



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01313**

(22) Data de depozit: **10/12/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2012 BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE- DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE- SUCURSALA
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE
ÎNCĂLȚĂMINTE, STR. ION MINULESCU
NR. 93, SECTOR 3, O.P. 4, BUCUREȘTI, B,
RO**

(72) Inventatori:
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR.128, SC.1, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LECA MINODORA, ALEEA HRISOVULUI
NR. 6, BL. 2, SC.A, ET.1, AP. 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IOANID EMIL GHIOCEL, STR. SĂRĂRIEI
NR.43, IAȘI, IS, RO;**
• **GAJDOS EMERIC, STR. CLUJ NR.6,
SC.B, AP.34, MEDIAȘ, SB, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**LAURENȚIA ALEXANDRESCU, MARIA
FICAI, MINODORA LECA, ZENOVIA
MOLDOVAN, "ELASTOMER
CLOROPRENIC GREFAT PENTRU
NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE,
PARTEA I METODĂ SPECTROMETRICĂ
DE EVALUARE A REACȚIEI DE
GREFARE", REVISTA DE PIELĂRIE ȘI
ÎNCĂLȚĂMINTE, 2010; US 6075078 (A);
GB 1062527 (A)**

(54) **NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE, DESTINATE
PROCESĂRII ÎMBINĂRIILOR DIN PIELE, CAUCIUC ȘI MASE
PLASTICE**



RO 127649 B1

1 Invenția se referă la nanodispersii adezive ecologice, destinate procesării îmbinărilor
din piele, cauciuc și mase plastice.

3 Dispersiile adezive ecologice sunt realizate prin grefarea elastomerului cloroprenic
compoundat cu montmorillonit de amoniu sau sodiu (MMT), și sunt destinate procesării îmbi-
5 nărilor din piele, cauciuc și mase plastice, îmbinări specifice sectorului încălțăminte. Aceste
tipuri de dispersii adezive ecologice sunt realizate prin două tehnologii, și anume: procedeul
7 de polimerizare în emulsie și grefare chimică în prezență de catalizatori, și procedeu de dis-
persare și grefare a polimerilor insolubili în apă, în prezența surfactanților. Ambele tipuri de
9 produse conțin nanoparticule de montmorillonit de amoniu sau sodiu.

11 Fabricarea încălțăminte nu poate fi concepută fără aportul adezivilor, asamblarea
finală realizându-se numai prin lipire. În ultima perioadă, adezivii utilizați în acest domeniu
sunt soluții de polimeri în solvenți organici volatili (acetat de butil, ciclohexan, toluen, metil-
13 etil-cetonă etc.). Dezavantajele majore ale utilizării solvenților organici la obținerea soluțiilor
adezive sunt următoarele: prezintă pericol de explozie, sunt scumpe, au grad mare de toxici-
15 tate și constituie o sursă importantă de poluare a mediului înconjurător. Ca membră a U.E.,
România a adoptat Directiva Europeană de acordare a etichetei ecologice pentru articolele
17 de încălțăminte și marochinarie, care limitează cantitatea totală de compuși organici volatili
(COV) permisă a fi utilizată în timpul asamblării încălțăminte.

19 Autorii prezentului brevet (Alexandrescu L. și Leca M.) au publicat un articol în
Revista de Pielărie și Încălțăminte 10(2010)1 - "Elastomer cloroprenic grefat pentru nanodis-
21 persii adezive ecologice. Partea I - Metoda spectrometrică de evaluare a reacției de grefare",
în care au prezentat evaluarea spectrometrică a reacției de grefare a elastomerului policloro-
23 oprenic cu metacrilat de metil (MMA), grefare realizată prin două procedee: un procedeu de
grefare mecano-chimică a cloroprenului, și un procedeu de grefare chimică a elastomerului
25 cloroprenic. În primul procedeu, de grefare mecano-chimică, are loc grefarea elastomerului
cloroprenic cu două tipuri de agenți de grefare (metacrilat de metil și acid metacrilic) com-
27 poundat pe valț cu substanțe specifice oxid de zinc, oxid de magneziu, fenol stirenat, anhi-
dridă ftalică, agenți de vulcanizare. În al doilea procedeu, de grefare chimică, are loc grefa-
29 rea elastomerului cloroprenic în prezența unui catalizator, într-un recipient cu presiunea de
5 mm Hg, la temperatura de 80...100°C, cu o viteză de 80 rot/min, timp de 5 h, cu inițiator
31 peroxid de benzoil și inhibitor hidrocchinonă. Articolul se axează în principal pe caracterizarea
morfofuncțională a policloroprenului grefat prin spectrometrie IR.

