



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00497**

(22) Data de depozit: **24.05.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**29.11.2012** BOPI nr. **11/2012**

(71) Solicitant:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE MARINĂ GRIGORE ANTIPA CONSTANȚA, BD. MAMAIA NR. 300, CONSTANȚA, CT, RO;**  
• **INSTITUTUL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE ACVATICĂ, PESCUIT ȘI ACVACULTURĂ GALAȚI, STR. PORTULUI NR. 54, GALAȚI, GL, RO**

(72) Inventatori:

• **MARIN CĂTĂLINA DANIELA, ALEEA GIURGENI NR. 4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MARIN LAURENȚIU, ALEEA GIURGENI NR.4, BL. F13, SC. 5, AP. 59, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6, BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PATRICHE NECULAI, STR. TECUCI NR. 32BIS, BL. CARPAȚI, SC. 3, AP. 25, GALAȚI, GL, RO;**  
• **TALPEȘ MARILENA, STR. CONSTANTIN BRÂNCOVEANU NR. 2, BL. DL. 1, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**  
• **TENCIU MAGDALENA, STR. REGIMENT 11 SIRET, NR. 8, BL. C12, SC. 1, AP. 11, GALAȚI, GL, RO;**  
• **NICOLAEV SIMION, STR. ANGHIEL SALIGNY NR. 18A, CONSTANȚA, CT, RO;**  
• **PIESCU VICTORIA, STR. CISMELEI NR. 17, BL. 1A, SC. B, AP. 87, CONSTANȚA, CT, RO**

(54) **PROCEDEU DE RETICULARE "IN SITU" PRIN MECANISM DE REACȚIE REDOX PENTRU OBTINEREA UNUI COMPOZIT ELASTOMERIC PENTRU PROTECȚII ÎN MEDIU MARIN**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui compozit elastomeric utilizat pentru protecția anticorozivă a unor structuri metalice din mediu marin. Procedeul conform invenției constă din malaxarea la rece a unei recepturi alcătuite din 100 părți cauciuc nitrilic, 38...42 părți acrilonitril, 5...15 părți fosfat de zinc, 3...10 părți compuși organometalici ai cuprului, 20...50 părți oxid de cupru, 2...5 părți compus organic cu sulf, 0,1...0,5 părți peroxid scindabil prin mecanism redox,

părțile fiind exprimate gravimetric, receptura fiind utilizată ca atare, sub formă de mastic pentru etanșări, sau sub formă de bandă cu o grosime de 1...3 mm, pe care se depune un adeziv sensibil la presiune, astfel rezultând o bandă autoadezivă având proprietăți anticorozive și antivegetative.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## DESCRIEREA INVENTIEI

### PROCEDEU DE RETICULARE "IN SITU" PRIN MECANISM DE REACTIE REDOX PENTRU OBTINEREA UNUI COMPOZIT ELASTOMERIC PENTRU PROTECTII IN MEDIU MARIN

Pentru orice material imersat, mediul marin exercita un efect agresiv , generat de incarcatura semnificativa de saruri a apei si de epibioza ce se va fixa pe acesta . Fenomenul de fixare, crestere si dezvoltare a micro si macroorganismelor pe structurile solide imersate in apa marii poarta numele de fouling.

Foulingul este alcatuit din doua componente :

a ) componenta minerala , constituita din depunerile anorganice si de scheletele organismelor moarte;

b) componenta organica formata din:

b<sub>1</sub> componenta microscopica , respectiv , biofilmul creat prin fixarea microorganismelor, bacterii , fungi si alge microscopice;

b<sub>2</sub> componenta macroscopica, moluste, crustacei, viermi, alge.



Figura 1- Structura solida acoperita cu depuneri vegetative

In paralel suprafetele submerse sunt expuse unui proces intens de coroziune datorat :

- procesului electrochimic generat in conditiile salinitatii marine;
- coroziunii datorate proceselor enzimatice generate de epibioza.

Pentru protectie impotriva coroziunii chimice, electrochimice si biologice precum si impotriva fenomenului natural de dezvoltarea foulingului suprafetele metalice submerse sunt acoperite cu pelicule anticorozive si antivegetative

Compozitul de protectie utilizat trebuie sa aiba un dublu rol :

- rol de protectie anticoroziva;
- rol de protectie antifouling

Rolul de protectie anticoroziva se manifesta impotriva actiunii electrochimice, corozive, a apei de mare, si se realizeaza datorita generarii unei pelicule continue de compozit polimeric, insolubila in apa si care nu reactioneaza chimic, in timp, cu aceasta.

Rolul de protectie antifouling se manifesta prin impiedicarea apropierii, lipirii, cresterii si dezvoltarii micro – prin aparitia si dezvoltarea biofilmului - si macroorganismelor marine pe suprafata structurii metalice si se realizeaza prin modificarea recepturii compozitului cu anumiti aditivi, care au rolul de a indeparta sau de a distruge organismele care adera la suprafata metalica imersata.

Matricea elastomerica de baza este cauciucul butadien nitrilic. La alegerea acestui tip s-au avut in vedere urmatoarele aspecte stiintifice, tehnice si economice:

- compozitia chimica a macrocatenei elastomerice. Aceasta prezinta in desfasurarea ei grupe functionale( – C N ) nitril, care-i maresc polaritatea si o fac astfel mai compatibila cu elementele active de modificare;

- rezistenta chimica si fizica ridicata a matricei elastomerice obtinuta prin copolimerizarea butadienei cu acrilonitrilul, conditii tehnologice absolut obligatorii pentru mediul in care vor lucra compozitele obtinute;

- prelucrabilitate buna;

- produs industrial aflat in nomenclator de fabricatie curenta in industria romaneasca ( 3 sortimente in functie de continutul de acrilonitril)

- cost rezonabil;

- matrice polimerica vulcanizabila prin procedeul redox – care reprezinta una din solutiile tehnice pentru care se solicita prezentul brevet de inventie.

