



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

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

(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;**
• **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 OBȚINERE**



RO 133173 B1

1 Invenția se referă la un nanocompozit pe bază de cauciuc natural, amidon plastifiat
și argilă stratificată de tip montmorilonit modificată organic (OMMT), care sunt destinate
3 obținerii unor articole din cauciuc cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria far-
maceutică etc, și la un procedeu de obținere a acestui nanocompozit.

5 Nanocompozitele polimerice pe bază de argilă stratificată au atras interesul atât în
cercetarea fundamentală cât și în cea cu aplicații industriale, prin faptul că prezintă o
7 combinație de proprietăți pe care nu le au componentele lor sau compozitele clasice.
Comparativ cu amestecul de elastomer de la care s-a pornit, aceste nanocompozite prezintă
9 îmbunătățiri ale proprietăților mecanice, rezistenței la apă, stabilității chimice etc. [**Maurizio
Galimberti, Rubber-clay Nanocomposites: Science, technology, and applications, John
11 Wiley& Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011**], Toate aceste avantaje sunt obținute prin
introducerea unei cantități mici de nanoșarjă de tip argilă stratificată (mai puțin de 7%
13 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 poli-
15 merică, argila este modificată cu săruri de alchil amoniu sau fosfoniu, care permit modifi-
carea polarității suprafeței și mărirea distanței dintre straturile argilei. În acest mod, argila
17 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,
19 influențând îmbunătățirea proprietăților reologice și fizico-mecanice ale nanocompozitelor
cauciuc-argilă.

21 Obținerea nanomaterialelor cauciuc-argilă, similară cu cea a materialelor de cauciuc
tradiționale, este un proces foarte complex. Mai mulți factori pot influența morfologia și pro-
23 prietățile 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,
25 R.; Stöckelhuber, K. W.; Majumder, P. S.; Engelhardt, T.; Fritzsche, J.; Klüppel, ML;
Heinrich, G. Processing and properties of nanocomposites based on layered silicates
27 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
29 structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites,
Polym. Test., 23, 217-223, 2004; Aii, Z.; Le, H. H.; Ilisch, S.; Busse, K.; Radusch, H.-J.
31 Nanoclay exfoliation in rubber compounds characterized by online measurements of
electrical conductance, J. Appl. Polym. Sci., 113, 667-677, 2009].**

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

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

41 Documentul **US 2003/0144401A1**, "**Nanocomposite Of Elastomer And dispersion
Therein Of Intercalated Clay Prepared In An Aqueous Medium With Functional
43 Elastomer**", inventatori: **Manoj Ajbani, Joseph Frank Geiser, Dane Kenton Parker**,
firma: **Goodyear Tire & Rubber Company** se referă la nanocompozite constând dintr-un elas-
tomer funcțional, incluzând oligomeri, care conține o dispersie sub formă de particule dintr-o
45 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
47 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.

Documentul **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 șarja activă/șarja 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 șarjă activă - negru de fum și șarjă inactivă - creta.

Tot în stadiul tehnicii se regăsesc și articolele: **K. Majdzadeh-Ardakani ș.a., Experimental investigation of mechanical properties of starch/natural rubber/clay nanocomposites, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 5, No 2, April-June 2010, p. 307 – 316; M.Mondragón ș.a., Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties, Carbohydrate Polymers Volume 77, Issue 1, 22 May 2009, Pages 80-86, și Yuhai Sun ș.a., Preparation and properties of natural rubber nanocomposites with solid-state organomodified montmorillonite, 15 November 2007 <https://doi.org/10.1002/app.26539>**, articole care prezintă diferite compoziții pe bază de materiale elastomerice și procedee de obținere a acestora.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui nanocompozit polimeric vulcanizat pe baza de cauciuc natural, șarjat cu amidon, silice precipitată și nanopulberi de argilă stratificată de tip montmorilonit modificat organic (OMMT), în prezența agenților de vulcanizare - peroxid și coagent de vulcanizare - monomer polifuncțional, prelucrat prin metoda «amestecării în topitură». Elastomerul și OMMT sunt adăugate împreună într-un malaxor intern cu alte ingrediente ale compozitului, sunt amestecate în condiții specifice de lucru (temperatura, viteza de rotație, timp) care să facă posibilă obținerea structurii de nanocompozit. Amestecul de cauciuc obținut este completat cu agenții de reticulare (peroxid și coagent de reticulare) pe un valt electric, este caracterizat din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare, și apoi are loc vulcanizarea în presă (utilizând matrițe specifice) la timpuri, temperaturi și presiuni controlate, pentru obținerea unor articole din cauciuc cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică etc.

