

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219209**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404565**

(22) Data zgłoszenia: **04.07.2013**

(51) Int.Cl.

C08L 9/04 (2006.01)

C08L 13/02 (2006.01)

C08L 61/00 (2006.01)

C08L 71/08 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

C08J 5/02 (2006.01)

A41D 19/015 (2006.01)

A61B 19/04 (2006.01)

(54) **Kompozycja elastomerowa do wytwarzania wyrobów cienkościennych
metodą maczania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.02.2014 BUP 04/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2015 WUP 03/15

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL**

**SECURA B. C. SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

SYLWIA KRZEMIŃSKA, Łódź, PL

EMILIA IRZMAŃSKA, Łódź, PL

WŁADYSŁAW RZYMSKI, Łódź, PL

URSZULA BORKOWSKA, Warszawa, PL

MONIKA MALESA, Warszawa, PL

WŁODZIMIERZ PIŁACIŃSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Joanna Bocheńska

PL 219209 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa do wytwarzania wyrobów cienkościennych metodą maczania, zwłaszcza rękawic całogumowych.

Wyrobami cienkościennymi wytwarzanymi metodą maczania są m.in. jednorazowe rękawice lateksowe, chroniące przed czynnikami chemicznymi, mechanicznymi lub biologicznymi. Wytwarza się je najczęściej z lateksu kauczuku naturalnego (NR), chloroprenowego (CR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) lub mieszanin lateksowych lub wskutek pokrycia pierwszej warstwy lateksowej drugą warstwą z innego rodzaju lateksu, a znacznie rzadziej z polietylenu lub polichlorku winylu, co zostało opisane m.in. w amerykańskim opisie patentowym US 6618861 (2003) oraz w artykule A. Rego, L. Roley: *In-use barrier integrity of gloves: Latex and nitrile superior to vinyl*. [American Journal of Infection Control, October 1999, 405-410]. Wytrzymałość na rozciąganie oraz odporność na wybrane czynniki mechaniczne (ścieranie, przecięcie lub przekłucie) wyrobów maczanych w zależności od rodzaju zastosowanego lateksu kauczuku jest zróżnicowana i mieści się w zakresie skali 2,5 – 5,0 (przy czym 2,5 oznacza niską odporność), co jest ich istotną wadą.

Ponadto, wyroby maczane wytwarzane z lateksów kauczuków mają lepsze właściwości barierowe od analogicznych wyrobów wykonanych z polichlorku winylu. Rękawice wykonane z lateksu NBR rekomendowane są do pracy w kontakcie z olejami mineralnymi, co zostało opisane w pracach:

- W. Xu, S.S. Que Hee: *Permeation of a straight oil metalworking fluid through a disposable and a chemically protective nitrile glove*. Journal of Hazardous Materials 137 (2006), 709-715,
- W. Xu, S.S. Que Hee: *Permeation of a straight oil metalworking fluid through disposable nitrile, chloroprene, vinyl, and latex gloves*. Journal of Hazardous Materials 147 (2007), 923-929,
- S. Krzemińska, E. Irzmańska: „*Zagrożenie olejami mineralnymi na stanowiskach pracy oraz nowe rozwiązania polimerowych materiałów ochronnych w wybranych środkach ochrony indywidualnej*”. Medycyna Pracy 62(4) (2011), 435-443.

Karboksylogowany analog NBR, tj. karboksylogowany kauczuk butadienowo-akrylo-nitrylowy (XNBR), charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz odpornością na działanie olejów mineralnych.

W europejskim opisie patentowym nr EP 0486183 (1992) opisano sposób wytwarzania rękawic z lateksu XNBR charakteryzujących się łatwiejszym zakładaniem. Do sieciowania zastosowano konwencjonalny zespół sieciujący, składający się z siarki, przyspieszacza i tlenku cynku jako aktywatora. Wytworzone rękawice lateksowe charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) od 40 do 45 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu (E_b) od 490 do 580% w zależności od rodzaju XNBR. Rękawice te nie posiadały jednak dostatecznej odporności na przekłucie.

