



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00023

(22) Data de depozit: 20/01/2009

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30/03/2016 BOPI nr. 3/2016

(41) Data publicării cererii:
30/07/2009 BOPI nr. 7/2009

(73) Titular:
• ARTEGO S.A., STR. CIORCĂRLĂU NR.38,
TÂRGU-JIU, GJ, RO

(72) Inventatori:
• DAVID VIOREL,
BD.CONSTANTIN BRÂNCUȘI, BL.9, AP.14,
TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• ANGLIȚOIU FLORIAN, STR.JIULUI NR.67,
TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• GOGELSCU ION, SAT CEAURU NR.526,
COMUNA BĂLEȘTI, GJ, RO;

• VÎRJAN GHEORGHE,
STR.LT.COL.DUMITRU PETRESCU, BL.10,
SC.3, AP.10, TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• BEURAN DANIEL, STR.UNIRII, BL.2,
SC.B, AP.5, TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• GRĂMADĂ ION,
STR.GENERAL TITUS I.GÂRBEA NR.22,
TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• TOMESCU SORIN, STR.23 AUGUST
NR.6, TÂRGU-JIU, GJ, RO;
• RĂSCOL MIRCEA,
STR.PICTOR NICOLAE GRIGORESCU
NR.2, SC.2, AP.2, TÂRGU-JIU, GJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 95160; RO 123254 B1

(54) PLASTIFIANT OBȚINUT DIN MATERIALE RECUPERATE ȘI SURSE REGENERABILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un plastifiant pentru cauciuc și la compoziții de cauciuc ce conțin acest plastifiant. Plastifiantul conform invenției, obținut din materiale recuperate și surse regenerabile, are în compoziție una sau mai multe dintre următoarele componente: glicerină, acizi grași, ulei uzat și/sau păcură ca reziduu de distilare a țițeiului, și are o densitate de 0,900...1,050 g/cm³, o

viscozitate cinematică, la 50°C, de 45...75 mm²s⁻², și un punct de inflamabilitate mai mare de 90°C, și se utilizează în compoziții de cauciuc și cauciuc regenerat în cantitate de 5...60 părți în greutate din greutatea polimerului.

Revendicări: 2



RO 123655 B1

1 Inventția se referă la un plastifiant stabil, compatibil cu o gama largă de elastomeri,
obținut din materiale recuperate și surse regenerabile, care poate fi folosit în compoziții de
3 cauciuc, pentru obținerea unor articole tehnice, cum sunt benzile transportoare, plăcile
tehnice, covoarele și garniturile din cauciuc, precum și la obținerea cauciucului regenerat.

5 Se cunoaște o gamă foarte largă de plastifianți pentru cauciucuri (variind în funcție
de elastomerul de bază), care sunt în general produse petroliere hidrocarbonate sau cu
7 diferite grupe funcționale, de exemplu, păcura, așa cum este descris în brevetul **RO 119005**,
cu un grad înalt sau mediu de prelucrare, sau chiar uleiuri vegetale.

9 Brevetul **RO 95160** descrie un plastifiant pentru compoziții de cauciuc, constituit din
pudră de cauciuc rezultată de la deșaparea anvelopelor și a camerelor uzate, și un amestec
11 de hidrocarburi pe bază de hidrocarburi aromatice, parafinice și naftenice, raportul dintre
cauciuc și hidrocarburi fiind de 1:1. În brevetul **RO123254 B1** se regăsește o compoziție de
13 cauciuc pe bază de elastomeri polari și un plastifiant din surse regenerabile, acesta din
urmă fiind obținut prin transesterificarea catalitică a uleiurilor vegetale brute sau uzate, sau
15 a grăsimilor animale, și fiind constituit din esteri metilici sau etilici ai acidului stearic, ai acidului
oleic, ai acidului linoleic sau erucic. Acești plastifianți au dezavantajul că sunt produse
17 scumpe, iar pentru atingerea proprietăților impuse, este cel mai frecvent necesară utilizarea
mai multor plastifianți sau chiar a mai multor polimeri, măresc timpii tehnologici, conduc la
19 dispersii largi ale proprietăților, au impact negativ asupra mediului de lucru și asupra mediului
înconjurător, prin prezența compușilor aromatici.

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea stabilității plastifiantului
și asocierea acestuia cu o gamă largă de elastomeri, în vederea obținerii unor compoziții
23 cu prelucrabilitate ridicată și proprietăți superioare menținute pe perioada funcționării
produselor.

