



(11) **RO 126565 B1**

(51) **Int.Cl.**

C08L 9/00 (2006.01),
C08G 18/08 (2006.01),
C08G 18/10 (2006.01),
B32B 27/08 (2006.01),
B32B 27/40 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01265**

(22) Data de depozit: **02.12.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2012** BOPI nr. 3/2012

(41) Data publicării cererii:
30.08.2011 BOPI nr. 8/2011

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

(72) Inventatori:
• **DAVID VIOREL**,
STR.SLT.VALENTIN MERIȘESCU NR.23A, TÂRGU JIU, GJ, RO;
• **ANGLIȚOIU FLORIAN**,
STR.JIULUI NR.67, TÂRGU JIU, GJ, RO;
• **GRĂMADĂ ION**,

STR.GENERAL TITUS I.GÂRBEA NR.22, TÂRGU JIU, GJ, RO;

• **GHIMISI LETIȚIA VIOLETA**,
ALEEA TEILOR, BL.2, SC.2, AP.14, TÂRGU JIU, GJ, RO;

• **TOMESCU CONSTANTIN SORIN**,
STR.23 AUGUST NR.6, TÂRGU JIU, GJ, RO;

• **RASCOL MIRCEA**,
STR.PICTOR N.GRIGORESCU, BL.2, SC.2, AP.2, TÂRGU JIU, GJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2004/230012 A1; US 2004/213934 A1

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE DE ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC ȘI POLIURETAN TERMOPLASTIC**



RO 126565 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de realizare a unor articole tehnice din cauciuc și
poliuretan termoplastice, în special pentru obținere de benzi transportoare, plăci tehnice sau
3 garnituri cu o structură complexă.

Se cunosc o multitudine de compoziții de cauciuc vulcanizabile și procedee de
5 obținere a unor produse care să îndeplinească o gamă largă de cerințe privind condițiile de
exploatare. Aceste compoziții și procedee au la bază o gamă largă de polimeri, în general
7 combinații de elastomeri, prelucrate prin procedee de calandrare, vulcanizare continuă sau
discontinuuă, compresie, injecție sau injecție-transfer.

9 Se cunosc de asemenea produse din poliuretan termoplastice (TPU) sau poliuretan
termoplastice (TPU) cu diferite elemente de ranforsare, obținute în general prin injecție,
11 transfer, extrudare sau coextrudare, cu proprietăți de excepție privind rezistența la uzură,
oxigen, ozon, uleiuri, sfâșiere și solicitări dinamice.

13 Utilizarea unor astfel de soluții pentru obținerea unor produse industriale cu rezistențe
mari și foarte mari sau supuse unor solicitări mecanice statice sau dinamice deosebite
15 prezintă următoarele dezavantaje:

- articolele tehnice din cauciucuri vulcanizabile nu îndeplinesc proprietățile
17 excepționale ale poliuretanilor termoplastici (TPU), rezistența la uzură, oxigen, ozon, uleiuri,
sfâșiere și solicitări dinamice;

19 - articolele tehnice cunoscute din poliuretani termoplastici (TPU) nu sunt apte să
înlocuiască articolele tehnice din cauciuc, cum sunt benzile transportoare de mare
21 capacitate, de orice clasă de rezistență, orice lungimi, lățimi și grosimi sau plăci tehnice cu
diferite destinații și garnituri cu aplicații speciale;

23 - compozitele din cauciucuri de uz general, elemente de ranforsare și poliuretani
termoplastici (TPU), obținute din semifabricate anterior vulcanizate, utilizând pentru
25 ansamblare adezivi, în general, poliuretani, bicomponenți, au proprietăți slabe și costuri
foarte ridicate, durata de viață a unor astfel de articole fiind scăzută sau foarte scăzută,
27 datorită aderenței slabe și inconstante între elementele componente ale produsului;

