

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233571**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419470**

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2016**

(51) Int. Cl.

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(54)

**Kompozycja elastomerowa z karboksylowanego kauczuku
butadienowo-akrylonitrylowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2019 WUP 11/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

**INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH, Warszawa, PL**

POLITECHNIKA RZESZOWSKA

IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

SYLWIA KRZEMIŃSKA, Łódź, PL

WŁADYSŁAW RZYMSKI, Łódź, PL

**ALEKSANDRA SMEJDA-KRZEWICKA,
Łódź, PL**

LUDWIKA LIPIŃSKA, Warszawa, PL

MICHAŁ WOLUNTARSKI, Warszawa, PL

MARIUSZ OLEKSY, Rzeszów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 233571 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja elastomerowa sporządzana z karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (XNBR), przeznaczona do wytwarzania miękkich i elastycznych, gumowych lub gumowo-tkaninowych wyrobów ochronnych o podwyższonej odporności na przenikanie olejów mineralnych (*ang.: resistance to oil permeation; OPR*), i jednocześnie na działanie czynników mechanicznych, w tym bardzo istotnych odporności na ścieranie (*ang.: abrasion resistance, AR*), na przecięcie (*ang.: cutting resistance, CR*), na rozdzieranie (*ang.: tearing resistance, TR*) oraz na przekłucie (*ang.: puncture resistance, PR*), przy akceptowalnej wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu (TS_b) oraz wydłużeniu względnym przy zerwaniu (E_b) oraz miękkości, której miarą może być naprężenie przy wydłużeniu względnym równym 100% (S_{e100}).

Wyroby takie, np. rękawice ochronne, mogą być wytwarzane z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, co ujawniono w opisie patentowym US6031042. Wymaga to jednak stosowania napelnaczy wzmacniających, co zwiększa gęstość wulkanizatu, a zatem i masę wytwarzanych wyrobów o zadanym kształcie i objętości, pogarszając tym samym komfort ich użytkowania.

Alternatywnym elastomerem do wytwarzania takich wyrobów jest specjalistyczny, karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (XNBR), odporny m.in. na działanie niepolarnych cieczy. Znaczna zawartość wiązań podwójnych $>C=C<$ w makrocząsteczkach tego kauczuku umożliwia jego sieciowanie w sposób konwencjonalny, tj. siarką w obecności przyśpieszaczy i aktywatorów. XNBR może być także sieciowany nadtlenkami organicznymi. Nienapełnione wulkanizaty usieciowanego w ten sposób XNBR charakteryzują się jednak miernymi tylko właściwościami mechanicznymi, co opisano m.in. w pracach:

– Brown H. P.: „*Carboxylic elastomers*”, *Rubber Chemistry and Technology* 1957, vol. 30, 1347–1360;

– Zakharov N. D.: „*Vulcanization of carboxylic rubber*”, *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, vol. 36, 568–574.

Obecność bocznych, polarnych i jonogennych grup karboksylowych w XNBR umożliwia jego sieciowanie tlenkami lub solami metali di- lub poliwalencyjnych o zróżnicowanej budowie, co ujawniono m.in. w opisach patentowych US4952634 A, 20030181558 A1 oraz 6828385 B2. Wytworzone w ten sposób wulkanizaty, nawet bez stosowania napelnaczy wzmacniających, charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i podobne) niż XNBR usieciowany nadtlenkami lub siarką w obecności przyśpieszaczy. Z punktu widzenia podstawowych właściwości mechanicznych (twardość, odkształcalność, wytrzymałość, sztywność) najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się sieciując XNBR zespołem hybrydowym, z jednoczesnym zastosowaniem siarki, przyspieszacza, aktywatora i odpowiednio dobranego związku, zwykle tlenku lub wodorotlenku metalu di- lub poliwalencyjnego. Prowadzi to do utworzenia sieci przestrzennej zawierającej kowalencyjne, siarczkowe mostki poprzeczne ($>C-S_{x(x \geq 1)}-C<$), jonowe węzły sieci $\sim CO-O^{(-)(+)}Me^{(+)(-)}O-OC\sim$, powstające w wyniku zobojętnienia bocznych grup karboksylowych związkiem metalu oraz klasteru jonowe, tworzące się w wyniku agregacji ugrupowań jonowych. Opisano to m.in. w pracy:

– Kozioł M., Rzymiski W. M., Maćkowska A.: „*Effect of type and curing conditions on the properties of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber*”: *e-Polymers* 2006, P_011

oraz określono w opisie patentowym EP2471855 A2.

