



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01047**

(22) Data de depozit: **04/12/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(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:  
• **STELESU MARIA DANIELA,  
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,  
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MĂNĂILĂ ELENA, STR. ION TUCULESCU,  
NR.36, BL.21A, SC.1, ET.5, AP.33,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CRĂCIUN GABRIELA, STR. ȘELIMBĂR  
NR.32, MĂGURELE, IF, RO;**

• **IGHIGEANU DANIEL PAUL, BD.DACIA  
NR.88, ET.5, AP.21, SECTOR 2,  
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:  
**TRAIAN ZAHARESCU Ș.A.,  
"DEGRADABILITY CHARACTERIZATION  
OF EPDM/IIR BLENDS BY  
Y-IRRADIATION", PUBLISHED ONLINE,  
2017; MARIA DANIELA STELESU Ș.A.,  
"EFFECTS OF ELECTRON BEAM  
IRRADIATION ON THE MECHANICAL,  
THERMAL, AND SURFACE PROPERTIES  
OF SOME EPDM/BUTYL RUBBER  
COMPOSITES", 2018 -  
<http://dx.doi.org/10.3390/polym10111206>**

(54) **COMPOZITE ELASTOMERICE PENTRU GARNITURI  
REZISTENTE LA RADIAȚII IONIZANTE**



# RO 134218 B1

1           Invenția se referă la obținerea unor compozite bielastomerice cu rezistență crescută  
la radiații, pe bază de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) și cauciuc butilic clorurat  
3 (IIR-Cl), care sunt destinate obținerii unor garnituri de etanșare (O-ringuri) și alte articole  
tehnice din cauciuc cu aplicații în domeniul spațial, aeronautic, securitate, medicină, industria  
5 alimentară etc. Aplicații: garnituri de etanșare rezistente la radiații ionizante pentru navele  
spațiale destinate zborurilor cu echipaj uman, componente de etanșare în sistemele de  
7 procesare a deșeurilor radioactive (cum ar fi ambalajele de materiale radioactive pentru  
transport), articole tehnice din cauciuc pentru sălile și instalațiile care lucrează cu surse de  
9 radiații ionizante (radiații gamma sau electroni accelerați) etc.

În practică, materialele elastomerice sunt utilizate în mod inevitabil, ca garnituri,  
11 componente pentru pompe/valve, furtunuri, izolarea electrică și termică, echipamente indivi-  
duale de protecție/siguranță, acoperiri/căptușire și alte. Astfel de componente sunt adesea  
13 concepute pentru înlocuire, deoarece în general are loc o degradare de-a lungul timpului. Cu  
toate acestea, indiferent de durata de lucru, materialele elastomerice trebuie să îndepli-  
15 nească anumite cerințe și să prezinte o rezistență suficientă pentru mediul în care lucrează.

Elastomerii sunt cunoscuți a fi sensibili la radiații ionizante. Cu toate acestea, în multe  
17 aplicații radiologice, aceste materiale pot fi utilizate, fie pentru că dozele sunt suficient de  
scăzute sau durata expunerii este limitată, astfel încât se realizează o degradare minimă. O  
19 utilizare majoră a elastomerilor este pentru componentele de etanșare. Dintre acestea, o  
atenție deosebită trebuie acordată etanșării navetelor spațiale destinate zborurilor cu echipaj  
21 uman, unde garniturile trebuie să reziste timp îndelungat la acțiunea radiațiilor cosmice. Tot  
la fel de importantă, deoarece ține de protecția populației, este și etanșarea ambalajelor de  
23 materiale radioactive care necesită să fie transportate/depozitate etc. Totodată, mentenanța  
instalațiilor care lucrează cu radiații ionizante, cum ar fi și laserul ELI-NP, necesită bunuri de  
25 consum din cauciuc cu rezistență la radiații ionizante.