- procedeele care utilizează adezivi pentru construcția produselor au productivitate
29 scăzută, pregătirea suprafețelor, aplicarea adezivilor, punerea și menținerea suprafețelor în
contact efectuându-se manual, discontinuu;

31 - metodele de extrudare sau coextrudare nu pot fi aplicate pentru obținerea unor
produse de dimensiuni mari (ca lungimi, lățimi, grosimi), cu multe elemente de ranforsare,
33 identice sau diferite, produse cu forme geometrice complexe;

- produsele din poliuretani termoplastici nu pot îndeplini cerințele de exploatare ale
35 unor produse care trebuie să lucreze la durități sub 55°Sh A, chiar dacă ar putea fi executate
din punct de vedere tehnologic;

37 - aderizarea poliuretanilor termoplastici la diferite elemente de ranforsare sau la
cauciucurile de uz general sau cu proprietăți speciale, în stare nevulcanizată (crude), nu are
39 în acest moment soluții tehnice, aplicabile industrial și cu rezultate corespunzătoare în
produsele finale.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu
industrial de obținere a unor articole tehnice din cauciuc și poliuretani termoplastici (TPU),
43 pe instalații clasice de fabricație, utilizând amestecuri de cauciuc vulcanizabile, folii extrudate
de poliuretani termoplastici (TPU) și elemente de ranforsare, de orice tip și dimensiuni,
45 funcție de destinația produsului final, cu o aderență foarte bună și constantă între cauciuc
și folia de poliuretan termoplastice (TPU), articolele tehnice îndeplinind simultan
47 caracteristicile conform standardelor internaționale privitoare la produsul în sine și având în
plus proprietățile excepționale asigurate de structura macromoleculară chimică specifică a
49 poliuretanilor termoplastici.

RO 126565 B1

Procedeul de realizare a articolelor tehnice din cauciuc și poliuretan termoplastic, conform invenției, constă în aceea că: o folie de poliuretan termoplastic, TPU, de grosime 2,0...2,5 mm sau alte grosimi, se încălzește și se usucă pe o mașină de vulcanizat continuu cu tambur rotativ, împreună cu o țesătură din bumbac sau preponderent din bumbac între folia de poliuretan termoplastic și tamburul rotativ încălzit la o temperatură de 130...150°C, cu un timp de contact de 10...25 min și o tensionare de 30...50 atm, se soluționează manual sau mecanic imediat după ieșirea din mașină cu o soluție C formată din 60...80 părți soluție A și 20...40 părți soluție B, se lasă 10...30 min de la aplicarea soluției, apoi se soluționează, manual sau mecanic, cu un agent de aderizare tip chemosil adecvat pentru elastomeri dienici, de tip nitril-butadienic/stiren-butadienic, iar după alte 10...30 min folia de poliuretan termoplastic astfel tratată se rolează în folie de polietilenă, se lasă să se matureze minimum 24 h, se dublează pe un calandru cu o peliculă de 0,5 până la 2,0 mm, dintr-un amestec de cauciuc vulcanizabil, se calandrează ca un element obișnuit de ranforsare sau se debitează la dimensiuni specifice utilizării și se vulcanizează în articole tehnice la temperaturi de până la 153°C.

Soluția C este formată după cum urmează:

a) o soluție A, constând din cauciuc în N-metil-pirolidonă de concentrație 5...20% și 5...20% peroxid, compoziția de cauciuc din care se realizează soluția fiind următoarea: 65,0...85,0 părți cauciuc nitrilic cu conținut de acrilonitril 33% sau 38%, 15,0...35,0 părți cauciuc stiren-butadienic, 3,0 până la 5,0 părți oxid de zinc, 0,5 până la 3,0 părți stearină, 0,5 până la 2,5 părți antioxidant, 2,0 până la 4,5 părți rășini sintetice sau naturale, 30,0 până la 45,0 părți negru de fum HAF, sau alte tipuri în concentrație echivalentă, 10,0 până la 25,0 părți silice activă, 20,0 până la 50,0 șarje albe inactive părți, 10,0 până la 25,0 părți plastifiant de tip ester sau alt plastifiant lichid polar, acceleratori de vulcanizare aleși dintre: de la 0,5 la 1,4 părți N-ciclohexil-benzotiazil sulfenamidă, până la 0,5 părți tetrametiltiuram disulfură și 1,5 până la 2,5 părți sulf, părțile fiind raportate la 100 părți elastomer;

b) o soluție B, constând din soluție 5% de poliuretan termoplastic în N-metil-pirolidonă.