W amerykańskim opisie patentowym US 20120291180 (2012) opisano sposób wytwarzania rękawic z lateksu XNBR charakteryzujących się właściwościami zbliżonymi do wytwarzanych z lateksu kauczuku naturalnego, a jednocześnie pozbawionych czynników alergicznych, sieciowanego siarką w obecności przyspieszacza dietyloditiokarbaminianu cynku, soli cynkowej 2-merkaptobenzotiazolu lub difenyloguanidyny jako przyspieszaczy oraz tlenku cynku lub innego tlenku metalu (magnezu, wapnia, miedzi lub kadmu) jako aktywatora. Tak wytworzone rękawice lateksowe charakteryzują się znaczną odkształcalnością oraz wytrzymałością na rozciąganie $TS_b = 30\div 55$ MPa.

Amerykański opis patentowy US 0199407 (2010) dotyczy wykorzystania lateksu NBR lub XNBR do wytwarzania dwuwarstwowych rękawic. Jako substancje sieciujące zastosowano siarkę lub donory siarki albo nadtlenuk. Usieciowane rękawice, w zależności od składu charakteryzowały się $TS_b = 15\div 23$ MPa oraz $E_b = 560\div 600\%$.

Sposób wytwarzania olejoodpornych rękawic lateksowych z XNBR został również opisany w europejskim opisie patentowym EP 1128776. Zastosowano tu wstępne sieciowanie mieszanki lateksowej w 40°C przez 48-96 godzin, do której wprowadzono kwas metakrylowy oraz siarkę i tlenek metalu wielowartościowego jako substancje sieciujące. Alternatywnym sposobem sieciowania XNBR ujawnionym w brytyjskim opisie patentowym UK 2455409 (2009) jest zastosowanie mleczanu glinu (1 część wagowa) jako substancji sieciującej. Sieciowanie może przebiegać w temperaturze pokojowej, ale istotną wadą tej metody jest bardzo długi, sięgający 2 tygodni, czas trwania sieciowania.

W opisanych poniżej pracach zastosowano hybrydowy sposób sieciowania XNBR, polegający na połączeniu metody termicznej oraz fotochemicznej:

– S. Schlögl, A. Temel, R. Schaller, A. Holzner, and W. Kern: *Dual crosslinking of carboxylated nitrile butadiene rubber latex employing the thiol-ene photoreaction*, *Journal of Applied Polymer Science* 2013, DOI 10.1002/APP. 38983, 1-9,

– S. Schlögl, A. Temel, R. Schaller, A. Holzner, and W. Kern: *Characteristics of the photochemical prevulcanization in a falling film photoreactor*. *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 124, 3478-3486,

– S. Schlögl, A. Temel, W. Kern, R. Schaller, A. Holzner: *Manufacture of nonallergenic surgical gloves via UV techniques*. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2010, 63 (5), 187-191.

Sieciowanie w tym przypadku przebiega dwuetapowo – powstają kowalencyjne wiązania w wyniku fotochemicznej reakcji polisarczków z grupami karboksylowymi (-COOH) XNBR oraz wiązania jonowe w wyniku reakcji termicznej ZnO z tymi grupami. Jakkolwiek sposób ten jest nowatorski, a właściwości wyrobu można zmieniać stosując odmienne ilości wprowadzonego ZnO oraz intensywności światła, to jednak właściwości mechaniczne produktów usieciowania nie są zadowalające. Wytrzymałość mechaniczna na rozciąganie tak wytworzonych produktów wynosi do 4 MPa.

Możliwe jest również usieciowanie XNBR mieszaniną alkoksyalkilowej pochodnej melaminy oraz ZnO, opisane w amerykańskim opisie patentowym, US 2006057320. Metoda ta pozwala na wytworzenie jednorazowych rękawic bez dodatku siarki i przyspieszaczy, charakteryzujących się pożądaną miękkością.

W europejskim opisie patentowym EP 1209186 opisano sposób wytwarzania wyrobów metodą maczania, w tym lateksowych rękawic z XNBR, które charakteryzują się trwałością, niewielką adhezją do ciała, o ułatwionym procesie zakładania i zdejmowania. Jako substancję sieciującą zastosowano tlenek lub sól metalu co najmniej trójwartościowego – aluminium, albo inne substancje reagujące z grupami -COOH, tj. pochodne azyrydyny, związki epoksydowe, oksazolinowe, karboimidowe, żywice fenyloowo-formaldehydowe i inne. Rękawice te nie posiadają jednak dostatecznej odporności na oleje i przekłucie.

