



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00653**

(22) Data de depozit: **14/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(71) Solicitant:
• **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;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE CAUCIUC NATURAL
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

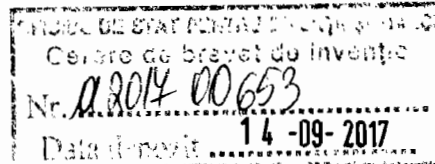
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un nanocompozit pe bază de cauciuc natural, utilizat pentru fabricarea unor articole din cauciuc, și la un procedeu de obținere a acestuia. Nanocompozitul conform invenției este constituit, în părți în greutate, din 100 părți cauciuc natural, 3...7 părți argilă stratificată de tip montmorillonit modificat organic, până la 20 părți silice precipitată, 20...40 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10...30 părți plastifiant pentru amidon de tip glicerină, până la 3% agent de cuplare silanic, respectiv, polietilenglicol, alte ingrediente

uzuale, 0,5...1 antioxidant, 4...9 părți peroxid. Procedeu conform invenției constă în amestecarea în topitură a componentelor, adăugarea agenților de vulcanizare și vulcanizarea amestecului în presă, rezultând un compozit având o duritate de 50...60°ShA, o rezistență la rupere de 5...12 N/mmp, o elasticitate de 35...45% și o rezistență la sfâșiere de 14...27 N/mmp.

Revendicări: 2





2

NANOCOMPOZIT PE BAZA DE CAUCIUC NATURAL SI PROCEDEU DE OBTINERE

Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la realizarea unor nanocompozite pe baza de cauciuc natural, amidon plastifiat si argila stratificata de tip montmorilonit modificata organic (OMMT), care sunt destinate obtinerii unor articole din cauciuc cu aplicatii in medicina, industria alimentara, industria farmaceutica etc.

Descrierea stadiului actual

Nanocompozitele polimerice pe baza de argila stratificata au atras interesul atat in cercetarea fundamentala cat si in cea cu aplicatii industriale, prin faptul ca prezinta o combinatie de proprietati pe care nu le au componentele lor sau compozitele clasice. Comparativ cu amestecul de elastomer de la care s-a pornit, aceste nanocompozite prezinta imbunatatiri ale proprietatilor mecanice, rezistentei la apa, stabilitatii chimice etc. [Maurizio Galimberti, Rubber-clay nanocomposites: science, technology, and applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011]. Toate aceste avantaje sunt obtinute prin introducerea unei cantitati mici de nanoșarjă de tip argila stratificata (mai puțin de 7% procente de masă). Cea mai frecvent utilizată argilă pentru obținerea nanocompozitelor este montmorilonitul. Pentru a realiza o dispersie la scară nanometrică a argilei în matricea polimerică, argila este modificată cu săruri de alchil amoniu sau fosfoniu, care permit modificarea polarității suprafeței și mărirea distanței dintre staturile argilei. În acest mod, argila poate fi ușor dispersată în matricea polimeră și se formează nanocompozite cu structură intercalată sau exfoliată. Intercalarea și exfolierea argilei este cel mai important fenomen, influențând îmbunătățirea proprietăților reologice și fizico-mecanice ale nanocompozitelor cauciuc-argilă. Obținerea nanomaterialelor cauciuc-argilă, similară cu cea a materialelor de cauciuc tradiționale, este un proces foarte complex. Mai mulți factori pot influența morfologia și proprietățile vulcanizatului, cum ar fi : numărul de rotații din timpul amestecării, temperatura de lucru, timpul de amestecare, ordinea adăugării ingredientelor în amestec etc. [Das, A.; Jurk, R.; Stöckelhuber, K. W.; Majumder, P. S.; Engelhardt, T.; Fritzsche, J.; Klüppel, M.; Heinrich, G. Processing and properties of nanocomposites based on layered silicates and carboxylated nitrile rubber, J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem., 46, 7–15, 2009; Zheng, H.; Zhang, Y.; Peng, Z.; Zhang, Y., Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites, Polym. Test., 23, 217–223, 2004; Ali, Z.; Le, H. H.; Ilisch, S.; Busse, K.; Radosch, H.-J. Nanoclay exfoliation in

rubber compounds characterized by online measurements of electrical conductance, J. Appl. Polym. Sci., 113, 667–677, 2009].

