



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

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

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

(71) Solicitant:  
• **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. BERCENI  
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**

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

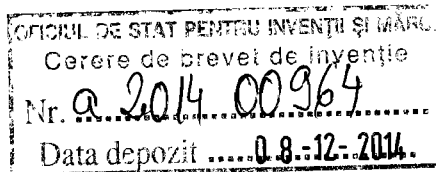
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric pentru realizarea unor produse pentru industria de încălțăminte. Compozitul conform invenției este un amestec de 50...100 părți în greutate copolimer polipropilenă cu până la 50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer cu conținut de etilenă de 67,5% în greutate, etiliden norbornenă 5% în greutate și propilenă 27,5% în

greutate, 5 părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, 1...7 părți agenți de ranforsare, 1,5 părți sulf tehnic, cu rol de vulcanizare, 1 parte disulfură de tetrametiluram și 0,5 părți D-difenilguanidină cu rol de accelerador de vulcanizare.

Revendicări: 3





18

## COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI CAUCIUC EPDM RANFORSAT CU MONTMORILONIT

Invenția se referă la un material compozit pe bază de polipropilenă și 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.

Materialul compozit, pe bază de copolimer poliolefinic, cauciuc, compatibilizator, nanopulberi și agenți de vulcanizare este destinat realizării unor produse cu destinație industriei auto, bunurilor de larg consum și industriei de încălțăminte, cum ar fi: tălpi, tocuri, flecuri etc.

Vulcanizarea dinamică a cauciucului dispersat în elastomerul termoplastic (TPV) a fost introdusă pentru prima dată de către Fisher [Fisher WK, Thermoplastic blends of partiallycured monoolefinic copolymer rubber and polyolefin plastic, US Patent 3, 862, 106, (1975)] și apoi dezvoltată de către Coran și colaboratorii săi [Coran AY, Patel RP, Rubber-thermoplastic compositions part I: EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates, Rubber Chem Technol, 53, 141-148, (1980)], iar Ismaeil Ghasemi arată ca acest procedeu optimizează proprietăți precum rezistența la temperaturi ridicate, rezistența la uleiuri, rezistența la rupere etc [Peyman Ezzati, Ismaeil Ghasemi, Mohammad Karrabi, Hamed Azizi, heological Behaviour of PP/EPDM Blend: The Effect of Compatibilization, Iranian Polymer Journal, Volume 17, Number 9,670-679, (2008)].

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

În brevetul US 6,462,132 B2, (2002), (*“Thermoplastic elastomer composition and molded articles made thereof”*, Edwin Willems, Mohammad R. Sadeghi) este descrisă amestecarea prin vulcanizare dinamică cu mai mulți pași a unor poliolefine, cauciuc, polieter ester bloc-copolimer și compatibilizator. Ca prim pas – amestecare în malaxorul Brabender unde are loc procesul de vulcanizare dinamică (formarea TPV-ului), poliolefine de tip homopolimer sau copolimer cu cauciuc, de preferat EPDM, cu diverși aditivi. Pasul doi constă în introducerea TPV-ului într-un extruder granulator, în care are loc amestecarea în prezența compatibilizatorului și a bloc copolimerului. Dezavantajul acestui brevet este că nu prezintă date cu privire la acțiunea agenților chimici agresivi asupra produsului obținut.

Patentul EP 1 510 549 A1, (2005), (*“Thermoplastic elastomer composition and method for preparing the same”*, Lee Hae-Won, Jung Hwan-Kyu, Lee Young-Keun, Park Tae-Won) se referă la compoziția de elastomer termoplastic procesat prin vulcanizare dinamică, într-un extruder granulator cu co-rotăție, compound utilizat în

industria auto, care cuprinde un terpolimer etilenă-propilenă-dienă (EPDM), elastomer termoplastice stirenice (STPE), ulei parafinic de două tipuri, o rășină poliolefinică, coloranți (negru de fum), antioxidant, ZnO, etc. Dezavantajul acestui brevet este ca se face amestecare în etape diferite, în prima etapă are loc amestecarea EPDM-ului cu ulei parafinic pentru formarea unui premix, apoi are loc formarea TPV-ului, PP/EPDM (EPDM cu ulei parafinic), prin procesul de vulcanizare dinamică și ca ultimă etapă are loc formarea elastomerului termoplastice propriu zis, pe extruder granulator cu co-rotăție în diferite proporții. Datorită faptului că formarea compozitului are loc în mai multe trepte apar procese de degradare ale matricii polimerice în timpul procesului de formare a compozitului.

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, Byung 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 (I44P)/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 co-rotăție. Dezavantajul acestui brevet este ca 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), ramforsat cu nanaopulberi de tip montmorilonit (MMT) în prezența agenților de vulcanizare, prelucrat într-o singură etapă pe extruder-granulator dublu șnec, 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 încălziminte și bunurilor de larg consum.

Materialele compozite vulcanizate dinamic pe bază de polimeri termoplastici/cauciuc/compatibilizator/agent de ramforsare 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 încălziminte. Utilizarea materialelor de ramforsare 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 ramforsare de ordin nano, se introduc în structura materialului compozitat 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, strâns unite între ele prin forțe electrostatice. Particula are grosime nanometrică, lungime și lățime de cateva 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 m<sup>2</sup>/g.

