,15 mm Pb bei 80 kV
0,15 mm Pb bei 100 kV
0,13 mm Pb bei 150 kV,

so dass sich ein spezifischer Bleigleichwert, normiert auf die Dicke von über 30 ergibt.

**[0056]** Im Gegensatz zu bekannten Strahlenschutzmaterialien zeigt das beschriebene Strahlenschutzmaterial keinen Einbruch des Abschirmwirkungsgrades bei Röhrenspannung über 100 kV, sondern ist über eine Spannungsbreite von 60 - 150 kV innerhalb der vorgeschriebenen Toleranzgrenzen des internationalen Standards IEC 1331-1/EN 61331.

**[0057]** Die zweite Figur zeigt nun eine Tabelle, in der die Probennummer, die Rezepturnummer, das Flächengewicht, die Biegesteifigkeit, die Materialstärke sowie dann folgend die Abschirmwirkungen bei gegebener Röntgenröhrenspannung für 60 kV, 80 kV, 100 kV und 125 kV jeweils für den spezifischen wie auch den allgemeinen Bleigleichwert angegeben sind. Die Probennummern 1 - 14 beziehen sich auf erfindungsgemäße Strahlenschutzmaterialien. Bei den Proben Nr. 15 - 19 Xenolite bleifrei sowie Suprasine handelt es sich um auf dem Markt befindliche Produkte für bleifreie Strahlenschutzmaterialien. Der spezifische Bleigleichwert der Röntgenröhrenspannung definiert sich als der Bleigleichwert bei Röntgenröhrenspannung x 100/Materialstärke.

**[0058]** Der Bleigleichwert wurde nach IEC 1331-1/EN 61331 ermittelt.

**[0059]** Die Zusammensetzungen für die Strahlenschutzschicht sind dabei wie folgt:

Rezeptur 1: 13 Gew.% Polymerzubereitung, 65 Gew.-% Zinnpulver, 22 Gew.-% Wismuttrioxid.

Rezeptur 2: 11 Gew.-% Polymerzubereitung, 62 - 66 Gew.-% Zinnpulver, 27 - 23 Gew.% Wismutpulver.

Rezeptur 3: 10 - 11 Gew.-% Polymerzubereitung, 60 - 64 Gew.-% Zinnpulver, 18 - 20 Gew.-% Wismutpulver, 8 - 10 Gew.-% Wolframpulver.

Rezeptur 4: 12 Gew.-% Polymerzubereitung, 65 Gew.-% Zinnpulver, 10 Gew.-% Bariumfluorid, 13 Gew.-% Wolframpulver.

**[0060]** Die Zusammensetzung der Polymerzubereitung ist dabei wie folgt bei den Rezepturen 1 - 4 :

| Zusammensetzung | Gew.-% |
|---|---|
| Di-isononylphtalat (DINP) - Fa. Vestolit | 38 |
| 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat (TXIB) - Fa. Kran Chemie | 6 |
| Zinkoxid aktiv - Fa. Rheinchemie Rheinau GmbH | 1 |
| Mahlschwefel - Fa. Solveig | 1 |
| N,N'-Diphenylguanidin (Vulkacit D) - Fa. Rheinchemie Rheinau GmbH | 0,5 |
| 2-Mercaptobenzothiazol (MBT, Vulkacit Merkapto) - Fa. Rheinchemie Rheinau GmbH | 0,5 |
| PVC (Vestolit P 1415 K 80) - Fa. Vestolit | 31 |
| Ba/Zn-Stabilisator für PVC (Mark BZ 505) - Fa. Compton Vinyladditiv GmbH | 1 |

(fortgesetzt)

| Zusammensetzung | Gew.-% |
|---|---|
| Vulkanox DDA, (Alterungsschutzmittel) - Fa. Rheinchemie Rheinau GmbH | 1 |
| Acrylonitril-Butadiene Polymer (Nipol 1312 LV) - Fa. Zeon Deutschland GmbH | 19 |
| Alkyl-Polydimethylsiloxan (TEGOpren 6814) Fa. Goldschmidt AG | 1 |

**[0061]** Aus der Tabelle ergibt sich, dass die vorgenommenen Proben insbesondere nach der Rezeptur 2 einen besonders guten spezifischen Bleigleichwert, im Vergleich zu den bekannten Produkten aufweisen, insbesondere über einen Röhrenspannungsbereich von mindestens 20 kV Differenz, wobei die absoluten Spannungswerte zwischen 60 und 125 kV liegen.