Nanocompozitele cauciuc-argilă stratificată pot fi obținute prin amestecarea în soluție, prin polimerizarea in-situ sau amestecarea în topitură.

Patentul US 005883173A/1999, “*Nanocomposite Materials (LAW392)*”, inventatori: Chester W. Elspass, Dennis G. Peiffer și alții, firma: Exxon Research and Engineering Company, Florham Park, se referă la obținerea unui latex de cauciuc continuând apa și un material stratificat (montmorilonit) intercalat cu un polimer. Materialele obținute prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite și o reducere a permeabilității la aer.

Patentul US 2003/0144401A1, “*Nanocomposite Of Elastomer And dispersion Therein Of Intercalated Clay Prepared In An Aqueous Medium With Functional Elastomer*”, inventatori: Manoj Ajbani, Joseph Frank Geiser, Dane Kenton Parker, firma: Goodyear Tire & Rubber Company se referă la nanocompozite constând dintr-un elastomer funcțional, incluzând oligomeri, care conține o dispersie sub formă de particule dintr-o argilă intercalată și cel puțin parțial exfoliabilă, cum ar fi de exemplu argila montmorilonit. Argila poate fi pre-intercalată și apoi amestecată cu elastomerul, sau intercalată și cel puțin parțial exfoliată in situ în interiorul unui elastomer funcționalizat într-un mediu apos, în care elastomerul funcțional menționat conține cel puțin o grupare funcțională selectată dintre acid, sare acidă, anhidridă, și grupări epoxidice modificate amino-protonate. Invenția se mai referă și la articolele fabricate, inclusiv curele și pneuri industriale, care au cel puțin o componentă compusă din astfel de nanocompozite.

Patentul US 2012/0004347A1, “*Process For Making Reinforcing Elastomer-Clay Nanocomposite*”, inventatori: Upul Nishantha Ratnayake, Charminda Peiris și alții, firma: Sri Lanka Institute of Nanotechnology (PVT) Ltd., se referă la un procedeu de obținere a unui nanocompozit din cauciuc natural conținând montmorilonit modificat organic exfoliat și elastomer grefat cu anhidridă maleică într-o dispersie de cauciuc natural și sarja activă/sarja inactivă, în care nanocompozitul după vulcanizare cu sulf și acceleratori de vulcanizare, prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite comparativ cu compusul convențional de cauciuc conținând un amestec de sarja activă- negru de fum și sarja inactivă - creta.

Avantajele invenției în raport cu stadiul actual

Prezenta invenție față de stadiul actual și brevetele de mai sus prezintă următoarele **avantaje**:
(1) obținerea nanocompozitului se realizează prin metoda «amestecării în topitură» care este cea mai avantajoasă datorită compatibilității cu metodele curente de prelucrare industrială a cauciucului și protejării mediului prin lipsa utilizării de solvenți;

2) sunt reduse / eliminate ingredientele toxice prin faptul ca:

2.a.) sistemul de reticulare cu sulf si acceleratori de vulcanizare care conduce la eliminarea de nitrozamine in procesul de fabricatie, este inlocuit cu sistemul de vulcanizare pe baza de peroxid si coagent de vulcanizare,

2.b.) cantitatea de sarja activa este redusa/eliminata prin utilizarea unei sarje organice – amidonul – care nu este toxica;

3) noile nanocompozite sunt destinate obtinerii unor articole din cauciuc cu aplicatii în medicina, industria alimentara, industria farmaceutica;

