



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00937**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. **5/2018**

(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:
• **STELESU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2013/079441 A1; KR 20120047435 A

(54) **COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE CAUCIUC NATURAL
ȘI AMIDON PLASTIFIAT**



RO 132577 B1

1 Invenția se referă la un compozit polimeric pe bază de cauciuc natural și amidon
2 plastifiat, și la procedeul de obținere a acestuia. Aceste materiale se realizează pe utilaje
3 specifice industriei de prelucrare a cauciucului, și anume: malaxor, valț, presă etc. Amidonul
4 se plastifiază și apoi este încorporat pe valț sau în malaxor în cauciucul natural, după care
5 se introduc și celelalte componente; amestecul obținut se prelucrează în produse finite prin
6 vulcanizare în presă.

7 Compozitele obținute sunt destinate obținerii unor bunuri de consum din cauciuc, cu
8 aplicații în industria alimentară, industria farmaceutică, agricultură, construcții, industria
9 chimică, industria constructoare de mașini etc.

10 Creșterea cererii de materiale regenerabile și ecologice, și schimbările în preferințele
11 consumatorilor pentru ambalaje prietenoase cu mediul înconjurător au condus la dezvoltarea
12 materialelor plastice biodegradabile. Unele rezultate privind obținerea de ambalaje
13 biodegradabile pe bază de plastomeri și fibre naturale au fost deja aplicate industrial atât în
14 România, cât și în alte țări. Studii privind obținerea de materiale elastomerice biodegradabile,
15 pe bază de cauciuc natural (NR) și amidon, nu au fost realizate până în prezent pe plan
16 național. Pe plan internațional există un interes crescut în utilizarea compozitelor pe bază de
17 elastomeri cu diferite tipuri de fibre naturale, în mai multe domenii, datorită avantajelor pe
18 care acestea le oferă. De exemplu, compozitele de NR/fibre de cocos se folosesc pentru
19 scaunele de Mercedes A-class [**Deem S. A., 2003, Class Coconuts: The Quest for
20 "Greener" Takes Daimler Chrysler to the Rain Forest,**
21 <http://popularmechanics.com/popmech/auto3/0107AUTKWFBM.html>], iar fibrele de
22 celuloză Cordenka, produse de Cordenka GmbH, sunt folosite pentru ranforsarea
23 anelopelor [www.cordenka.com].

24 Prezenta invenție se referă la obținerea unor noi categorii de materiale elastomerice,
25 pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat. Amidonul este o substanță organică ce se
26 găsește în semințele, fructele și tuberculii plantelor. Din punct de vedere al compoziției
27 chimice, amidonul este un amestec format din 2 polizaharide: amilopectină și amiloză, care
28 diferă între ele prin structură și reactivitate. El se obține din resurse regenerabile și prezintă
29 multe avantaje, cum ar fi: preț scăzut, disponibilitate, nu este toxic, și este utilizat pe scară
30 largă, în multe domenii (produsele alimentare, procesul de fabricare a hârtiei, în industria
31 chimică, industria materialelor de ambalare etc.) [**Y. P. Wu, Q. Qi, G.-H. Liang, L.-Q. Zhang,**
32 **"A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ
33 modification during latex compounding process", Carbohydrate Polymers 65 (2006)
34 109-113].**

35 Amidonul poate fi folosit ca șarjă biodegradabilă în cauciuc [**Watcharakul, S.,
36 Umsakul, K., Hodgson, B., Chumeka, W., Tanrattanakul, V., "Biodegradation of a
37 blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by Streptomyces
38 coelicolor CH13", Electronic Journal of Biotechnology, vol. 15, 2012, no. 1.
39 <http://dx.doi.org/10.2225/vol15-issuel-fulltext-10>]. Șarjele biodegradabile au constituit un
40 subiect de interes în ultimii ani, din cauza potențialului lor de a proteja mediul înconjurător
41 prin reducerea șarjelor nebiodegradabile. Ideea de a folosi amidon în amestecurile de
42 polimeri sintetici datează din 1969. Primele studii s-au bazat pe introducerea de cantități mai
43 mici de 10% de amidon în matricea sintetică, păstrând structura granulară intactă. În acest
44 caz, amidonul este sensibil la degradarea enzimatică, dar nu afectează foarte mult
45 proprietățile mecanice ale materialului final (circa 20...30 MPa rezistență la tracțiune și
46 700...900% alungire la rupere pentru amestecuri polietilenă:amidon în raport de 90:10)
47 [**Premraj R., Mukesh Doble, "Biodegradation of polymers", Indian Journal of
48 Biotechnology, vol. 4, 2005, pp. 186-193].****