Taka struktura sieci przestrzennej, obok jej gęstości, jest istotnym czynnikiem współokreślającym podstawowe oraz specjalistyczne właściwości mechaniczne uzyskiwanych wulkanizatów i wytwarzanych gotowych wyrobów gumowych.

Kompozycje elastomerowe z karboksylovanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego są przeważnie sieciowane tlenkami metali dwuwartościowych, najczęściej tlenkiem cynku, stosowanym w znacznej ilości, nawet do 30 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku. W dalszym tekście cz. wag. oznacza zawartość danego składnika na 100 cz. wag. kauczuku. Stopień usieciowania XNBR w znaczący sposób zależy od powierzchni właściwej, rozmiarów i morfologii cząstek ZnO, bowiem zastosowanie tylko 3 cz. wag. nanometrycznego ZnO (cząstki typu *snowflakes*) o powierzchni właściwej 24,4 m²/g prowadzi do uzyskania wulkanizatów o znacznie większej wytrzymałości na rozciąganie ($TS_b \sim 40$ MPa) niż w przypadku usieciowania XNBR 8 cz. wag. standardowego ZnO o mikroskopowych wymiarach cząstek, co opisano w pracy: Przybyszewska M., Zaborski M.: The effect of zinc oxide nanoparticles morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer, *eXPRESS Polymer Letter* 2009, vol. 3(9), 542–552.

Zgodnie z Dyrektywą Komisji Europejskiej 2003/105/EC tlenek cynku stosowany w mieszankach elastomerowych w ilości powyżej 2,5% traktowany jest jako wysoce toksyczny dla ekosystemów wodnych. Stąd też istotne jest ograniczenie jego zawartości w mieszankach kauczukowych oraz stosowanie związków innych niż cynk metali jako substancji sieciujących XNBR, co było jedną z przesłanek wykonanych badań.

Jako napelniacze XNBR stosuje się najczęściej sadzę, kredę i/lub krzemionkę, wprowadzane do mieszanek w ilości nawet 30 i więcej cz. wag. Zwiększają one gęstość wulkanizatu, a zatem i masę wytworzonego wyrobu o zadanej objętości.

W opisie patentowym PL210461 B1 oraz w pracy Przybyszewska M., Zaborski M.: The effect of zinc oxide nanoparticles morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer, eXPRESS Polymer Letter 2009, vol. 3(9), 542–552 opisano sieciowanie XNBR przy zastosowaniu nanometrycznego ZnO (3–8 cz. wag.) o różnej morfologii (*wiskersy*, *snowflakes*, lub cząstki sferyczne) i powierzchni właściwej 15–50 m²/g, w obecności lub bez bromku didodecyldimetyloamoniowego. Część wytworzonych wulkanizatów zawierających nanometryczny ZnO (cząstki *snowflakes*) charakteryzowała się nawet 7-krotnie większą wytrzymałością na rozciąganie niż XNBR usieciowany 3–8 cz. wag. mikrometrycznego ZnO. W opisie patentowym PL214321 oraz w publikacji Laskowska A., Zaborski M., Boiteux G., Gain O., Marzec A., Maniukiewicz W.: Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminium layered double hydroxide (hydrotalcite), eXPRESS Polymer Letters 2014, 8(6), 374–386 opisano wulkanizaty XNBR usieciowanego 5 cz. wag. ZnO lub 2,5+30 cz. wag. hydrotalkitu, a także usieciowanego 5 cz. wag. ZnO w obecności 10+70 cz. wag. hydrotalkitu (napelniacza warstwowego), przeznaczone na wyroby gumowe o podwyższonej wytrzymałości i odporności na działanie cieczy organicznych. Wulkanizaty zawierające 10+70 cz. wag. hydrotalkitu charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie $TS_b = 19,7+30,8$ MPa, podwyższoną odpornością na rozdzielanie oraz obniżonym pęcznieniem w cieczach organicznych.

W opisach patentowych PL213 411 B1 i PL219 209 B1 ujawniono sieciowanie XNBR zespołem złożonym z tlenku cynku i siarki (odpowiednio 5,0 cz. wag. i 2,5 cz. wag.), napelnionego keratyną, pozyskiwaną z procesu hydrolizy odpadowych białek zwierzęcych, np. podczas odwłazszania skór bydłych. Wulkanizaty wg w/w opisu cechowała zwiększona wytrzymałość na rozciąganie, wynosząca do 14,4 MPa.