Amestecul de cauciuc vulcanizabil, pentru dublarea foliei de poliuretan termoplastic are următoarea compoziție: până la 80 părți cauciuc nitrilic cu conținut de 33% sau 38% acrilonitril, până la 80 părți cauciuc stiren-butadienic sau izoprenic sintetic sau natural, până la 25 părți cauciuc regenerat, până la 20 părți pudră de cauciuc de uz general cu granulație 0,3...1,0 mm, 3,0...5,0 părți oxid de zinc, 0,5...2,0 părți stearină, 1,0...2,5 părți antioxidant, 0,5...4,0 părți activator de șarjă, 25,0...50,0 părți negru de fum HAF sau alt tip în concentrație echivalentă, 15,0...25,0 părți silice activă, 5,0...20,0 părți plastifiant hidrocarbonat, 3,0...10,0 părți rășină polară sau hidrocarbonată, 10,0...40,0 părți șarje albe inactive, 0,8...1,5 părți accelerator mercapto și 1,6...2,4 părți sulf, părțile fiind raportate la 100 părți elastomer.

Utilizarea procedeului descris conform invenției este adecvată pentru obținere de articole tehnice din cauciuc și poliuretani termoplastici, în special pentru benzi transportoare cu inserții textile sau cord oțel, plăci tehnice sau garnituri care necesită rezistență la uzură, la oxigen, ozon, uleiuri, o rezistență de până la de 20 ori mai mare la sfâșiere și la solicitări mecanice decât a produselor din cauciuc vulcanizabil.

Prin aplicarea procedeului conform invenției, se obțin următoarele avantaje:

- procedeul asigură procesarea industrială a oricărui tip de articole tehnice din cauciuc, conferind interfețelor solicitate proprietățile poliuretanilor termoplastici (TPU);

- procedeul nu necesită nicio investiție suplimentară, procesarea efectuându-se pe utilaje clasice pentru producția articolelor tehnice din cauciuc;