Nanocompozitul pe bază de cauciuc natural și OMMT, conform invenției, are în compoziție: 100 părți de cauciuc natural, 3...7 părți argilă stratificată de tip montmorilonit modificată organic, 20...40 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10...30 părți glicerină - plastifiant pentru amidon, până la 20 părți agent de ranforsare de tip silice precipitată, până la 3 părți agent de cuplare silanic, până la 3 părți polietilen glicol, 0,5...1 părți antioxidant, 4...9 părți peroxid și până la 6 părți coagent de vulcanizare, părțile fiind exprimate în greutate.

Procedeu de obținere a nanocompozitului conform invenției cuprinde operațiile:
-plastifierea amidonului - în care amidonul este uscat la o temperatură de 80°C, timp de 24 h, apoi este amestecat cu glicerină până se obține un amestec omogen în care se înglobează argila și promotorul de adeziune la o temperatură de 70°C, timp de 15...20 min, la 50...150 rot/min,

RO 133173 B1

1 - obținerea amestecului de cauciuc care se realizează prin metoda amestecării în
topitură a componentelor într-un malaxor tip Brabender la o temperatură de 75...110°C,
3 15...120 rot/min, timp de 8...10 min,

- adăugarea agenților de reticulare - se realizează pe un valt electric la o temperatură
5 de maximum 100°C, timp de 8 ...10 min,

- vulcanizarea amestecului - se realizează prin metoda compresiei, în presa, utilizând
7 matrițe adecvate, la un timp de vulcanizare de 5...20 min, la o temperatură de 150...170°C
și o forță de presare de 200...400 kN, rezultând un nanocompozit cu o duritate de
9 50...60°ShA, o rezistență la rupere de 5...12 N/mm², o elasticitate de 35...45% și o rezistență
la sfașiere de 14...27 N/mm².

11 Prezenta invenție față de stadiul actual și documentele din stadiul tehnicii, prezintă
următoarele avantaje:

13 1) Obținerea nanocompozitului se realizează prin metoda «amestecării în topitură
» care este cea mai avantajoasă datorită compatibilității cu metodele curente de prelucrare
15 industrială a cauciucului și protejării mediului prin lipsa utilizării de solvenți;

2) Sunt reduse/eliminate ingredientele toxice prin faptul că:

17 2.a.) sistemul de reticulare cu sulf și acceleratori de vulcanizare care conduce
la eliminarea de nitrozamine în procesul de fabricație, este înlocuit cu sistemul de vulcani-
19 zare pe bază de peroxid și coagent de vulcanizare;

21 2.b.) cantitatea de șarjă activă este redusă/eliminată prin utilizarea unei șarje
organice - amidonul - care nu este toxică;

23 3) Noile nanocompozite sunt destinate obținerii unor articole din cauciuc cu aplicații
în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică;

25 4) Sunt realizate noi tipuri de produse elastomerice fără ingrediente toxice sau cu
conținut scăzut de astfel de substanțe, obținute prin procese de producție low-cost, ecologice
și rapide, care au ca scop scăderea semnificativă a ratei de boli profesionale în industria
27 cauciucului și dezvoltarea sustenabilă prin respectarea standardelor de mediu ale UE și
reducerea poluării.

29 În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției:

Materialele utilizate au fost:

31 - elastomer - cauciuc natural, vâcozitatea Mooney 67,64 ML(1' + 4') 100°C, conținutul
de materii volatile 0,5%, conținutul de azot 0,45%, conținutul de cenușă 0,25%, conținutul
33 de impurități 0,026%;

- argila stratificată de tip montmorilonit (OMMT) tratată cu un agent de cuplare silanic,
35 conține 28...32% procente de masă octadecil amoniu/silan, dimensiunea particulelor
14...18 microni, densitate 1,9 g/cm³;

37 - silice amorfă precipitată (aria suprafeței 155...195 m²/g);

- amidon - amidon solubil din cartofi (substanțe insolubile în apă 0,28%, pierdere prin
39 uscarea - 16,9%);

- plastifiant pentru amidon - glicerină: aciditate liberă 0,02%, densitate 1,26 g/cm³,
41 puritate 99,5%;

- promotor de adeziune dintre șarja minerală și polimer care conține 50% bis-[3-
43 (trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan și 50% silice.