*Copolimerii grefați de PP (polipropilena)* sunt utilizați pe scară largă cu rol de agenți de compatibilizare în amestecurile de PP cu alte materiale plastice. Acestia sunt în general 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 grupări funcționale reactive. În prezenta invenție s-a experimentat polipropilena grefată cu anhidridă maleică (PP-g-MA) care se utilizează în compoundinguri pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice, precum: rezistența la rupere, rezistența la sfâșiere, rezistența la agenți chimici etc.

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

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

Produsele obținute sunt sub formă de granule de dimensiunea 3x3 mm, respectiv plăci cu proprietăți fizico-mecanice și chimice performante, densități sub 1g/cm<sup>3</sup>, preț de cost scăzut etc.

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

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

#### **Exemplu:**

Se omogenizează într-un extruder granulator dublu șneccu cu corotație: 50-100 părți în greutate de copolimer polipropilenă, cu 0-50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer cu conținut de etilenă - 67,5 wt%, etiliden norbornenă (EBN) - 5,0 wt%, conținut de propilenă - 27,5 wt%, distribuția masei molecule - medie terpolimer, 5 părți compatibilizator polipropilenă grefată cu anhidridă maleică având următoarele caracteristici tehnice -  $M_w \sim 9200$ ,  $M_n \sim 3.900$ , procentul de anhidridă maleică fiind de 8-10 wt. % (având dublu rol de lubrifiant și agent de compatibilizare), 1 până la 7 părți în greutate agenți de ranforsare de tip montmorilonit (nanoclay, funcționalizat cu 0.5-5wt% aminopropiltriethoxisilan și 15-35 wt % octadecilamina) și 1,5 părți sulf tehnic cu rol de agent de vulcanizare, 1 parte TH-disulfura de tetrametiltiuram și 0,5 părți de D – difenilguanidina ultimele două substanțe având rol de accelerator de vulcanizare. Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator sunt următorii: profil de temperatură pe cele 9 zone: 155-160-170-175-175-175-160-150-170<sup>0</sup>C și viteza de rotație a șneccurilor

~ 250-280 rpm și sunt menținuți constanți. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere 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 polipropilenă, cauciuc etilen-propilen-dienă-terpolimer, compatibilizator - polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, agent de ramforsare – montmorilonit, acceleratori TH și D, agenți de vulcanizare – sulf, se realizează plăci la dimensiunea de 150x150x2 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:

- Temperatura platanelor = 165<sup>0</sup>C
- Timp de preîncălzire – 2 minute;
- Timp de presare – 10 minute;
- Timp de răcire – 10 minute (răcire cu apă );
- Presiune – 150 kN.

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.

Caracteristicile fizico-mecanice și chimice sunt următoarele: duritate: 42– 69<sup>0</sup>ShD; rezistența la rupere: 5,6 – 15,5 N/mm<sup>2</sup>; elasticitate: 24 – 32 %, imersii în izooctan: variația masei cuprinsa între 0,25-2,5.

## Revendicări

1. Compozitele polimerice realizate conform invenției **caracterizate prin aceea că**, sunt alcătuite din blend polimeric pe bază de copolimer polipropilenic, cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM), compatibilizate cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, ramforsate cu nanopulberi de tip montmorilonit, în prezența și agenți de vulcanizare – sulf, TH și D, prelucrabile în produse finite prin injecție în matriță, destinate realizării de produse pentru industria de încălțăminte și bunurilor de larg consum.
2. Compozitele polimerice sunt **caracterizate prin aceea că**, conform revendicării 1, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 50-100 părți în greutate de copolimer polipropilenă, cu 0-50 părți cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer cu conținut de etilenă - 67,5 wt%, etiliden norbornenă (EBN) - 5,0 wt%, conținut de propilenă - 27,5 wt%, distribuția masei moleculare – medie terpolimer, 5 părți compatibilizator polipropilenă grefată cu anhidridă maleică având următoarele caracteristici tehnice -  $M_w \sim 9200$ ,  $M_n \sim 3.900$ , procentul de anhidridă maleică fiind de 8-10 wt. % (având dublu rol de lubrifiant și agent de compatibilizare), 1 până la 7 părți în greutate agenți de ramforsare de tip montmorilonit (nanoclay, funcționalizat cu 0.5-5wt% aminopropiltriethoxisilan și 15-35 wt % 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 accelerator de vulcanizare.
3. Profilul de temperatură pe cele 9 zone: 155-160-170-175-175-160-150-170°C și viteza de rotație a șnecurilor ~ 250-280 rpm, parametrii ce sunt menținuți constanți. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere 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 polipropilenă, cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, compatibilizator - polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, agent de ramforsare – montmorilonit, acceleratori TH și D, agenți de vulcanizare – sulf, se realizează plăci la dimensiunea de 150x150x2 mm, prin presare în matriță prin metoda compresiei. Pentru teste se obțin plăci la dimensiunea și metoda mai sus menționată cu următorii parametrii optimi stabiliți:
  - Temperatura platanelor = 165°C
  - Timp de preîncălzire – 2 minute;
  - Timp de presare – 10 minute;
  - Timp de răcire – 10 minute (răcire cu apă );
  - Presiune – 150 kN.

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.