În literatura de specialitate au fost identificate brevete publicate cu privire la obținerea  
27 unor materiale din cauciuc cu rezistență crescută la radiații, după cum urmează: documentul  
**CN 100999598A** "*Preparation process for cable material of radiation resisting low flue*  
29 *unhalogen flame-retarded ethylpropyl rubber*", inventatori Jiang Ping Kai Zhang Jun Wang  
Zongguang Spear Yan Cheng Jiang Yang Changing, aparținând Universității din Shanghai  
31 Jiaotong și Shanghai Fujikura Cauciuc & Plastic Cable Co, Ltd., se referă la procesul de  
preparare al unui material pentru cabluri pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer cu  
33 rezistență la iradiere și fără ignifug. Procesul de preparare constă în încălzirea și ames-  
tecarea cauciucului etilen-propilen-terpolimer cu celelalte ingrediente (hidroxid de aluminiu,  
35 siliciu ca agent ignifug, compuși de plumb, agent de dispersare, absorbant de radiație  
gamma, peroxid ca agent de vulcanizare și stabilizator de temperatură pe bază de fenol) într-  
37 un amestecător Banbury. Se realizează o răcire cu aer prin paletizare într-un extruder cu  
șnec dublu. Materialul pentru cablu astfel obținut prezintă o rezistivitate mare și o rezistență  
39 la o doză de radiație gamma cumulată de 220 Mrad ( $2,2 \times 10^5$  Gy) (la un debit de doză mai  
mic de 1 Mrad/h). Acest amestec este destinat realizării stratului de izolație al cablurilor cu  
41 aplicabilitatea în medii cu radiații nucleare de energie mare.

Documentul **CN 102585341 A** "*Preparation method for anti-radiation ethylene-vinyl*  
43 *acetate copolymer composite material*", inventatori Yan Wang Xinling Luo Yu Hu Xinli Qian  
Tianyue Lu Jiaqi, aparținând Universității din Shanghai Jiaotong, se referă la metoda de pre-  
45 parare a unui material compozit anti-radiație pe bază de etilen-vinil-acetat. Etapele de prepa-  
rare constau în: (1) cântărirea a 100 phr (părți) sare de plumb, 1-5 părți agent de cuplare și  
47 15-50 părți solvent (în care solventul este pe bază de apă și esteri organici); (2) dizolvarea  
agentului de cuplare în solvent; (3) adăugarea soluției obținute în sarea de plumb; (4)

# RO 134218 B1

amestecarea și mixarea soluției obținute; (5) activarea soluției la temperatură constantă pentru obținerea sării de plumb cu suprafața modificată; (6) cântărirea și adăugarea a 100 părți de copolimer etilen-vinil-acetat, 0-10 părți de monomer polar, 0-1 părți de inițiator, 0,1-2 părți de antioxidant și 0-15 părți de agent lubrifiant; (7) amestecarea, omogenizarea și topirea compușilor pentru obținerea materialului compozit. Materialul compozit pe bază de copolimer etilen-vinil-acetat preparat prin metoda procesului de fuzionare poate servi ca material de acoperire sau ca un film cu rol anti-radiație și se poate prezenta sub formă de îmbrăcăminte sau țesătură cu numeroase perspective de aplicare.

Documentul **CN 102532626 A** cu titlul "*High strength rubber with radiation resistance and thermal aging resistance and preparation method thereof*", inventatori Feng Shengyu Lu Haifeng Han Jianjun, al Universității Shandong se referă la un material din cauciuc cu rezistență ridicată atât la radiație cât și la îmbătrânire termică și este pe bază de: 100 părți (phr) cauciuc brut, 1-50 părți sare de pământuri rare, 10-100 părți agent de ranforsare și 0-20 părți alte ingrediente. Cauciucul cu rezistență ridicată atât la radiație cât și la îmbătrânire termică are o adaptabilitate ridicată la mediul înconjurător, are o rezistență la tracțiune mai mare de 16 MPa și o rezistență la rupere mai mare de 40 KN/m după iradiere cu o doză de 300 kGy, poate fi utilizat pentru obținerea de produse din cauciuc cu rezistență la radiații cum ar fi garnituri sau piese de etanșare cu aplicabilitate în medii cu radiații energetice ridicate în domeniul industriei aerospațiale, industriei nucleare, comunicațiilor, industriei chimice, medicină, ambarcațiunilor și altele similare cu beneficii economice și potențial de dezvoltare.

