

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218576**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396346**

(22) Data zgłoszenia: **15.09.2011**

(51) Int.Cl.

A62B 17/00 (2006.01)

A62D 5/00 (2006.01)

G01N 33/44 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

(54) **Wyrób całogumowy przeznaczony do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego oraz sposób wytwarzania wyrobu całogumowego przeznaczonego do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.03.2013 BUP 06/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2014 WUP 12/14

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

RAFAŁ HRYNYK, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 218576 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wyrób całogumowy z lateksów naturalnych i syntetycznych, przeznaczony do ochrony przed czynnikami chemicznymi takimi jak kwasy, zasady oraz rozpuszczalniki oraz sposób wytwarzania wyrobu całogumowego przeznaczonego do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebiccia chemicznego.

Problem sygnalizacji przebiccia chemicznego oraz poszukiwanie metody służącej do skutecznego określania końca czasu stosowania wyrobów całogumowych, zapewniających ochronę przed czynnikami chemicznymi, jest ciągle aktualny. Pomimo licznych prac podejmowanych w tym zakresie nie znaleziono jak dotąd właściwego rozwiązania. Podejmowane prace badawcze koncentrują się przede wszystkim na opracowaniu metod badania *in situ* materiałów całogumowych (w tym rękawic), bądź symulacji warunków ich użytkowania w laboratorium. Tego typu metody pozwalają na bieżąco weryfikować właściwości ochronne rękawic podczas ich użytkowania lub przynajmniej uwzględniają czynniki mające znaczący wpływ na obniżenie ich barierowości. Są to metody kosztowne, a skutkiem prowadzonych badań jest zwykle określenie ilości szkodliwego czynnika przedostającego się do skóry użytkownika lub jedynie przybliżone oszacowanie stopnia zużycia materiału rękawicy. Jednakże sam fakt podejmowania podobnych działań stanowi wyraz krytycznego spojrzenia na metodę określania skuteczności rękawic w oparciu o ocenę zgodności według wymagań dyrektywy 89/686/EWG i sugeruje konieczność opracowania metodyki badań odzwierciedlających warunki bardziej zbliżone do rzeczywistych.

Kluczowe zagadnienie dla opracowania systemu sygnalizacji przebiccia chemicznego rękawic ochronnych stanowią barwniki, które są podstawą przy uzyskiwaniu wybarwień w kontakcie z substancjami chemicznymi.

Wszechstronność zastosowania barwników, konieczność wybarwienia rozmaitych struktur materiałowych, sygnalizacja i kontrolowanie poszczególnych etapów procesów technologicznych sprawia, że prace nad nowymi formami barwników oraz ich udoskonalaniem są wciąż aktualne i stanowią przedmiot badań wielu ośrodków badawczych.

Znaczenie zagadnienia sygnalizacji przebiccia chemicznego potwierdzają również prace wykorzystujące zaawansowane obliczenia numeryczne (takie jak sieci neuronowe, równania różniczkowe) wspomagające ocenę skuteczności materiałów wykorzystywanych do produkcji rękawic, jako barier zapewniających ochronę przed substancjami chemicznymi.

Dostępny na rynku rozwiązaniem, umożliwiającym sygnalizację przebiccia chemicznego rękawic ochronnych, jest produkt występujący pod nazwą PERMEA-TEC Sensors. Bazujące na wskaźnikach kolorymetrycznych rozwiązanie polega na sygnalizacji kontaktu z określoną grupą substancji chemicznych poprzez zmianę barwy samoprzylepnych wkładek. Zasada działania polega na przyklejeniu wkładek bezpośrednio na rękę, a sygnalizacja następuje po przedostaniu się substancji chemicznej przez warstwę rękawicy do znajdującej się pod nią wkładki.

Jeśli istnieje ryzyko przebiccia chemicznego przez kilka substancji chemicznych należących do różnych grup można wykorzystać kilka wskaźników wrażliwych na te grupy substancji chemicznych. Badania doprowadziły do opracowania wskaźników dla szerszej grupy substancji. Obecna oferta obejmuje indykatory przeznaczone do stosowania w kontakcie z kwasami i zasadami, aminami aromatycznymi, aminami alifatycznymi, izocyjanianami aromatycznymi, izocyjanianami alifatycznymi oraz z rozpuszczalnikami.

