



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00964**

(22) Data de depozit: **08/12/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. **6/2016**

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

(72) Inventatori:
• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESCU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 1510549 A1; RO 128739 A2

(54) **COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC, PE BAZĂ
DE POLIPROPILENĂ ȘI CAUCIUC EPDM RANFORSAT
CU MONTMORILONIT**



RO 131220 B1

1 Invenția se referă la un material compozit pe bază de polipropilenă și cauciuc pro-
2 pilen-dien-terpolimer (EPDM), compatibilizat cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică
3 (PP-g-MA), ranforsat cu nanaopulberi de tip montmorilonit (MMT) în prezența agenților de
4 vulcanizare.

5 Materialul compozit pe bază de copolimer poliolefinic, cauciuc, compatibilizator, nano-
6 pulberi și agenți de vulcanizare este destinat realizării unor produse pentru industria auto,
7 a bunurilor de larg consum și a industriei de încălțăminte, cum ar fi: tălpi, tocuri, flecuri etc.

8 Vulcanizarea dinamică a cauciucului dispersat în elastomerul termoplastice (TPV) a
9 fost introdusă pentru prima dată de către Fisher [**Fisher WK, Thermoplastic blends of**
10 **partiallycured monoolefinic copolymer rubber and polyolefin plastic, US 3862106,**
11 **(1975)]** și apoi dezvoltată de către Coran și colaboratorii săi [**Coran A.Y, Patel R.P, Rubber-**
12 **thermoplastic compositions part I: EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates,**
13 **Rubber Chem Technol, 53, 141-148, (1980)],** iar Ismaeil Ghasemi arată că acest procedeu
14 optimizează proprietăți precum rezistența la temperaturi ridicate, rezistența la uleiuri, rezis-
15 tența la rupere etc [**Peyman Ezzati, Ismaeil Ghasemi, Mohammad Karrabi, Hamed Azizi,**
16 **heological Behaviour of PP/EPDM Blend: The Effect of Compatibilization, Iranian**
17 **Polymer Journal, Volume 17, Number 9, 670-679, (2008)].**

18 Pe parcursul anilor de studiu s-a constatat că prin vulcanizare dinamică și compati-
19 bilizare particulele de EPDM se dispersează mult mai ușor în amestec. Este necesară dez-
20 voltarea unor materiale noi, inovative, cât și tehnici capabile pentru eliminarea deșeurilor,
21 prin posibilitatea reintroducerii în procesul de producție, fără să influențeze negativ calitatea
22 produselor (datorită structurii stabile și rezistenței la îmbătrânire termo-oxidantă pe timp
23 îndelungat - conferite de sistemul de vulcanizare, precum și termoplasticității aliajelor elasto-
24 plastice), pentru protecția sănătății omului (prin eliminarea noxelor degajate în timpul opera-
25 ției de realizare a produselor), prin îmbunătățirea calității produselor elasto-plastice datorită
26 utilizării de noi agenți de ranforsare cu structură nano și nu în ultimul rând de reducere a
27 prețului de cost al produselor din industria de încălțăminte și bunurilor de larg consum.

28 În brevetul **US 6462132 B2**, (2002), ("**Thermoplastic elastomer composition and**
29 **molded articles made thereof**", **Edwin Willems, Mohammad R. Sadeghi**) este descrisă
30 amestecarea prin vulcanizare dinamică în mai mulți pași a unor poliolefine, cauciuc, polieter
31 ester bloc-copolimer și compatibilizator. Ca prim pas - amestecare în malaxorul Brabender
32 unde are loc procesul de vulcanizare dinamică (formarea TPV-ului), poliolefine de tip homo-
33 polimer sau copolimer cu cauciuc, de preferat EPDM-ul, cu diverși aditivi. Pasul doi constă
34 în introducerea TPV-ului într-un extruder granulator, în care are loc amestecarea în prezența
35 compatibilizatorului și a bloc copolimerului. Dezavantajul acestui brevet este că nu prezintă
36 date cu privire la acțiunea agenților chimici agresivi asupra produsului obținut.

37 Documentul **EP 1510549 A1**, (2005), ("**Thermoplastic elastomer composition and**
38 **method for preparing the same**", **Lee Hae-Won, Jung Hwan-Kyu, Lee Young-Keun,**
39 **Park Tae-Won**) se referă la compoziția de elastomer termoplastice procesat prin vulcanizare
40 dinamică, într-un extruder granulator cu co-rotăție, compound utilizat în industria auto, care
41 cuprinde un terpolimer etilenă-propilenă-dienă (EPDM), elastomer termoplastice stirenice
42 (STPE), ulei parafinic de două tipuri, o rășină poliolefinică, coloranți (negru de fum), antioxi-
43 dant, ZnO etc. Dezavantajul acestui brevet este că se face amestecare în etape diferite, în
44 prima etapă are loc amestecarea EPDM-ului cu ulei parafinic pentru formarea unui premix,
45 apoi are loc fromatrea TPV-ului, PP/EPDM (EPDM cu ulei parafinic), prin procesul de vul-
46 canizare dinamică și ca ultimă etapă are loc formarea elastomerului termoplastice propriu zis,
47 pe extruder granulator cu co-rotăție în diferite proporții. Datorită faptului că formarea
48 compozitului are loc în mai multe trepte, apar procese de degradare ale matricii polimerice
49 în timpul procesului de formare a compozitului.