RO 126565 B1

- 1 - eficiență economică deosebit de ridicată, întreaga procesare făcându-se pe utilaje
de mare productivitate;
- 3 - procedeul este sigur, succesiunea fazelor este simplă și nu implică interferențe cu
alte procese;
- 5 - procedeul permite obținerea unor articole tehnice din cauciuc și poliuretan
termoplastice care să îndeplinească condițiile de exploatare pentru durități sub 55°Sh A,
7 condiții pe care poliuretanii termoplastici singuri nu le pot îndeplini;
- 9 - procedeul utilizează solvenți și materii prime netoxice pentru personal și mediul
înconjurător;
- 11 - articolele tehnice din cauciuc și poliuretan termoplastice funcționează ca orice articol
complex din cauciuc și elemente de ranforsare, având însă caracteristici mult mai bune ale
interfețelor active;
- 13 - aderență foarte bună, mult peste valorile impuse de standarde și constantă pe toată
interfața cauciuc/poliuretan termoplastice (TPU);
- 15 - cu o grosime a foliei de poliuretan termoplastice (TPU) de 2,0...2,5 mm, încorporată
în produsul final, adică maximum 10...15% din greutatea produsului, se obțin produse cu o
17 durată estimată de viață de 20 de ori mai mare decât a produselor identice, executate numai
cu cauciucuri vulcanizabile;
- 19 - cu creșterea grosimii foliei de poliuretan termoplastice crește durata de viață a
produsului final.
- 21 În cele ce urmează, se dă un exemplu de realizare a invenției, obținerea unei benzi
transportoare cu patru țesături poliester-poliamidă EP 200 (clasa de rezistență 800), față
23 purtătoare 5 mm, din care 2 mm folie de poliuretan termoplastice (TPU), față de rulare 2 mm,
grosime totală 13 mm și lățimea 1000 mm, simbolizată conform DIN 22102/1-91, partea I,
25 EP 800/4 x (5+2) x 13 x 1000, tip Y, la o lungime de 200 m.
- 27 Se alimentează un derolator al unei mașini de vulcanizat continuu AUMA cu un balot
de folie de poliuretan termoplastice (TPU) tip Desmopan 385 S de 1040...1060 mm lățime și
2±0,2 mm grosime și un alt derolator cu o țesătură din bumbac tip Pirelly de lățime 1140 mm;
29 se introduce folia de Desmopan 385 S cu ajutorul unui prealergător, împreună cu țesătura
Pirelly așezată deasupra ei, între banda de tensionare și cilindrul de vulcanizare; se reglează
31 și se menține temperatura cilindrului de vulcanizare la 140...145°C, timpul de contact la
25 min și tensionarea la 40 bari; la ieșirea din auma pânza Pirelly se separă de folia de
33 poliuretan termoplastice (TPU) pe un rolator de izolație; după ieșirea din mașină folia de
poliuretan termoplastice (TPU), trasă de un rolator prin intermediul prealergătorului, trece pe
35 o masă de lucru unde se aplică cu pensula o soluție C fabricată anterior, astfel: 70 părți
soluție A și 30 părți soluție B, obținute după cum urmează:
- 37 - Soluția A, obținută din 85 kg N-metil-pirolidonă și 15 kg amestec de cauciuc (soluție
de cauciuc în N-metil-pirolidonă de concentrație 15%), amestecul de cauciuc având structura
39 următoare: 75 kg cauciuc nitrilic SKN 33 cu conținut de acrilonitril de 33%, 25 kg cauciuc
stiren-butadienic KER 1500, 5 kg oxid de zinc, 1,5 kg stearină, 1,5 kg antioxidant TMQ, 2,5
41 kg rășina hidrocarbonică Pyrolen, negru de fum HAF 35 kg, silice activă Zeoxil 15 kg, calcită
25 kg, plastifiant dioctil ftalat 10 kg, accelerator N-ciclohexil-benzotiazil sulfenamidă 0,8 kg,
43 tetrametiluram disulfură 0,2 kg și 2,2 kg sulf;
- 45 - Soluția B, obținută prin dizolvarea a 5 kg poliuretan termoplastice în 95 kg N-metil-
pirolidonă (soluție 5% de poliuretan termoplastice în N-metil-pirolidonă);

RO 126565 B1

Folia de poliuretan termoplastice (TPU), în timp de 25 min ajunge pe o a doua masă de lucru unde se soluționează manual cu Chemosil 222; după 25 min folia de poliuretan ajunge pe rolatorul final unde se rolează în folie de polietilenă. 1
3

După 24 h, folia de poliuretan termoplastice astfel tratată se transportă la calandru pentru cauciucare până la grosimea de 2,8...3,2 mm, cauciucarea efectuându-se cu un amestec de cauciuc vulcanizabil, cu următoarea structură: 75 kg cauciuc stiren-butadienic KER 1500, 25 kg cauciuc nitrilic SKN 33 cu conținut de 33% acrilonitril, 5 kg pudră de cauciuc de uz general cu granulație 0,6...1,0 mm, 5 kg oxid de zinc, 1 kg stearină, 1,2 kg antioxidant TMQ, 0,69 kg PEG 4000, negru de fum HAF 35 kg, Zeoxil 17 kg, păcură 12 kg, filer de calcar 20 kg, accelerator mercaptobenzotiazol M 0,92 kg și sulf 2 kg. 5
7
9