Realizowane prace obejmowały również badania dotyczące określenia właściwości sorpcyjnych wkładek oraz ich czułości. Wyniki tych prac wskazują na wysoką efektywność adsorpcji wkładek dla kwasów i zasad, dla których adsorpcja wyniosła ponad 99%, uwzględniając również reaktywność kwasów.

Prace nad wskaźnikami PERMEA-TEC ciągle trwają i dotyczą rozwoju metody pod względem jej wykorzystania dla kolejnych grup związków chemicznych.

Jest to jedno z bardziej rozpoznanych rozwiązań umożliwiających ocenę faktycznego zużycia rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi, gdzie penetracja substancji chemicznych przez barierę, jaką stanowi materiał rękawicy, jest sygnalizowana zmianą barwy wspomaganego wskaźnika umieszczonego na skórze rąk. Niestety metoda ta, mimo iż stanowi przełom w sygnalizacji przebiccia chemicznego, posiada liczne braki wynikające z założeń ograniczających jej skuteczność.

Podstawową wadą rozwiązania znanego ze stanu techniki jest konieczność właściwego rozmieszczenia wskaźników na skórze. Zniszczenia rękawic (szczególnie te niewidoczne - mikrouszkodzenia) powstające w wyniku ich eksploatacji mogą pojawiać się na całej powierzchni rękawic, a za-

stosowany mechanizm nie daje możliwości sygnalizacji przebicia na całej powierzchni rękawic. Optymalizacja rozmieszczenia wskaźników poparta analizą miejsc najbardziej narażonych na potencjalne uszkodzenia nie daje pełnej skuteczności podczas sygnalizacji, a co za tym idzie nie stanowi pełnej ochrony użytkowników rękawic. Istnieje ryzyko, że uszkodzenie rękawicy i przedostanie się substancji chemicznej do skóry nastąpi w miejscu, gdzie nie zastosowano wskaźnika. Jest to poważny argument podważający skuteczność opisanej powyżej metody.

Częściowe prace w zakresie opracowania metody sygnalizacji przebicia chemicznego były prowadzone w ubiegłych latach a ich wynikiem było opracowanie wskaźników sygnalizujących obecności wybranych kwasów, zasad oraz rozpuszczalników organicznych. Na podstawie przyjętych założeń wybarwiono tkaniny materiałowe, które w kontakcie z określonymi substancjami chemicznymi wykazywały zmianę barwy. Wewnętrzna rękawica tkaninowa wybarwiona w całości umożliwia sygnalizację przebicia chemicznego dla całej powierzchni ręki.

Należy zwrócić uwagę, że rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi muszą być odpowiednio grube, aby mogły zapewnić skuteczną ochronę oraz spełnienie wymagań norm przedmiotowych. Pozostająca w ścisłej relacji z odpornością na substancje chemiczne grubość rękawic, jak również rodzaj materiału wykorzystanego do ich produkcji może ograniczać jeden z parametrów rękawic, jakim jest zręczność. Dlatego dodatkowe zastosowanie wkładek pod właściwe rękawice chroniące przed czynnikami chemicznymi znacznie ogranicza poziom zręczności rąk, co ma szczególne znaczenie podczas wykonywania m.in. prac laboratoryjnych, precyzyjnego odmierzenia objętości, pipetowania, przenoszenia drobnych naczyń chemicznych, etc.

Oba opisane powyżej rozwiązania, bazujące na przyklejanych wkładkach wskaźnikowych, czy wybarwionych wewnętrznych rękawicach tkaninowych, zakładają ich stosowanie pod właściwe rękawice wykonane z materiałów zapewniających ochronę przed czynnikami chemicznymi. Takie rozwiązania mogą stanowić jedynie wsparcie dla sygnalizacji przebicia chemicznego. Zarówno wkładki wskaźnikowe, jak również wybarwione rękawice tkaninowe nie zapewniają same w sobie ochrony przed czynnikami chemicznymi, dlatego substancje chemiczne, które przeniknęły przez strukturę właściwych rękawic chemicznych stanowią poważne zagrożenie. Co więcej możliwość zaobserwowania wybarwień jest możliwa dopiero po zdjęciu właściwych rękawic zapewniających ochronę przed czynnikami chemicznymi. Z punktu widzenia zapewnienia bezpieczeństwa użytkowników podczas prac z czynnikami chemicznymi istotne jest, aby sygnalizacja następowała zanim dojdzie do całkowitego przebicia materiału rękawic.