RO 132577 B1

În literatura de specialitate au fost identificate brevete publicate, cu privire la
obținerea materialelor compozite cu matrice elastomerică, care conțin amidon, destinate
utilizării în diverse aplicații. Primele brevete se referă la obținerea de amestecuri
cauciuc/amidon în care elastomerul se utilizează sub formă de latex.

Brevetul **US 3480572**, "***Starch resin reinforced rubbers***", **Russell A. Buchanan
and Charles R. Russell, Peoria**, se referă la ranforsarea latexului de cauciuc neprecipitat
cu amidon gelatinizat sau xantat de amidon; se adaugă formaldehidă și un polihidroxil
selectat din grupul constând din rezorcină, catechină și pirogalol.

Brevetul **US 4005040 A**, "***Foamed and solid rubber-starch graft copolymer
compositions and method of preparation***", **George G. Maher**, se referă la obținerea unor
copolimeri grefați cu amidon în mediu apos, prin reacția solubil xantat de amidon sodic cu
un monomer vinilic polimerizabil și peroxid de hidrogen. Aceștia au fost utilizați ca șarje în
latexurile de cauciuc.

Începând cu 1997, Goodyear Tyre & Rubber Co. au obținut o serie de brevete:
US 5672639, **6273163**, **6391945**, **EP 1388567 A1**, în care amidonul a fost utilizat în
compoundurile de cauciuc pentru anvelope, în scopul de a îmbunătăți rezistența la rulare,
și pentru a reduce consumul de negru de fum.

Brevetul **US 5672639 A**, "***Starch composite reinforced rubber composition and
tire with at least one component thereof***", **Filomeno Gennaro Corvasce,
Tom Dominique Linster, Georges Thielen, Goodyear Tyre&Rubber Co**, se referă la o
compoziție de cauciuc ce conține un compozit amidon/plastifiant, și pneuri având cel puțin
un component format dintr-o astfel de compoziție de cauciuc. O astfel de componentă se
poate utiliza pentru banda de rulare circumferențială sau alte componente ale anvelopei.
Compozițul amidon/plastifiant poate fi un compozit de amidon și plastifiant, cum ar fi, de
exemplu, poli(alcool etilenvinil) și/sau acetat de celuloză. În practica acestei invenții, o
compoziție de cauciuc cuprinde cel puțin un elastomer, un compozit amidon/plastifiant,
opțional, cel puțin un agent de ranforsare de tip negru de fum, silice etc.

Brevetul **US 6273163 B1**, "***Tire with tread of rubber composition prepared with
reinforcing fillers which include starch/plasticizer composite***", **Thierry Florent Edme
Materne, Filomeno Gennaro Corvasce, Goodyear Tyre & Rubber Co**, se referă la
prepararea unei compoziții de cauciuc ce conține compozit amidon/plastifiant, împreună cu
cel puțin un agent de ranforsare suplimentar, prin utilizarea unei combinații a unui compus
disulfuric organosilan, amestecat cu o compoziție de cauciuc într-o etapă neproductivă,
urmată de adăugarea unui compus polisulfură organosilan într-o etapă ulterioară, productivă.
Invenția se referă și la compoziția de cauciuc rezultată, și la utilizarea acestora în obținerea
unor produse din cauciuc, inclusiv anvelope.

Brevetul **US 6391945 B2**, "***Rubber containing starch reinforcement and tire
having component thereof***", **Paul Harry Sandstrom, Goodyear Tyre & Rubber Co**, se
referă la o compoziție de cauciuc ce conține o combinație de amidon, amidon modificat
și/sau compozit amidon/plastifiant împreună cu un donor de metilen selectat, și/sau compuși
acceptor de metilen. Invenția se referă, de asemenea, la anvelopele care au cel puțin o
componentă formată dintr-o astfel de compoziție de cauciuc.