33 Aceiași autori au publicat partea a doua a articolului prezentat anterior în Revista de
Pielărie și Încălțăminte 10(2010)2, "Elastomer cloroprenic grefat pentru nanodispersii
35 adezive ecologice. Partea II: Evaluarea adezivității nanodispersiilor adezive ecologice pe
bază de elastomer cloroprenic grefat", în care se redă evaluarea adezivității nanodispersiilor
37 adezive ecologice pe bază de elastomer grefat pe suporturi cu structuri variate, specifice
domeniului încălțăminte. Dispersiile realizate au fost testate reologic, fizico-mecanic și din
39 punct de vedere al rezistenței la desprindere, conform standardelor în vigoare. În urma
testelor efectuate s-a demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elas-
41 tomerului cloroprenic, și i-a lărgit aria de aplicabilitate pentru domeniul temperaturilor ridicate,
domeniu strict al adezivilor pe bază de poliuretan.

43 Adezivii clasici pe bază de solvenți (Brevet **RO 121779/2002**), din „Sistem adeziv pe
bază de elastomer natural și butadien-stirenic”, utilizat pentru îmbinarea la cald a benzilor
45 transportoare de cărbune cu inserție de cord metalic, nu întrunesc aceste caracteristici din
cauza conținutului ridicat de solvenți organici volatili (toluen, benzină de extracție), în special
47 aromatici cancerigeni.

RO 127649 B1

În brevetul **US 2004/189964 (WO 03/089511)** - „Adeziv pe bază de latex cloroprenic cu etilen vinil acetat” - se prezintă un adeziv pentru acoperiri de suprafață, compus din latex policloroprenic și emulsie de rășină etilen vinil acetat. Dezavantajul acestui adeziv constă în faptul că substanța polimerică trebuie să fie 40...60%, ceea ce conduce la un preț ridicat al produsului și, cel mai important, că, aplicat pe suprafețe utilizate în domeniul încălțăminte, rezistența la desprindere (0,5...1 N/mm²) este mult mai mică decât valoarea standardizată (3 N/mm²).

J. W. Braud și H. G. Gilbreath au prezentat în brevetul **US 6075078 (A)**, din 2000, **“Water based high solids adhesives and adhesive application system including pressurized canisterdin”**, realizarea unei emulsii adezive formată din latex polimeric (stirene butadien-stirenice, homopolimeri acrilici, copolimeri acrilici, butadien-co-acrilonitril, policloropren, acetat de vinil, copolimeri etilen-vinil acetat și butadien-stiren carboxilat) modificat cu uleiuri și rășini de armare, ce are caracteristici excelente de lipire pentru multe produse laminate, cum ar fi pânza sau materiale textile, lemn, materiale plastice, metale și cauciuc, precum și pentru lipirea podelelor, cum ar fi covoare, linoleum, gresie și gazon artificial la o varietate de substraturi. Dezavantajul acestui adeziv este dat de conținutul mare de substanțe solide, și de gradul de rigiditate prezentat după uscare, ceea ce conduce la neutilizarea lui în domeniul încălțăminte pentru că la flexionare crapă, și rezistența la desprindere este sub valoarea de 0,5 N/mm².