Znany jest z opisu GB 1239189 sposób umieszczania mikrokapsuł pomiędzy warstwami gumy czy innych materiałów. Sposób ten polega na zawieszeniu mikrokapsuł w masie substancji tiksotropowej tworzącej film na pokrywanej warstwie. W związku z tym powstała warstwa pośrednia z mikrokapsułkami nigdy nie jest odrębną warstwą pokrywającą w całości poprzednią warstwę wyrobu. Mikrokapsuły stanowiły nie więcej niż 50% masy warstwy pokrywającej a więc z natury nie było możliwe pokrycie nimi całej powierzchni wyrobu. Nakładanie kolejnych warstw nie było praktykowane. Jedynie pełne pokrycie warstwą mikrokapsuł pozwala na uzyskanie 100% pewności, że mikroprzebicie wyrobu zostanie zasygnalizowane. Przeszkodą do takiego podejścia w sposobie myślenia była uzasadniona obawa, że takie wyroby będą posiadały obniżoną odporność mechaniczną oraz będą narażone na rozwarstwianie. Stosowane w opisie GB 1239189 środki, w których zawieszane były mikrokapsuły, tworzyły warstwę adhezyjną, łączącą warstwy gumowe wyrobu ze sobą i z warstwą zawierającą mikrokapsuły. Obawiano się, że mikrokapsuły tworząc pełną, jednolitą warstwę z materiału nie wykazującego powinowactwa do gumy spowodują osłabienie właściwości mechanicznych wyrobu oraz jego rozwarstwianie.

Mikrokapsulacja jest techniką stosowaną do celów modyfikacji oraz zwiększenia funkcjonalności materiałów tekstylnych. Wykorzystuje się ją m.in. do opracowania struktur materiałowych, wykazujących zdolność dostosowania właściwości w wyniku przemiany fazowej indukowanej zmianą temperatury, zwiększenia odporności na zapalenie włókien poliestrowych, zapewnienia bakteriostatyczności czy poprawy skuteczności barwienia materiałów tekstylnych. Mikrokapsuły mogą być integrowane ze strukturami materiałowymi już na etapie wytwarzania materiałów, bądź poprzez nanoszenie warstw w wyniku impregnacji, czy kąpieli w przygotowanym roztworze.

Na podstawie przeprowadzonej analizy dostępnych na rynku rozwiązań wykazano, że istnieje konieczność prowadzenia prac badawczych zmierzających do opracowania wyrobów całogumowych zapewniających ochronę przed czynnikami chemicznymi ze skutecznym i bezpiecznym systemem sygnalizacji przebicia chemicznego.

Wyrób całogumowy przeznaczony do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego, otrzymany metodą nanoszenia kolejnych warstw gumowych, zawierający pomiędzy dowolnymi dwiema warstwami gumy warstwę z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym, składającymi się z rdzenia, którym jest barwnik wskaźnikowy lub mieszanina barwników wskaźnikowych i z substancji matrycowej, przy czym rdzeń stanowi od 5 do 90% wagowych ogólnej masy mikrokapsuły a jako substancję matrycową stosuje się polimery naturalne z grupy polisacharydów bądź ich odpowiedniki syntetyczne, takie jak maltodekstryna, sole kwasu alginowego oraz chitozan natomiast jako wskaźniki barwne stosuje się barwniki o wielkości pojedynczych molekuł od kilku do kilkuset mikrometrów, wykazujące reakcję barwną w kontakcie z substancjami chemicznymi oraz zdolność rozpuszczania lub tworzenia zawiesiny w roztworach wodnych, bez wykazywania efektu zmiany barwy, charakteryzuje się tym, że warstwa z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym zawiera wyłącznie mikrokapsuły i pokrywa całą powierzchnię powlekanej warstwy gumowej a zawartość mikrokapsuł w wyrobie wynosi od 0,1% wagowego do 1% wagowego, przy czym wielkość mikrokapsuł nie przekracza 180 μm .

Wyrób według wynalazku może mieć postać rękawic ochronnych lub odzieży ochronnej całogumowej lub kurtyny czy zasłony całogumowej lub powlekanej- zabezpieczające stanowiska pracy, tj. odgradzające miejsca pracy z ciekłymi substancjami chemicznymi. Wyrób może również stanowić gumowe osłony na zbiorniki i naczynia czy elementy uszczelniające przeznaczone do przechowywania ciekłych substancji chemicznych. Wyrób może mieć również postać gumowych osłon na układy/systemy przepływowe przeznaczone do zapewnienia przepływu/transportu ciekłych substancji chemicznych.