Documentul **EP 1388567 A1**, "***Starch composite reinforced rubber composition
and tire with at least one component thereof***", **Filomeno Gennaro Corvasce, Uwe Ernst
Frank, Marc Weydert, Rene Jean Zimmer, Goodyear Tyre & Rubber Co**, se referă la o
compoziție de cauciuc ce conține cel puțin un elastomer pe bază de diene, un compozit
amidon/plastifiant și polibutadienă maleinizată, și pneuri având cel puțin un component
format dintr-o astfel de compoziție de cauciuc.

RO 132577 B1

1 Apoi Goodyear Tyre&Rubber Co. a folosit un nou material pe bază de amidon, numit
Bio-TRED (marcă înregistrată în 2001), pentru a înlocui parțial negrul de fum și silicea la
3 obținerea de anvelope GT3, cu scopul de a reduce greutatea anvelopelor, și să scadă în
5 același timp consumul de energie în procesele de producție; acestea au fost utilizate la
mașinile Ford Fiesta.

Tot în stadiul tehnicii se regăsesc documentele **US 2013/079441 A1**, în care se
7 dezvăluie un compozit polimeric format din cauciuc natural în amestec cu amidon; amidonul
este gelatinizat cu apă, iar ca agent de compatibilizare se folosește rezorcinol-formaldehida,
9 și **KR 20120047435 A**, în care se dezvăluie obținerea amidonului plastifiat cu glicerină,
obținut prin extrudare în amestec și cu alte substanțe folosite pentru prelucrare.

11 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în stabilirea rapoartelor
optime între materiile prime, a procesului de obținere, precum și a parametrilor de lucru, care
13 au ca efect obținerea unor compozite polimerice cu caracteristici corespunzătoare obținerii
unor bunuri de consum din cauciuc, cu aplicații în industria alimentară, farmaceutică etc.

15 Compozitul polimeric pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, conform
invenției, are în compoziție: 95...100 părți în greutate cauciuc natural, până la 5 părți în
17 greutate cauciuc natural grefat cu 0,1...5 wt. % anhidridă maleică, având dublu rol de
compatibilizator și lubrifiant, 0,1...150 părți la 100 părți de cauciuc, phr, agent de ranforsare
19 de tip amidon plastifiat, până la 3 phr compatibilizator de tip polietilen glicol 4000 cu rol și de
plastifiant, până la 5 phr oxid de zinc, până la 2 phr stearină, 0,1...1 phr N-izopropil-N-fenil-
21 feniliden-diamină cu rol de antioxidant, și combinații de agenți de vulcanizare aleși dintre:
5...10 phr di(terț-butilperoxi-izopropil)benzen și până la 9 phr trimetilpropan-trimetacrilat, sau
23 1...2,5 phr sulf și până la 1 phr 2-mercaptobenzotiazol, până la 1 phr N-ciclohexil 2-benzotiazil
sulfenamină, până la 1 phr tetrametiltiuramdisulfură. Amidonul plastifiat este constituit din
25 50...70% amidon, 30...45% glicerină și opțional până la 20% apă, procentele fiind exprimate
în greutate.

27 În procedeul de obținere a compozitului polimeric conform invenției se amestecă
astfel cauciucul natural, amidonul plastifiat obținut prin amestecarea amidonului, glicerinei
29 și, opțional, a apei la o temperatură de 70°C, timp de 15 min, la 50...1000 rot/min, și
substanțele auxiliare, amestecul putând fi prelucrat pe valț cu parametrii: fricție 1:1,1, o
31 temperatură de 30...60°C, timp de 10...25 min, sau în malaxor cu parametrii: viteză de rotație
30...60 rot/min, la o temperatură de 55...65°C, timp de 5...15 min; în cazul compoziției
33 prelucrate în malaxor, aceasta se definitivează prin adăugarea agenților de vulcanizare pe
valț, la o fricție de 1:1,1, o temperatură de 30...60°C, timp de 3...5 min, compoziția finală fiind
35 prelucrată prin compresie la o temperatură de 150...170°C, cu o forță de presare de
200...300 kN, timp de 9...16 min.

