



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2003 00922**

(22) Data de depozit: **13.11.2003**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2013** BOPI nr. **7/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA -
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE
-, ÎNCĂLȚĂMINTE, STR. ION MINULESCU
NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **COARĂ V. GHEORGHE,
STR. CAP. MIȘCĂ PETRE NR.4, BL.M 16,
SC.A, AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR.128 A, SC.1, ET.2,
AP.10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FLORESCU MARGARETA STELA,
STR. CAP. MIȘCĂ PETRE NR.4, BL.M 16,
SC.A, AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TRANDAFIR VIORICA,
STR. ION MAIORESCU NR.11, BL.44,
SC.A, ET.8, AP.33, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUMITRU GABRIEL,
STR. ARH. ȘTEFAN BURCUȘ NR.10,
ET.1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0481430 A2

(54) **COMPOUND DIN CAUCIUC ȘI FIBRE DE PIELE**



1 Invenția se referă la un compound din cauciuc și fibre de piele naturală, utilizat pentru
obținerea de produse vulcanizate în presă precum încălțăminte, plăci pentru tălpi
3 încălțăminte și flecuri, tălpi, covoare auto, pardoseli pentru medii dure, acizi și baze,
apărătoare auto pentru noroi, garnituri izolatoare, furtun, plăci antiderapante etc.

5 În prezent, se cunosc compounduri polimerice pe bază de cauciuc, prelucrate prin
vulcanizare și presare în matriță, care prezintă însă caracteristici fizico-mecanice inferioare
7 din punctul de vedere al greutateii specifice și emisii de noxe, ceea ce reprezintă un mare
dezavantaj pentru încălțăminte.

9 Compoundurile sunt materiale obținute în urma amestecării unor polimeri cu
umpluturi, agenți de ranforsare și agenți de vulcanizare, care îmbunătățesc adeziunea
11 polimerului cu șarjele active și inactive. Proprietățile compoundului depind de proprietățile
polimerului și ale șarjelor, și de proporția în care acestea se amestecă, precum și de
13 condițiile de lucru. De aceea, proprietățile șarjelor trebuie cunoscute cu precizie, acestea
influențând hotărâtor proprietățile compoundului, respectiv, domeniul de utilizare a acestuia.

15 Impactul tăbăcăriilor asupra mediului derivă din eliminările de reziduuri gazoase,
solide și lichide, și din consumul de materie primă, cum ar fi piei netăbăcite, energie,
17 substanțe chimice și apă. Sursele principale de reziduuri solide iau naștere din șेरuire,
șpaltuire, ștuțuire și fălțuire.

19 Valorificarea deșeurilor de piele reprezintă o necesitate a tehnologiilor curate,
ecologice, deoarece numai 25% din pielea crudă se regăsește ca produs finit.

21 Cele mai importante cantități de deșeuri provin din prelucrarea pieilor de bovine și din
confecțiile de piele și încălțăminte, ceea ce a condus la selecționarea a două subproduse
23 din industria de pielărie, care au fost utilizate la realizarea unor produse competitive, cu
valoare adăugată mare. Cele două sunt prezentate mai jos.

25 Fălțuitura de piele cromată reprezintă un deșeu de piele rezultat în urma operației de
egalizare a pieilor tăbăcite cu săruri bazice de crom, are un conținut mult mai mic de
27 umiditate și este stabilă la putrezire. Fălțuitura de piele reprezintă aproximativ 10% din pielea
brută.

29 Deșeurile de piele tăbăcită și finisată (furdale) reprezintă un deșeu de piele rezultat
de la croirea produselor din piele (haine, fețe încălțăminte, marochinărie etc.), care are un
31 conținut mic de umiditate și sunt stabile în timp.

 Dimensiunea și morfologia particulelor de umpluturi sunt foarte importante pentru
33 proprietățile compozitelor. Particulele cu forme neregulate (aciculare, fulgi etc.) imprimă o
mai mare rezistență la dispersia în masa cauciucului decât particulele cu formă regulată
35 (sfere, poliedre), care se dispersează uniform.