Znane jest również z publikacji WO 00/29478 (2000) wytwarzanie rękawic lateksowych o zadowalających właściwościach z mieszanin lateksu kauczuku chloroprenowego z lateksem XNBR. Zawartość lateksu XNBR zawiera się w granicach od 20 do 50 części wagowych, a najbardziej korzystna proporcja to CR/XNBR = 60/40. Wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu tak wytworzonego produktu wynosi ok. 15 MPa, wydłużenie przy zerwaniu ok. 800%. Jako substancje sieciujące wykorzystano klasyczny zespół sieciujący: siarka, ZnO, przyspieszacz ditiokarbaminowy, a ponadto laurylian potasu lub amoniaku jako emulgator oraz ditlenek tytanu oraz antyutleniacz z grupy monofenoli.

Opisane metody sieciowania lateksu XNBR wykorzystywały tlenek cynku w roli substancji sieciującej lub aktywatora w klasycznym zespole sieciującym. Stosowane ilości tlenu cynku nie były duże, ze względu na jego toksyczność i ogólne dążenie do ograniczenia jego ilości w mieszkankach.

W artykule Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, H.-F. Zhang, Y.-Z. Wang, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, J. Yang: *Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension*. *Composites Science and Technology* 65, 2005, 1195-1202 opisano właściwości nanokompozytów wytwarzanych z lateksu NBR, XNBR, Nr lub SBR i wodnej dyspersji glinokrzemianu warstwowego (montmorylonit modyfikowany chlorkiem amoniowym lub chlorkiem wapnia). Stosowano specyficzną metodę wytwarzania nanokompozytów z lateksu XNBR, polegającą na wykorzystaniu wodnej suspensji glinokrzemianów (3%), którą mieszano z lateksem i następnie koagulowano roztworem elektrolitu (chlorek wapnia), myto i suszono w suszarce w temp. 80°C. W końcowym etapie do otrzymanej mieszanki nieusieciowanego nanokompozytu wprowadzano inne składniki podczas mieszania za pomocą walcarki i wulkanizowano w prasie pod ciśnieniem. Jakkolwiek uzyskano dość interesujące wyniki, gdyż wytrzymałość nanokompozytów na rozciąganie wynosiła 18 MPa przy wydłużeniu przy zerwaniu 230% i była znacznie wyższa niż wytrzymałość kompozytów kauczuku XNBR (9 MPa), to ta metoda otrzymywania jest bardzo czasochłonna i nie może być wykorzystana do wytwarzania wyrobów metodą maczania.

W pracy Z. N. Aina, A. R. Azura: *Effect of different types of filler and filler loadings on the properties of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber latex films*. [*Journal of Applied Polymer Science* 2011, vol. 119(5), 2815-2823] stwierdzono, że rodzaj napełniacza (krzemionka, mika, sadza lub węgiel wapnia) i jego ilość (10-20 części wagowych/100 części wagowych kauczuku) wprowadzanego do lateksu XNBR wpływa na morfologię oraz właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Zaobserwowano wzrost właściwości mechanicznych materiałów zawierających mikę i krzemionkę, jednak do pewnego tylko stopnia napełnienia, przy większej zawartości napełniacza następuje ich

obniżenie. Właściwości mechaniczne materiałów z lateksu XNBR napełnionego sadzą były korzystniejsze. Problemem w przypadku miki oraz węglanu wapnia była nierównomierna dyspersja napełniacza w matrycy XNBR.

Kompozycja elastomerowa do wytwarzania wyrobów cienkościennych metodą maczania, zwłaszcza rękawic całogumowych według wynalazku ma postać dyspersji i składa się z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o zawartości akrylonitrylu nie mniejszej niż 20% molowych oraz zawartości grup karboksylowych nie mniejszej niż 3% molowe oraz w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku w lateksie: od 0,5 do 0,7 części wagowych 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolu], od 0,3 do 0,6 części wagowych soli sodowej kondensatu formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, od 0,5 do 1,0 części wagowych polieteru alkiloaryloglikolowego, od 1,5 do 8,0 części wagowych substancji sieciującej wybranej z grupy siarka mielona lub tlenek magnezu, od 5,0 do 10,0 części wagowych nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych, modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12-18})alkiloamoniowym lub chlorkiem dimetylobenzylostearioamoniowym, charakteryzującym się odległością międzyplótkową $> 15 \text{ \AA}$, nie więcej niż 8,0 części wagowych tlenku cynku i/lub od 1,0 do 1,5 części wagowych dietyloditiokarbaminianu cynku, przy czym podane ilości dotyczą masy składników bez uwzględnienia wody, a tlenek cynku i dietylokarbaminian cynku są stosowane w przypadku mieszanek sieciowanych siarką.