Zastosowanie nanoskopowego, warstwowego montmorylonitu (7 cz. wag.) w mieszankach XNBR sieciowanego MgO umożliwia wytwarzanie wulkanizatów o zwiększonej wytrzymałości i ulepszonych, innych cechach mechanicznych, co opisano w pracy: Ibarra L, Rodriguez A., Mora I: Ionic nanocomposites based on XNBR-OMg filled with layered nanoclays, European Polymer Journal 2007, vol. 43, 753–761.

W przypadku wulkanizatów wytwarzanych z lateksu XNBR zalecane jest stosowanie do 2 cz. wag. niemodyfikowanego lub modyfikowanego tlenku grafenu oraz nadttlenku kumylu jako substancji sieciującej, opisane w pracy: Kang K., Zuo K., Wang Z., Zhang L., Liu L, Guo B.: Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance, Composites Science and Technology, 2014, vol. 92, 1–8 oraz w opisie patentowym CN102786726 (B).

Do sieciowania XNBR w mieszankach lateksowych opis patentowy PL219209 B1 zaleca stosowanie 1,5 cz. wag. siarki w obecności MgO lub ZnO oraz ultraprzyspieszacza jako zespołu sieciującego. Elastyczne błony uzyskiwane z takich mieszanek, zawierających 5+10 cz. wag. modyfikowanego, glikosilokrzemianowego nanonapelniacza płytkowego, po koagulacji mieszanki, jej wysuszeniu i wulkanizacji, spełniają wszystkie wymagania stawiane materiałom na rękawice ochronne, w tym najwyższej, 6. klasy odporności na przenikanie olejów mineralnych zgodnie z PN-EN 374-1:2005 (odpowiednio: 10, 30, 60, 120, 240 i 480 min dla klasy od 1. do 6.); 1. klasy odporności na rozdzielanie ($TR = 10,9$ N; odpowiednio: 10, 25, 50 i 75 N dla klasy od 1 do 4); 3. klasy odporności na ścieranie ($AR = 8000$ cykli; odpowiednio: 100, 500, 2000 i 8000 cykli dla klasy od 1. do 4.); 1. klasy odporności na przekłucie ($PR = 31,9$ N; odpowiednio: 20, 60, 100 i 150 N dla klasy od 1. do 4.) i 1. klasy odporności na przecięcie ($CR = 1,3$; odpowiednio: wskaźnik 1,2; 2,5; 5,0; 10,0 i 20,0 dla klasy od 1. do 5.), oznaczonych zgodnie z PN-EN 388:2006.

W pracach poświęconych sieciowaniu XNBR w mieszankach kauczukowych lub lateksowych, za wyjątkiem opisu patentowego PL219 209 B1, poza omówieniem podstawowych właściwości mechanicznych, tj. naprężenia przy określonym wydłużeniu względnym (np. 100%), wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu, nie analizowano jednak wielu innych

właściwości mechanicznych, w tym odporności na ścieranie (*AR*), rozdzieranie (*TR*), przekłucie (*PR*) i przecięcie (*CR*), bardzo istotnych z punktu widzenia kompleksu właściwości mechanicznych stawianych materiałom stosowanym do wytwarzania elastycznych wyrobów ochronnych, a ponadto nie badano wpływu jednoczesnego zastosowania dwóch nanonapełniaczy o odmiennej budowie chemicznej na właściwości wulkanizatów XNBR.

Kompozycja elastomerowa przeznaczona do wytwarzania elastycznych gumowych lub gumowo-tkaninowych wyrobów ochronnych o podwyższonej odporności na przenikanie olejów mineralnych, oznaczanej zgodnie z PN-EN 374-1:2005 oraz jednocześnie na działanie czynników mechanicznych: ścieranie, przecięcie, przekłucie i rozdzieranie, oznaczanych zgodnie z PN-EN 388:2006, według wynalazku ma postać mieszanki zawierającej karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, o zawartości związanego nitrylu kwasu akrylowego 25÷35% wagowych oraz nie mniej niż 5% wagowych związanego, nienasyconego kwasu organicznego, hybrydowy zespół sieciujący złożony z siarki w ilości od 1,05 do 1,8 cz. wagowych, tlenku magnezu w ilości od 1,75 do 3,0 cz. wagowych i ultraprzyspieszacza w ilości od 0,96 do 1,65 cz. wagowych, korzystnie dietyloditiokarbaminian cynku, niepalący przeciwutleniacz w ilości od 0,5 do 0,7 cz. wagowych, korzystnie 2,2'-metyleno-bis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezol], dyspergator w ilości od 1,5 do 2,5 cz. wagowych, korzystnie kwas stearynowy oraz od 1,0 do 4,0 cz. wagowych nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych a mianowicie bentonitu zmodyfikowanego chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym, charakteryzującego się odległością między płytkową $> 15 \cdot 10^{-10}$ m, przy czym cz. wagowe danego składnika oznaczają jego ilość na 100 cz. wag. kauczuku. Kompozycja może zawierać 2 rodzaje nanonapełniaczy: nanonapełniacz z grupy glinokrzemianów warstwowych a mianowicie ww. bentonit zmodyfikowany chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym i nanonapełniacz z grupy nanonapełniaczy węglowych a mianowicie tlenek grafenu funkcjonalizowany grupami karboksylowymi, w ilości od 1,0 do 2,0 cz. wagowych, otrzymywany w drodze funkcjonalizacji kwasem cytrynowym tlenku grafenu, syntezowanego metodą Hummersa z grafitu płatkowego, charakteryzującego się dużymi płatkami: 95% $> 180 \mu\text{m}$ (+ 75 μm), w tym 60% $> 300 \mu\text{m}$ (+ 350 μm).