**[0062]** Daraus ergibt sich, dass, sofern man einen Abschirmwert von 0,175 Pb erzielen will, bei dem Xenolitematerial eine Dicke von 0,6 mm notwendig ist und sich hieraus eine Biegesteifigkeit für das Material von 1,28 cN ergibt. Suprasine benötigt eine Dicke von 0,65 mm zur Erzielung dieser Abschirmleistung und weist dann eine Biegesteifigkeit von 1,11 cN auf. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung beispielsweise gemäß Rezeptur 2 benötigt zur Erreichung dieses Abschirmwerts lediglich eine Dicke von 0,45 mm und erreicht eine Biegesteifigkeit von 0,43 cN. Auf diese Weise können besonders leichte und flexible, für den Träger angenehme Materialien, insbesondere für die Herstellung von Textilien, wie Bekleidung und Barrieren, geschaffen werden.

## Patentansprüche

1. Strahlenschutzmaterial für die Abschirmung von Röntgen- und/oder Gamma-Strahlen aus einem folienartigen, mehrschichtigen Schichtmaterial, in dem strahlenabsorbierende Partikel dispergiert sind, wobei das Schichtmaterial aus mindestens einer Trägerschicht und einer strahlenabsorbierenden Schicht besteht, wobei die strahlenabsorbierende Schicht eine härtbare Polymerzubereitung umfasst, die im Verarbeitungszustand fließfähig ist und wobei der wirksame Bleianteil ≤ 15 Gew.-% beträgt., **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerzubereitung der strahlenabsorbierenden Schicht ein PVC-Plastisol sowie eine flüssige Kautschukkomponente, insbesondere ein Gemisch aus PVC-Plastisol und einer Flüssigkautschukkomponente umfasst.

2. Strahlenschutzmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymermaterial Weichmacher und/oder Vernetzungsmittel und/oder weitere Hilfsstoffe umfasst.

3. Strahlenschutzmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerzubereitung zwischen 20 und 40 Gew.-% PVC und 10 - 35 Gew.-% Flüssigkautschuk, 0 - 10 Gew.-% Zuschlag- und Hilfsstoffe, Rest Weichmacher enthält.

4. Strahlenschutzmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerzubereitung 25 - 35 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% PVC, 15 - 25 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% Flüssigkautschuk, 0 - 7 Gew.-% Zuschlagstoffe und Hilfsmittel, Rest Weichmacher enthält.

5. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wirksame Bleigehalt ≥ 10 Gew.-%, insbesondere ≤ 5 Gew.-% und insbesondere 0 Gew.-% beträgt.

6. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Bleigleichwert ≥ 30, insbesondere ≥ 32 und insbesondere ≥ 34 bei mindestens einer Röhrenspannung in einem Röhrenspannungsbereich zwischen 60 und 125 kV nach IEC 1331-1/EN 61331 ist.

7. Strahlschutzmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Bleigleichwert ≥ 30 an mindestens zwei mindestens 20 kV auseinander liegenden Röhrenspannungen in einem Röhrenspannungsbereich zwischen 60 und 125 kV nach IEC 1331-1/EN 61331 und insbesondere ≥ 32 und insbesondere ≥ 34 ist und insbesondere die Röhrenspannungen 40 kV, 45 kV und insbesondere 65 kV auseinander liegen.

8. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägerschicht aus PVC-Plastisolmaterial und/oder Polyurethan und/oder Polyester besteht.

9. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Polymerzubereitung an der strahlenabsorbierenden Schicht > 0 und ≤ 20 Gew.-% und der Anteil an strahlenabsorbierenden Teilchen ≥ 80 Gew.-% und < 100 Gew.-% beträgt und insbesondere der Anteil der Polymerzubereitung 10 - 20 Gew.-% und der Anteil an strahlenabsorbierenden Teilchen 80 - 90 Gew.-% beträgt.

10. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die strahlenabsorbierenden Teilchen Zinn, Wismut, Barium und/oder Wolfram sowie Oxide und Salze der Metalle enthalten sowie Mischungen hiervon.

11. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mehrschichtige Schichtmaterial eine Dicke von 0,3-1,2 mm, insbesondere von 0,3 - 0,5 mm, vorzugsweise 0,35 - 0,45 mm aufweist.

12. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der mindestens einen Trägerschicht strahlenabsorbierende Teilchen enthalten sind.

13. Strahlenschutzmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Trägerschicht auf ihrer der strahlenabsorbierenden Schicht abgewandten Seite abwaschbar und/oder abriebfest und/oder mit textilen Eigenschaften versehen ist.

14. Strahlenabsorbierendes Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägerschicht mit der strahlenabsorbierenden Schicht integral verbunden ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines Strahlenschutzmaterials nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Trägerschicht bereitgestellt, insbesondere hergestellt wird durch Aufrakeln und Trocknen auf ein Substrat, ein Material für eine strahlenabsorbierende Schicht aus einer flüssigen, gießfähigen Polymerzubereitung durch Zugeben von strahlenabsorbierenden Partikeln hergestellt wird und das Material für die strahlenabsorbierende Schicht auf die Trägerschicht aufgestrichen, aufgegossen, aufgerakelt oder aufgetragen wird und das Material der strahlenabsorbierenden Schicht durch thermisches und/oder chemisches und/oder physikalisches Vernetzen ausgehärtet wird.

16. Verwendung eines Strahlenschutzmaterials nach einem der vorangehenden Ansprüche, als Strahlenschutzkleidung, insbesondere als Strahlenschutzschürze oder Strahlenschutzschurz.

## Claims

1. Radiation protection material for shielding X-rays and/or gamma rays from a foil-like, multi-layer material in which radiation-absorbing particles are dispersed, wherein the layer material consists of at least one carrier layer and one radiation absorbing layer, **characterized in that** the radiation-absorbing layer comprises a hardenable polymer preparation which is flowable in the processing state and wherein the effective lead portion is ≤ 15 weight% **characterized in that** the polymer preparation of the radiation absorbing layer comprises a PVC-plastisol and a liquid caoutchouc component, in particular a mixture of PVC-plastisol and a liquid caoutchouc component.

2. Radiation protection material according to claim 1, **characterized in that** the polymer material comprises softeners and/or cross-linking agents and/or further additional auxiliary substances.

3. Radiation protection material according to claim 1 or 2, **characterized in that** the polymer preparation contains between 20 and 40 weight% PVC and 10 to 35 weight% liquid caoutchouc, 0 to 10 weight% additional and auxiliary substances, the rest being softener.

4. Radiation protection material according to claim 3, **characterized in that** the polymer preparation contains 25 to 35 weight%, in particular 30 weight% PVC, 15 to 25 weight%, in particular 20 weight% liquid caoutchouc, 0 to 7 weight% additional substances and auxiliary means, the rest being softener.

5. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the effective lead content is ≤ 10 weight%, in particular ≤ 5 weight% and in particular 0 weight%.

6. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the specific lead equivalent is ≥ 30, in particular ≥ 32 and in particular ≥ 34 at at least a tube voltage within a tube voltage range of between 60 and 125 kV in accordance with IEC 1331-1/EN 61331.