Brevetul **GB 1062527 (A)** prezintă un procedeu de lipire a unui material textil la un cauciuc natural sau sintetic, ce cuprinde o compoziție de cauciuc ce încorporează un fenol polihidric, în special rezorcină, 0,5...6 părți per 100 părți elastomer, un generator de formaldehidă stabil, respectiv, hexametoximetilmelamina, și ingrediente de vulcanizare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor soluții adezive pe bază de apă, cu elastomeri cu grad de cristalinitate mare, modificate prin reacții de grefare a metacrilatului de metil și cu aditivi cu particula de ordin nano (montmorillonit de amoniu sau sodiu), care face ca suprafața specifică (interfața polimer aditiv și apă) să permită obținerea unor dispersii adezive pe bază de apă, cu performanțe similare sau superioare adezivilor tradiționali, pe bază de solvenți organici.

Deși dispersiile adezive prezentate de autori în articolele din Revista de Pielărie și Încălțăminte prezintă stabilitate, sunt preparate fără compuși organici volatili, și aderența este apropiată de valoarea adezivilor clasici pe bază de solvenți organici volatili, autorii au dorit îmbunătățirea acestor dispersii apoase prin introducerea unui nou component, și anume, montmorillonit ul de amoniu sau sodiu, prezentat sub formă de particule cu dimensiuni nanometrice. Acest fapt a condus la modificarea parametrilor de lucru, timp, temperatură etc., comparativ cu procedeele prezentate în articolele mai sus enunțate. Montmorillonit ul de amoniu sau sodiu este format (raport 2/1) din plachete paralele de unități tetraedrice de oxid de siliciu și unități octaedrice de oxid de aluminiu, strâns unite între ele prin forțe electrostatice. Particula are grosime nanometrică, lungime și lățime de câteva sute de nanometri. O particulă macroscopică de silicat este alcătuită din mii de astfel de cristalite de tip "sandwich". Suprafețele active ale unor astfel de silicați sunt de 700...800 m²/g. Cristalitul de montmorillonit este în întregime pozitiv, dar are fețele exterioare ale lamelor și marginile acestora încărcate negativ. Sarcina negativă a cristalitului este balansată în general de ioni de amoniu și, în cantitate mică, de alți cationi (Ca²⁺, Mg²⁺ etc.). Sarcina negativă a fețelor exterioare și a marginilor lamelor face ca MMT să fie un compus hidrofil.

În funcție de gradul de exfoliere al silicatului și de cel de întrepătrundere al matricei elastomerice, respectiv, policloroprenice, cu armătura de dimensiuni nanometrice (adică de gradul de fragmentare și dispersare al umpluturii în faza elastomerică), nanocompoundurile polimer-silicat pot fi de tipul: micronanocompozite sau compounduri convenționale, nanocompounduri intercalate și nanocompounduri exfoliate.

RO 127649 B1

1 Compoundurile convenționale sunt acelea în care argila se comportă ca un material
de umplutură convențional. În nanocompoundurile de tip intercalat, plachetele de silicat sunt
3 răspândite uniform în matricea polimerică, iar în cele exfoliate lamelele silicatului, separate
unele de altele, sunt răspândite uniform în matricea polimerică. Prin urmare, în nanocom-
5 poundurile exfoliate, straturi de silicat cu grosimea de 1 nm și lungime și lățime de câteva
sute de nanometri sunt dispersate uniform în matricea polimerică, fiind disponibilă în acest
7 mod întreaga suprafață a lamelor. Se creează în acest mod o intensă arie de interfață, care
conduce la o mai mare dispersare a particulelor de elastomer, mărește gradul de întrepătrun-
9 dere a acestuia la suprafața suportului, și păstrează gradul de cristalinitate a elastomerului.
Totodată, gradul de dispersare a elastomerului în apă este mai mare, iar dispersia formată
11 este mai stabilă. Toate aceste elemente conduc la obținerea unor valori de aderență mult
mărite, aproape dublu în comparație cu dispersiile de policloropren grefat fără adaos de
13 montmorillonit .