Kompozycja elastomerowa według wynalazku może być wykorzystana do wytwarzania metodą maczania materiałów chroniących przed przenikaniem olejów mineralnych oraz odpornych na wytypowane czynniki mechaniczne, a wytworzone materiały mogą być zastosowane w środkach ochrony indywidualnej. Materiały wytworzone z proponowanych kompozycji elastomerowych spełniają wymagania stawiane rękawicom ochronnym w zakresie:

- ochrony przed substancjami chemicznymi zgodnie z normą PN-EN 374-1:2005:
 - odporność na przenikanie olejów mineralnych,
 - szczelność, tj. nieprzepuszczalność powietrza,
- ochrony przed czynnikami mechanicznymi zgodnie z normą PN-EN 388:2006:
 - odporność na ścieranie,
 - odporność na przecięcie,
 - odporność na przekłucie,
- właściwości ergonomiczne zgodnie z normą PN-EN 420+A1:2012:
 - zręczność.

Ponadto tak opracowana kompozycja pozwala na proste i szybkie wytwarzanie wyrobów maczanych tak, jak dla typowych rękawic lateksowych. Nie jest potrzebne stosowanie długiego i wieloetapowego sieciowania. Mieszanka jest jednorodna, dzięki czemu wyroby z niej otrzymane mają bardzo dobre i równomierne dla całego wyrobu parametry.

Kompozycję według wynalazku wytwarza się poprzez przygotowanie mieszanki – zawierającej na 100 części wagowych lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o zawartości akrylonitrylu nie mniejszej niż 20% molowych oraz zawartości grup karboksylowych nie mniejszej niż 3% molowe oraz w przeliczeniu na 100 części wagowych lateksu 0,5 do 0,7 części wagowych 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolu], 0,3 do 0,6 części wagowych soli sodowej kondensatu formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego, od 0,5 – do 1,0 części wagowych polieteru alkiloaryloglikolowego, od 1,5 do 8,0 części wagowych substancji sieciującej wybranej z grupy siarka mielona lub tlenek magnezu, od 5,0 do 10,0 części wagowych nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych, modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12-18})alkiloamoniowym lub chlorkiem dimetylobenzylostearioamoniowym, charakteryzującym się odległością międzyplótkową $> 15 \text{ \AA}$, nie więcej niż 8,0 części wagowych tlenku cynku i/lub od 1,0 do 1,5 części wagowych dietyloditiokarbaminianu cynku, przy czym podane ilości dotyczą masy składników bez uwzględnienia wody, a tlenek cynku i dietylokarbaminian cynku są stosowane w przypadku mieszanek sieciowanych siarką.

Mieszankę lateksową sporządza się poprzez połączenie kolejno przygotowanych dyspersji wodnych: zespołu sieciującego (siarka, przyspieszacz, przeciwutleniacz, dyspergator lub tlenek magnezu, przeciwutleniacz, dyspergator), tlenku cynku (aktywator), stabilizatora i nanonapełniacza z lateksem kauczuku.

Istotę wynalazku ilustrują poniższe przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Części podane w przykładach oznaczają części wagowe na 100 części wagowych kauczuku.

Przykład I:

Przygotowano mieszankę lateksową – zawierającą na 100 cz. wag. kauczuku w lateksie karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego marki Synthomer XVT-LA o zawartości akrylonitrylu nie mniejszej niż 20% molowych oraz zawartości grup karboksylowych nie mniejszej niż 3% molowe i 1,5 cz. wag. siarki mielonej (substancja sieciująca), 8,0 cz. wag. tlenku cynku (aktywator), 1,1 cz. wag. dietyloditiokarbaminianu cynku (przyspieszacz), 0,6 cz. wag. 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolu] (przeciwutleniacz), 0,5 cz. wag. soli sodowej kondensatu formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego (dyspergator) oraz 0,5 cz. wag. polieteru alkiloaryloglikolowego (stabilizator) oraz 7,5 cz. wag. nanonapełniacza modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylu-(C₁₂-C₁₈)alkiloamoniowym, charakteryzującego się odległością międzyplótkową > 15 Å. Mieszankę lateksową sporządzono poprzez połączenie kolejno przygotowanych dyspersji wodnych: zespołu sieciującego (siarka, przyspieszacz, przeciwutleniacz, dyspergator), tlenku cynku (aktywator), stabilizatora, nanonapełniacza z lateksem kauczuku.