- conductivitate electrica intrinseca ridicata a copolimerului butadiena-acrilonitril (cauciuc nitrilic) ridicata – il face compatibil cu cerintele de material semiconductor pe care trebuie sa le indeplineasca o izolatia care lucreaza in mediu electrolitic nemaifiind necesara modificarea cu aditivi in acest sens a recepturii. Aceasta lucru reprezinta un avantaj fata de solutia brevetabila prezentata in patentul american *US Patent 7285726 -23 oct 2007 Subsea power cable* unde inventatorii realizeaza izolatia cu caracter semiconductor prin modificarea materialelor.

Dezavantajul solutiei stiintifice prezentata in *US Patent 7285726 -23 oct 2007 Subsea power cable*, este aceea ca materialele utilizate pentru obtinerea izolatiei pentru cablurile de transport energie submerse trebuiesc modificate cu aditivi specifici pentru a le conferi proprietate de semiconductor.

Matricea elastomerica se va modifica prin adaugarea in compozitia sa de specii chimice atit in vederea conferirii de proprietati antivegetative cit si pentru a se transforma intr-o compozitie autoreticulabila in timp si in opera, obligatoriu in mediu marin – apa de mare fiind o solutie de cationi ofera suportul redox pentru reactia de reticulare.

Procedura de reticulare avuta in vedere de prezentul material este total diferita de procedura clasica, cu sulf, la presiune de 130 - 150 bari si la temperature 160 -200 °C, ce se aplica in mod curent compozitelor elastomerice si reprezinta noutatea stiintifica brevetabila

Patentul American – *US Patent 7285726 -23 oct 2007 Subsea power cable* – Cablu de transport energie electrica submarin prezinta o solutie tehnica pentru izolare bazata pe izolatii din materiale polimerice armate.

Solutia tehnica prezentata in acest brevet presupune o izolatia alcatuita din mai multe straturi de material polimeric armat cu fibra de carbon – primul – de la suprafata conductorului electric si ultimul – cel care intra in contact cu mediul coroziv fiind semiconductoare. Acest lucru constituie un serios dezavantaj intrucat se modifica, in sensul complicarii, a tehnologiei de obtinere a materialului de protectie. De asemenea tot un dezavantaj este si acela ca un material ranforsat cu armatura pentru rigidizare este mai greu de aplicat etans pe suprafete cu geometrii complicate.

Fata de varianta tehnica de izolare prezentata in *US Patent 7285726* solutia tehnica prezentata in prezenta cerere de brevet are urmatoarele avantaje:

1. Izolatia este monostrat;
2. Izolarea se efectueaza cu material polimeric elastomeric, care prin tensionarea acestuia la limita de elasticitate realizeaza stringerea suficienta etansarii izolatiei pe suportul metalic si nu mai presupune ranforsarea cu fibre de carbon si/sau de poliamida pentru realizarea acestei tensiuni asa cum este aratat in *US Patent 7285726*.
3. Nu este nevoie de sursa de incalzire pentru reticularea izolatiei – conform afirmatiei 9 – din *US Patent 7285726*, reticularea compozitului efectuandu-se printr-un procedeu inovativ pe baza de peroxizi scindabili redox.
4. Nu este nevoie de modificare suplimentara a recepturii pentru a deveni semiconductoare, deoarece copolimerul butadiene acrilonitril (cauciucul nitrilic) are o conductivitate electrica intrinseca mult mai ridicata decat a altor polimeri in general si elastomeric in special.

Patentul American *United States Patent 7,071,278 July 4, 2006 Cross-linkable materials based on organosilicon compounds* - Material reticulabil pe baza de compusi organosilicici – prezinta o solutie tehnica de obtinere a unui material vulcanizabil pornind de la un organosilicic ce contine cel putin doua grupe hidrolizabile, un catalizator de reticulare provenit dintr-o serie de coreactanti pe baza de fosfor, sulf si staniu. Compozitia autoreticulabila are rolul de a-si modifica in sens crescator durata de viata.

Solutia tehnica brevetata prezentata in *United States Patent 7,071,278 July 4, 2006 Cross-linkable materials based on organosilicon compounds* are fata de solutia prezentata urmatoarele dezavantaje:

1. Se utilizeaza materiale scumpe (organosilani) care au tehnologii de obtinere si aplicare complicate incompatibile cu situatia determinata de conditiile de lucru de pe santier.
2. Materialul are in compozitie staniu, element interzis prin legislatia in vigoare a fi utilizat in mediu marin.