Conform definiției sistemelor disperse, acestea sunt formate din două faze nemiscibile,
15 una continuă și una discontinuă. Unitățile cinetice ale fazei discontinue, de dimensiuni mult
mai mari decât moleculele mediului, se pot forma fie prin condensarea moleculelor, atomilor
17 sau ionilor, cu formarea unei noi faze în mediul de dispersie, fie pot lua naștere prin dispersarea
sistemelor grosier disperse. În același timp, metodele de dispersare pot fi chimice, când noua
19 fază ia naștere ca urmare a desfășurării unei reacții chimice, cu formarea unui compus chimic
nou, foarte puțin solubil în mediul de reacție, sau fizice, când noua fază se formează ca urmare
21 a modificării solubilității unei substanțe prezente în mediul de dispersie.

Formarea noii faze disperse în cazul dispersării fizice are loc prin modificarea puterii
23 de solvent a mediului de dispersie, ca urmare a modificării temperaturii sau adăugării unui
solvent pentru moleculele care formează faza dispersă.

25 Indiferent de metoda de formare, apariția sistemului dispers este acompaniată de
creșterea suprafeței de separație, care este sediul de acumulare a sarcinilor superficiale ce
27 conferă stabilitatea necesară sistemelor disperse prin efectul de respingere electrostatică.

Dispersiile apoase de polimeri se pot obține prin trei metode: de polimerizare în
29 emulsie, dispersarea soluțiilor polimerilor insolubili în apă în prezența unor cantități suficiente
de surfactanți convenabili, și dispersarea soluțiilor concentrate ale polimerilor hidrofilii
31 (ionogeni). Pentru brevetul prezent s-au selecționat primele două procedee prezentate în
exemplele 1 și 2 de mai jos.

33 S-a selectat, ca material de bază elastomeric, policloroprenul datorită proprietății sale
de a cristaliza, care imprimă adezivilor rezistență mecanică deosebită.

35 Noile tehnologii eficiente, propuse în cadrul prezentului brevet, de realizare a unor
dispersii adezive ecologice prin grefarea elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil, prin
37 procedeul chimic în emulsie, în prezența de catalizatori, și fizico-chimic de dispersare, în
prezența surfactanților, oferă posibilitatea dispersării elastomerului cloroprenic, insolubil de
39 altfel în apă, și obținerea unor dispersii adezive, caracterizate de valori de rezistență
comparabile cu adezivii clasici pe bază de solvenți. Aceste molecule grefate de metacrilat
41 de metil formează ramificații pe lanțul elastomerului de bază, creând o performanță
maximizată a materialului finit, prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizată a
43 dispersiilor realizate cu acesta.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- 45 - grad de toxicitate redus, datorită lipsei de solvenți volatili cancerigeni din compoziție;
- eliminarea noxelor în spațiu de lucru atât la producere, cât și la utilizare;
- 47 - rezistența la desprindere, comparabilă cu adezivii clasici (3 N/mm) pe bază de
solvenți, și chiar mai mare pe suporturi de piele, șpalt, in și bumbac (7 N/mm);

