



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00322**

(22) Data de depozit: **29/05/2017**

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

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

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

(72) Inventatori:  
• **STELESCU 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;**

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**MAGDY M. SENNA, RASHA M. MOHAMED,  
AMIRA N. SHEHAB-ELDIN, SABRNAL  
EL-HAMOULY, "CHARACTERIZATION OF  
ELECTRON BEAM IRRADIATED  
NATURAL RUBBER/MODIFIED STARCH  
COMPOSITES", JOURNAL OF  
INDUSTRIAL AND ENGINEERING  
CHEMISTRY, VOL. 18, PP. 1654-1661, 2012**

(54) **MATERIAL ELASTOMERIC CU REZISTENȚĂ CRESCUTĂ  
LA RADIAȚII, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**



# RO 132921 B1

1           Invenția se referă la un material elastomeric cu rezistență crescută la radiații, pe bază  
de cauciuc natural și amidon plastifiat, care sunt destinate obținerii unor articole din cauciuc  
3       cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică etc, și la un procedeu  
de obținere a acestui material. Datorită rezistenței crescute de radiații, aceste materiale pot  
5       fi reesterilizate prin iradiere și se pot reutiliza. Alte posibile aplicații: covoare din cauciuc, plăci  
tehnice, furtunuri, tuburi de cauciuc pentru irigație, amortizoare de vibrații, echipamente  
7       de radioprotecție, diferite garnituri și alte articole tehnice din cauciuc.

          În literatura de specialitate au fost identificate brevete publicate de Goodyear Tyre  
9       & Rubber Co. în care amidonul a fost utilizat în compozițiile de cauciuc pentru anvelope,  
în scopul de a îmbunătăți rezistența la rulare și pentru a reduce consumul de negru de fum.  
11      Astfel, patentul **US 5672639 A/1997: "Starch composite reinforced rubber composition  
and tire with at least one component thereof", Filomeno Gennaro Corvasce, Tom  
13      Dominique Linster, Georges Thielen, Goodyear Tyre & Rubber Co**, se referă la o  
compoziție de cauciuc ranforsat cu un compozit amidon/plastifiant și pneuri având cel puțin  
15      un component (cum ar fi banda de rulare circumferențială etc) format dintr-o astfel de compo-  
ziție de cauciuc. În compozitul amidon/plastifiant se poate utiliza ca plastifiant poli(alcool  
17      etilvinil) și/sau acetat de celuloză. Vulcanizarea se realizează cu sulf și acceleratori. Com-  
pozițiile conform acestei invenții cuprind cel puțin un elastomer, un compozit amidon/plas-  
19      tifiant, opțional, cel puțin un agent de ranforsare de tip negru de fum, silice etc. Iar brevetul  
**US 6273163 B1/2001, "Tire with tread of rubber composition prepared with reinforcing  
21      fillers which include starch/plasticizer composite", Thierry Florent Edme Materne,  
Filomeno Gennaro Corvasce, Goodyear Tyre & Rubber Co**, se referă la prepararea unui  
23      compound de cauciuc care conține un compozit amidon/plastifiant, împreună cu cel puțin un  
agent de ranforsare suplimentar, un compus disulfuric organosilan amestecat cu o compo-  
25      ziție de cauciuc obținută într-o etapă neproductivă, urmată de adăugarea unui compus de  
polisulfură de organosilan realizat într-o etapă ulterioară, productivă. Vulcanizarea este cu  
27      sulf și acceleratori de vulcanizare. Invenția se referă și la compoziția de cauciuc rezultată și  
utilizarea acesteia în obținerea unor produse din cauciuc, inclusiv anvelope.

29      Față de brevetele menționate, în prezenta invenție, se elimină șarja anorganică care  
este înlocuită cu amidon plastifiat, iar reticularea cu sulf și acceleratori de vulcanizare (care  
31      conduce la formarea de nitrozamine în procesul de vulcanizare - substanțe cancerigene)  
este înlocuită cu o prevulcanizare în presă la temperaturi ridicate utilizând cantități reduse  
33      de peroxid, urmată de finalizarea reticulării prin iradiere cu electroni accelerați.