Sposób wytwarzania wyrobu całogumowego przeznaczonego do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego prowadzony w kolejnych etapach nanoszenia warstw mieszanek lateksowych i ich pośredniego suszenia oraz nałożenia pomiędzy dowolnymi warstwami gumy warstwy z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym, składającymi się z rdzenia, którym jest barwnik wskaźnikowy lub mieszanina barwników wskaźnikowych i z substancji matrycowej, przy czym rdzeń stanowi od 5 do 90% wagowych ogólnej masy mikrokapsuły a jako substancję matrycową stosuje się polimery naturalne z grupy polisacharydów bądź ich odpowiedniki syntetyczne, takie jak maltodekstryna, sole kwasu alginowego oraz chitozan natomiast jako wskaźniki barwne stosuje się barwniki o wielkości pojedynczych molekuł od kilku do kilkuset mikrometrów, wykazujące reakcję barwną w kontakcie z substancjami chemicznymi oraz zdolność rozpuszczania lub tworzenia zawiesiny w roztworach wodnych, bez wykazywania efektu zmiany barwy, polega na tym, że przed nałożeniem co najmniej jednej ostatniej warstwy lateksu na półprodukt nanosi się warstwę zawierającą wyłącznie mikrokapsuły poprzez ich napylenie i pokrywa nimi całą powierzchnię powlekanej warstwy gumowej a ponadto zawartość mikrokapsuł w wyrobie wynosi od 0,1% wagowego do 1% wagowego, przy czym wielkość mikrokapsuł nie przekracza 180 μm .

Przedmiot wynalazku został zilustrowany poniższymi przykładami.

P r z y k ł a d I.

1. Przygotowanie formy na którą będą nanoszone warstwy lateksu poprzez płukanie w alkoholu etylowym a następnie osuszanie w temperaturze pokojowej przez 10 minut.
2. Zanurzenie formy w roztworze koagulantu (50% roztwór azotanu wapnia w alkoholu etylowym w stosunku 2:10). Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $2,0 \pm 0,2$ cm/s.
3. Po wynurzeniu osuszanie w temperaturze pokojowej przez 90 s z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach: 10 r/s .
4. Zanurzanie formy w dyspersji lateksowej. Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $1,0 \pm 0,2$ cm/s.
5. Po wynurzeniu osuszanie w temperaturze pokojowej przez 60 s z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach: 10 r/s .
6. Równomierne napylenie warstwy mikrokapsuł z barwnikami na formę aż do pokrycia jej powierzchni z wykorzystaniem sita o ziarnie wynoszącym 180 μm .
7. W przypadku mikrokapsuł wykonanych z chitozanu dodatkowo spryskanie formy po naniesieniu mikrokapsuł warstwą dyspersji lateksowej. W celu uzyskania możliwie najcieńszej warstwy powlekającej należy wykorzystać dyszę pneumatyczną. Łączny czas punktów 6 i 7 nie powinien przekroczyć 30 s).

8. Osuszanie w temperaturze pokojowej przez 60 s z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach 10 \square /s.

9. Ponowne zanurzenie formy w dyspersji lateksowej Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $1,0 \pm 0,2$ cm/s. W przypadku wykorzystania mikrokapsuł chitozanowych zanurzenie i wynurzenie formy należy przeprowadzić z mniejszą prędkością, tj. $0,7 \pm 0,2$ cm/s.

10. Po wynurzeniu osuszanie w temperaturze pokojowej przez 180 s z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach 10 \square /s.

11. Wygrzewanie formy w temperaturze 80°C przez 30 minut (dla materiałów gumowych z lateksu kauczuku naturalnego).

12. Wygrzewanie formy w temperaturze 80°C przez 120 minut (dla materiałów gumowych z kauczuku syntetycznego).

Przykład II

1. Przygotowanie formy na którą będą nanoszone warstwy lateksu poprzez płukanie w alkoholu etylowym a następnie osuszanie w temperaturze pokojowej przez 10 minut.