4) sunt realizate noi tipuri de produse elastomerice fără ingrediente toxice sau cu conținut scăzut de astfel de substanțe, obtinute prin procese de producție low-cost, ecologice și rapide, care au ca scop scaderea semnificativa a ratei de boli profesionale in industria cauciucului si dezvoltarea sustenabila prin respectarea standardelor de mediu ale UE si reducerea poluarii.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui nanocompozit polimeric vulcanizat pe bază de cauciuc natural, șarjat cu amidon, silice precipitata si nanopulberi de argilă stratificată de tip montmorilonit modificat organic (OMMT), în prezența agentilor de vulcanizare – peroxid si coagent de vulcanizare - monomer polifunctional, prelucrat prin metoda «amestecării în topitură ». Elastomerul și OMMT sunt adăugate împreună într-un malaxor intern cu alte ingrediente ale compozitului, sunt amestecate in conditii specifice de lucru (temperatura, viteza de rotatie, timp) care sa faca posibila obtinerea structurii de nanocompozit. Amestecul de cauciuc obtinut este completat cu agentii de reticulare (peroxid si coagent de reticulare) pe un valt electric, este caracterizat din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare, si apoi are loc vulcanizarea in presa (utilizand matrite specifice) la timpi, temperaturi și presiuni controlate, pentru obținerea unor articole din cauciuc cu aplicatii în medicina, industria alimentara, industria farmaceutica etc.

Descrierea detaliata a inventiei

Nanocompozitele pe baza de cauciuc natural si OMMT, conform inventiei, au următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc natural, 3-7 phr argila stratificata de tip montmorilonit modificata organic, 0-20 phr (părți la 100 parti de cauciuc) silice precipitata, 20-40 phr agent de ranforsare de tip amidon, 10-30 phr glicerina - plastifiant pentru amidon, 0-3 phr agent de cuplare silanic - promotor de adeziune, 0-3 phr plastifiant polietilen glicol PEG 4000, 0,5 - 1 phr antioxidant, 3-9 phr agent de vulcanizare - peroxid, 0-6 phr coagent de vulcanizare - monomer polifunctional si alte ingrediente.

Procedeu de obținere a nanocompozitelor pe baza de cauciuc natural și OMMT cuprinde operațiile: de caracterizare a materiilor prime, uscarea amidonului urmată de plastifierea acestuia cu glicerina, dozarea materiilor prime și realizarea nanocompozitului prin înglobarea OMMT în amestecul de cauciuc prin metoda amestecării în topitura într-un malaxor Brabender la 10-115 rotații/min, temperaturi de la 75°C până la 110°C, timp de amestecare 8-10'. Semifabricatele obținute sub formă de amestecuri de cauciuc sunt completate cu agenții de vulcanizare pe un valt electric la max. 100°C, timp de lucru max. 10', când se obține un amestec de cauciuc sub forma de foaie. Aceste foi de amestecuri de cauciuc sunt vulcanizate utilizând matrite și prese de vulcanizare, la timpuri de vulcanizare specifici (în funcție de timpul optim de vulcanizare determinat cu reometru Monsanto), temperaturi ridicate (150-170°C) și forțe de presare mari (200-400 kN), obținând forma finală a produselor.

Exemplul 1.

Materialele utilizate au fost:

- Elastomer - cauciuc natural, vascozitatea Mooney 67,64 ML(1'+4') 100°C, conținutul de materii volatile 0,5%, conținutul de azot 0,45%, conținutul de cenusa 0,25%, conținutul de impurități 0,026%.
- Argila stratificată de tip montmorilonit (OMMT) tratată cu un agent de cuplare silanic, conține 28-32% procente de masă octadecil amoniu/silan, dimensiunea particulelor 14-18 microni, densitate 1,9 g/cm³.
- Silice amorfă precipitată (aria suprafeței 155-195 m²/g).
- Amidon – amidon solubil din cartofi (substanțe insolubile în apă 0.28%, pierdere prin uscare - 16.9%).
- Plastifiant pentru amidon - glicerina: aciditate liberă 0.02%, densitate 1.26 g/cm³, puritate 99.5%.
- Promotor de adeziune dintre sarja minerală și polimer care conține 50% bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan și 50% silice.
- Agenți de vulcanizare:
 - Peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen (densitate 1,60 g/cm³, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%).
 - Peroxid de benzoil,
 - Coagent de vulcanizare / monomer plifuncțional: 70% trialilcianurat, 30% silice amorfă,

- Antioxidant Richon IPPD (4010 NA) N-Izopropil – N-fenil – fenilen-diamina, puritate 98%, masa moleculara 493.6374.
- Plastifiant - polietilen glicol pentru industria cauciucului (densitate 1,128 g/cm³, punct de topire 4-8°C).