Fata de acesta, receptura autoreticulabila prezentata in *United States Patent 7,071,278*, elastomerul reticulabil prin procedeu redox din solutia tehnica brevetabila prezentata, prezinta urmatoarele avantaje majore:

1. Poate fi utilizat ca izolatia in mediu marin deoarece NU CONTINE COMPUSI ORGANOSTANICI SI ORGANOFOSFORICI. Legislatia actuala interzice cu desavarsire utilizarea compusilor organostanici si organofosforici drept aditivi antifouling.
2. Matricea polimerica respectiv cauciucul nitrilic este un compus simplu si mult mai ieftin decat organosilanii,

In patentul american *United States Patent 7,651,137 January 26, 2010* se prezinta inventia referitoare la obtinerea unor izolatii pentru imbinarile neizolate ale conductelor de transport hidrocarburi. Solutia tehnica, conform afirmatiei 7 este asezarea in prealabil pe zona de imbinare a conductelor a unei izolatii pe baza de polimer termocontractibil. Aceasta zona a conductei, inainte de lansarea in opera se supune unei proceduri termice in urma careia izolatia isi micsoreaza diametrul realizand astfel izolarea, precum si contactul si etansarea prin suprapunere cu izolatia din zona mediana a conductelor.

Acest lucru constituie un dezavantaj deoarece complica tehnologia de izolare.

De asemenea un mare dezavantaj îl constituie și faptul că trebuie transportate la locul de montaj o serie de dispozitive cum ar fi: surse de energie electrică, generatoare dispozitive de încălzire.

Fata de această soluție tehnică, receptura autoreticulabilă prezintă un mare avantaj în sensul că nu este nevoie de aport termic pentru realizarea etansării izolației pe corpul ce trebuie izolat. Prin pretensionarea elastomerului la limita dintre elasticitate și curgere, se realizează după înfășurare etanșeitatea necesară izolației. Acest lucru este posibil datorită faptului că în momentul realizării izolației matricea polimerică elastomerică este nereticulată și ușor de aplicat. Procedura de reticulare este un proces de durată și începe imediat după imersarea reperului metalic izolat în apă de mare sub acțiunea acesteia.

Alte avantaje ale soluției propuse:

Procedeele chimice de obținere a compozitelor elastomerice reticulate "in situ" are următoarele elemente de noutate și totodată prezintă și următoarele avantaje tehnologice:

1. Realizarea compozitelor elastomerice reticulate se efectuează fără aport de temperatură și presiune, utilizând datorită compoziției inovative a recepturii în exclusivitate condițiile de mediu oferite de apă de mare;
2. Începerea reticulării se produce după izolarea pieselor și numai după imersarea acestora în mediul marin;
3. Prin utilizarea în momentul izolării a unui compozit nereticulat se realizează o izolare de bună calitate datorită capacității elastomerului nereticulat de a se mula și de a urmări întocmai geometria piesei izolate;
4. Datorită modificării compoziției compozitul de izolare are proprietăți antivegetative, împiedicând astfel prinderea și creșterea foulingului pe obiectele metalice imersate;
5. Datorită structurii elastomerice caracterizată prin spații intermoleculare mari, migrarea aditivilor antifouling la suprafața compoziției se face relativ ușor, asigurând o protecție antifouling pe o perioadă îndelungată;
6. Datorită acestor caracteristici compozitul elastomeric se poate utiliza pe obiectele metalice imersate statice – cu aceeași eficiență cu care se utilizează pe obiectele metalice în mișcare (corpurile navelor) compozitele de protecție antifouling autopolizabile. Un compozit de protecție autopolizabil este total ineficient pe obiectele imersate și statice.
7. Prin utilizarea elastomerului butadien acrilonitrilic (cauciucului nitrilic) a cărui conductivitate electrică intrinsecă este ridicată nu mai este nevoie să se modifice compoziția cu aditivi suplimentari foarte toxici pentru mediu pentru creșterea conductivității electrice a compoziției spre a-i conferi acesteia caracteristici semiconductoare.

## REALIZAREA INVENTIEI

Matricea polimerica ce reprezinta suportul, respectiv cauciucul nitrilic – sort 38-42% acrilonitril, se prelucreaza prin malaxare intr-un utilaj tip Banbury caracterizata prin continutul de cauciuc nitrilic ce constituie baza – 100 parti gravimetrice - fata de care s-au raportat celelalte elemente componente ale recepturilor.

Nr. Crt	Component	Parti gravimetrice
1	Cauciuc nitrilic	100
2	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5-15
3	Cu(PY)	3-10
4	Cu <sub>2</sub> O	20-50
5	Tiuram	2-5
6	Peroxid	0,1-0,5

Dupa introducerea elastomerului si malaxarea acestuia timp de 5 min, in cuva utilajului se introduc pe rand aditivii de modificare in urmatoarea ordine:

### 1. aditivul anticoroziv – fosfat de zinc Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

S-au realizat recepturi continand 5-15 parti gravimetrice raportate la continutul de cauciuc nitrilic. S-a constatat ca un continut de 5 parti gravimetrice raportate la 100 parti gravimetrice elastomer nu asigura proprietati anticorozive recepturii. Proprietatile anticorozive determinate de prezenta fosfatului de zinc apar pe la un continut de 7 parti gravimetrice si au o manifestare maxima la 9 parti gravimetrice. Dupa 9 parti gravimetrice s-a constatat ca proprietatile anticorozive nu se mai modifica. In consecinta s-a optat pentru varianta de 9 parti gravimetrice aditiv anticoroziv raportat la elastomer.