 Aceasta duce la creșterea viscozității compoundului și deci la scăderea
37 prelucrabilității acestuia. De aceea, din punct de vedere al prelucrabilității, umpluturile ale
căror particule au forme regulate pot fi folosite în concentrații mai mari decât cele cu forme
39 neregulate, celelalte proporții rămânând aceleași.

 Dimensiunile particulelor unei umpluturi pot varia în limite largi, de la câțiva nanometri
41 (nm), în cazul silicei pirogene, la zeci de microni (μ), în cazul mineralelor mărunțite sau a
altor particule. În general, prin sinteză, se obțin dimensiuni de particule mai mici decât prin
43 măcinarea materialelor naturale. O umplutură cu particule componente relativ mari (mai mari
de 10) îngreunează prelucrabilitatea amestecului de cauciuc, mărește rugozitatea și
45 opacitatea compoziției și are efect abraziv asupra utilajelor de prelucrare.

 Distribuția dimensiunilor particulelor este, la rândul ei, o caracteristică importantă a
47 umpluturii. Pentru obținerea unor proprietăți bune ale compoziției, se preferă umpluturi cu
o distribuție îngustă a dimensiunilor de particule, deoarece o distribuție largă conduce la
49 neomogenitatea produsului.

De asemenea, suprafața specifică a umpluturii are o influență importantă asupra dispersiei umpluturii în polimer și asupra reologiei compoziției. De suprafața specifică depinde și energia liberă a suprafeței, care intervine în interacțiunile polimer-umplutură.	1 3
Procedeu prezentat în cadrul acestei invenții este simplu și eficient, pentru tratarea deșeurilor de piele și utilizarea acestora în compounduri pe bază de cauciuc și ingrediente specifice, realizate prin amestecare pe valț și transformate în produse finite prin presare în matrită.	5 7
Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de realizare a unei compoziții de compound din cauciuc și fibre de piele, care să asigure scăderea greutatei specifice a produselor, prin valorificarea deșeurilor rezultate în procesul de tratare a pieilor în produse finite și a deșeurilor rezultate la fabricarea confecțiilor din piele naturală, cu preț de cost scăzut și proprietăți îmbunătățite, precum și o diversificare sortimentală.	9 11
Compoundul polimeric, conform invenției, reprezintă un amestec, cu următoarea compoziție: 200...250 părți în greutate elastomer, de preferință, cauciuc butadien-stirenic, 15...30 părți în greutate cauciuc butadien-stiren, cu concentrație de 60% stiren, 10 părți în greutate ZnO, 39 părți în greutate stearină, 40...60 părți în greutate deșeu de piele, 50...70 părți în greutate bioxid de siliciu, până la 25 părți în greutate cretă precipitată și 1,25 părți în greutate antioxidant fenil-B-naftil amină, PBN, și cuplul de vulcanizare format din 3,5...4,5 părți în greutate accelerator de vulcanizare, tetrametiltiuram disulfură, Th, și 9...10 părți în greutate sulf tehnic, cu concentrație 98% sulf, cu rol de agent de vulcanizare.	13 15 17 19
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	21
- elasticitate în condiții normale și după îmbătrânire accelerată;	23
- duritate de la moale la semirigid;	25
- rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;	27
- rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;	29
- rezistență în condiții de sterilizare (imersii în apă și plastifianți la temperaturi ridicate);	31
- eliminarea migrării plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura compoundului polimeric la suprafața produselor finite;	33
- greutate specifică mai mică decât a produselor clasice, respectiv, compoundurile fără deșeu de piele;	35
- prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare.	37
Procedeu de obținere a produselor cuprinde operațiile de uscare a răzăturii de piei cromate, măcinare atât a răzăturii de piele cromată, cât și a pielii finite, compoundare pe valț în amestecul de cauciuc, înlocuind, în acesta, șarjele de cretă precipitată și bioxid de siliciu, în proporții de 1/3 și 2/3.	39
Produsul obținut este o placă din cauciuc, care are densitatea micșorată, prețul de cost scăzut, ce conține, în compoziția sa, produse ce provin din deșeuri de piele naturală, iar caracteristicile fizico-mecanice ale acesteia se încadrează în standardele de produs în vigoare.	41 43
Compoundul are o structură elastomerică, reticulată, cu o morfologie de particule de deșeu de piele dispersat uniform, împreună cu celelalte ingrediente, într-o matrice de elastomer. Datorită acestei structuri morfologice, prezintă caracteristici fizico-mecanice și chimice performante, superioare celor care se obțin din structuri polimerice clasice, deșeu proteic.	45
În cele ce urmează, se prezintă două exemple de realizare a invenției.	

