



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00950**

(22) Data de depozit: **05/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 102731872 A; RO 125315 B1

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



RO 129558 B1

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

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

9 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
11 furnale. Aceste compoziții nu sunt brevetate, și produsele realizate din aceste materiale
rezistă până la maximum 200°C; peste această temperatură produsele prezintă deformări
13 majore, crăpături, modificare dimensională și de formă etc., ceea ce reprezintă un mare dez-
avantaj din cauza duratei mici (maximum 1 săptămână) de viață a acestora. Acest fapt con-
15 duce la neîncadrarea produselor în cerințele impuse de Standardul SR EN 15090-2007 -
încălțăminte pentru pompieri.

17 Un alt compound pe bază de polipropilenă (**U.S. Patent Thermally Stable and
Flame Retardant Polypropylene Compositions UMassD (2005) Razdan, Patra, Warner**)
19 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
21 (80...85°Sh) și prelucrabilitate greoaie (talpa se obține prin injecție, iar indicele de curgere
este mic, ceea ce conduce la timp prelungit și temperatură mare de injecție, și, astfel, mate-
23 rialul se degradează).

25 **US 20040204546 - Method for manufacturing a shoe sole with a composite tread
sole, and compound used in the method**, indică o modalitate de fabricare a tălpilor pentru
încălțăminte rezistența la temperaturi de 200°C prin suprapunerea a două straturi, un com-
27 pound pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril vulcanizat, peste care se injectează un
strat de poliuretano. Procedeeul este greu de realizat în serie din cauza celor două tehnologii
29 total diferite, precum și materialelor necompatibile, ceea ce conduce la consum mare de
energie și desprinderea îmbinării celor două straturi la utilizarea încălțămintei.

31 Cel mai nou produs este prezentat în **US 2008/0282578 A1 - Fireproof footwear
with protective function against toxic substances**, publicat în noiembrie 2008, în care se
33 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 cărora s-au introdus, pe
35 lângă ingredientele curente, grafit și fosfat de amoniu dehidratat. Această invenție nu
prezintă date despre comportare la utilizare, durata de viață a produsului și proprietățile
37 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 compundare, se poate
39 dispersa în atmosferă și, fiind o substanță higroscopică, preia umiditatea din atmosferă, în
acest fel modificându-și proprietățile.

41 Din literatura de specialitate se mai cunoaște un material din cauciuc, rezistent la
temperatură înaltă, pentru talpă. Materialul este un amestec din cauciuc nitrilic, un sistem de
43 vulcanizare, plastifiant, umplutură, antioxidant (**CN 102731872 A**). De asemenea, în brevetul
RO 125315 B1 se dezvoltă un material ignifug utilizat pentru protecții și izolații termice.
45 Materialul este constituit dintr-un suport textil realizat din fire pe bază de fibre acrilice termo-
stabilizate, simple sau cablate, peliculizat cu o soluție elastomerică pe bază de cauciuc cloro-
47 prenic, 12,5...13,5 părți negru de fum, 6...7 părți bioxid de siliciu, 3...3,5 părți oxid de zinc,
2...3 părți oxid de magneziu, 1...1,5 părți stearină, 0,5...0,8 părți antioxidant, 10...20 părți
49 parafină clorurată, 10...20 părți clorură de stibiu, 0,1...0,2 părți sulf, părțile fiind exprimate în
greutate și raportate la 100 g cauciuc.

RO 129558 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui produs cu caracteristici specifice necesare utilizării în mediu de lucru cu risc termic.	1
Structura polimerică pe bază de cauciuc cloroprenic sau butadien-acrilonitrilic și ingrediente specifice amestecurilor prelucrate pe valț, utilizate la fabricarea tălpilor vulcanizate pentru confecție încălțăminte pentru medii de lucru cu risc termic, conform invenției, este formată dintr-un amestec, din 100 părți cauciuc cloroprenic cu 20% conținut de clor sau butadien-co-acrilonitril cu 33% conținut de acrilonitril, până la 35 părți șarje minerale, din care 3% oxid de zinc, 6% caolin, 4% oxid de magneziu, 5% dioxid de siliciu și 20% negru de fum, 1...7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, 10...13 părți dioctil ftalat, 1...2,5 părți stearină, până la o parte antioxidant N-izopropil-N'-fenil-p-fenilen diamină, 0,5...1,5 părți accelerator de vulcanizare rapid tetrametil-tiuram disulfură, 0,5 părți accelerator de vulcanizare lent difenilguanidină, 20...25 părți agenți de ignifugare, din care 15...20% parafină clorurată și 5...10% Sb_2O_3 , și 1...3 părți sulf tehnic cu o concentrație de 98%.	3 5 7 9 11 13
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	15
- rezistență la temperaturi ridicate;	17
- elasticitate în condiții normale și după îmbătrânire accelerată;	19
- durități mari;	21
- rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;	23
- rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;	25
- eliminarea migrării plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura compo- dului polimeric la suprafața produselor finite;	27
- greutate specifică mai mare decât a produselor clasice, respectiv, compoundurile fără montmorilonit de sodiu;	29
- prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentată de montmorilonit.	31
Invenția constă din realizarea unor structuri polimerice pe bază de elastomer cloro- prenic și butadien-co-acrilonitril compoundate cu montmorilonit de sodiu cu suprafața modifi- cată, amestecate clasic pe valț, și prelucrate în produse finite prin presare în matrițe la tem- peratură 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.	33 35 37 39 41
Structurile polimerice sunt materiale obținute în urma amestecării unor polimeri cu umpluturi, agenți de ranforsare și agenți de vulcanizare, ce îmbunătățesc adeziunea poli- merului cu șarjele active și inactive. Proprietățile compoundului depind de proprietățile poli- merului 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 folosite 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 sandviș. Suprafețele active ale unor astfel de silicați sunt de 700...800 m ² /g.	43 45 47 49
Cristalitul de montmorilonit este în întregime pozitiv, dar are fețele exterioare ale lamelilor și marginile acestora încărcate negativ. Sarcina negativă a cristalitului este balan- sată în general de ioni de sodiu și, în cantitate mică, de alți cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.). Sarcina negativă a fețelor exterioare și a marginilor lamelilor face ca MMT să fie un compus hidrofil. Din acest motiv MMT netratat interacționează foarte puțin cu polimerii.	47 49