2. aditivii antivegetativi – pe baza de compusi organometalici de cupru si oxid monovalent de cupru; Compusul organic al cuprului incepe sa-si manifeste proprietatile antivegetative – verificate conform ASTM D 6990 – 05 Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems de la un continut de 3 parti gravimetrice raportate la elastomer si numai in sinergie cu oxidul monovalent de cupru. Acesta din urma va transmite proprietati antivegetative compozitiei incepand cu 20 parti gravimetrice raportate la elastomer. S-a constatat ca proprietatile antivegetative se imbunatatesc o data cu cresterea continutului de compus organic de cupru si de oxid de cupru pana la 7 parti gravimetrice Cu PY si 40 parti gravimetrice Cu<sub>2</sub>O. Recepturile care aveau continut mai ridicat de CuPY ( s-a lucrat cu un continut de max. 10 parti gravimetrice) si de Cu<sub>2</sub>O (s-a lucrat cu un continut de max. 50 parti gravimetrice) au prezentat aceleasi proprietati antifouling cu ale recepturii optime (7 p.g. CuPY si 40 Cu<sub>2</sub>O)

3. compusul organic cu sulf – tiuram; Compusul organic de sulf adaugat in cantitate mai mica de 2 parti gravimetrice nu-si manifesta capacitatea de agent de reticulare. Reticularea incepe de la un continut de 3 parti gravimetrice si prezinta aceleasi caracteristici – determinate prin masurarea proprietatilor fizice ale compozitiei pana la continut de 5 parti gravimetrice.

4. peroxidul special scindabil in mediu redox s-a adaugat in cantitate foarte redusa. S-a constatat ca o cantitate de 0,1 parti gravimetrice peroxid nu induce procesul de reticulare. Procesul de reticulare apare la 0,2 parti gravimetrice continut de peroxid si este semnificativ la 0,3 parti gravimetrice peroxid. Peste aceasta cantitate peroxidul nu mai modifica substantial procesul de reticulare.

Receptura optima rezultata din incercarile caracteristice efectuate a fost urmatoarea:

Nr. Crt	Component	Parti gravimetrice
1	Cauciuc nitrilic	100
2	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9
3	Cu(PY)	7
4	Cu <sub>2</sub> O	40
5	Tiuram	3
6	Peroxid	0,3

Dupa adaugarea fiecarei componente a recepturii se continua malaxarea cite 10 minute pentru omogenizare.

Dupa omogenizarea recepturii – cca 40 min de malaxare la rece (cu racirea la malaxor pornita) se evacueaza din malaxor si se calandreaza sub forma unei benzi de cauciuc cu o grosime de 1-3 mm – in functie de geometria reperului ce va fi izolat.

Pe aceasta banda de cauciuc se depune prin transfer un adeziv sensibil la presiune obtinandu-se o banda de izolare autoadeziva cu proprietati anticorozive si antivegetative

Adezivul sensibil la presiune este construit tot pe structura elastomerica pentru a avea o compatibilitate buna cu suportul de compozit elastomeric nitrilic pe care este depus. Cu aceasta banda se izoleaza obiecte metalice imersate in mediul marin.

#### **MECANISMUL CHIMIC CE A STAT LA BAZA REALIZARII INVENTIEI**

Institutul National de Cercetari Marine Grigore Antipa din Constanta a efectuat un studiu referitor la compozitia salina a apei Marii Negre.

Componentul principal al salinității este clorura de sodiu, căreia îi revine o pondere de aproximativ 80% din total, alături de care sunt clorura de Mg, sulfatii de Mg, de Ca, de K, carbonatul de Ca, bromura de Mg.

Componenții minori sau oligoelementele apelor marine sunt I, F, Fe, Ni, Ag, Au, Si, nitratii, fosfații etc.

Salinitatea medie a oceanelor este de 35%, variațiile obișnuite fiind cuprinse între 33-37%. Agenții principali ce produc variații de salinitate sunt pe de o parte evaporatia, care determina creșterea salinității; pe de o alta parte aportul apelor dulci (râuri, fluvii, topirea zăpezilor si a ghețurilor) care scade salinitatea.

Datorita faptului ca in apele marine cantitatea cationilor (Na, K, Mg, Ca, Sr) este mai mare decât cea a anionilor (Cl, Br, F, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, bicarbonați, acidul boric), aceste ape prezintă o reacție alcalina (normal pH=8,2) si o mare putere de tamponare.

Procedeul chimic de reticulare original, gandit in functie de aceast studiu este de fapt o reactie radicalica inlantuita, initiata de actiunea sinergetica a unui peroxid organic special si un compus organic al sulfurii intr-un mediu redox reprezentat de solutia salina ce contine cationi multivalenti. Studiul efectuat de ICM Grigore Antipa a pus in evidenta prezeenta cationilor multivalenti (Fe, Ni, Co care prezinta stari de valente 2 si 3) intr-o proportie indestulatoare chiar daca este vorba de cateva zeci de ppm. pentru initierea procesului redox.



Noutatea procedurii de reticulare adoptate rezulta din :

- Modalitatea de creare a puntilor de reticulare intre macromoleculele de elastomer. Agentul de reticulare nu este sulfurul liber ci un compus organic cu sulf , un tiuram (compus chimic ce are urmatoarea formula chimica)

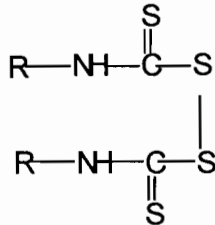


Fig.2 compusul organic de sulf - dimetiltiuram

R = CH<sub>3</sub> -

Acesta nu prezinta sulfur liber care sa initieze procesul de reticulare, dar se va transforma intr-o specie chimica activa in urma unui proces de scindare radicalica homolitica a legaturii chimice R<sub>1</sub>-S-S-R<sub>2</sub>, legatura chimica simpla σ-S-S fiind una slaba. Aceasta scindare va fi indusa de descompunerea peroxidului (de fapt scindarea legaturii simple R<sub>2</sub>-O-O-R<sub>1</sub> din molecula acestuia). Scindarea peroxidului va fi una de tip special, realizata in urma unei reactii redox si nu in urma unei reactii clasice de descompunere termica cu scindare homolitica a legaturii σ-O-O-