          În literatura de specialitate au fost identificate brevete publicate cu privire la  
35      vulcanizarea indusă de radiații ionizante a unor materiale din cauciuc, după cum urmează:

37      Documentul **US 3131139 A "Radiation induced vulcanization of rubber latex",  
David S Ballantine, Robert B Mesrobian, Donald J Metz, 1964**, se referă la vulcanizarea  
unor materiale pe bază de cauciuc natural sau sintetic, prin iradiere cu radiații de înaltă  
39      energie, cum ar fi radiații gamma. Pentru reducerea dozei de iradiere necesară pentru a  
vulcaniza cauciucul natural sau sintetic, se utilizează un monomer vinilic, iar vulcanizarea  
41      are loc la 56...59°C.

43      Documentul **US 2763609, "Vulcanization of silicone rubber with high energy  
electrons", Frederick M. Lewis, Ballston Lake, and Elliott J. Lawton, Schenectady, N.  
Y., assigns to General Electric Company, a Corporation of New York, din 1956 și  
45      documentul **US 4490314 A, Radiation cured silicone rubber articles, John G. DuPont,  
Paul A. Goodwin, High Voltage Engineering Corporation din 1984**, se referă la reticu-  
47      larea cu radiații ionizante de energii înalte a unor amestecuri de cauciuc siliconic de diferite  
compoziții, în prezența unor monomeri.**

# RO 132921 B1

Prezenta invenție aduce îmbunătățiri față de aceste trei documente, prin faptul că materialele elastomerice sunt modelate prin prevulcanizate în presă la temperaturi ridicate și un timp de vulcanizare redus, utilizând cantități mici de agent de vulcanizare, urmată de o procesare prin iradiere cu electroni accelerați (în care nu se utilizează matrițe, volumul ocupat de semifabricate în acceleratorul de electroni fiind cu mult redus), la o doză de 2,5 Mrad, în vederea finalizării reticulării, sterilizării și îmbunătățirii unor proprietăți. Conform standardului EN 552/2001 referitor la cerințele pentru aplicarea sterilizării cu radiații ionizante a dispozitivelor medicale, sunt acceptate două moduri de abordare în stabilirea dozei de sterilizare și anume: (a) cunoașterea numărului și radiosensibilității populației microbiene prezente pe sau în dispozitivul medical; (b) utilizarea unei doze minime de 2,5 Mrad. În țările dezvoltate peste 50% din produsele medicale sunt sterilizate prin iradiere cu radiații ionizante [Sterilization of medical devices - Validation and routine control of sterilization by irradiation, European Standard, EN 552:1994]. Procesul este nepoluant și nu eliberează gaze toxice. Produsele obținute din materialele elastomerice conform prezentei invenții, pot fi reesterilizate după utilizare de minimum 3 ori, deoarece prezintă stabilitate ridicată la iradiere prin introducerea în compoziție a unui polimer care se degradează ușor prin iradiere, și anume amidonul [Stability and stabilization of polymers under irradiation, IAEA, Vienna, 1999, ISSN 1011-4289, Printed by the IAEA în Austria, 1999].

Produsele conform invenției, se diferențiază de documentele menționate, 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 și se prelucrează în produse finite prin modelare/prevulcanizare în presă la temperaturi ridicate și un timp de vulcanizare redus, urmată de o procesare prin iradiere cu electroni accelerați în vederea finalizării reticulării, sterilizării și îmbunătățirii unor proprietăți.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor materiale pe bază de cauciuc natural cu caracteristici specifice utilizării în industria alimentară și/sau farmaceutică.

Materialul elastomeric pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, cu rezistență crescută la radiații, destinat obținerii unor articole din cauciuc cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică, conform invenției, este constituit, în părți masice, din 95...100 părți cauciuc natural, 0,5...60 părți, raportat la 100 părți cauciuc, agent de ranforsare de tip amidon plastifiat cu glicerină, până la 3 părți, raportate la 100 părți cauciuc, plastifiant de tip polietilen glicol PEG 4000, 1 parte antioxidant de tip N-Izopropil - N-fenil-fenilendiamină, 0,2...2 părți peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen, până la 3 părți monomer polifuncțional de tip trimetilpropan-trimetacrilat și ingrediente în sine cunoscute de tip oxid de zinc și stearină.