37 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- 39 - scăderea toxicității mediului de lucru, precum și a produselor finite obținute;
- scăderea costurilor cu materialele;
- 41 - îmbunătățirea unor proprietăți cum ar fi cele de prelucrabilitate, fizico-mecanice,
chimice, scăderea densității etc.;
- scăderea consumului de energie în procesele de producție;
- 43 - alte avantaje legate de protecția mediului ca urmare a înlocuirii șarjelor anorganice
cu amidonul;
- 45 - utilizarea noilor compoziții și tehnologii ecologice vor conduce la scăderea
semnificativă a ratei de boli profesionale în industria cauciucului, și dezvoltarea sustenabilă,
47 prin respectarea standardelor de mediu ale UE și reducerea poluării.

RO 132577 B1

Produsele conform invenției elimină dezavantajele menționate, din stadiul tehnicii, prin aceea că în noile compozite polimerice pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat se înlocuiește total șarja anorganică (cu grad de toxicitate crescut, cum ar fi negru de fum sau silice precipitată) cu amidon sub formă de amidon plastifiat, iar compoundurile sunt obținute prin tehnica amestecării pe valț sau în malaxor Brabender, și se prelucrează în produse finite prin vulcanizare în presă, la temperaturi ridicate.

Conform prezentei invenții, amidonul, înainte de a fi introdus în amestecul de cauciuc, este plastifiat cu glicerină sau amestec de glicerină și apă, în diferite proporții. Prin plastifierea amidonului se pot îmbunătăți prelucrabilitatea și alte proprietăți necesare anumitor utilizări [B. Imre, B. Pukánszky, **Compatibilization în bio-based and biodegradable polymer blends, European Polymer Journal 49 (2013) 1215-1233**].

Utilizarea amidonului ca șarjă în matricea polimerică oferă avantaje față de șarja convențională anorganică, în special în privința biodegradabilității și lipsei de toxicitate, însă prezintă o aderență necorespunzătoare față de matricea elastomerică, deoarece amidonul este hidrofil - conține grupări hidroxil puternic polarizate, în timp ce cauciucul natural este puternic hidrofob. Această aderență interfacială nesatisfăcătoare între amidon și cauciucul natural conduce la caracteristici nerecomandate domeniului de utilizare. Îmbunătățirea proprietăților mecanice a unor astfel de compozite necesită o puternică adeziune între șarja organică - amidon și matricea polimerică - cauciuc natural. Din această cauză, pentru a îmbunătăți compatibilitatea între NR și amidon, se vor utiliza agenți de compatibilizare adecvați:

Cauciucul natural maleinizat (NR-g-AM) - există articole în literatura de specialitate [Dong, Z., Liu, M., Jia, D., Y. Zhou, "**Synthesis of natural rubber-g-maleic anhydride and its use as a compatibilizer în natural rubber/short nylon fiber composites**", Chin J Polym Sci (2013) 31: 1127. doi: 10.1007/s10118-013-1310], [Hesham Afifi, A. A. El-Wakil, "**Study of the Effect of Natural Rubber-graft-maleic Anhydride (NR-g-MA) on the Compatibility of NR-NBR Blends Using the Ultrasonic Technique**", Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 47, 2008, pp. 1032-1039, <http://dx.doi.org/10.1080/03602550802355271>], conform cărora NR-g-AM poate fi utilizat pentru a îmbunătăți compatibilitatea în diferite amestecuri pe bază de cauciuc natural cu diferite șarje sau polimeri.

Polietilen glicol - PEG 4000 - câteva studii recente [Luo S., Cao J. Wang X., "**Investigation of the interfacial compatibility of PEG and thermally modified wood flour/polypropylene composites using the stress relaxation approach, BioResources**", 8(2) 2064-2073, 2013], [Luo S-P, Cao J-Z, Wang X., "**Properties of PEG/thermally modified wood flour/polypropylene (PP) composites**", Forestry Stud. China 2012;14(4): 307-14] au arătat că PEG se poate utiliza pentru îmbunătățirea interacțiilor de la interfața dintre fibrele naturale hidrofile/matrice polimerică-hidrofobă. PEG se utilizează totodată și ca plastifiant pentru cauciuc.