RO 131220 B1

În brevetul **US 2011/0245387 A1**, (2011), ("**Method for preparing rubber/nanoclay masterbatches, and method for preparing high strength, high impact-resistant polypropylene/nanoclay/rubber composites using same**", **Sung Rok KO, Byong Kook Nam, Chang Hyoo Choi**) se descrie modul de preparare a unor compozite polimerice pentru industria de automobile, electrică și/sau electronică. Acesta este un compozit pe bază de polipropilenă/cauciuc/argilă minerală de dimensiuni nanometrice (144P)/compatibilizator și cel puțin un aditiv, respectiv antioxidant, stabilizator UV, substanța ignifugă, colorant și plastifiant. Procesul de amestecare s-a realizat în două etape: prima etapă este de preamestecare a componentelor, urmată de introducerea și amestecarea pe un extruder granulator cu rotație. Dezavantajul acestui brevet este că nu utilizează agenți de vulcanizare, care sunt necesari la reticularea (stabilizarea) cantității de elastomer în compozit. În lipsa acestora are loc doar amestecare fizică a componentelor și ca atare proprietățile fizico-mecanice vor prezenta valori reduse.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în realizarea unui compozit polimeric pe bază de polipropilenă copolimer, cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM), compatibilizat cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică (PP-g-MA), ranforsat cu nanaopulberi de tip montmorilonit (MMT) în prezența agenților de vulcanizare, prelucrat într-o singură etapă pe extruder-granulator dublu șnecc, apoi prelucrate prin injecție, în produse finite la temperaturi și presiuni controlate, care să îndeplinească caracteristicile necesare utilizării în aplicații specifice, cum ar fi: rezistență la temperaturi ridicate, rezistență chimică etc, destinate realizării de produse pentru industria de încălțăminte și bunurilor de larg consum.

Compozitul polimeric vulcanizat dinamic pe baza de polipropilenă și cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, utilizat în domeniul încălțăminte conform invenției, reprezintă un amestec din: 50...100 părți de copolimer polipropilenă, până la 50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer cu un conținut de 67,5% în greutate etilenă, 5,0% în greutate etiliden norbornenă și 27,5 % în greutate de propilenă, distribuția masei moleculare - medie terpolimer, 5 părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică cu o $M_w \sim 9200$, $M_n \sim 3900$ și 8...10 % în greutate anhidridă maleică, 1...7 părți agent de ranforsare de tip montmorilonit funcționalizat cu 0,5...5% în greutate aminopropiltriethoxisilan și 15...35% în greutate octadecilamina, și 1,5 părți sulf tehnic, 1 parte disulfura de tetrametiluram și 0,5 părți de difenilguanidină.

Materialele compozite vulcanizate dinamic pe bază de polimeri termoplastici/cauciuc/compatibilizator/agent de ranforsare de dimensiuni nanometrice/ agenți de vulcanizare, asigură performanță calitativă, ecologizarea tehnologiei de obținere a acestora, care să satisfacă cerințele actuale de calitate și estetică, destinate industriei de încălțăminte. Utilizarea materialelor de ranforsare de dimensiuni nanometrice conferă unele avantaje polimerilor termoplastici, ceea ce conduce la performanțe sporite ale acestora atât din punct de vedere al rezistențelor fizico-mecanice, rezistenței la abraziune, având de asemenea și rolul de compatibilizator pentru amestecurile de polimeri nemiscibili. Materialele de ranforsare de ordin nano, se introduc în structura materialului compozit cu scopul direct de a îmbunătăți și orienta proprietățile fizico-mecanice în sensul dorit. Alegerea fazei disperse trebuie să aibă în vedere condițiile de lucru pentru produsul format, direcția eforturilor mecanice, condițiile practice de realizare a obiectului și nu în ultimul rând condițiile economico - financiare de realizare a seriei de produse.

Nanoparticule utilizate în aliajele polimerice și selecționate pentru prezenta invenție au fost silicatul 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,

RO 131220 B1

1 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
3 de astfel de cristalite de tip "sandwich". Suprafețele active ale unor astfel de silicați sunt de
700...800 m²/g.

5 Copolimerii grefați de PP (polipropilenă) sunt utilizați pe scară largă cu rol de agenți
de compatibilizare în amestecurile de PP cu alte materiale plastice. Aceștia sunt în general
7 obținuți prin grefarea radicalilor liberi în topitură pe lanțurile de PP. Cei mai des utilizați
monomeri sunt anhidrida maleică, glicidil metacrilatul și monomerii vinilici și acrilici ce conțin
9 grupări funcționale reactive. În prezenta invenție s-a experimentat polipropilenă grefată cu
anhidridă maleică (PP-g-MA) care se utilizează în compozituri pentru a îmbunătăți proprie-
11 tățile fizico-mecanice, precum: rezistența la rupere, rezistența la sfâșiere, rezistența la agenți
chimici etc.