RO 127649 B1

- valori ridicate ale rezistenței la desprindere, pentru îmbinările efectuate la temperatură ridicată (100°C);	1
- elasticitatea lipirii;	3
- timp deschis mare, ceea ce conduce la ușurarea procesului tehnologic de utilizare;	
- diversificarea sortimentală a materialelor utilizate în domeniul încălțăminte și marochinării;	5
- rezistență termică;	7
- compatibilitate și aderență bună cu suporturile de lipire.	
În cele ce urmează se prezintă două exemple de realizare a invenției.	9
Exemplul 1	
Nanodispersiile realizate prin procedeul de polimerizare în emulsie și grefare chimică în prezență de catalizatori au la bază următoarea rețetă: elastomer policloroprenic cu grad de cristalinitate ridicat, grefat cu proporții diferite (0...15%) de agent de grefare, respectiv, metacrilat de metil și montmorillonit de amoniu sau sodiu 2%, inițiator de reacție (dodecilmercaptan), inhibitor de reacție (rezorcină), soluție coloidală apoasă de acid silicic (agent de dispersare), alcool polivinilic (soluție apoasă 10%), antioxidant (derivat de difenilamină 50 % în emulsie apoasă) și trietanolamină cu rol de emulgator și stabilizator de pH.	11
Pentru experimentări s-a utilizat o instalație formată din: vas de sticlă termorezistent, agitator ce are tijă cu paletă fixă și elongație cu două brațe, cuib de încălzire termoreglat. Modul de lucru realizat pe instalația descrisă mai sus a fost următorul: introducerea în vasul de reacție a latexului de elastomer cloroprenic, împreună cu agentul de grefare - metacrilat de metil, inițiatorul de reacție - dodecilmercaptan, conform rețetelor prezentate anterior. S-a adaptat vasul de reacție la agitator, pompă de vid și refrigerant. S-a reglat debitul de apă prin refrigerant, astfel încât răcirea să fie efectuată în mod constant. S-au pornit încălzirea și agitarea. Când temperatura a ajuns la 40...50°C, s-a menținut vasul astfel pregătit, sub agitare continuă, timp de 2 până la 2,5 h la temperatură constantă. S-au introdus restul de aditivi. S-a introdus inhibitorul de reacție, s-a menținut încălzirea și agitarea timp de 20...30 min. După răcire, s-a scos produsul din vas și s-a testat conform normelor în vigoare.	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
Exemplul 2	
Nanodispersiile realizate prin reacția de grefare mecano-chimică pe valț, și dizolvare în prezență de surfactanți - această tehnologie implică două faze de lucru: prima fază, de grefare mecano-chimică a elastomerului cloroprenic cu metacrilat de metil (MMA) și montmorillonit de amoniu sau sodiu, în prezență de catalizator-peroxid de benzoil - pe valț, și cea de-a doua, de dizolvare și dispersare a blendurilor. În prima fază se utilizează următoarea rețetă: elastomer policloroprenic cu grad de cristalinitate ridicat, care se grefează cu metacrilat de metil cu proporții diferite (0...50%), montmorillonit de amoniu sau sodiu 2%, inițiator de reacție (peroxid de benzoil - 1,75% raportat la cantitatea de polimer), antioxidant (fenol stirenat), oxid de zinc (5% raportat la cantitatea de polimer), oxid de magneziu (4% raportat la cantitatea de polimer) și anhidridă ftalică.	31
	33
	35
	37
	39
Regimul de amestecare pe valț este următorul:	
- plastifierea elastomerului cloroprenic, prin trecerea acestuia printre cilindrii valțului strânși la distanța de 1,5...2 mm, 5 min;	41
- introducerea peroxidului de benzoil și a agentului de grefare, 20 min;	43
- introducerea oxidului de zinc, de magneziu, fenol-stirenat, anhidridă ftalică și a montmorillonitului de amoniu sau sodiu, 5...10 min;	45
- omogenizarea și scoaterea amestecului de pe valț în foaie subțire, 5 min; deci în total 35...40 min.	47

RO 127649 B1

1 Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat cu MMA (5...15%) au fost supuse
operației de dizolvare și dispersare, conform rețetei de bază, formată din elastomer dizolvat
3 1:1 în diclormetan, alcool polivinilic - stabilizator de dispersie, trietanolamină - emulgator,
Rhenifit DDA50 (benzenamina care conține grupe stirenice, N-fenil-difenilamina) - antioxi-
5 dant, dispersie de ZnO₂ stabilizator, dispersie nanometrică de SiO₂ - îngroșător și apă demi-
neralizată.

7 Se observă că timpul de mixare pe valț a blendurilor este foarte mare, pentru mărirea
efectului operației de grefare prin ruperea lanțurilor polimerice, și grefarea metacrilatului de
9 metil.

11 Procesul de masticare este dificil, deoarece rolele valțului se încălzesc în timp dato-
rită forțelor de frecare, ce împiedică prelucrarea și produce ciclizarea elastomerului.

13 Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat cu MMA (5+15%) au fost supuse
operației de dizolvare și dispersare conform rețetei de bază, formată din elastomer dizolvat
15 1:1 în diclormetan, alcool polivinilic-stabilizator de dispersie trietanolamină - emulgator,
Rhenifit DDA50 (benzenamină care conține grupe stirenice, N-fenil- difenilamină) - antioxi-
17 dant, dispersie de ZnO₂ stabilizator, dispersie nanometrică de SiO₂ - îngroșător și apă demi-
neralizată. Aceste blenduri de elastomer cloroprenic grefat au fost supuse operației de dizol-
vare și dispersare după rețeta prezentată în continuare.