2. Zanurzenie formy w roztworze koagulantu (50% roztwór azotanu wapnia w alkoholu etylowym w stosunku 2:10). Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $2,0 \pm 0,2$ cm/s.

3. Po wynurzeniu osuszanie w temperaturze pokojowej przez 90 s z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach 10 \square /s.

4. Zanurzenie formy w dyspersji lateksowej z mikrokapsułami (stosunek wagowy mikrokapsuł do mieszanki lateksowej 1:9). Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $1,0 \pm 0,2$ cm/s.

5. Po wynurzeniu osuszanie w temperaturze pokojowej przez 5 min z uwzględnieniem płynnej rotacji formy w kierunku osi pionowej z jednoczesnym obrotem w kierunku osi poziomej. Prędkość rotacji taka sama w obu kierunkach: 10 \square /s.

6. Zanurzenie formy w dyspersji lateksowej. Zanurzenie i wynurzenie formy z prędkością $1,0 \pm 0,2$ cm/s.

7. Wygrzewanie formy w temperaturze 80°C przez 30 minut.

8. Wygrzewanie formy w temperaturze 120°C przez 30 minut.

Przykład III.

Potwierdzeniem skuteczności działania opracowanego systemu sygnalizacji przebicia chemicznego materiałów całogumowych wykonanych z lateksu, kauczuku naturalnego oraz kauczuku syntetycznego są wyniki badań przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1

LP	Rodzaj gumy	Rodzaj mikrokapsuł	Sposób wbudowania	Rodzaj substancji chemicznej	Efekt sygnalizacji
1	2	3	4	5	6
1	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z malto-dekstryny zamykające barwnik B*	Przykład II	10% HCl	Wybarwienie na kolor różowy
2	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z malto-dekstryny zamykające barwnik B*	Przykład II	80% CH ₃ COOH	Wybarwienie na kolor ciemny różowy
3	Lateks kauczuku naturalnego, barwiony pigmentem w kolorze zielonym	Mikrokapsuły z malto-dekstryny zamykające barwnik B*	Przykład II	10% HCl	Wybarwienie na kolor purpurowy
4	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z chitozanu zamykające barwnik D*	Przykład II	10% HCl	Wybarwienie na kolor purpurowy

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6
5	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z chitozanu zamykające barwnik D*	Przykład II	20% H ₂ SO ₄	Wybarwienie na kolor różowy
6	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z chitozanu zamykające barwnik D*	Przykład II	80% CH ₃ COOH	Wybarwienie na kolor ciemno różowy
7	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z chitozanu zamykające barwnik D*	Przykład II	0,4% NaOH	Wybarwienie na kolor niebieski
8	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z chitozanu zamykające barwnik D*	Przykład II	4% NaOH	Wybarwienie na kolor niebieski
9	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik A*	Przykład I	0,4% NaOH	Zmiana koloru z zielonego na intensywny niebieski **
10	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik A*	Przykład I	4% NaOH	Zmiana koloru z zielonego na intensywny niebieski **
11	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik A*	Przykład I	10% HCl	Zmiana koloru z zielonego na żółty **
12	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik A*	Przykład I	80% CH ₃ COOH	Zmiana koloru z zielonego na żółty **
13	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik B1*	Przykład I	10% HCl	Zmiana koloru ** z żółtego na purpurowy
14	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik B1*	Przykład I	20% H ₂ SO ₄	Zmiana koloru ** z żółtego na różowy
15	Bezbarwny lateks paliakrylonitrylowy	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik B1*	Przykład I	80% CH ₃ COOH	Zmiana koloru ** z żółtego na purpurowy

* Wykorzystane przykłady barwników wskaźnikowych:

Barwnik A - Bromocresol green, C₂₁H₁₄Br₄O₅S,

Barwnik B - Metyl red sodium salt, C₁₅H₁₄N₃NaO₂,

Barwnik B1 - Disperse yellow, C₂₆H₁₈N₄Na₂O₈S₂,

Barwnik D - Disperse red 13, C₁₆H₁₇ClN₄O₃,

** Po opracowaniu próbek materiałów całogumowych z wykorzystaniem sposobu jak w przykładzie I próbki uzyskały kolor barwników zamkniętych w mikrokapsułach.