Pe o bandă crudă din cauciuc, confecționată pe un calandru cu 4 cilindri în formă de L înclinat, inversat, formată dintr-o carcasă cu 4 țesături EP 200, cauciucate cu amestec de cauciuc vulcanizabil, obișnuit pentru confecția carcaselor benzilor de transport cu inserții textile, de grosime 6,5...8,0 mm, față de rulare 2,0...2,2 mm dintr-un amestec de cauciuc, vulcanizabil, obișnuit pentru benzile tip Y, conform DIN 22102/1-91, partea I și, spre față pe care se va aplica folia de poliuretan termoplastice (TPU) dublată cu amestecul de cauciuc crud, vulcanizabil, 2,0...2,2 mm din același amestec de cauciuc, vulcanizabil, obișnuit pentru benzile tip Y, conform DIN 22102/1-91, partea I, se suprapune, pe același calandru, între cilindrii 2 și 3, folia de poliuretan termoplastice dublată cu amestecul de cauciuc crud, vulcanizabil astfel încât grosimea benzii rezultate, crude, să fie de 13,5...14,0 mm și lățimea de 1040...1060 mm. Se obține astfel o bandă crudă din cauciuc vulcanizabil, 4 elemente de ranforsare, țesături EP 200 și placă purtătoare, interfața activă din poliuretan termoplastice (TPU) de 2,0...2,2 mm, care va asigura benzii transportoare proprietățile net superioare ale poliuretanilor termoplastici, conferite de structura lor chimică și macromoleculară. 11
13
15
17
19
21
23

Banda astfel confecționată se vulcanizează pe o presă de vulcanizare Dieffenbacher, discontinuu, la o temperatură de $148 \pm 3^\circ\text{C}$, o presiune de 80...100 atm, timp de 30 min, cu liniare de 13,0 mm (grosime matriță) și distanța între liniare (lățime matriță) de 1060...1080 mm. 25
27

Se obține, după vulcanizare, o bandă transportoare, de mare capacitate, care îndeplinește toate cerințele normativului DIN 22102/1-91, partea I, cu proprietățile feței purtătoare, active, din poliuretan termoplastice (TPU) mult superioare valorilor impuse de normative, conform tabelului de mai jos. 29
31

Tabel 33

Caracteristicile fizico-mecanice ale benzii transportoare EP 800/4 x (5+2) x 13 x 1000 cu față purtătoare din poliuretan termoplastice 35

Nr. crt.	Proprietate	Valori impuse	Valori obținute	Metoda	Observații
1	Rezistență la rupere în bandă, [daN/cm]	800	830	SR EN ISO 283/2009	
2	Alungire sub sarcina de referință, [%]	2,5	1,8	SR EN ISO 283/2009	

 37
39
41

RO 126565 B1

Tabel (continuare)

1
3
5
7
9
11
13
15

Nr. crt.	Proprietate	Valori impuse	Valori obținute	Metoda	Observații
3	Aderența, [daN/cm]			SR EN ISO 252/2007	Aderență folie TPU/cauciuc
	Față purtătoare/insertie textilă, minimum	4,5	15,0...20,0		
	Insertie textilă/insertie textilă, minimum	5,0	8,0...10,0		
	Față de rulare/insertie textilă, minimum	4,5	6,0...8,0		
4	Rezistență la uzură, [mm ³]	150	28 120	ISO 4649/2010	Pe față purtătoare din TPU Pe față de rulare din cauciuc tip Y

