



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00950

(22) Data de depozit: 05.12.2012

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

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

(72) Inventatori:
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR.128 A, SC.1, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO;
• JUGANARU MIRCEA, STR. 9 MAI NR. 35,
SC. C, AP. 5, BACĂU, BC, RO;
• JUGANARU BOGDAN, STR. BAICULUI
NR. 1, BL. 401A, SC. 2, ET. 3, AP. 91,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) STRUCTURI POLIMERICE PE BAZĂ DE CAUCIUC
CLOROPRENIC ȘI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL PENTRU
TĂLPI VULCANIZATE, UTILIZATE ÎN MEDII DE LUCRU CU
RISC TERMIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material polimeric utilizat pentru confecționarea unor tălpi vulcanizate, pentru medii de lucru cu risc termic. Materialul conform invenției este un amestec, în părți masice, din 100 părți cauciuc cloroprenic sau butadien-co-acrilonitril, până la 35 părți șarje minerale, 1...7 părți montmorilonit de sodiu modificat

chimic, 10...13 părți dioctil ftalat, 1...2,5 părți stearină, până la o parte antioxidant, 0,5...1,5 părți acceleratori de vulcanizare, 20...25% agenți de ignifugare și 1...3 părți sulf tehnic.

Revendicări: 2



a 2012 sc 950 21
05-12-2012

STRUCTURI POLIMERICE PE BAZA DE CAUCIUC CLOROPRENIC ȘI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL PENTRU TĂLPI VULCANIZATE, UTILIZATE ÎN MEDII DE LUCRU CU RISC TERMIC

Descriere

Invenția se referă la structuri polimerice pe baza de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril pentru tălpi vulcanizate, utilizate în medii de lucru cu risc termic.

Structurile polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril se realizează pentru tălpi vulcanizate utilizate la confecția încălțămintei de securitate și protecție pentru medii de lucru cu risc termic, precum locurile de muncă cu podele calde, cu posibile contacte cu materiale calde sau cu materiale în stare de incandescență la temperatura mediului de frecvență mare în sectoarele metalurgice, construcții de mașini, petrolier, pompieri etc.

Se cunosc compounduri prelucrate în România pe bază de cauciuc cloroprenic în compoziția cărora sunt introduși agenți de ignifugare de tip trioxid de stibiu și negru de fum furnale. Aceste compoziții nu sunt brevetate și produsele realizate din aceste materiale rezistă până la maxim 200⁰C, peste această temperatură produsele prezintă deformări majore, crăpături, modificare dimensională și de formă etc., ceea ce reprezintă un mare dezavantaj datorită duratei mici (maxim 1 săptămână) de viață a acestora. Acest fapt conduce la neîncadrarea produselor în cerințele impuse de Standardul SR EN 15090-2007 - Încălțăminte pentru pompieri.

Un alt compound pe bază de polipropilenă (**U.S. Patent Thermally Stable and Flame Retardant Polypropylene Compositions** UMassD (2005) Razdan, Patra, Warner), este alcătuit din cantități mari de șarje (30-150 părți negru de fum și 10-100 părți șarje albe de tip mică, grafit, și ignifuganți, la 100 părți elastomer), ceea ce conduce la durități mari (80-85⁰Sh) și prelucrabilitate greoaie (talpa se obține prin injecție, iar indicele de curgere este mic ceea ce conduce la timp și temperatura mare de injecție și astfel, materialul se degradează).

United States Patent Application 20040204546 - Method for manufacturing a shoe sole with a composite tread sole, and compound used in the method, indica o modalitate de fabricare a tălpilor pentru încălțăminte rezistentă la temperaturi de 200⁰C prin suprapunerea a două straturi, un compound pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril vulcanizat peste care se injectează un strat de poliuretan. Procedul este greu de realizat în serie datorită celor două tehnologii total diferite precum și a materialelor necompatibile, ceea ce conduce la consum mare de energie și desprinderea îmbinării celor două straturi la utilizarea încălțămintei.



05-12-2012

Cel mai nou produs este prezentat în US patent 2008-0282578 A1 – Fireproof footwear with protective function against toxic substances, publicat în noiembrie 2008, în care se prezintă două tipuri de tălpi, una procesată din piele tratată cu fosfați organici și cea de-a doua din elastomeri (cauciuc butilic sau cloroprenic) în compoziția carora s-au introdus, pe langa ingredientele curente, grafit și fosfat de amoniu dehidratat. Această invenție nu prezintă date despre comportare la utilizare, durata de viață a produsului și proprietățile fizico-mecanice ale celor două tipuri de tălpi prezentate. Pe lângă acestea, fosfatul de amoniu este sub formă de pulbere fină cu densitate mică, care la compoundare se poate dispersa în atmosferă și fiind o substanță higroscopică preia umiditatea din atmosferă, în acest fel modificându-și proprietățile.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă din realizarea unor structuri polimerice pe bază de elastomer cloroprenic și butadien-co-acrilonitril compoundate cu montmorilonit de sodiu cu suprafața modificată, amestecate clasic pe valț și prelucrate în produse finite prin presare în matrițe la temperatură și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în mediu de lucru cu risc termic, precum: densitate (greutate mare), rezistență în condiții de temperatură ridicată, consum energetic scăzut la prelucrare și preț de cost scăzut.