Dyspersje przygotowano wykorzystując młyn kulowy. W zależności od rodzaju dyspersji stosowano prędkości obrotowe bębna od 30 do 50 obr./min i czas oddziaływania od 16 do 72 h. Przyrządzone dyspersje wprowadzono do lateksu kauczuku w trakcie mieszania za pomocą mieszadła mechanicznego, przy prędkości od 20 do 30 obr./min i czasie mieszania od 12 do 18 min.

Stosując metodę jednokrotnego maczania formy w mieszance lateksowej i metodę koagulacji chemicznej z wykorzystaniem roztworu azotanu wapnia w metanolu o stężeniu 35% wag. lub roztworu chlorku wapnia w metanolu o stężeniu 20% wag., wykonano materiały w formie błon. Formę zanurzano w kąpeli koagulacyjnej na 1 min i suszono około 5 min, w temperaturze od 30 do 50°C, a następnie moczo formę w mieszance lateksowej od 1 do 5 min oraz suszono i sieciowano od 100 do 120 min, najpierw w temperaturze od 55 do 60°C, później w temperaturze od 100 do 115°C.

Stwierdzono, że wytworzone materiały charakteryzują się odpornością na przenikanie olejów mineralnych, określoną czasem przebiccia oleju przez materiał wynoszącym ponad 480 min, odpornością na ścieranie równą 2 000 cykli, w zależności od zawartości nanonapełniacza odpornością na przekłucie 55,0 N, odpornością na przecięcie (wskaźnik In) 1,3, wytrzymałością na rozciąganie (TS_b) od 10,4 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% (S_{100} , S_{200} , S_{300}) wynoszącym od 2,39 do 4,42 MPa oraz grubością $0,45 \pm 0,04$ mm.

Materiały spełniają na tych samych poziomach skuteczności wymagania stawiane rękawicom chroniącym przed substancjami chemicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Rękawice wykonane z tej mieszanki spełniają wymagania stawiane w zakresie właściwości ergonomicznych, podane w normie PN-EN420+A1:2012 na najwyższym poziomie skuteczności 5 oraz wykazują szczelność w badaniu z zastosowaniem powietrza zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 374-1:2005.

Przykład II:

Do mieszanki o składzie jak w przykładzie I wprowadzono nanonapełniacz modyfikowany chlorkiem dimetylobenzylstearyloamoniowym charakteryzujący się odległością międzyplótkową > 15 Å, w ilości 10 cz. wag. Mieszankę lateksową sporządzono poprzez połączenie kolejno przygotowanych dyspersji wodnych: zespołu sieciującego (siarka, przyspieszacz, przeciwutleniacz, dyspergator), tlenku cynku (aktywator), stabilizatora oraz nanonapełniacza z lateksem kauczuku. Dyspersje przygotowano wykorzystując młyn kulowy. W zależności od rodzaju dyspersji stosowano od 30 do 50 obr./min i czas od 16 do 72 h. Przyrządzone dyspersje wprowadzono do lateksu kauczuku w trakcie mieszania przy wykorzystaniu mieszadła mechanicznego stosując od 20 do 30 obr./min i czas od 12 do 18 min.

Stwierdzono, że wytworzone materiały charakteryzują się odpornością na przenikanie olejów mineralnych, określoną czasem przebiccia oleju przez materiał wynoszącym ponad 480 min, odpornością na ścieranie równą 2 000 cykli, odpornością na przekłucie równą 48,4 N, odpornością na przecięcie (wskaźnik In) równą 1,3, wytrzymałością na rozciąganie (TS_b) 12,9 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% (S_{100} , S_{200} , S_{300}) wynoszącym od 3,34 do 7,28 MPa oraz grubością $0,37 \pm 0,04$ mm.