Compozitie:

100 phr cauciuc natural, 6 phr OMMT, 20 phr silice precipitata, 20 phr amidon, 10 phr glicerina, 3 phr PEG 4000, 3 phr promotor de adeziune, 6 phr peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen, 3 phr peroxid de benzoil, 4 phr coagent de vulcanizare, 1 phr antioxidant. Proba martor nu contine OMMT si promotor de adeziune.

Obtinere nanocompozit pe baza de cauciuc natural si OMMT

Amestecurile au fost obtinute prin tehnica amestecarii pe malaxorul Brabender. Parametrii de lucru: viteza de rotatie 10-115 rotatii/min, temperatura de la 80°C pana la 110°C. Inainte de utilizare, amidonul s-a uscat la 80°C pentru 24 h, apoi s-a amestecat amidonul (2 parti) cu glicerina (1 parte) pana s-a obtinut un amestec omogen. In acest amestec s-a inglobat si argila stratificata (OMMT) respectiv promotorul de adeziune inainte de introducerea lor in malaxor. Agentii de vulcanizare: peroxizii si coagentul de vulcanizare sunt inglobati pe un valt electric cu sistem de racire la max. 100°C, timp de lucru max. 10'. Dupa omogenizarea amestecului, acesta se scoate de pe valt sub forma de foaie. Epruvetele din cauciuc necesare pentru caracterizarea amestecurilor se obtin prin metoda compresiei, utilizand o presa de vulcanizare si matrite spectifice. Timpul de vulcanizare a amestecurilor a fost determinat utilizand reometrul Monsanto. Vulcanizarea s-a realizat la 165°C, forta de presare a fost de 300 kN, timpul de vulcanizare a fost de 9' pentru proba martor, fara OMMT si de 10' pentru nanocompozit.

Caracterizarea nanocompozitului.

Caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale nanocompozitului sunt următoarele: duritate: 50– 60°ShA; rezistența la rupere: 5 – 12 N/mm²; elasticitate: 35– 45%; alungirea la rupere: 500-700%; rezistența la sfâșiere: 14 – 27 N/mm; variația masei dupa 22 h imersie în (a) apa: 5-12%, (b) ser fiziologic - solutie 0,9% NaCl : 5-10%, (c) solutie 5% glucoza : 5-10%, (d) alcool etilic : 5-15%.

Proprietatile fizico-mecanice se imbunatatesc la proba care contine argila stratificata de tip montmorilonit fata (OMMT) de cea martor (fara argila) astfel: duritatea creste cu 3°ShA, elasticitatea si alungirea la rupere variaza neuniform, iar modulul, rezistenta la rupere si rezistenta la sfasiere se imbunatatesc cu 10-40%.

Revendicari:

1. Nanocompozite pe baza de cauciuc natural, amidon plastifiat si argila stratificata de tip montmorilonit modificata organic destinate obtinerii unor articole din cauciuc cu aplicatii în medicina, industria alimentara, industria farmaceutica, realizate conform invenției, **caracterizate prin aceea ca** au in compozitie: 100 părți în greutate de cauciuc natural, 3-7 phr argila stratificata de tip montmorilonit modificata organic, 20-40 phr agent de ranforsare de tip amidon, 10-30 phr glicerina - plastifiant pentru amidon, 0-20 phr silice precipitata, 0-3 phr agent de cuplare silanic- promotor de adeziune, 0-3 phr polietilen glicol, 0,5 - 1 phr antioxidant, 4-9 phr peroxid, 0-6 phr coagent de vulcanizare si alte ingrediente.
2. Procedeu de obtinere a nanocompozitelor conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** amestecurile de cauciuc se realizeaza prin metoda amestecarii in topitura intr-un malaxor tip Brabender la 75-110°C, 15-120 rotatii/min, timp de amestecare 8-10', adaugarea agentilor de reticulare se realizeaza pe un valt electric la max. 100°C, timp de lucru 8-10', iar vulcanizarea se realizeaza prin metoda compresiei, in presa, utilizand matrițe adecvate, la timpi de vulcanizare specifici stabiliti in functie de timpul optim de vulcanizare al amestecului de cauciuc, la temperaturi ridicate de 150-170°C și forte de presare mari de 200-400 kN.