1. Procedeu de realizare de articole tehnice din cauciuc și poliuretani termoplastici, **caracterizat prin aceea că** o folie de poliuretan termoplastic, TPU, de grosime 2,0...2,5 mm sau mai mare, se încălzește și se usucă pe o mașină de vulcanizat continuu cu tambur rotativ, împreună cu o țesătură din bumbac sau preponderent din bumbac, între folia de poliuretan termoplastic și tamburul rotativ încălzit la o temperatură de 130...150°C, cu un timp de contact de 10...25 min și o tensionare de 30...50 atm, se soluționează manual sau mecanic imediat după ieșirea din mașină cu o soluție C, formată din 60...80 părți soluție A și 20...40 părți soluție B, se lasă 10...30 min de la aplicarea soluției, apoi se soluționează, manual sau mecanic, cu un agent de aderență tip chemosil, adecvat pentru elastomeri dienici, de tip nitril-butadienic/stiren-butadienic, iar după alte 10...30 min, folia de poliuretan termoplastic astfel tratată se rolează în folie de polietilenă, se lasă să se matureze minimum 24 h, se dublează pe un calandru cu o peliculă de 0,5 până la 2,0 mm, dintr-un amestec de cauciuc vulcanizabil, se calandrează ca un element obișnuit de ranforsare sau se debitează la dimensiuni specifice utilizării și se vulcanizează în articole tehnice la temperaturi de până la 153°C. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția C este formată după cum urmează: 3
- a) o soluție A, constând din cauciuc în N-metil-pirolidonă de concentrație 5...20% și 5...20% peroxid, compoziția de cauciuc din care se realizează soluția fiind următoarea: 65,0...85,0 părți cauciuc nitrilic cu conținut de acrilonitril 33 sau 38%, 15,0...35,0 părți cauciuc stiren-butadienic, 3,0 până la 5,0 părți oxid de zinc, 0,5 până la 3,0 părți stearină, 0,5 până la 2,5 părți antioxidant, 2,0 până la 4,5 părți rășini sintetice sau naturale, 30,0 până la 45,0 părți negru de fum HAF, sau alte tipuri în concentrație echivalentă, 10,0 până la 25,0 părți silice activă, 20,0 până la 50,0 părți șarje albe inactive, 10,0 până la 25,0 părți plastifiant de tip ester sau alt plastifiant lichid polar, acceleratori de vulcanizare aleși dintre: de la 0,5 la 1,4 părți N-ciclohexil-benzotiazil sulfenamidă, până la 0,5 părți tetrametiluram disulfură și 1,5 până la 2,5 părți sulf, părțile fiind raportate la 100 părți elastomer; 5
- b) o soluție B, constând din soluție 5% de poliuretan termoplastic în N-metil-pirolidonă. 7
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de cauciuc vulcanizabil pentru dublarea foliei de poliuretan termoplastic are următoarea compoziție: până la 80 părți cauciuc nitrilic cu conținut de 33 sau 38% acrilonitril, până la 80 părți cauciuc stiren-butadienic sau izoprenic sintetic sau natural, până la 25 părți cauciuc regenerat, până la 20 părți pudră de cauciuc de uz general cu granulație 0,3...1,0 mm, 3,0...5,0 părți oxid de zinc, 0,5...2,0 părți stearină, 1,0...2,5 părți antioxidant, 0,5...4,0 părți activator de șarjă, 25,0...50,0 părți negru de fum HAF sau alt tip în concentrație echivalentă, 15,0...25,0 părți silice activă, 5,0...20,0 părți plastifiant hidrocarbonat, 3,0...10,0 părți rășină polară sau hidrocarbonată, 10,0...40,0 părți șarje albe inactive, 0,8...1,5 părți accelerator mercapto și 1,6...2,4 părți sulf, părțile fiind raportate la 100 părți elastomer. 9
4. Utilizarea procedurii descris în revendicarea 1, pentru obținere de articole tehnice din cauciuc și poliuretani termoplastici, în special pentru benzi transportoare cu inserții textile sau cord oțel, plăci tehnice sau garnituri care necesită rezistență la uzură, la oxigen, ozon, uleiuri, o rezistență de până la de 20 ori mai mare la sfâșiere și la solicitări mecanice decât a produselor din cauciuc vulcanizabil. 11