13 Prin adăugarea agenților de vulcanizare se modifică proprietățile fizico-mecanice ale
compozitului precum rezistența la rupere, duritate, elasticitate etc.

15 Procedul de obținere a materialelor compozite pe baza de PP/EPDM/PP-g-
MA/MMT/agenți de vulcanizare, cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozarea
17 materiilor prime, realizarea compozitului prin extrudare, efectuare plăci pentru caracterizare
fizico-mecanică prin metoda presării în matriță, caracterizare.

19 Produsele obținute sunt sub formă de granule de dimensiunea 3 x 3 mm, respectiv
plăci cu proprietăți fizico-mecanice și chimice performante, densități sub 1g/cm³, preț de cost
21 scăzut etc.

23 Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că sunt
compozite polimerice pe bază de poliolefină - polipropilenă, cauciuc - etilen-propilen dien-
terpolimer (EPDM), compatibilizate cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, ranforsate
25 cu nanopulberi - montmorilonit, în prezența agenților de vulcanizare, prelucrabile prin metoda
comprimării în matriță, pentru realizare de produse utilizate în industria de încălțăminte și
27 bunurilor de larg consum.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric: PP/EPDM/PP-g-
29 MA/MMT/agenți de vulcanizare.

Exemplu

31 Se omogenizează într-un extruder granulador dublu șnec cu corotație: 50...100 părți
în greutate de copolimer polipropilenă, cu 0...50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer
33 cu conținut de etilena - 67,5 wt%, etiliden norbornenă (EBN) - 5,0 wt%, conținut de propilenă
- 27,5 wt%, distribuția masei moleculare - medie terpolimer, 5 părți compatibilizator poli-
35 propilenă grefată cu anhidridă maleică având următoarele caracteristici tehnice - M_w ~ 9200,
M_n ~ 3900, procentul de anhidridă maleică fiind de 8...10 wt% (având dublu rol de lubrifiant
37 și agent de compatibilizare), 1 până la 7 părți în greutate agenți de ranforsare de tip
montmorilonit (nanoclay, funcționalizat cu 0,5...5 wt% aminopropiltriethoxisilan și 15...35 wt%
39 octadecilamina) și 1,5 părți sulf tehnic cu rol de agent de vulcanizare, 1 parte TH-disulfura
de tetrametiluram și 0,5 părți de D - difenilguanidina, ultimele două substanțe având rol de
41 acceleratori de vulcanizare. Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator sunt următorii:
profil de temperatură pe cele 9 zone: 155-160-170-175-175-175-160-150-700°C și viteza de
43 rotație a șnecurilor ~ 250...280 rpm și sunt menținute constanți. Amestecul este extrudat prin
filieră sub formă de șnur, răcit într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere
45 având rol de a dirija introducerea materialului în camera de uscare, uscat cu aer cald,
granulat și ambalat pentru a putea fi transportat. Din granulele rezultate, pe bază de poli-
47 propilenă, cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, compatibilizator - polipropilenă grefată

RO 131220 B1

cu anhidridă maleică, agent de ramforsare - montmorilonit, acceleratori TH și D, agenți de vulcanizare - sulf, se realizează plăci la dimensiunea de 150 x 150 x 2 mm, prin presare în matriță prin metoda compresiei. Pentru teste se obțin plăci la dimensiunea și metoda mai sus menționată cu următorii parametri optimi stabiliți:	1
- temperatura platanelor - 165°C;	5
- timp de preîncălzire - 2 min;	7
- timp de presare - 10 min;	9
- timp de răcire - 10 min (răcire cu apă);	9
- presiune - 150 kN.	9
Plăcile realizate, pe bază de polipropilenă/cauciuc/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică/montmorilonit/agenți de vulcanizare, se lasă timp de 24 h la temperatura camerei, se ștanțează epruvete de tip halteră, apoi acestea sunt supuse determinărilor fizico-mecanice și chimice.	11
Caracteristicile fizico-mecanice și chimice sunt următoarele: duritate: 42...69°ShD; rezistența la rupere: 5,6...15,5 N/mm ² ; elasticitate: 24...32%, imersii în izooctan: variația masei cuprinsă între 0,25...2,5.	13
	15

RO 131220 B1

Revendicare

1

3

5

7

9

11

Compozit polimeric vulcanizat dinamic pe baza de polipropilenă și cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, utilizat în domeniul încălțăminteii **caracterizat prin aceea că**, reprezintă un amestec din: 50...100 părți de copolimer polipropilenă, până la 50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer cu un conținut de 67,5% în greutate etilenă, 5,0% în greutate etiliden norbornenă și 27,5 % în greutate de propilenă, distribuția masei moleculare - medie terpolimer, 5 părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică cu o $M_w \sim 9200$, $M_n \sim 3900$ și 8...10 % în greutate anhidridă maleică, 1...7 părți agent de ranforsare de tip montmorilonit funcționalizat cu 0,5...5% în greutate aminopropiltriethoxisilan și 15...35% în greutate octadecilamina, și 1,5 părți sulf tehnic, 1 parte disulfura de tetrametiltiuram și 0,5 părți de difenilguanidină.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 71/2021