Procedeele de obținere a materialelor compozite pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat cuprind operațiile de caracterizare a materiilor prime, dozarea materiilor prime și realizarea compozitului prin prelucrare pe valț sau în malaxor de tip Brabender. Produsele obținute, sub formă de amestecuri de cauciuc, se prezintă sub formă de foaie. Aceste foi de amestecuri de cauciuc prin vulcanizare, utilizând matrițe și prese de vulcanizare, conduc la obținerea de bunuri de consum din cauciuc cu proprietăți fizico-mecanice și chimice adecvate domeniului de utilizare, densități mici, preț de cost scăzut etc.

RO 132577 B1

1 Compozitele polimerice reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 95...100
2 părți în greutate de cauciuc natural, cu 0...5 părți în greutate de cauciuc natural grefat cu
3 anhidridă maleică (procentul de anhidridă maleică fiind de 0,1...5 wt. %), având dublu rol de
4 compatibilizator și lubrifiant, 0,1 până la 150 părți la 100 părți de cauciuc (phr) agent de
5 ranforsare de tip amidon plastifiat, 0...3 phr compatibilizator de tip polietilen glicol PEG 4000,
6 ce are totodată și rol de plastifiant, 0...1 phr antioxidant, agenți de vulcanizare și alte
7 ingrediente. Reticularea amestecurilor se poate realiza atât cu sulf și acceleratori de
8 vulcanizare, cât și cu peroxizi, în prezență de coagenți de vulcanizare.

9 În cele ce urmează, se vor prezenta două exemple de realizare a invenției/obținere
10 a materialului compozit pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat.

11 Exemplit 1

12 Materialele utilizate au fost:

13 - cauciuc natural pentru uz farmaceutic Crep, sub formă de foi de cauciuc de culoare
14 albă, viscozitatea Mooney 67,64 ML(1' + 4') 100°C, conținutul de materii volatile 0,5%,
15 conținutul de azot 0,45%, conținutul de cenușă 0,25%, conținutul de impurități 0,026%);

16 - amidon solubil din cartofi (substanțe insolubile în apă 0,28%, ușor biodegradabil:
17 BOD5 - 0,6 g/g - și COD - 1,2 mg/g);

18 - glicerină: aciditate liberă 0,02%, densitate 1,26 g/cm³, puritate 99,5%;

19 - agenți de reticulare:

20 - 8 părți la 100 părți de cauciuc (phr) peroxid de tip di(terț-butilperoxi-
21 izopropil)benzen Perkadox 14-40B-GB (densitate 1,60 g/cm³, conținutul de oxigen activ
22 3,8%, conținutul de peroxid 40%);

23 - 3 phr coagent de reticulare de tip trimetilpropan-trimetacrilat TMPT DL 75
24 (conținutul de cenușă 22%, densitate 1,36 g/cm³, conține agent activ 75 ± 3%, pH=9,2);

25 - 1 phr antioxidant Richon IPPD (4010 NA) N-Izopropil - N-fenil - fenilen-
26 diamina, puritate 98%, masa moleculară 493,6374.

27 Pentru plastifierea amidonului, amidonul (50%), apa (20%) și apoi glicerina (30%) se
28 amestecă la 70°C timp de 15 min, la 50...100 rpm. Se lasă 1 h la temperatura camerei, apoi
29 în etuvă 22 h la 80°C, și apoi 2 h la 110°C. Se lasă 16 h într-un loc uscat, pentru stabilizare.
30 Amestecurile au fost obținute prin tehnica amestecării utilizând un valț. Modul de lucru la valț
31 a fost:

32 - cauciucul natural (NR) se introduce pe valț și se omogenizează 3 min;

33 - antioxidantul se adaugă și se înglobează prin amestecare timp de 2 min;

34 - se adaugă și se înglobează 32 phr amidon plastifiat, prin amestecare timp de
35 10 min;

36 - se introduc agenții de vulcanizare, prin amestecare timp de 2 min;

37 - amestecul se omogenizează timp de 3 min și se scoate de pe valț sub formă de
38 foaie.