Obtinerea speciei chimice cu caracter radicalic sub influenta oligoelementelor multivalente se realizeaza dupa urmatorul mecanism:



specie activa de initiere a reactiei de descompunere homolitica a tiuramului

Fig.3 - Modalitatea de obtinere a speciilor chimice de initiere a procedurii de reticulare printr-un sistem redox

Chimismul reactiei de scindare al peroxidului in mediu hidrolitic este de fapt o reactie de transfer electronic - redox - ce duce la formarea unor specii chimice cu sarcini electrice intr-o valenta superioara a unor specii chimice fara sarcini electrice dar cu caracter radicalic.

Suportul redox al reactiei respective donorul de electroni il reprezinta specia chimica Cat<sup>2+</sup> cationi de metale multivalente ce se gasesc in mediul electrolic apa de mare. Acestia doneaza un electron si se transforma intr-o specie chimica superior oxidata Cat<sup>3+</sup> electronul donat transferindu-se uneia din speciile chimice ce rezulta din scindarea heterolitica a peroxidului. Acceptorul de electroni este peroxidul special care se descompune prin disproportionare cu formare a unei specii chimice incarcate electric R<sub>1</sub>-O<sup>-</sup> si al uneia cu caracter radicalic R<sub>2</sub>-O<sup>·</sup>. Aceasta din urma reprezinta specia chimica ce initiaza reactia de scindare homolitica de aceasta data, a compusului organic cu sulf.



Ca orice reactie radicalica reactia de reticulare a matricei elastomerice butadiene nitrilice presupune un mecanism desfasurat in 3 etape