Structurile polimerice sunt materiale obținute în urma amestecării unor polimeri cu umpluturi, agenți de ranforsare și agenți de vulcanizare, care îmbunătățesc adeziunea 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 condițiile de lucru. De aceea, proprietățile șarjelor trebuie cunoscute cu precizie, ele influențând hotărâtor proprietățile compoundului, respectiv, domeniul său de utilizare. În prezenta invenție s-a utilizat, pe lângă șarjele utilizate în mod curent și cu rol bine definit precum ZnO, negru de fum, cretă precipitată și silicat de tip montmorilonit (MMT). Acesta 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 montmorilonit 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 sodiu 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. Din acest motiv MMT netratat interacționează foarte puțin cu polimerii.

Structurile polimerice care s-au experimentat în această invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice și termice superioare față de amestecurile care nu conțin silicați.



În funcție de gradul de exfoliere al silicatului și de cel de întrepătrundere al matricei polimerice cu armatura de dimensiuni nanometrice (adică de gradul de fragmentare și dispersare al umpluturii în faza polimeră), structurile polimerice polimer-silicat pot fi de tipul: micronanocompounduri sau compounduri convenționale, nanocompoundurile intercalate și nanocompounduri exfoliate. Nanocompoundurile exfoliate prezintă cel mai mare interes practic deoarece în aceste tipuri este disponibilă întreaga suprafață a lamelelor de argilă.

Proprietățile nanocompoundurilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai datorită morfologiei la scara "nano" a acestui tip de materiale. În spațiul imediat vecin interfeței, configurația catenelor de polimer este diferită de cea a polimerului care nu conține silicat, fapt care se manifestă prin proprietăți diferite ale polimerului nearmat față de polimerul sub forma de material nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiunile polimer – argilă și de aceea proprietățile de utilizare ale acestor materialelor sunt cu mult superioare compoundurilor clasice chiar la concentrație mică de MMT (în general se utilizează proporții de 1-7%).

S-a selectat pentru acest proiect materiale elastomerice de tip nanocompound datorită proprietăților performante prezentate de acestea: proprietățile mecanice, în special duritatea care în funcție de gradul de platifiere poate prezenta valori de la foarte mici la mari -30-100⁰Sh A, termice, rezistență chimică, impermeabilitate, reziliența, densitate scăzută, termostabilitate, prelucrabilitate etc.

Noile produse realizate printr-o tehnologie simplă și eficientă propuse în cadrul prezentei invenții de realizare a unor structuri polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril, agenți clasici de compoundare și argilă minerală de tip nano cu suprafața tratată oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomer/argilă. Aceste molecule de ordin nanometric formează „*punțile moleculare*” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomer sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului compoundat prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizată.

Procedeele de obținere a compoundului cuprind operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe valț, procesare în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsele obținute sunt sub formă de foi prelucrabile prin presare în matrită, care au densitate peste 1 g/cm³, rezistența mare la temperaturi ridicate, prețul de cost scăzut, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico – mecanice și chimice se încadrează în standardul de produs specific, respectiv SR EN 15090-2007 - Încălțăminte pentru pompieri.

Produsele, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că sunt structuri polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril compoundate cu montmorilonit de sodiu cu suprafața modificată chimic și ingrediente specifice amestecurilor prelucrate pe valț, utilizate



la procesarea talpilor pentru incaltaminte de securitate si protectie pentru medii de lucru cu risc termic.

Structurile polimerice sunt caracterizate prin aceea că, au la bază un amestec cu următoarea compoziție: 100 părți cauciuc cloroprenic (cu 20% conținut de clor) sau butadien-co-acrilonitril (cu 33% conținut în nitrilacrilic), până la 35 părți șarje (ZnO – 3%, caolină – 6%, MgO – 4%, SiO₂ - 5% și negru de fum 20%), 1 până la 7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, 10-13% DOF- dioctil ftalat și 1-2,5 părți stearină, ambele cu rol de plastifiant, până la o parte antioxidant IPPD 4010 (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilen diamină), 0,5 – 1,5 părți accelerator de vulcanizare rapid Th – tetrametiltiuram disulfură, 0,5% accelerator de vulcanizare lent D – difenilguanidină, 20-25% agenți de ignifugare (15-20% - parafină clorurată și 5-10% oxid de stibiu) și 1-3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf cu rol de agent de vulcanizare.