7. Radiation protection material according to claim 6, **characterized in that** the specific lead equivalent is ≥ 30 at at least two tube voltages having a difference of at least 20 kV within a tube voltage range of between 60 and 125 kV in accordance with IEC 1331-1/EN 61331 and in particular ≥ 32 and in particular ≥ 34 and in particular the tube voltages differ by 40 kV, 45 kV and in particular 65 kV.

8. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the carrier layer consists of PVC-plastisol material and/or polyurethane and/or polyester.

9. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the portion of the polymer preparation of the radiation-absorbing layer is > 0 and ≤ 20 weight% and the portion of radiation absorbing particles is ≥ 80 weight% and < 100 weight% and in particular the portion of the polymer preparation is 10 to 20 weight% and the portion of radiation absorbing particles is 80 to 90 weight%.

10. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the radiation absorbing particles contain tin, bismuth, barium and/or tungsten and oxides and salts of the metals and mixtures thereof.

11. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the multi-layer material has a thickness of 0.3 to 1.2 mm, in particular 0.3 to 0.5 mm, preferably 0.35 to 0.45 mm.

12. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** radiation absorbing particles are contained in the at least one carrier layer.

13. Radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the at least one carrier layer can be washed and/or is abrasion-resistant and/or has textile properties on its side facing away from the radiation absorbing layer.

14. Radiation absorbing material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the carrier layer is integrally connected with the radiation absorbing layer.

15. Method for producing a radiation protection material according to any one of the preceding claims, **characterized in that** a carrier layer is provided, in particular produced through doctoring and drying on a substrate, a material for a radiation absorbing layer is produced from of a pourable liquid polymer preparation through adding radiation absorbing particles and the material for the radiation-absorbing layer is disposed, poured, doctored or applied onto the carrier layer and the material of the radiation absorbing layer is hardened through thermal and/or chemical and/or physical cross-linking.

16. Use of a radiation protection material according to any one of the preceding claims, as radiation protection clothes, in particular as a radiation protection apron or radiation protection loincloth.

**Revendications**

1. Matériau de protection contre les rayonnements utilisé comme écran pour empêcher le passage des rayons X et/ou gamma, constitué d'un stratifié multicouches de type film dans lequel sont dispersées des particules absorbant les rayonnements, le stratifié étant constitué d'au moins une couche de support et une couche absorbant les rayonnements, la couche absorbant les rayonnements comprenant une préparation polymère durcissable qui est relativement fluide pour couler lorsqu'elle se trouve dans un état lui permettant d'être travaillée et la proportion de plomb active étant ≤ 15 % en poids, **caractérisé en ce que** la préparation polymère de la couche absorbant les rayonnements comprend un plastisol PVC ainsi qu'un composant caoutchouc liquide, en particulier un mélange de plastisol PVC et d'un composant caoutchouc liquide.

2. Matériau de protection contre les rayonnements selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau polymère comprend un fluidifiant et/ou des agents de réticulation et/ou d'autres produits auxiliaires.

3. Matériau de protection contre les rayonnements selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la préparation polymère contient entre 20 et 40 % en poids de PVC, entre 10 et 35 % en poids de caoutchouc liquide, entre 0 et 10 % en poids d'adjuvants et de produits auxiliaires, le reste étant composé d'un fluidifiant.

4. Matériau de protection contre les rayonnements selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la préparation polymère contient entre 25 et 35 % en poids, en particulier 30 % en poids de PVC, entre 15 et 25 % en poids, en particulier 20 % en poids de caoutchouc liquide, entre 0 et 7 % en poids d'adjuvants et de produits auxiliaires, le reste étant composé d'un fluidifiant.

5. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion de plomb active est ≤ 10 % en poids, en particulier ≤ 5 % en poids et en particulier est égale à 0 % en poids.

6. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'équivalent plomb spécifique est ≥ 30, en particulier ≥ 32 et en particulier ≥ 34 pour au moins une tension de tube comprise dans une plage allant de 60 à 125 kV conformément à IEC 1331-1/EN 61331.