Procedeele de obținere a materialului elastomeric conform invenției constă în amestecarea pe valț sau pe un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender a cauciucului natural cu cauciucul natural maleinizat și se înglobează oxidul de zinc, stearina, polietilenglicolul, antioxidantul și amidonul plastifiat, la o temperatură de 55...75°C, timp de 12...20 min, apoi se adăugă agenții de vulcanizare la o temperatură de maximum 60°C, timp de 3...5 min obținându-se un amestec sub formă de foaie cu o grosime de 2 mm, urmată de o prevulcanizare prin metoda compresiei, la o temperatură de 155...165°C, presiune de 300 MPa și timp de presare de 5 min, după care are loc procesarea prin iradiere a semiproduselor ambalate în folie de polietilenă, la o temperatură de 25°C, cu o doză de iradiere de 2,5 Mrad, rezultând un material compozit stabil și sterilizat, cu o duritate de 40...60° ShA, o rezistență la rupere de 4,5...7,5 N/mm<sup>2</sup> și o alungire la rupere de 700...800%, material care poate fi reesterilizat după utilizare de minimum 3 ori prin iradiere cu 2,5 Mrad.

# RO 132921 B1

1           Avantajele invenției în raport cu stadiul actual:

3           - se obțin direct produse sterile care se pot utiliza în domeniul farmaceutic, alimentar,  
3           medical; aceste produse pot fi resterilizate după utilizare de minimum 3 ori, deoarece mate-  
3           rialul elastomeric din care sunt realizate produsele prezintă stabilitate ridicată la iradiere;

5           - avantaje legate de protecția mediului ca urmare a înlocuirii șarjelor anorganice cu  
5           amidonul, utilizarea unor agenți de reticulare cu grad de toxicitate redus și reducerea  
7           cantității agenților de reticulare;

7           - scăderea semnificativă a ratei de boli profesionale în industria cauciucului și dezvol-  
9           tarea sustenabilă prin respectarea standardelor de mediu ale UE și reducerea poluării ca  
9           urmare a utilizării noilor compoziții și tehnologii ecologice.

11           Materialele compozite pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, conform inven-  
11           ției, au următoarea compoziție: 95...100 părți în greutate de cauciuc natural, până la 5 părți  
13           în greutate compatibilizator, 0,5 până la 60 părți la 100 părți de cauciuc (phr) agent de ranfor-  
13           sare de tip amidon plastifiat, până la 3 phr plastifiant polietilen glicol PEG 4000, 0...1 phr anti-  
15           oxidant, 0,2...2 phr peroxid, 0...3 phr monomer polifuncțional și alte ingrediente în sine  
15           cunoscute.

17           Reticularea amestecurilor se realizează în două etape. În prima etapă se realizează  
17           o prevulcanizare în presă la temperaturi ridicate utilizând cantități reduse de peroxid în  
19           prezența unui monomer polifuncțional, iar în a doua etapă are loc finalizarea reticulării prin  
19           iradiere cu electroni accelerați.

21           Procedeul de obținere a materialelor compozite pe bază de cauciuc natural și amidon  
21           plastifiat, cuprinde: operațiile de caracterizare a materiilor prime, dozarea materiilor prime  
23           și realizarea compozitului prin prelucrare pe valț sau în malaxor de tip Brabender. Semifabri-  
23           catele obținute sub formă de amestecuri de cauciuc se prezintă sub formă de foaie. Aceste  
25           foi de amestecuri de cauciuc sunt pre-vulcanizare utilizând matrițe și prese de vulcanizare,  
25           obținând forma finală a produselor. Prin procesarea cu radiații ionizante la doze de circa 2,5  
27           Mrad a semifabricatelor din cauciuc obținute, se finalizează reticularea și se obțin bunuri de  
27           consum din cauciuc sterile, cu proprietăți fizico-mecanice și chimice adecvate domeniului de  
29           utilizare și preț de cost scăzut.

În continuare se dau două exemple de realizare a invenției:

## 31           **Exemplul 1**

31           *Materiale din cauciuc natural și 30 phr amidon plastifiat cu rezistență crescută la*  
33           *radiații obținute prin procesare cu electroni accelerați*

Materialele utilizate au fost:

35           - elastomer - cauciuc natural pentru uz farmaceutic Crep, sub formă de foi de cauciuc  
35           de culoare albă, vâscozitatea Mooney 67,64 ML(1' + 4') 100°C, conținutul de materii volatile  
37           0,5%, conținutul de azot 0,45%, conținutul de cenușă 0,25%, conținutul de impurități 0,026%;

39           - amidon - amidon solubil din cartofi (substanțe insolubile în apă 0,28%, pierdere prin  
39           uscare - 16,9%, ușor biodegradabil: BOD5 - 0,6 g/g - și COD - 1,2 mg/g);

41           - plastifiant pentru amidon - glicerină: aciditate liberă 0,02%, densitate 1,26 g/cm<sup>3</sup>,  
41           puritate 99,5%.