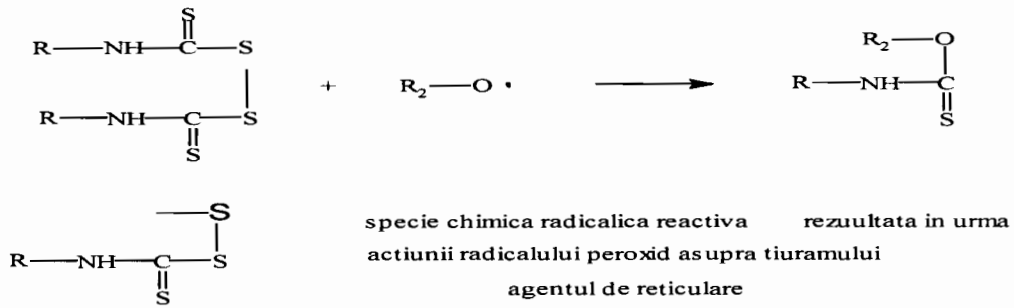


Fig.4 Reactia de initiere

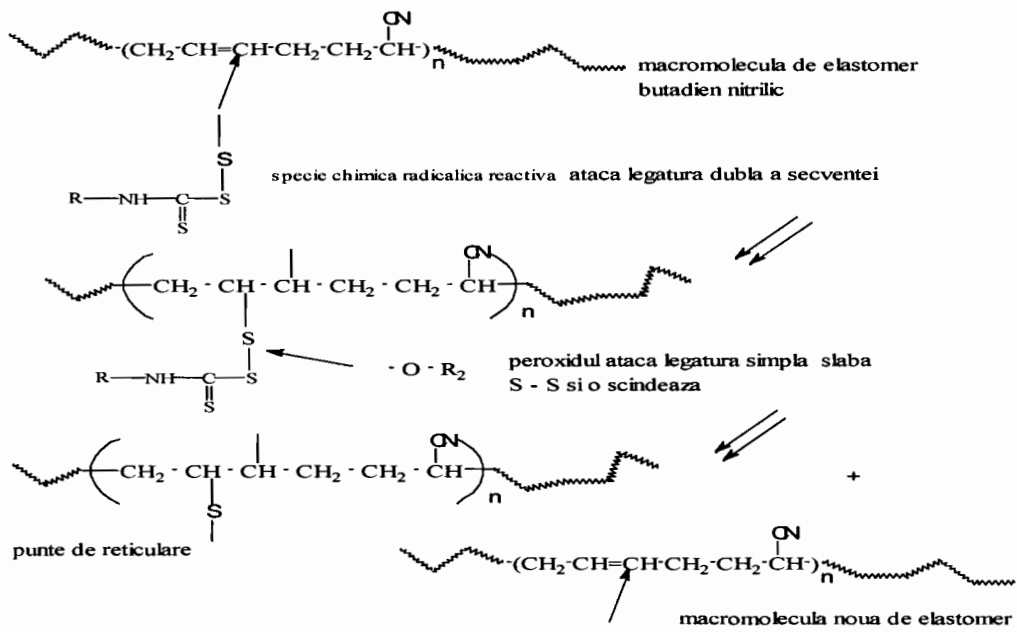


Fig.5 Atacul speciei radicalice asupra macromoleculei de cauciuc nitrilic

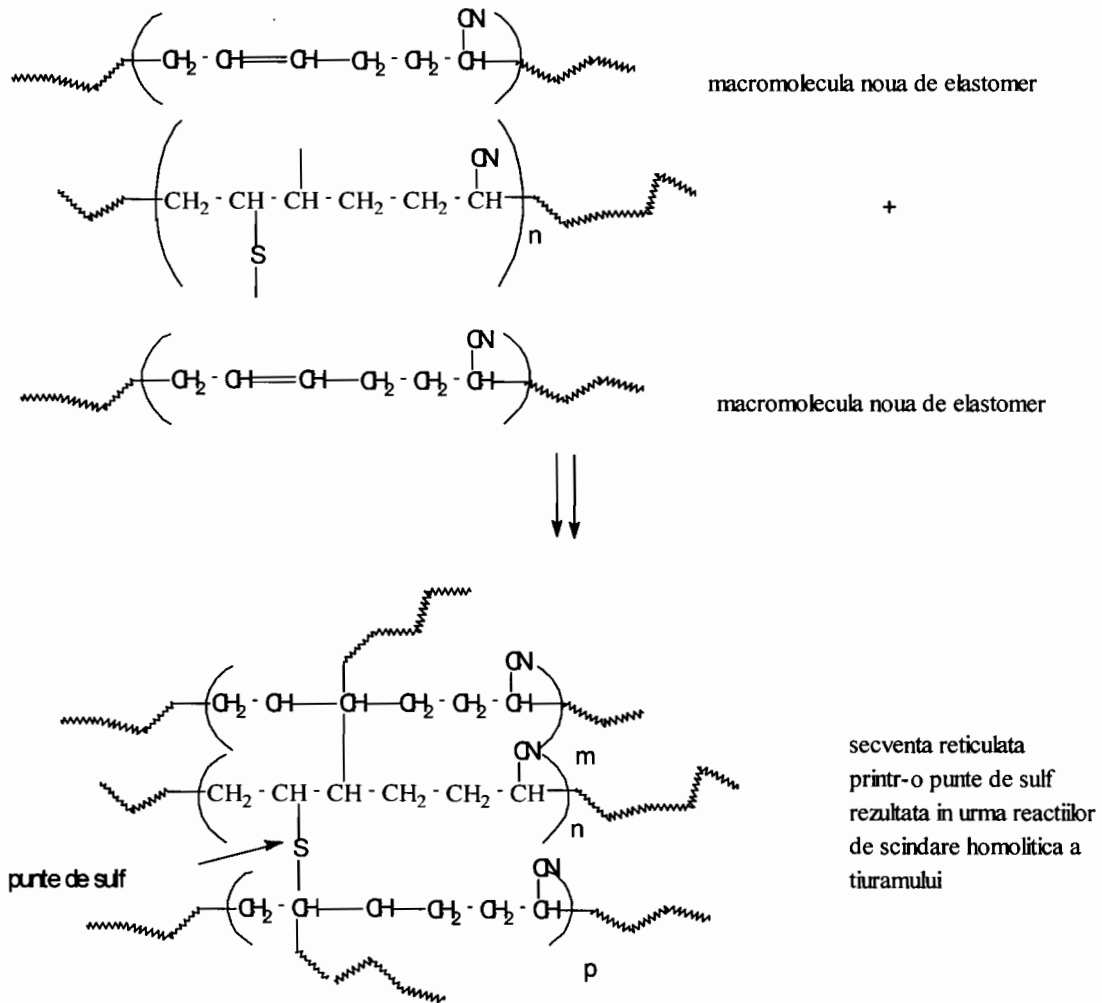


Fig. 6 Reactia de reticulare propriuzisa

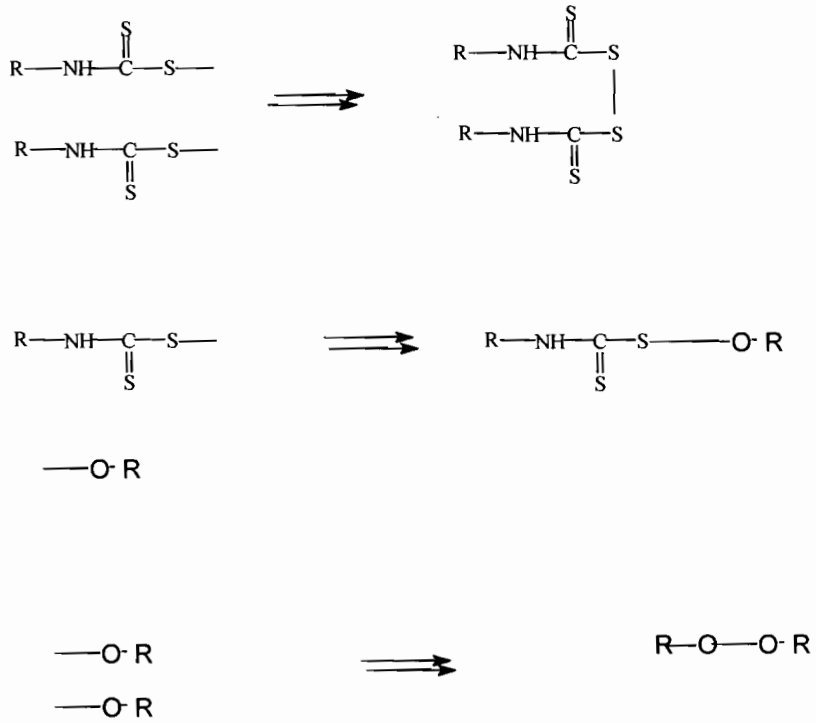


Fig. 7 Reacțiile de încheiere – anularea reciprocă a speciilor chimice radicalice

**CONFIRMAREA STIINTIFICA A PROCEDURII DE RETICULARE REDOX**

Inaintea lansarii prezentei solicitari de brevet de inventie s-au efectuat studii referitoare la confirmarea ipotezelor stiintifice initiale.