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

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

9 Proprietățile nanocompoundurilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai
datorită morfologiei la scară "nano" a acestui tip de materiale. În spațiul imediat vecin interfeței,
11 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 formă
13 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
15 clasice, chiar la concentrație mică de MMT (în general se utilizează proporții de 1...7%).

17 S-au selectat pentru acest proiect materiale elastomerice de tip nanocompound,
datorită proprietăților performante prezentate de acestea: proprietățile mecanice, în special
19 duratea care, în funcție de gradul de plastifiere, poate prezenta valori de la foarte mici la
mari - 30...100°Sh A, termice, rezistență chimică, impermeabilitate, reziliență, densitate scă-
zută, termostabilitate, prelucrabilitate etc.

21 Noile produse realizate printr-o tehnologie simplă și eficientă, propuse în cadrul pre-
zentei invenții de realizare a unor structuri polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și
23 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
25 la nivelul interfeței elastomer/argilă. Aceste molecule de ordin nanomeric formează „punțile
moleculare” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomer sau matricea
27 polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului com-
poundat, prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizată.

29 Procedeul de obținere a compoundului cuprinde operațiile de caracterizare materii
prime, dozare, compoundare pe valț, procesare în produse finite, caracterizare produse finite
31 și ambalare.

33 Produsele obținute sunt sub formă de foi prelucrabile prin presare în matriță, care au
densitate peste 1 g/cm³, rezistență mare la temperaturi ridicate, prețul de cost scăzut, utili-
zează în compoziția acestora substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico-meca-
35 nice și chimice se încadrează în standardul de produs specific, respectiv, SR EN 15090-2007
- încălțăminte pentru pompieri.

37 Produsele conform invenției elimină dezavantajele menționate prin aceea că sunt
structuri polimerice pe bază de cauciuc cloroprenic și butadien-co-acrilonitril compoundate
39 cu montmorilonit de sodiu cu suprafața modificată chimic și ingrediente specifice amestecu-
rilor prelucrate pe valț, utilizate la procesarea tălpilor pentru încălțăminte de securitate și pro-
tecție pentru medii de lucru cu risc termic. Structurile polimerice sunt caracterizate prin aceea
41 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
43 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% octadecil-
45 amină, 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 acce-
47 lerator de vulcanizare rapid Th - tetrametiluram disulfură, 0,5% accelerator de vulcanizare
lent D - difenilguanidină, 20...25% agenți de ignifugare (15...20% - parafină clorurată și
49 5...10% oxid de stibiu) și 1...3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf cu rol de agent de
51 vulcanizare.

RO 129558 B1

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.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu realizare 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 cilindri de 2...4 mm și turație de 40...45 rot/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 cilindri la 1...2 mm, și se adaugă în continuare montmorilonit, negru de fum, DOF-ul și stearină până 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...30°C, 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 min. 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 temperatura de 160°C și presiune de 5 atm, timp de 10 min.

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

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 50...71° 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 apărut fisura după > 100000 flexiuni.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 100°C), se obțin următoarele variații pentru indicii tehnici: duritate 50...68° Sh A, alungire la rupere ± 20%.

Structurile polimerice prezintă rezistență la temperaturi ridicate (250°C) 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 flacără, nu se formează gaură, zona carbonizată nu atinge marginea superioară.

Revendicare

1

3

Structură polimerică pe bază de cauciuc cloroprenic sau butadien-acrilonitrilic și ingrediente specifice amestecurilor prelucrate pe valț, utilizate la fabricarea tălpilor vulcanizate pentru confecție încălțăminte pentru medii de lucru cu risc termic, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-un amestec din 100 părți cauciuc cloroprenic, cu 20% conținut de clor sau butadien-co-acrilonitril cu 33% conținut de acrilonitril, până la 35 părți șarje minerale, din care 3% oxid de zinc, 6% caolin, 4% oxid de magneziu, 5% dioxid de siliciu și 20% negru de fum, 1...7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, 10...13 părți dioctil ftalat, 1...2,5 părți stearină, până la o parte antioxidant N-izopropil-N'-fenil-p-fenilen diamină, 0,5...1,5 părți accelerator de vulcanizare rapid tetrametiltiuram disulfură, 0,5 părți accelerator de vulcanizare lent difenilguanidină, 20...25 părți agenți de ignifugare, din care 15...20% parafină clorurată și 5...10% Sb_2O_3 , și 1...3 părți sulf tehnic având o concentrație de 98% sulf.

5

7

9

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 539/2016