- agenți de vulcanizare:

43           - peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen Perkadox 14-40B-GB  
43           (densitate 1,60 g/cm<sup>3</sup>, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%);

45           - coagent de reticulare/monomer polifuncțional de tip trimetilpropan-trime-  
45           tacrilat TMPT DL 75 (conținutul de cenușă 22%, densitate 1,36 g/cm<sup>3</sup>, conține agent activ  
47           75 ± 3%, pH 9,2).

# RO 132921 B1

- antioxidant Richon IPPD (4010 NA) N-Izopropil - N-fenil - fenilen-diamina, puritate 98%, masa moleculară 493,6374.	1
- anhidrida maleică pentru sinteza S6855208 (temperatura de topire 52°C) pentru obținerea compatibilizatorului - cauciucul natural maleinizat;	3
- plastifiant - polietilen glicol PEG 4000 (densitate 1,128 g/cm <sup>3</sup> , punct de topire 4...8°C). Alte ingrediente: oxid de zinc calitate I, stearină.	5
Pentru plastifierea amidonului, s-a amestecat amidonul (65%) cu glicerină (35%) până s-a obținut un amestec omogen.	7
Obținerea compatibilizatorului (cauciucul natural maleinizat) s-a realizat prin amestecarea pe valț a cauciucului natural cu 5 phr (părți la 100 părți cauciuc) anhidrida maleică și 0,75 phr peroxid. Foaia de amestec de cauciuc natural cu anhidrida maleică s-a utilizat după menținerea timp de 1 h în etuva la 160°C și apoi stabilizarea la temperatura camerei circa 16 h.	9
Obținere compounduri pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat. Amestecurile au fost obținute prin tehnica amestecării pe un valț. Modul de lucru a fost: cauciucul natural și cauciucul natural maleinizat sunt legate pe valț (circa 3'), se înglobează oxidul de zinc, stearina, polietilenglicolul PEG 4000 și antioxidantul (2'), se adaugă și se înglobează treptat amidonul plastifiat (5-15'), se adaugă peroxidul și monomerul polifuncțional (2'), se omogenizează amestecul și se scoate de pe valț sub formă de foaie de circa 2 mm grosime (3'). Parametrii de lucru: fricție 1:1,1, temperatura 55...75°C, timp de lucru 15...25'. S-a realizat o probă martor (fără amidon) și o probă care conține 30 phr amidon plastifiat cu glicerină.	11
Prevulcanizarea s-a realizat prin metoda compresiei, utilizând o presă hidraulică. Parametrii de lucru: temperatura 165°C, presiunea 300 MPa și timpul de presare 5'.	13
Procesarea prin iradiere a probelor s-a realizat utilizând un accelerador liniar de electroni cu undă progresivă, care generează la ieșirea din structura de accelerare, impulsuri de electroni de 3,75 ms, cu frecvența de repetiție reglabilă între 50 Hz și 250 Hz, energie medie de 5,5 MeV și curent în impuls de 130 mA. Debitul de doză în fascicul baleiat, la frecvența maximă de repetiție a impulsurilor de fascicul de 250 Hz și la 50 cm de fereastra de ieșire a electronilor din baleior este de 2,5 Mrad/min. Semiprodusele ambalate în folie de polietilenă, au fost iradiate în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25°C. Reticularea se finalizează prin iradierea probelor cu 2,5 Mrad. Această doză asigură și sterilizarea produsului.	15
Proprietățile fizico-mecanice se îmbunătățesc la probă care conține 30 phr amidon plastifiat față de cea martor astfel: (a) duritatea crește (de la 25°ShA la 35°ShA), elasticitatea scade (de la 30% la 28%) și rezistența la rupere crește de la 5 N/mm <sup>2</sup> la 7,3 N/mm <sup>2</sup> ca urmare a ranforsării amestecului (b) rezistența la sfâșiere (14-14,1 N/mm), și alungirea la rupere (793...800%) nu prezintă modificări semnificative.	17
Rezistența la acțiunea lichidelor determinată conform ISO 1817/2015, indică faptul că aceasta depinde de comportarea componentelor amestecurilor în mediile de imersie; astfel, cauciucul natural este hidrofob (variația masei în apă are valori foarte mici) iar amidonul are un caracter hidrofil - absoarbe apa, și odată cu mărirea cantității de amidon din amestecuri, are loc o creștere a variației masei în: apa (de la 2,9% la 3,8%), ser fiziologic - soluție 0,9% NaCl (de la 3,9% la 5,2%) sau soluție 5% glucoză (de la 4,4% la 5,1%).	19
Fracția de gel prezintă valori de peste 95% pentru toate probele și variază neuniform cu maximum 0,9% la modificarea cantității de amidon.	21
Densitatea de reticulare determinată utilizând ecuația Flory-Rehner prezintă o creștere de la 0,67 x 10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> la 0,79 x 10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> odată cu creșterea cantității de amidon, indicând faptul că are loc o ranforsare a amestecurilor.	23