RO 125712 B1

Exemplul 1. Se sortează deșeurile de piele bovină, tăbăcită în crom, rezultate de la mașina de egalizat, se taie bucăți mai mari de 2...3 cm și se usucă în prealabil până ce umiditatea devine 30...40%. Se introduc într-o moară cu cuțite și site, utilizată curent pentru măcinarea deșeurilor din cauciuc. Se macină deșeurile în 8...10 cicluri, până când dimensiunea particulelor este de ordinul 0,01...1 mm. Se introduc pe un valț strâns, cu parametrii prezentați mai jos, cauciucurile butadien-stirenice tip Carom 1502, cauciuc butadien-stirenic cu 60% stiren, de tip Carom 60, în cantitate de 200...250 g, respectiv, 15...30 g.

Temperatura pe cilindrii valțului: $t_1 = 35^{\circ}\text{C}$ și $t_2 = 40^{\circ}\text{C}$.

Turația: 27 rot/min.

Distanța dintre valțuri: 1,5...2,5 mm.

Durata de vâlțuire: 46 min, conform modului de lucru descris anterior.

Tensiunea de alimentare: 380 V.

Se plastificază cauciucul timp de 10...20 min, până devine ușor prelucrabil și se adaugă 10 g ZnO, 3 g stearină și 39 g colofoniu. Se amestecă 2...5 min și se adaugă 30 g deșeu de piele cromată, măcinată. Se amestecă 15 min, după care se adaugă alte 30 g deșeu de piele cromată și până la 75 g Ultrasil VN3. Se amestecă 20 min până când compoundul devine omogen. Se adaugă, încet, 25 g cretă precipitată, apoi 1,25 g antioxidant tip PBN, și se taie amestecul până la omogenizare. Se adaugă cuplul agenților de vulcanizare, în cantitate de 14,5 g și se rafinează până la 10 min.

Exemplul 2. Se procedează în același mod ca la exemplul 1, cu modificarea tipului de deșeu de piele. În acest caz, se folosesc deșeuri de piele finită, rezultate de la croit confecții din piele, care nu se mai usucă, deoarece umiditatea materialului este în limitele cerute de proces.

Compound polimeric, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 200...250 părți în greutate elastomer, de preferință, cauciuc butadien-stiren, 15...30 părți în greutate cauciuc butadien-stiren, cu concentrație de 60% stiren, 10 părți în greutate ZnO, 39 părți în greutate stearină, 40...60 părți în greutate deșeu de piele, 50...70 părți în greutate bioxid de siliciu, până la 25 părți în greutate cretă precipitată și 1,25 părți în greutate antioxidant fenil-B-naftil amină, PBN, și cuplul de vulcanizare format din 3,5...4,5 părți în greutate accelerator de vulcanizare, tetrametiltiuram disulfură, Th, și 9...10 părți în greutate sulf tehnic, cu concentrație 98% sulf, cu rol de agent de vulcanizare.