39 Parametrii de lucru: fricția de 1:1,1 și temperatura de 30...50°C.

40 Bunurile de consum din cauciuc se obțin prin metoda compresiei, utilizând o presă
41 hidraulică.

42 Parametrii de lucru: temperatura 165°C, forța de presare 300 kN și timpul de
43 vulcanizare 16 min.

44 Proprietățile fizico-mecanice ale compozitelor obținute depind de cantitatea de
45 amidon plastifiat introdusă în amestecul de cauciuc, astfel: duritatea crește, elasticitatea
46 scade, iar rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere variază neuniform la creșterea
47 cantității de amidon plastifiat din amestec.

RO 132577 B1

Caracteristicile fizico-mecanice determinate pentru compozitele pe bază de cauciuc natural și amidon, obținute pe valț și vulcanizate cu peroxid și coagent de vulcanizare prezentat, sunt următoarele:	1
- duritate: 48°ShA;	3
- elasticitate: 40%;	5
- rezistență la rupere: 6,8 N/mm ² ;	7
- alungire la rupere: 560%;	9
- densitate: 1,09 g/cm ³ ;	9
- rezistența la sfâșiere: 19,5 N/mm;	9
- variația masei în apă după 22 h: 8,48%.	11
Exemplul 2	11
Materialele utilizate au fost similare cu cele prezentate în exemplul 1, și în plus s-au utilizat:	13
- anhidrida maleică pentru sinteză (temperatura de topire 52°C), pentru maleinizarea cauciucului natural;	15
- polietilen glicol PEG 4000 (densitate 1,128 g/cm ³ , punct de topire 4...8°C);	17
- agenți de vulcanizare:	17
- sulf - conținut de sulf 99,5%, punct de topire 117 °C, conținut de cenușă 0,1%;	19
- 2 mercaptobenzotiazol (MBT) - masa moleculară 167,2, punct de topire 179°C, densitate 1,42 g/cm ³ ;	21
- N-ciclohexil 2-benzotiazil sulfenamina (CBS) - masa moleculară 264,4, punct de topire 101°C, densitate 1,31 g/cm ³ ;	23
- tetrametiltiuramdisulfura (TMTD) - masa moleculară 240,4, punct de topire 156°C, densitate 1,43 g/cm ³ .	25
Activatori de vulcanizare: oxid de zinc calitatea I și stearină.	27
Pentru plastifierea amidonului, se amestecă amidonul (65%) cu glicerina (35%) timp de 7 min la 1000 rpm și 70°C, până se obține un amestec omogen. Se lasă 16 h într-un loc uscat, pentru stabilizare. Obținerea cauciucului maleinizat (NR-g-AM) s-a realizat prin amestecarea pe valț a cauciucului natural cu 5 phr anhidridă maleică și 0,75 phr di(terț-butilperoxi-izopropil)benzen. Foaia de amestec de cauciuc natural cu anhidridă maleică s-a utilizat după menținerea timp de 1 h la 160°C, și apoi stabilizarea la temperatura camerei circa 16 h.	29
Amestecurile au fost obținute prin tehnica amestecării pe malaxorul Brabender.	31
Modul de lucru la malaxor a fost:	33
- cauciucul natural (NR) și cauciucul natural maleinizat (NR-g-AM) sunt introduse în malaxor și se plastificază până la o valoare a momentului de torsiune constantă, timp de 2 min;	35
- se adaugă și se înglobează 60 phr amidon plastifiat, timp de 4 min;	37
- 5 phr oxid de zinc, 1 phr stearină, 3 phr polietilenglicol PEG 4000 și 1 phr antioxidant sunt adăugate și înglobate în amestec, prin amestecare timp de 2 min;	39
- se omogenizează - circa 1 min la moment de torsiune constant.	41
Parametrii de lucru: viteza de rotație 30/60 rot/min, temperatura de 60 ± 5°C.	43
Agenții de vulcanizare: 1,5 phr sulf și acceleratorii de vulcanizare (câte 0,5 phr din fiecare) sunt înglobați pe valț : fricția 1:1,1, temperatura de 30...50°C și timp de lucru 4 min. Amestecul se scoate de pe valț sub formă de foaie. Bunurile de consum din cauciuc se obțin prin metoda compresiei, utilizând o presă hidraulică. Parametrii de lucru: temperatura 165°C, forța de presare 300 kN și timpul de vulcanizare de 9 min.	45
	47