Istotę wynalazku ilustrują poniższe przykłady, nieograniczające jego zakresu.

Przykład 1

Sporządzono mieszankę kauczukową o składzie (cz. wag.):

Karboksylowany kauczuku butadienowo-akrylonitrylowy (marki Krynac X 7.50)	100
Tlenek magnezu (substancja sieciująca)	1,75÷3,0
Siarka (substancja sieciująca)	1,05÷1,8
Dietyloditiokarbaminian cynku (ultraprzyspieszacz)	0,96÷1,65
Kwas stearynowy (dyspergator)	1,5÷2,5
2,2'-metyleno-bis[6-(1-metylocykloheksylo)-p-krezol] (przeciwutleniacz)	0,5÷0,7

wprowadzając do niej 3,0 cz. wagowe nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit) zmodyfikowanego chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym.

Mieszankę kauczukową sporządzano metodą konwencjonalną za pomocą walcarki laboratoryjnej o wymiarach walców 100*200 mm, przy temperaturze walców od 20 do 25°C i frykcji 1:1,1. Mieszanie odbywało się w czasie potrzebnym do wymieszania i zdyspergowania wszystkich składników w macierzy kauczukowej, i trwało od 8 do 12 min. Sporządzone mieszanki przechowywano w temperaturze pokojowej.

Mieszankę kauczukową zwulkanizowano w $T = 433$ K, w formach metalowych, ściskanych między płytami hydraulicznej prasy laboratoryjnej, w czasie ok. 30 min. Wytworzono płytki wulkanizatów o grubości $0,35 \pm 0,45$ mm, przeznaczone do wykonania oznaczeń odporności na przenikanie oleju, ścieranie, przecięcie, rozdzieranie i przekłucie oraz o grubości 1 mm do wykonania pozostałych oznaczeń (wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu TS_b , naprężenie przy wydłużeniu 100% S_{e100} , wydłużenie względne przy zerwaniu E_b).

Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $S_{e100} = 1,5 \pm 1,6$ MPa, $TS_b = 23,9 \pm 29,3$ MPa, $E_b > 700\%$, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebicia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4. klasą odporności na ścieranie ($> 8\,000$ cykli ścierania), 2. klasą odporności na przekłucie (> 60 N) oraz 1. klasą odporności na rozdzieranie (> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie $> 1,2$).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Przykład 2

Sporządzono mieszkankę kauczukową jak w przykładzie 1, wprowadzając do niej 2 cz. wag. nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonitu modyfikowanego jak w przykładzie 1) oraz 1,0 cz. wag. nanonapełniacza z grupy nanonapełniaczy węglowych – tlenku grafenu o powierzchni zmodyfikowanej grupami karboksylowymi w następujący sposób: do 5 g grafitu płatkowego (Asbury Carbons, grafit o dużych płatkach: 95% > 180 μm (+ 75 μm) w tym 60% > 300 μm (+ 355 μm)) dodano 125 ml H_2SO_4 oraz 2,75 g NaNO_3 . Następnie dodawano porcjami KMnO_4 (utleniacz) w ilości 15 g, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 5°C. Proces prowadzono przy ciągłym mieszaniu reagentów. W kolejnym kroku mieszaninę ogrzano do temp. 35°C i mieszając pozostawiono ją w tej temperaturze kilkanaście godzin, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzano do 95°C i warunki te utrzymywano przez 15 min. Aby zakończyć reakcję, dodano wodę dejonizowaną oraz 5 ml H_2O_2 i przemycło produkt 3-proc. roztworem HCl w celu pozbycia się jonów siarczanowych. Następnie utleniony grafit oczyszczano za pomocą filtracji, a następnie poddano eksfoliacji za pomocą sondy ultradźwiękowej (sonikator 500 W; 5 min.; amplituda 75%). Oczyszczony tlenek grafenu GO rozcieńczono wodą do stężenia 2 mg/ml.