# RO 132921 B1

1 După iradierea probelor cu 1, 2 și respectiv 3 iradieri cu doze de 2,5 Mrad care pot  
fi corespunzătoare unor sterilizări succesive, apar modificări ale caracteristicilor astfel: (a)  
3 proprietățile fizico-mecanice prezintă valori bune, cu modificări ale caracteristicilor de  
maximum 25%: (duritatea crește de la 35°ShA la 38°ShA, elasticitatea se modifică între  
5 24...30%, rezistența la rupere prezintă valori bune de 5,6...7,3 N/mm<sup>2</sup>, alungirea la rupere  
este de 707...800% și rezistența la sfâșiere prezintă variații între 11...14 N/mm); (b) are loc  
7 o îmbunătățire a comportării compozitelor în diferite medii lichide cum ar fi: apa (variația  
masei scade de la 3,86% la 3,52%), ser fiziologic - soluție 0,9% NaCl (de la 5,2% la 4%) sau  
9 soluție 5% glucoza (de la 4,3% la 4%). Densitatea de reticulare crește de la  
0,79 x 10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup> la 1,07 x 10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup> odată cu creșterea dozei de iradiere, indicând  
11 faptul că în urma procesării cu electroni accelerați, ponderea reacțiilor de reticulare este mai  
mare decât cea a reacțiilor de degradare/scindare. Acest lucru a fost evaluat cantitativ prin  
13 determinarea raportului dintre ponderea reacțiilor de reticulare în raport cu cele de scindare,  
utilizând ecuația Charlesby-Pinner [A. Charlesby, S.H. Pinner, **Analysis of the solubility  
15 behaviour of irradiated polyethylene and other polymers, Proc. Royal Soc. London,  
249A (1959) 367-386**]. Pentru toate compozitele analizate, s-a observat faptul că ponderea  
17 reacțiilor de reticulare este mai mare decât cea a celor de scindare și se îmbunătățește pe  
măsură ce crește cantitatea de amidon din compozit, sugerând o stabilitate bună a materialu-  
19 lui compozit la creșterea dozei de iradiere cu electroni accelerați. Deci pentru probele pe  
bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, după 3 iradieri succesive cu doze de 2,5 Mrad  
21 nu apar degradări ale probelor și în plus, se observă chiar o îmbunătățire a unor caracte-  
ristici.

## 23 Exemplul 2

*Materiale din cauciuc natural și 60 phr amidon plastifiat cu rezistența crescută la  
25 radiații obținute prin procesare cu electroni accelerați*

Materialele utilizate au fost similare cu cele prezentate în exemplul 1. S-a realizat o  
27 probă care conține 60 phr amidon plastifiat cu glicerină, care s-a comparat cu o probă martor  
(fără amidon).

29 Etapele procesului tehnologic și parametrii de lucru sunt identici cu cei prezentați în  
exemplul anterior.

31 Proprietățile fizico-mecanice se modifică la proba care conține 60 phr amidon plasti-  
fiat față de cea martor astfel: (a) duritatea crește (de la 25°ShA la 41°ShA), elasticitatea  
33 scade (de la 30% la 26% ca urmare a ranforsării amestecului, (b) rezistența la rupere  
(4,5...5 N/mm<sup>2</sup>) și alungirea la rupere (773-793) nu prezintă modificări semnificative.