Astfel s-au verificat si studiat in paralel o serie de parametri tehnici pe doua tipuri de recepturi. O receptura martor – fara aditivare si o receptura aditivata cu reactivii corespunzatori.

Rezultatele au fost urmarite pe o perioada de timp de 12 luni iar rezultatele sunt prezentate in cele ce urmeaza:

**1. PROPRIETATI MECANICE**

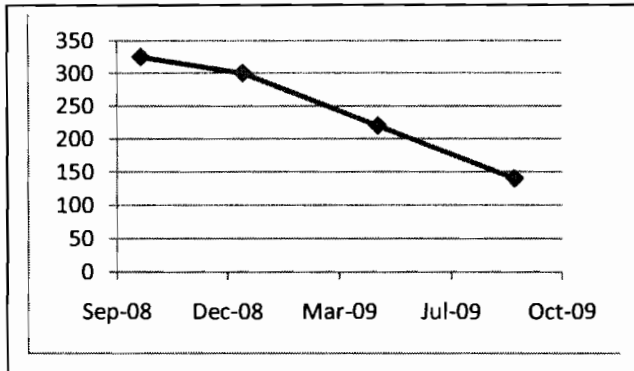


Fig.8 Variatia alungirii la rupere a polimerului aditivat.  
 Scaderea alungirii la rupere se explica prin rigidizarea recepturii ca urmare a reticularii in timp.

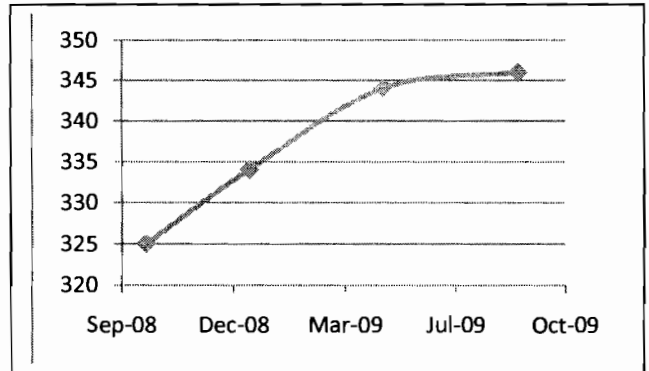


Fig.8.1 Variatia alungirii la rupere a polimerului neaditivat.  
 Cresterea alungirii la rupere se explica prin Degradarea in timp a catenei ca urmare a lipsei reticularii.

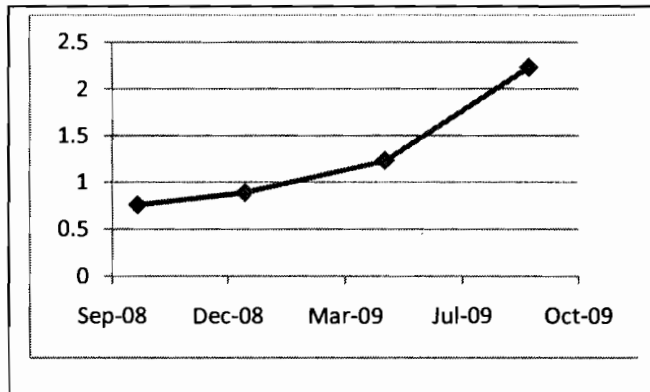


Fig.9 Variatia rezistentei la rupere a polimerului aditivat.(MPa)  
 Cresterea rezistentei la rupere se explica prin rigidizarea recepturii ca urmare a reticularii in timp.

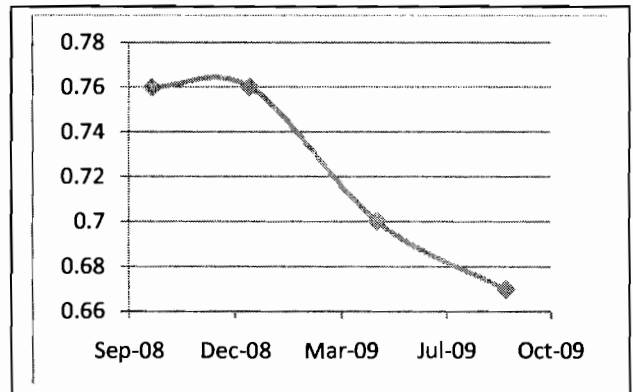


Fig.9.1 Variatia rezistentei la rupere a polimerului aditivat.(MPa)  
 Scaderea rezistentei la rupere se explica prin Degradarea polimerului ca urmare a lipsei reticularii .

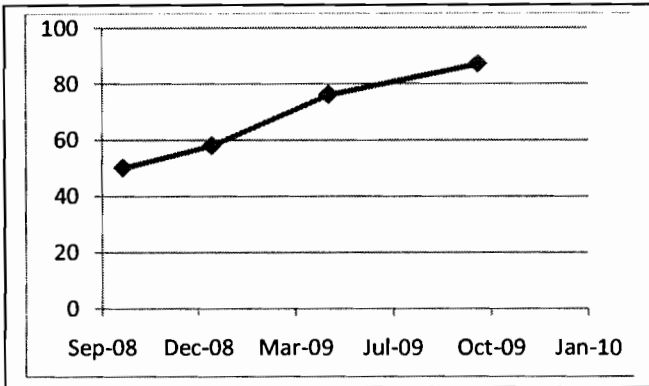


Fig.10 Variatia duritatii Shore a polimerului aditivat.  
°Sh  
Cresterea duritatii se explica prin prezenta reticularii polimerului in timp.