Funkcjonalizacja GO kwasem cytrynowym – produkt z grupami COOH

Proces jest prowadzony w czasie od 12 h do 24 h w zakresie temperatur od 120°C do 180°C w autoklawie. Kwas karboksylowy stosuje się w stosunku molowym do tlenku grafenu w zakresie od 2:1 do 5:1. Otrzymany materiał grafenowy poddaje się oczyszczaniu poprzez filtrację do pH = 7, a następnie suszeniu sublimacyjnemu w liofilizatorze.

Zastosowany tlenek grafenu jest produktem otrzymywanym w drodze funkcjonalizacji kwasem cytrynowym eksfoliowanego tlenku grafenu, syntezowanego metodą Hummersa, z ekspandowanego naturalnego grafitu płatkowego, interkalowanego kwasami. Charakteryzuje się on dużymi płatkami: 95% > 180 μm (+ 75 μm), w tym 60% > 300 μm (+ 355 μm).

Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $S_{e100} = 2,1$ MPa, $TS_b = 30,6$ MPa, $E_b > 700\%$, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebiccia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4. klasą odporności na ścieranie (> 8 000 cykli ścierania), 2. klasą odporności na przekłucie (> 60 N) oraz 1. klasą odporności na rozdzielanie (> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie > 1,2).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Przykład 3

Sporządzono mieszkankę kauczukową jak w przykładzie 1, wprowadzając do niej 2 cz. wag. nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych (bentonit) zmodyfikowanego jak w przykładzie 1 oraz 2,0 cz. wag. nanonapełniacza z grupy nanonapełniaczy węglowych – tlenku grafenu o powierzchni zmodyfikowanej grupami karboksylowymi (jak w przykładzie 2.). Uzyskane wulkanizaty charakteryzowały się $S_{e100} = 2,4$ MPa, $TS_b = 33,7$ MPa, $E_b > 700\%$, 6. klasą odporności na przenikanie oleju (czas przebiccia materiału przez olej mineralny > 480 min), 4. klasą odporności na ścieranie (> 8 000 cykli ścierania), 2. lub 1. klasą odporności na przekłucie (odpowiednio > 60 N, 20 N) oraz 1. klasą odporności na rozdzielanie (> 10 N) i przecięcie (wskaźnik odporności na przecięcie > 1,2).

Otrzymane materiały spełniają w tych samych klasach ochrony wymagania stawiane materiałom na rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i czynnikami mechanicznymi, podane w normach PN-EN 374-1:2005 i PN-EN 388:2006.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja elastomerowa z karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, **znamienna tym**, że ma postać mieszaniki zawierającej karboksylowany kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, o zawartości związanego nitrilu kwasu akrylowego 25÷35% wagowych oraz nie mniej niż 5% wagowych związanego, nienasyconego kwasu organicznego, hybrydowy zespół sieciujący złożony z siarki w ilości od 1,05 do 1,8 części wagowych, tlenku magnezu w ilości od 1,75 do 3,0 części wagowych i ultraprzyspieszacza w ilości od 0,96 do 1,65 części wagowych, nieplamiący przeciwutleniacz w ilości od 0,5 do 0,7 części wagowych, dyspersor w ilości od 1,5 do 2,5 części wagowych oraz od 1,0 do 4,0 części wagowych

nanonapełniacza z grupy glinokrzemianów warstwowych a mianowicie bentonitu zmodyfikowanego chlorkiem (3-chloro-2-hydroksypropylo)trimetyloamoniowym, charakteryzującego się odległością międzyplótkową $> 15 \cdot 10^{-10}$ m, przy czym części wagowe danego składnika oznaczają jego ilość na 100 części wagowych kauczuku.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 2 rodzaje nanonapełniaczy: nanonapełniacz z grupy glinokrzemianów warstwowych określony zastrz. 1 i nanonapełniacz z grupy nanonapełniaczy węglowych a mianowicie tlenek grafenu funkcjonalizowany grupami karboksylowymi, w ilości od 1,0 do 2,0 części wagowych, otrzymywany w drodze funkcjonalizacji kwasem cytrynowym tlenku grafenu, syntezowanego metodą Hummersa z grafitu płótkowego, charakteryzującego się dużymi płótkami: 95% $> 180 \mu\text{m}$ (+ $75 \mu\text{m}$), w tym 60% $> 300 \mu\text{m}$ (+ $355 \mu\text{m}$).