RO 132577 B1

1 Proprietățile fizico-mecanice ale compozitelor obținute depind de cantitatea de
amidon plastifiat introdusă în amestecul de cauciuc, astfel:

3 - duritatea crește și elasticitatea scade ca urmare a creșterii cantității de amidon
plastifiat din amestec, indicând faptul că acesta poate conduce la ranforsarea amestecului
5 de cauciuc, înlocuind astfel șarja anorganică;

7 - introducerea unor cantități mari de amidon plastifiat (90...150 phr) conduce la o
scădere a rezistenței la rupere și a rezistenței la sfâșiere, însă proprietățile fizico-mecanice
și chimice se mențin la valori adecvate unor aplicații pentru industria alimentară și
9 farmaceutică.

11 Caracteristicile fizico-mecanice și chimice determinate pentru compozitele pe bază
de cauciuc natural și amidon sunt următoarele:

13 - duritate: 48°ShA;

- elasticitate: 30%;

15 - rezistență la rupere: 7,2 N/mm²;

- alungire la rupere: 780%;

- densitate: 1,06 g/cm³;

17 - rezistența la sfâșiere: 14 N/mm;

19 - variația masei după imersie 22 h în: apă de 10,04%, în alcool etilic de 10,50%, în
ulei de floarea-soarelui de 15,30%, în soluție 5% glucoză de 2,54%, în soluție 0,9% clorură
de sodiu de 15,05%.

RO 132577 B1

Revendicări

1. Compozit polimeric pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, **caracterizat prin aceea că** are în compoziție: 95...100 părți în greutate cauciuc natural, până la 5 părți în greutate cauciuc natural grefat cu 0,1...5 wt.% anhidridă maleică, având dublu rol de compatibilizator și lubrifiant, 0,1...150 părți la 100 părți de cauciuc, phr, agent de ranforsare de tip amidon plastifiat, până la 3 phr compatibilizator de tip polietilen glicol 4000, cu rol și de plastifiant, până la 5 phr oxid de zinc, până la 2 phr stearină, 0,1...1 phr N-izopropil-N-fenil-feniliden-diamină cu rol de antioxidant, și combinații de agenți de vulcanizare alese dintre: 5...10 phr di(terț-butilperoxi-izopropil)benzen și până la 9 phr trimetilpropan-trimetacrilat, sau 1...2,5 phr sulf și până la 1 phr 2-mercaptobenzotiazol, până la 1 phr N-ciclohexil 2-benzotiazil sulfenamină, până la 1 phr tetrametiltiuramdisulfură. 1
2. Compozit polimeric, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amidonul plastifiat este constituit din 50...70% amidon, 30...45% glicerină și opțional până la 20% apă, procentele fiind exprimate în greutate. 3
3. Procedeu de obținere a compozitului polimeric definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se amestecă cauciucul natural, amidonul plastifiat obținut prin amestecarea amidonului, glicerinei și opțional a apei la o temperatură de 70°C, timp de 15 min, la 50...1000 rot/min, și substanțele auxiliare, amestecul putând fi prelucrat pe valț cu parametrii: fricție 1:1,1, o temperatură de 30...60°C, timp de 10...25 min, sau în malaxor cu parametrii: viteză de rotație 30...60 rot/min, la o temperatură de 55...65°C, timp de 5...15 min; în cazul compoziției prelucrate în malaxor, aceasta se definitivează prin adăugarea agenților de vulcanizare pe valț, la o fricție de 1:1,1, o temperatură de 30...60°C, timp de 3...5 min, compoziția finală fiind prelucrată prin compresie la o temperatură de 150...170°C, cu o forță de presare de 200...300 kN, timp de 9...16 min. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 513/2019