35 Rezistența la acțiunea lichidelor depinde de comportarea componentelor amestecuri-  
lor în mediile de imersie; astfel, cauciucul natural este hidrofob iar amidonul are un caracter  
37 hidrofil, și prin urmare, la proba care conține amidon în amestecuri, are loc o creștere a  
variației masei în: apă (de la 2,9% la 7,1%), ser fiziologic - soluție 0,9% NaCl (de la 3,9% la  
39 6,4%) sau soluție 5% glucoză (de la 2% la 5,9%).

Fracția de gel prezintă valori de peste 95% pentru ambele probe. Densitatea de  
41 reticulare determinată utilizând ecuația Flory-Rehner prezintă o creștere de la  
0,67 x 10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup> la 0,83 x 10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup> odată cu creșterea cantității de amidon, indicând  
43 faptul că are loc o ranforsare a amestecurilor.

După iradierea probelor cu 1, 2 și respectiv 3 iradieri cu doze de 2,5 Mrad care pot  
45 fi corespunzătoare unor sterilizări succesive, apar modificări ale proprietăților fizico-mecanice  
similare cu cele observate în exemplul 1, astfel: duritatea crește de la 41°ShA la 46°ShA,  
47 elasticitatea se modifică între 24...30%, rezistența la rupere prezintă valori bune de  
4,5...5,8 N/mm<sup>2</sup>, alungirea la rupere este de 693...773% și rezistența la sfâșiere prezintă

## RO 132921 B1

variații între 10...13 N/mm. Au loc modificări de maximum 22% ale comportării materialului în diferite medii lichide cum ar fi: apa (variația masei scade de la 7,1% la 6,9%), ser fiziologic - soluție 0,9% NaCl (6,3...7,7%) sau soluție 5% glucoză (5,9...6,7%). Densitatea de reticulare crește de la  $0,83 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  la  $1,09 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  odată cu creșterea dozei de iradiere. Evaluând comportarea la iradiere a probei utilizând ecuația Charlesby-Pinner, s-a observat faptul că ponderea reacțiilor de reticulare este mai mare decât cea a celor de scindare, sugerând o stabilitate bună a materialului compozit la creșterea dozei de iradiere cu electroni accelerați. Deci, produsele finite pot fi restilizate după utilizare de minimum 3 ori prin iradiere cu 2,5 Mrad.

# RO 132921 B1

## Revendicări

1

3

5

7

9

11

1. Material elastomeric pe bază de cauciuc natural și amidon plastifiat, cu rezistență crescută la radiații, destinat obținerii unor articole din cauciuc cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică, **caracterizat prin aceea că**, este constituit, în părți masice, din 95...100 părți cauciuc natural, 0,5...60 părți, raportat la 100 părți cauciuc, agent de ranforsare de tip amidon plastifiat cu glicerină, până la 3 părți, raportate la 100 părți cauciuc, plastifiant de tip polietilen glicol PEG 4000, 1 parte antioxidant de tip N-Izopropil - N-fenil-fenilen-diamină, 0,2...2 părți peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen, până la 3 părți monomer polifuncțional de tip trimetilpropan-trimetacrilat și ingrediente în sine cunoscute de tip oxid de zinc și stearină.

13

15

17

19

21

23

2. Procedeu de obținere a materialului elastomeric conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se amestecă pe valț sau pe un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender cauciucul natural cu cauciucul natural maleinizat și se înglobează oxidul de zinc, stearina, polietilenglicolul, antioxidantul și amidonul plastifiat, la o temperatură de 55...75°C, timp de 12...20 min, apoi se adăugă agenții de vulcanizare la o temperatură de maximum 60°C, timp de 3...5 min obținându-se un amestec sub formă de foaie cu o grosime de 2 mm, urmată de o prevulcanizare prin metoda compresiei, la o temperatură de 155...165°C, presiune de 300 MPa și timp de presare de 5 min, după care are loc procesarea prin iradiere a semiproduselor ambalate în folie de polietilenă, la o temperatură de 25°C, cu o doză de iradiere de 2,5 Mrad, rezultând un material compozit stabil și sterilizat, cu o duritate de 40...60° ShA, o rezistență la rupere de 4,5...7,5 N/mm<sup>2</sup> și o alungire la rupere de 700...800%, material care poate fi reesterilizat după utilizare de minimum 3 ori prin iradiere cu 2,5 Mrad.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 84/2021