7. Matériau de protection contre les rayonnements selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'équivalent plomb spécifique est ≥ 30 pour au moins deux tensions de tube différant d'au moins 20 kV l'une de l'autre dans une plage de tensions comprise entre 60 et 125 kV conformément à IEC 1331-1/EN 61331, et en particulier ≥ 32 et en particulier ≥ 34, les tensions de tube différant en particulier de 40 kV, 45 kV et en particulier 65 kV l'une de l'autre.

8. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche de support est composée d'un matériau de plastisol PVC et/ou de polyuréthane et/ou de polyester.

9. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion de la préparation polymère dans la couche absorbant les rayonnements est > 0 et ≤ 20 % en poids et la proportion de particules absorbant les rayonnements est ≥ 80 % en poids et < 100 % en poids, en particulier la proportion de la préparation polymère est comprise entre 10 et 20 % en poids et la proportion de particules absorbant les rayonnements est comprise entre 80 et 90 % en poids.

10. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules absorbant les rayonnements contiennent de l'étain, du bismuth, du baryum et/ou du tungstène ainsi que l'oxyde et les sels de ces métaux, ainsi que des mélanges de ces derniers.

11. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le stratifié multicouches présente une épaisseur comprise entre 0,3 et 1,2 mm, en particulier entre 0,3 et 0,5 mm, de préférence entre 0,35 et 0,45 mm.

12. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en que** la au moins une couche de support renferme des particules absorbant les rayonnements.

13. Matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la au moins une couche de support, sur son côté orienté à l'opposé de la couche absorbant les rayonnements, est lavable et/ou résistante à l'usure et/ou possède des propriétés textiles.

14. Matériau absorbant les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche de support est reliée intégralement à la couche absorbant les rayonnements.

15. Procédé pour fabriquer un matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'on prépare, en particulier fabrique, une couche de support par raclage et séchage sur un substrat, **en ce que** l'on fabrique un matériau pour une couche absorbant les rayonnements à partir d'une préparation polymère liquide pouvant être coulée en y ajoutant des particules absorbant les rayonnements, **en ce que** l'on applique, verse ou étale ce matériau sur la couche de support, et **en ce que** l'on fait durcir le matériau de la couche absorbant les rayonnements par réticulation thermique et/ou chimique et/ou physique.

16. Utilisation d'un matériau de protection contre les rayonnements selon l'une des revendications précédentes comme vêtement de protection contre les rayonnements, en particulier comme tablier de protection contre les rayonnements.