19 Modul de lucru s-a realizat într-un cuib de încălzire cu posibilitate de ridicare a
temperaturii până la 250°C, prezentat anterior. S-a introdus în vasul de reacție elastomer
21 cloroprenic grefat, peste care s-a adăugat solvent netoxic - diclormetan și s-a adaptat vasul
de reacție la agitator cu o viteză constantă de agitare de 700...800 rot/min. S-a pornit încălzi-
23 rea și agitarea. Când temperatura a ajuns la 40...50°C, s-a menținut vasul astfel pregătit, sub
agitare continuă, timp de 1,5 h, până la gonflarea, dizolvarea și omogenizarea elastomerului.
25 Celelalte componente (alcool polivinilic, trietanolamină, benzenamină cu grupe stirenice, N-
fenil-difenilamină, dispersie de ZnO₂, și apă demineralizată), descrise, împreună cu rolul lor
27 în dispersie, mai sus, s-au omogenizat și introdus picătură cu picătură în soluția de
elastomer.

29 În scopul asigurării unei comparații asupra proprietăților adezive și coezive ale
adezivilor în dispersie apoasă, precum și cu adezivii luați ca mostre de referință, metodologia
31 de efectuare a probelor de lipire a fost următoarea:

- probele de aderență s-au efectuat pe următoarele tipuri de suporturi:

33 - amestec de cauciuc standard, cu duritate de 85°ShA;

35 - amestec de cauciuc pentru galosare, BTA₅;

- suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte;

37 - suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte, imersat în
soluție de cauciuc rezistent la flacără deschisă;

39 - suport textil din fibre poliamidice rezistente la temperaturi înalte, pe care s-a
depus un strat de cauciuc rezistent la flacără deschisă;

- țesătură de bumbac;

41 - pânză de in;

- piele;

43 - șpalț.

Caracteristicile principale sunt:

45 - densitate, g/cm³, 1,00...1,19;

- pH 10...14;

47 - concentrație în substanțe solide, %, 49...50;

- viscozitate, cP (Hoppler), 50...75;

49 - rezistență la desprindere în N/mm, după 24 h: 3,00...7.

RO 127649 B1

Revendicare

1

Nanodispersii adezive ecologice, pe bază de apă, **caracterizate prin aceea că se** 3
obțin: fie prin reacția de polimerizare în emulsie și grefare chimică a elastomerului clor- 5
oprenic cu până la 15% metacrilat de metil, în prezență de dodecilmercaptan ca inițiator, la 7
o temperatură de 40...50°C, timp de 2...2,5 h, sub agitare continuă, peste care se adaugă 9
montmorillonit de amoniu sau sodiu sub formă de dispersie apoasă, și aditivi ca N-fenil- 11
difenilamina, dispersie de oxid de zinc, alcool polivinilic sub formă de soluție apoasă 10%, 13
rezorcină, trietanolamină și apă distilată demineralizată, cu menținerea sistemului de reacție 15
în aceiași parametri termici încă 20...30 min, produsul final obținându-se prin răcirea ulterioară 17
a sistemului de reacție; fie prin reacția de grefare mecano-chimică pe valț a elastomerului cloroprenic cu grad de cristalinitate ridicat, cu până la 15% metacrilat de metil și montmorillonit de amoniu sau sodiu, în prezență de catalizator de peroxid de benzoil, și dizolvarea acestor blenduri în diclormetan în raport de 1:1, peste care se adaugă picătură cu picătură o soluție obținută în prealabil, prin omogenizarea unor aditivi ca alcool polivinilic, N-fenil-difenilamină, dispersie de oxid de zinc, trietanolamină, și apă distilată demineralizată, reacția având loc în regim de agitare continuă, la o temperatură de 40...50°C, timp de 1,5 h, până la gonflarea, dizolvarea și omogenizarea elastomerului.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 376/2017