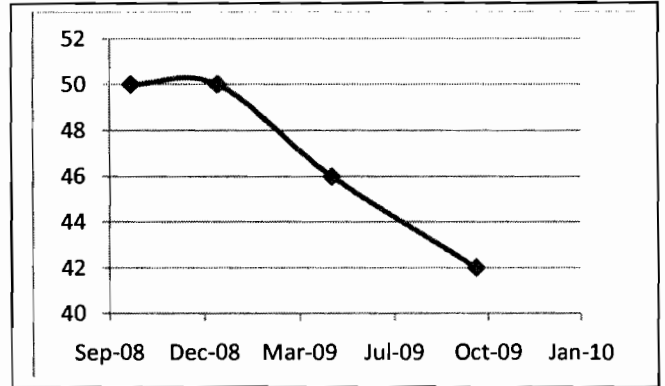


Fig.10.1 Variatia duritatii Shore a polimerului neaditivat.° Sh  
Scaderea duritatii se explica prin degradarea in timp a polimerului ca urmare a lipsei reticularii.

## 2. PROPRIETATI TEHNOLOGICE

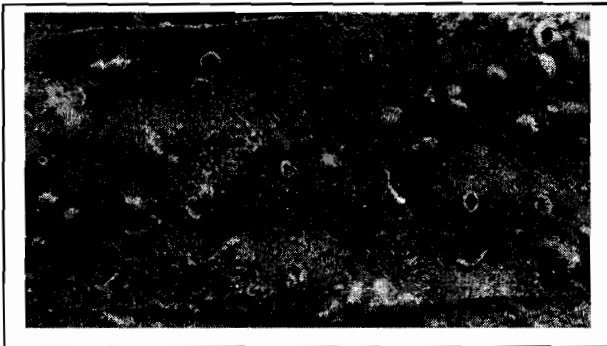


Fig.11. Polimer modificat antifouling si reticulat



Fig.11.1 Polimer nemodificat antifouling si nereticulat

24-05-2011

In urma lucrarilor de cercetare dezvoltare s-au confirmat ipotezele stiintifice drept pentru care lansam urmatoarele:

## REVENDICARI

**1. PROCEDEU DE RETICULARE "IN SITU" PRIN MECANISM DE REACTIE REDOX PENTRU OBTINEREA UNUI COMPOZIT ELASTOMERIC PENTRU PROTECTII IN MEDIU MARIN** caracterizat prin aceea ca se utilizeaza 100 parti gravimetrice cauciuc nitrilic sort 38-42 % acrilonitril, 5-15 parti gravimetrice  $Zn_3(PO_4)_2$ , 3-10 parti gravimetrice Cu PY, 20-50 parti gravimetrice  $Cu_2O$ , 2-5 parti gravimetrice tiuram, 0,1 – 0,5 parti gravimetrice peroxid scindabil prin mecanism redox, prelucrat prin malaxare la rece intr-un utilaj tip Banbury, dupa introducerea fiecarei componente a recepturii se continua malaxarea cite 10 minute pentru omogenizare astfel incat receptura sa stationeze in malaxor pentru un timp total de 40 de minute, iar receptura omogena astfel obtinuta se calandreaza pentru a se obtine benzi cu grosime de 1-3 mm, pe care se depune prin procedeul tehnologic de transfer de pe un suport antiaderent adezivul sensibil la presiune, realizandu-se astfel banda autoadeziva cu proprietati antivegetative al carui suport din elastomer este reticulabil prin procedeul redox, care apoi se roleaza, asezand intre straturile succesive ale suportul adezivat un material antiaderent, pentru a usura debobinarea si procedura de izolare ulterioara.

**2.COMPOZIT ELASTOMERIC DE IZOLARE A INSTALATIILOR METALICE DIN MEDIU MARIN RETICULABIL PRIN PROCEDEUL PREZENTAT LA REVENDICAREA 1** caracterizat prin aceea ca se utilizeaza 100 parti gravimetrice cauciuc nitrilic sort 38-42 % acrilonitril, 5-15 parti gravimetrice  $Zn_3(PO_4)_2$ , 3-10 parti gravimetrice Cu PY, 20-50 parti gravimetrice  $Cu_2O$ , 2-5 parti gravimetrice tiuram, 0,1 – 0,5 parti gravimetrice peroxid scindabil prin mecanism redox cu proprietati anticorozive si antivegetative prezentat sub forma unor benzi calandrate autoadezive.

**3.COMPOZIT ELASTOMERIC DE IZOLARE A INSTALATIILOR METALICE DIN MEDIU MARIN RETICULABIL PRIN PROCEDEUL PREZENTAT LA REVENDICAREA 1** caracterizat prin aceea ca se utilizeaza 100 parti gravimetrice cauciuc nitrilic sort 38-42 % acrilonitril, 9 parti gravimetrice  $Zn_3(PO_4)_2$ , 7 parti gravimetrice Cu PY, 40 parti gravimetrice  $Cu_2O$ , 3 parti gravimetrice tiuram, 0,3 parti gravimetrice peroxid scindabil prin mecanism redox cu proprietati anticorozive si antivegetative prezentat sub forma de pasta vascoasa – mastic - pentru etansari.