Dodatkowym efektem uzyskanym w wyniku wbudowania mikrokapsuł w strukturę materiałów całogumowych jest wzrost odporności materiałów na przekłucie. Parametr ten oceniono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 388:2006. Przykładowe wyniki zamieszczono w tabeli 2:

Tabela 2

LP	Rodzaj gumy	Rodzaj mikrokapsuł	Odporność na przekłucie [N]
1	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	-	36
2	Lateks kauczuku naturalnego, niebarwiony pigmentami (w kolorze cielistym, blado żółtym)	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik B*	40
3	Kauczuk butadienowo - poliakrylonitrylowy, barwiony pigmentem na różowo	-	37
4	Kauczuk butadienowo - poliakrylonitrylowy, barwiony pigmentem na różowo	Mikrokapsuły z maltodekstryny zamykające barwnik D*	50

Zastrzeżenia patentowe

1. Wyrób całogumowy przeznaczony do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego, otrzymany metodą nanoszenia kolejnych warstw gumowych, zawierający pomiędzy dowolnymi dwiema warstwami gumy warstwę z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym, składającymi się z rdzenia, którym jest barwnik wskaźnikowy lub mieszanina barwników wskaźnikowych i z substancji matrycowej, przy czym rdzeń stanowi od 5 do 90% wagowych ogólnej masy mikrokapsuły a jako substancję matrycową stosuje się polimery naturalne z grupy polisacharydów bądź ich odpowiedniki syntetyczne, takie jak maltodekstryna, sole kwasu alginowego oraz chitozan natomiast jako wskaźniki barwne stosuje się barwniki o wielkości pojedynczych molekuł od kilku do kilkuset mikrometrów, wykazujące reakcję barwną w kontakcie z substancjami chemicznymi oraz zdolność rozpuszczania lub tworzenia zawiesiny w roztworach wodnych, bez wykazywania efektu zmiany barwy, **znamienny tym**, że warstwa z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym zawiera wyłącznie mikrokapsuły i pokrywa całą powierzchnię powlekaną warstwy gumowej a zawartość mikrokapsuł w wyrobie wynosi od 0,1% wagowego do 1% wagowego, przy czym wielkość mikrokapsuł nie przekracza 180 μm .

2. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go rękawice ochronne.

3. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi go odzież ochronna całogumowa.

4. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go kurtyny lub zasłony całogumowe lub powlekanie zabezpieczające stanowiska pracy, tj. odgradzające miejsca pracy z ciekłymi substancjami chemicznymi.

5. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go gumowe osłony na zbiorniki i naczynia.

6. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go elementy uszczelniające przeznaczone do przechowywania ciekłych substancji chemicznych.

7. Wyrób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowią go gumowe osłony na układy/systemy przepływowe przeznaczone do zapewnienia przepływu/transportu ciekłych substancji chemicznych.

8. Sposób wytwarzania wyrobu całogumowego przeznaczonego do ochrony przed czynnikami chemicznymi z systemem sygnalizacji przebicia chemicznego prowadzony w kolejnych etapach nanoszenia warstw mieszanek lateksowych i ich pośredniego suszenia oraz nałożenia pomiędzy dowolnymi warstwami gumy warstwy z mikrokapsułami polimerowymi z barwnikami wskaźnikowym, składającymi się z rdzenia, którym jest barwnik wskaźnikowy lub mieszanina barwników wskaźnikowych i z substancji matrycowej, przy czym rdzeń stanowi od 5 do 90% wagowych ogólnej masy mikrokapsuły a jako substancję matrycową stosuje się polimery naturalne z grupy polisacharydów bądź ich odpowiedniki syntetyczne, takie jak maltodekstryna, sole kwasu alginowego oraz chitozan natomiast jako wskaźniki barwne stosuje się barwniki o wielkości pojedynczych molekuł od kilku do kilkuset mikrometrów, wykazujące reakcję barwną w kontakcie z substancjami chemicznymi oraz zdolność rozpuszczania lub tworzenia zawiesiny w roztworach wodnych, bez wykazywania efektu zmiany barwy, **znamienny tym**, że przed nałożeniem co najmniej jednej ostatniej warstwy lateksu na półprodukt

nanosi się warstwę zawierającą wyłącznie mikrokapsuły poprzez ich napylenie i pokrywa nimi całą powierzchnię powlekanej warstwy gumowej a ponadto zawartość mikrokapsuł w wyrobie wynosi od 0,1% wagowego do 1% wagowego, przy czym wielkość mikrokapsuł nie przekracza 180 μ m.