25 Plastifiantul pentru compoziții de cauciuc pe bază de materiale recuperabile și surse
regenerabile, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituit
27 din până la 25% glicerină brută, rezultată din procedeele de fabricare a biodieselului,
până la 40% acizi grași rezultați din procedeul de obținere a uleiurilor vegetale, până la 30%
29 ulei uzat centrifugat și tratat chimic, până la 60% păcură, ca reziduu de la distilarea țiteiului,
produsul rezultat având densitatea 0,9...1,050 g/cm³, viscozitate cinematică la 50°C,
31 45...75 mm²/s², punct de inflamabilitate >90°C.

Plastifiantul conform invenției se adaugă în compoziții de cauciuc, cum ar fi cauciuc
33 nitrilic, stiren-butadienic, butadien-nitrilic sau amestecuri ale acestora, sau compoziții de
cauciuc regenerat, în proporție de 3...60 părți plastifiant.

35 Prin aplicarea invenției se obține un plastifiant stabil, fără separare de faze sau componente.
Fiind obținut din produse petroliere și subproduse rezultate din industria de obținere
37 a uleiurilor vegetale sau fabricilor de biodiesel, compoziția acestuia este variată, de la hidrocarburi
naftenice, aromatice, parafinice, până la substanțe cu o înaltă polaritate, favorizând
39 simultan îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și tehnologice, printr-o foarte bună dispersie
a tuturor componentelor în amestecurile de cauciuc. Plastifiantul conform invenției
41 permite obținerea unor compoziții cu conținut ridicat de cauciuc regenerat și pudră. Nu în
ultimul rând, plastifiantul reduce impactul negativ asupra mediului, prin utilizarea în procesul
43 de producție a unor deșeuri sau subproduse rezultate din alte activități economice, introducând
un conținut redus de hidrocarburi aromatice.

45 Compozițiile de cauciuc în care se utilizează drept plastifiant produsul conform invenției pot fi
constituite din 0...100 părți cauciuc natural, 0...100 părți cauciuc polibutadien-stirenic,
47 10...90 părți cauciuc regenerat (considerând conținutul de polimer 50% din total regenerat),
0...40 părți cauciuc polibutadienic, 0...50 părți cauciuc nitrilic, 0...50 părți cauciuc
49 policloroprenic, 3...15 părți oxid de zinc, 0...4 părți stearină, 1...3 părți antioxidant, 0,5...3 părți

RO 123655 B1

antiozonant, 0...5 părți rășini naturale sau sintetice, 0,5...3 părți parafină, 20...100 părți negru de fum HAF sau negru de fum FEF până la 160 părți, 0...40 părți silice activă, 0...100 părți pudră de cauciuc, 5...60 părți plastifiant compus, 0...100 părți șarje albe inactive, 0,5...4,0 părți acceleratori de vulcanizare, care pot fi: N-ciclohexil-benzotiazil-sulfenamidă, 0...2,5 părți tetrametiluram disulfură, 0...1,2 părți etilentioureea și 0,5...4,0 părți sulf.

Componentele compozițiilor pentru realizarea articolelor tehnice din cauciuc sunt, în funcție de tipul de articol, bazate pe cauciuc natural sau polibutadien-stirenice, sau combinații ale lor cu cauciuc polibutadienic, cauciuc regenerat sau cauciucuri polare.

De asemenea, plastifiantul poate intra în compoziția cauciucului regenerat, care este constituită din 900...1000 kg pudră de cauciuc, obținută din reciclarea anvelopelor sau benzilor transportoare, 3...6 kg disulfură de dioxil, ca agent de regenerare, 50...120 kg plastifiant, 0...50 kg acizi grași.

Se dau în continuare 4 exemple nelimitative de realizare a invenției.

Exemplul 1. Se cântăresc separat 750 kg glicerină, 1200 kg acizi grași, 900 kg ulei uzat și 150 kg de păcură, în total 3000 kg pentru o șarjă; aceste cantități se introduc succesiv într-un reactor cu agitator, încălzit prin mantaua exterioară cu abur la 100...110°C, menținându-se agitarea timp de 2...3 h, până se atinge o omogenizare uniformă. Se recoltează o probă și se determină următoarele caracteristici: densitatea = 1,05 g/cm³, viscozitatea cinematică la 50°C = 70 mm²xs⁻², punctul de inflamabilitate = 168°C, aciditate/alcalinitate = lipsă, aspect omogen, fără separări de faze.

Exemplul 2. Se cântăresc separat 300 kg glicerină, 300 kg acizi grași, 600 kg ulei uzat și 1800 kg de păcură, în total 3000 kg pentru o șarjă; aceste cantități se introduc succesiv într-un reactor cu agitator, încălzit prin mantaua exterioară cu abur la 120...130°C, menținându-se agitarea timp de 2...3 h, până se atinge o omogenizare uniformă. Se recoltează o probă și se determină următoarele caracteristici: densitatea = 0,95 g/cm³, viscozitatea cinematică la 50°C = 51 mm²xs⁻², punctul de inflamabilitate = 155°C, aciditate/alcalinitate = lipsă, aspect - omogen, fără separări de faze.