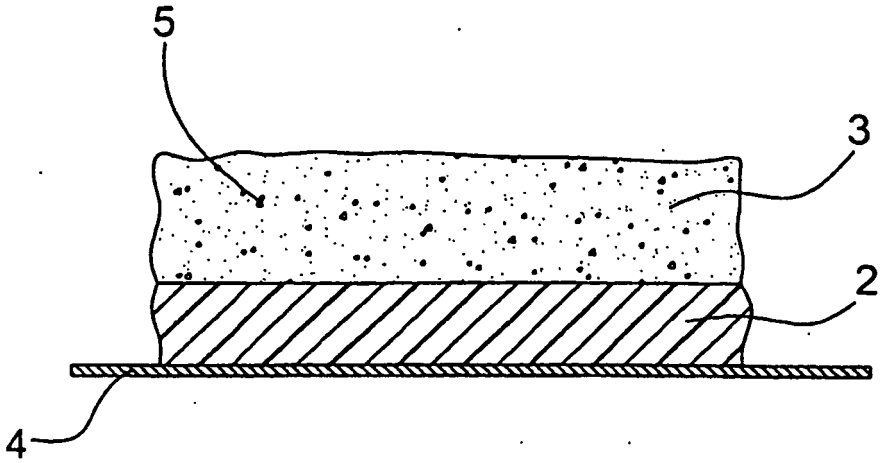


Fig. 1

| Probe Nr. | Rezeptur Nr. | Flächen-gewicht / kg/m² | Biege-steifigkeit / cN | Material-stärke / mm | Abschirmwirkung bei gegebener Röntgen-Röhrenspannung | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 60 kV | | 80 kV | | 100 kV | | 125 kV | |
| | | | | | BG * / mm Pb | Spez. BG | BG * / mm Pb | Spez. BG | BG * / mm Pb | Spez. BG | BG * / mm Pb | Spez. BG |
| 1 | 1 | 1,42 | | 0,40 | 0,12 | **30** | 0,13 | **33** | 0,13 | **33** | 0,15 | **38** |
| 2 | 2 | 1,35 | 0,17 | 0,33 | 0,11 | **33** | 0,15 | **45** | 0,14 | **42** | 0,12 | **36** |
| 3 | 2 | | 0,34 | 2 x 0,33 | 0,24 | **36** | 0,26 | **39** | 0,25 | **38** | 0,22 | **33** |
| 4 | 2 | 1,95 | | 0,45 | 0,17 | **38** | 0,19 | **42** | 0,19 | **42** | 0,17 | **38** |
| 5 | 2 | 1,86 | 0,43 | 0,44 | 0,16 | **36** | 0,18 | **41** | 0,18 | **41** | 0,14 | **32** |
| 6 | 2 | | 1,03 | 2 x 0,44 | 0,34 | **39** | 0,36 | **41** | 0,34 | **38** | 0,30 | **34** |
| 7 | 2 | 2,85 | 0,86 | 0,64 | 0,27 | **42** | 0,29 | **45** | 0,27 | **42** | 0,25 | **39** |
| 8 | 2 | | 2,06 | 2 x 0,63 | | | | | | | | |
| 9 | 3 | 1,45 | | 0,35 | 0,12 | **34** | 0,13 | **37** | 0,12 | **34** | 0,12 | **34** |
| 10 | 3 | 1,91 | | 0,43 | | | 0,18 | **42** | 0,17 | **40** | 0,16 | **37** |
| 11 | 3 | 2,76 | | 0,61 | | | 0,26 | **43** | 0,25 | **41** | 0,22 | **36** |
| 12 | 4 | 1,36 | | 0,35 | 0,11 | **31** | 0,12 | **34** | 0,12 | **34** | 0,11 | **31** |
| 13 | 4 | 1,82 | | 0,44 | 0,15 | **34** | 0,21 | **48** | 0,17 | **39** | 0,16 | **36** |
| 14 | 4 | 2,66 | 0,86 | 0,62 | 0,22 | **35** | 0,25 | **40** | 0,25 | **40** | 0,22 | **35** |
| 15 | Xenolite bleifrei | 1,38 | 0,34<br>0,68 | 0,44<br>2 x 0,44 | 0,09 | **20** | 0,10 | **23** | 0,15 | **34** | 0,11 | **25** |
| 17 | Xenolite bleifrei | 1,93 | 1,28<br>2,91 | 0,60<br>2 x 0,60 | 0,14 | **23** | 0,16 | **27** | 0,17 | **28** | 0,15 | **25** |
| 18 | Suprasine | 2,09 | 1,11<br>1,80 | 0,65<br>2 x 0,65 | 0,14 | **22** | 0,18 | **28** | 0,18 | **28** | 0,16 | **25** |
| 19 | Suprasine | 2,97 | 1,71<br>3,08 | 0,95<br>2 x 0,95 | | | (0,26) | | | | | |

Fig. 2

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente


- WO 9311544 A **[0003]**
- EP 0371699 A1 **[0004]**
- EP 0372758 A1 **[0005]**
- DE G9402609 **[0006]**
- DE 20100267 U1 **[0006]**
- DE 19955192 A1 **[0007]**
- US 6232383 B1 **[0008]**
- US PS5908884 A **[0009]**
- US 3061491 A **[0010]**
- US 3200085 A **[0010]**
- US PS6153666 A **[0011]**