Compoundurile polimerice au o structură elastomerică reticulată cu o morfologie de nanoparticule de argilă minerală tratată dispersată uniform împreună cu celelalte ingrediente într-o matrice de elastomer cloroprenic și butadien-co-acrilonitril. Datorită acestei structuri morfologice, prezintă caracteristici fizico-mecanice și chimice performante, superioare celor care se obțin din structuri polimerice clasice, fără montmorilonit.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- Rezistența la temperaturi ridicate;
- Elasticitate în condiții normale și după îmbătrânire accelerată.
- Durități mari.
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat.
- Rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV.
- Eliminarea migrării plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura compoundului polimeric la suprafața produselor finite.
- Greutate specifică mai mare decât a produselor clasice, respectiv compoundurile fara montmorilonit de sodiu.
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentată de montmorilonit.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de structuri polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril compoundate cu montmorilonit de sodiu tratat:

Exemplu: Realizarea compoundului s-a efectuat pe un valț cu răcire. Se introduce cauciucul cloroprenic sau butadien-co-acrilonitril pe valțul cu distanța între cilindrii de 2-4 mm și turație de 40-45 rotații/min. și se amestecă până devine transparent la temperatura de 40 – 50°C. Se adaugă șarjele minerale de culoare albă și se amestecă până când sunt înglobate, iar amestecul este uniform. Se

micșorează distanța între cilindrii la 1-2 mm și se adaugă în continuare montmorilonitul, negru de fum, DOF-ul și stearina pînă compoundul este omogen. Se menține temperatura constantă a valțului prin răcirea cilindrilor acestuia cu apă. Se introduc 20 părți negru de fum și o parte Irganox 1010 – dilauril-orto-tiodipropionat și se continuă amestecarea. Se răcesc cilindrii valțului la temperatura de 20-30⁰C și se introduc 20-25% agenți de ignifugare (15-20% - parafină clorurată și 5-10% oxid de stibiu), 0,5 – 1,5 părți accelerator de vulcanizare Th – tetrametiltiuram disulfură, 0,5% accelerator de vulcanizare lent D – difenilguanidină și 1-3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf cu rol de agent de vulcanizare. Se omogenizează compoundul și se rafinează timp de 5 minute. Compoundul se scoate de pe valț în foaie de circa 2,5 – 3 mm grosime și se ștanțează conform matrițelor specifice epruvetelor utilizate pentru caracterizări fizico-mecanice și chimice sau produselor finite și se vulcanizează în presă la temperatură de 160⁰C și presiune de 5 atm., timp de 10 minute.

Pentru testare se obțin plăci prin metoda presării în matriță, cu dimensiunea de 150x150x2mm (presare 10 minute, la 160±2⁰C și 5atm, urmată de o răcire a matriței la 23±2⁰C, 5 atm, timp de 2 minute).

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 50-71⁰ Sh A, alungire la rupere, 800-1040%, rezistență la sfâșiere 16,8 N /mm, uzură 170 mm³, densitate 1,46 g /cm³, flexiuni repetate DeMattia – nu a aparut fisura după >100000 flexiuni.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 100⁰C) se obțin următoarele variații pentru indicii tehnici: duritate 50-68⁰ Sh A, alungire la rupere ± 20%.

Structurile polimerice prezintă rezistență la temperaturi ridicate (250⁰C) atât la flacără deschisă cât și la temperatură prin contact sau căldură radiantă, constatându-se că epruvetele nu se deformează, în zona de contact cu flacăra, nu se formează gaură, zona carbonizată nu atinge marginea superioară

Revendicări

1. Structurile polimerice realizate conform invenției **caracterizate prin aceea că** sunt alcătuite din cauciuc cloroprenic s-au butadien-co-acrilonitrilic compoundat cu montmorilonit de sodiu cu suprafață modificată chimic și ingrediente specifice amestecurilor prelucrate pe valț, utilizate la fabricarea tălpilelor vulcanizate pentru confecție încălțăminte de siguranță și securitate în medii de lucru cu risc termic.
2. Structurile polimerice sunt **caracterizate prin aceea că**, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 100 părți cauciuc cloroprenic (cu 20% conținut de clor) sau butadien-co-acrilonitril (cu 33% conținut în nitrilacrilic), până la 35 părți șarje (ZnO – 3%, caolină – 6%, MgO – 4%, SiO₂ - 5% și negru de fum 20%), 1 până la 7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, 10-13% DOF- dioctil ftalat și 1-2,5 părți stearină, ambele cu rol de plastifiant, până la o parte antioxidant IPPD 4010 (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilen diamină) cu rol de antioxidant, 0,5 – 1,5 părți accelerator de vulcanizare rapid Th – tetrametiltiuram disulfură, 0,5% accelerator de vulcanizare lent D – difenilguanidină, 20-25% agenți de ignifugare (15-20% - parafină clorurată și 5-10% oxid de stibiu) și 1-3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf cu rol de agent de vulcanizare.