Exemplul 3. Se cântărește fiecare component după cum urmează:

23 kg cauciuc natural, 66,7 kg cauciuc polibutadien-stirenice (KER 1502), 31 kg cauciuc regenerat, 4,4 kg oxid de zinc, 1,6 kg antioxidant TMQ, 1,6 kg antiozonant IPPD, 50 kg negru de fum activ HAF, 15 kg plastifiant din materiale recuperabile și surse regenerabile, 9 kg pudră de cauciuc (granulație 300...1000 μm), 1,15 kg N-ciclohexil-benzotiazil-sulfenamidă (Vulcacit CZ), 2,6 kg sulf.

Compozițiile se realizează în malaxoare de 180 l, astfel: se introduc polimerii și se malaxează 1...3 min; se introduce oxidul de zinc, stearina, antioxidantul TMQ, antiozonantul IPPD, parafina, colofoniul și se malaxează 30...40 s; se introduce negrul de fum și se malaxează 1,5 min; se introduce pudră de cauciuc și plastifiantul parțial reticulabil, obținut prin transesterificarea catalitică a uleiurilor vegetale brute sau uzate, sau a grăsimilor animale, și se malaxează 1...1,5 min; se introduc acceleratorii Vulcacit CZ și Vulcacit Th, și se malaxează 30 s...1 min.

Temperatura malaxorului nu trebuie să depășească 120°C. Amestecul se descarcă pe un valț cu dimensiunile cilindrilor de 660 x 610 x 2130 mm, se completează cu sulf și se omogenizează timp de 4...6 min. Se continuă omogenizarea pe un al doilea valț timp de 4...5 min, după care amestecul se scoate sub formă de foaie continuă, se trece printr-o baie de talcaj umed, se răcește și se depozitează pe paleți.

RO 123655 B1

1 Compoziția se folosește pentru placarea benzilor transportoare cu rezistență medie
la produse petroliere, și după vulcanizare are caracteristicile fizico-chimice din tabelul
3 următor:

Tabel

Nr. crt	Caracteristica	Valori impuse	Valori obținute	Metoda de verificare
1	Rezistență la rupere [daN/cm ²], min	150	153-160	SR ISO 37-97
2	Alungire la rupere, [%], min	350	400	SR ISO 37-97
3	Duritate, [°Sh A]	65 ± 5	65 ± 5	SR ISO 7619-2001
4	Rezistență la abraziune, [mm ³], max	150	125-140	STAS 6699-89
5	Rezistență la îmbătrânire accelerată, 168 h la 70 °C:			
	- variația rezistenței la rupere, %, max	± 25	± 25	SR ISO 188-2001
	- variația alungirii la rupere, %, max	-25	-20	
	- variația aderenței, %, max	-25	-20	

17 **Exemplul 4.** Pentru obținerea cauciucului regenerat se procedează astfel:

19 Se cântăresc 900 kg pudră de cauciuc, cu dimensiunile de 1...5 mm, și se introduc
în autoclava rotativă împreună cu 5 kg de diclorură de dioxil, ca agent de regenerare, la tem-
21 peratura de 230...250 °C și presiunea de 28...30 atm, timp de 2...3 h. În urma procesului de
devulcanizare se obține un cauciuc regenerat, cu proprietăți elastice, cu o viscozitate de
23 40...60° viscozitate Mooney, și cu o finețe foarte bună, obținută prin rafinarea pe valțuri și
filtrare pe un utilaj tip Streiner.

25 Se obține un cauciuc regenerat, cu următoarele caracteristici:

- 27 - rezistență la rupere, [daN/cm²], min - 50;
- alungire la rupere, [%], min - 250;
- duritate, [°Sh A], min - 50;
- 29 - finețe - 1 - 3.

1. Plastifiant pentru compoziții de cauciuc pe bază de materiale recuperabile și surse regenerabile, **caracterizat prin aceea că** este constituit din până la 25% glicerină brută, rezultată din procedeele de fabricare a biodieselului, până la 40% acizi grași, rezultați din procedeul de obținere a uleiurilor vegetale, până la 30% ulei uzat, centrifugat și tratat chimic, până la 60% păcură, ca reziduu de la distilarea țițeiului, produsul rezultat având densitatea 0,9...1,050 g/cm³, viscozitate cinematică la 50°C, 45...75 mm²/s⁻², punct de inflamabilitate >90°C. 1
2. Plastifiant conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se adaugă în compoziții de cauciuc, cum ar fi cauciuc nitrilic, stiren-butadienic, butadien-nitrilic sau amestecuri ale acestora, sau compoziții de cauciuc regenerat, în proporție de 3...60 părți plastifiant. 3
- 5
- 7
- 9
- 11