Materiały spełniają na tych samych poziomach skuteczności wymagania stawiane rękawicom chroniącym przed substancjami chemicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Przykład III:

Przygotowano mieszanę – zawierającą na 100 cz. wag. kauczuku w lateksie karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego marki Synthomer XVT-LA o zawartości akrylonitrylu nie mniejszej niż 20% molowych oraz zawartości grup karboksylowych nie mniejszej niż 3% molowe, cz. wag. tlenku magnezu (substancja sieciująca), 0,7 cz. wag. 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolu (przeciwutleniacz), 0,32 cz. wag. soli sodowej kondensatu formaldehydu i kwasu naftaleno-sulfonowego (dyspergator), 0,5 cz. wag. polieteru alkiloaryloglikolowego (stabilizator) oraz nanonapełniacza modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12} - C_{18})alkiloamoniowym, charakteryzującego się odległością międzyplótkową $> 15 \text{ \AA}$ w ilości 7,5 cz. wag.

Mieszanę lateksową sporządzono poprzez połączenie przygotowanej wcześniej dyspersji wodnej tlenku magnezu z 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolem (przeciwutleniacz) i dyspergatorem, dyspersji stabilizatora oraz nanonapełniacza z lateksem kauczuku. Dyspersje przygotowywano wykorzystując młyn kulowy. W zależności od rodzaju dyspersji stosowano od 30 do 50 obr./min i czas od 16 do 72 h. Przyrządzone dyspersje wprowadzano do lateksu kauczuku w trakcie mieszania za pomocą mieszadła w czasie od 12 do 18 min.

Stwierdzono, że wytworzone materiały charakteryzują się odpornością na przenikanie olejów mineralnych, określoną czasem przebicia oleju przez materiał wynoszącym ponad 480 min, odpornością na ścieranie równą 2 000 cykli, odpornością na przekłucie równą 31,9 N, odpornością na przecięcie (wskaźnik In) równą 1,3, wytrzymałością na rozciąganie (TS_b) 4,6 MPa, naprężeniem przy wydłużeniu względnym 100, 200 lub 300% (S_{100} , S_{200} , S_{300}) wynoszącym od 1,72 do 2,74 MPa oraz grubością $0,50 \pm 0,04 \text{ mm}$.

Wytworzone materiały dodatkowo w odróżnieniu od pozostałych materiałów opisanych we wcześniejszych przykładach, charakteryzują się odpornością na rozdzieranie na poziomie 10,9 N, co odpowiada poziomowi skuteczności 1 wg PN-EN 388:2006. Pozostałe parametry materiałów w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006 kształtowały się na poziomach skuteczności analogicznych jak dla przykładu I.

Zastrzeżenie patentowe

Kompozycja elastomerowa do wytwarzania wyrobów cienkościennych metodą maczania, zwłaszcza rękawic całogumowych na bazie karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego oraz nanonapełniaczy w postaci dyspersji wodnej, **znamienna tym**, że składa się z lateksu karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego o zawartości akrylonitrylu nie mniejszej niż 20% molowych oraz zawartości grup karboksylowych nie mniejszej niż 3% molowe oraz w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku w lateksie 0,5 do 0,7 części wagowych 2,2'-metylenobis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezolu], 0,3 do 0,6 części wagowych soli sodowej kondensatu formaldehydu i kwasu naftaleno-sulfonowego, od 0,5 do 1,0 części wagowych polieteru alkiloaryloglikolowego, od 1,5 do 8,0 części wagowych substancji sieciującej wybranej z grupy siarka mielona lub tlenek magnezu, od 5,0 do 10,0 części wagowych nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych, modyfikowanego chlorkiem dimetylobenzylo(C_{12-18})alkiloamoniowym lub chlorkiem dimetylobenzylostearylamoniowym, charakteryzującym się odległością międzyplótkową $> 15 \text{ \AA}$, nie więcej niż 8,0 części wagowych tlenku cynku i/lub od 1,0 do 1,5 części wagowych dietyloditiokarbaminianu cynku, przy czym podane ilości dotyczą masy składników bez uwzględnienia wody, a tlenek cynku i dietylokarbaminian cynku są stosowane w przypadku mieszanek sieciowanych siarką.