- agenți de vulcanizare:

45 - peroxid de tip di(terț-butilperoxi-izopropil)benzen (densitate 1,60 g/cm³,
conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%);

47 - coagent de vulcanizare/monomer polifuncțional: 70% trialilcianurat, 30%
silice amorfă;

RO 133173 B1

- antioxidant Richon IPPD (4010 NA) N-Izopropil-N-fenil-fenilen-diamina, puritate 98%, masă moleculară 493,6374;	1
- plastifiant - polietilenglicol pentru industria cauciucului (densitate 1,128 g/cm ³ , punct de topire 4...8°C).	3
Compoziție:	5
- 100 părți cauciuc natural, 6 părți OMMT, 20 părți silice precipitată, 20 părți amidon, 10 părți glicerină, 3 părți PEG 4000, 3 părți promotor de adeziune, 6 părți peroxid de tip di(tert-butilperoxi-izopropil)benzen, 4 părți coagent de vulcanizare, 1 parte antioxidant. Proba martor nu conține OMMT și promotor de adeziune.	9
<i>Obținere nanocompozit pe bază de cauciuc natural și OMMT</i>	
Amestecurile au fost obținute prin tehnica amestecării pe malaxorul Brabender. Parametrii de lucru: viteza de rotație 10...115 rot/min, temperatura de la 80°C până la 110°C. Înainte de utilizare, amidonul s-a uscat la 80°C pentru 24 h, apoi s-a amestecat amidonul (2 părți) cu glicerina (1 parte) până s-a obținut un amestec omogen. În acest amestec s-a înglobat și argila stratificată (OMMT) respectiv promotorul de adeziune (înainte de introducerea lor în malaxor). Agenții de vulcanizare: peroxidul și coagentul de vulcanizare sunt înglobați pe un valț electric cu sistem de răcire la maximum 100°C, timp de lucru maximum 10 min. După omogenizarea amestecului, acesta se scoate de pe valț sub formă de foaie. Epruvetele din cauciuc necesare pentru caracterizarea amestecurilor se obțin prin metoda compresiei, utilizând o presă de vulcanizare și matrițe specifice. Timpul de vulcanizare a amestecurilor a fost determinat utilizând reometrul Monsanto. Vulcanizarea s-a realizat la 165°C, forța de presare a fost de 300 kN, timpul de vulcanizare a fost de 9 min pentru proba martor, fără OMMT și de 10 min pentru nanocompozit.	11
Caracterizarea nanocompozitului.	13
Caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale nanocompozitului sunt următoarele: duritate: 50...60°ShA; rezistența la rupere: 5...12 N/mm ² ; elasticitate: 35...45%; alungirea la rupere: 500...700%; rezistența la sfâșiere: 14...27 N/mm; variația masei după 22 h imersie în (a) apă: 5...12%, (b) ser fiziologic - soluție 0,9% NaCl: 5...10%, (c) soluție 5% glucoză: 5...10%, (d) alcool etilic: 5...15%.	15
Proprietățile fizico-mecanice se îmbunătățesc la proba care conține argilă stratificată de tip montmorilonit (OMMT) față de cea martor (fără argilă) astfel: duritatea crește cu 3°ShA, elasticitatea și alungirea la rupere variază neuniform, iar modulul, rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere se îmbunătățesc cu 10...40%.	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33

Revendicări

1

3

1. Nanocompozit pe bază de cauciuc natural, amidon plastifiat și argilă stratificată de tip montmorilonit modificată organic, destinate obținerii unor articole din cauciuc cu aplicații în medicină, industria alimentară, industria farmaceutică, **caracterizat prin aceea că**, are în compoziție: 100 părți de cauciuc natural, 3...7 părți argilă stratificată de tip montmorilonit modificată organic, 20...40 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10...30 părți glicerină - plastifiant pentru amidon, până la 20 părți agent de ranforsare de tip silice precipitată, până la 3 părți agent de cuplare silanic, până la 3 părți polietilen glicol, 0,5...1 părți antioxidant, 4...9 părți peroxid și până la 6 părți coagent de vulcanizare, părțile fiind exprimate în greutate.

5

7

9

11

2. Procedeu de obținere a nanocompozitului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, parcurge următoarele operații:

13

15

- plastifierea amidonului - în care amidonul este uscat la o temperatură de 80°C, timp de 24 h, apoi este amestecat cu glicerină până se obține un amestec omogen în care se înglobează argila și promotorul de adeziune la o temperatură de 70°C, timp de 15...20 min, la 50...150 rot/min;

17

19

- obținerea amestecului de cauciuc care se realizează prin metoda amestecării în topitură a componentelor într-un malaxor tip Brabender la o temperatură de 75...110°C, 15...120 rot/min, timp de 8...10 min,

21

- adăugarea agenților de reticulare - se realizează pe un valt electric la o temperatură de maximum 100°C, timp de 8 ...10 min;

23

- vulcanizarea amestecului - se realizează prin metoda compresiei, în presa, utilizând matrițe adecvate, la un timp de vulcanizare de 5...20 min, la o temperatură de 150...170°C și o forță de presare de 200...400 kN, rezultând un nanocompozit cu o duritate de 50...60°ShA, o rezistență la rupere de 5...12 N/mm², o elasticitate de 35...45% și o rezistență la sfașiere de 14...27 N/mm².

25

27