Documentul **CN 102964841 A** "*Semiconductive silicon rubber shielding material for radiation-resistant cable, and preparation method thereof*", inventatori: Zhang Shengbo Li Guangyuan Shen Ludong Shengye Wu Chenguang Gao Wang Juan Chen Chao aparținând firmei Sichuan Star Cable Co, se referă la un material de protecție din cauciuc silionic semiconductor destinat obținerii de cabluri rezistente la radiații și la metoda de realizare a materialului. Materialul de protecție din cauciuc silionic prezintă rezistență la radiații și poate fi utilizat pentru o lungă perioadă de timp ca strat de ecranare a cablurilor electrice. Difenilsilandioliul, este o substanță cu masă moleculară mică, poate fi utilizată ca aditiv anti-radiații. Materialul de protecție din cauciuc silionic semiconductor cuprinde următoarele componente în părți în greutate: 100 părți cauciuc silionic, 20-40 părți negru de fum conductor, 40-50 părți negru de fum alb, 1,0-2,5 părți peroxid de dicumil, 2,0-3,0 părți agent de vulcanizare auxiliar, 5-15 părți difenil silandioliol, 1,0-2,0 părți acid stearic, 4-6 părți oxid de zinc, 2-5 părți oxid de fier, un agent auxiliar de vulcanizare - cianurat de trien propil și altele.

De asemenea, în literatura de specialitate se regăsesc articole în care se prezintă degradabilitatea amestecului de EPDM/cauciuc butilic clorurat sub influența radiațiilor  $\gamma$  cât și efectul radiațiilor asupra amestecului de EPDM/cauciuc butilic clorurat. (Traian Zaharescu ș.a., *Degradability Characterization of EPDM/IIR Blends by  $\gamma$ -irradiation*, Published online: 2 March 2017; Maria Daniela Stelescu ș.a., *Effects of Electron Beam Irradiation on the Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Some EPDM/Butyl Rubber Composites*, <http://dx.doi.org/10.3390/polym10111206> (30 October 2018)).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi produse elastomerice cu rezistență crescută la radiații.

Compozitul elastomeric pe bază de etilen-propilen terpolimer și cauciuc butilic clorurat cu rezistența crescută la radiații conform invenției, este constituit din: 100 părți în greutate cauciuc din care 75...95% cauciuc EPDM și 5...25% cauciuc butilic clorurat, IIR-Cl, 0...60 phr agent de ranforsare de tip silice precipitată, 1...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr plastifiant de tip PEG4000, 1...2 phr antioxidant și agenți de reticulare: 1...8 phr peroxid, 1...6 phr coagent de vulcanizare/monomer polifuncțional, 1...10 phr rășină fenolică.

# RO 134218 B1

1           Avantajele invenției în raport cu stadiul actual:

3           - avantaje legate de protecția mediului ca urmare a obținerii de noi materiale cu rezistență crescută la radiații, cu timp de viață crescut, care nu se degradează ușor ca urmare a radiațiilor cosmice și a altor tipuri de radiații ionizante;

5           - obținerea de noi produse elastomerice cu potențial de utilizare în domenii cu cerințe crescute: securitate, aeronautică, spațial, pentru etanșarea butoaielor și containerelor cu deșeuri radioactive etc.

7           - se obțin produse cu rezistență crescută la radiații care se pot utiliza în domeniul farmaceutic, alimentar, medical; aceste produse pot fi sterilizate și reesterilizate după utilizare de minimum 10 ori, deoarece materialul elastomeric din care sunt realizate produsele prezintă stabilitate ridicată la iradiere (o doză cumulată de peste  $10^5$  Gy).

11           Noile materiale elastomerice conform invenției, se diferențiază de cele din documentele menționate, prin aceea că folosește două tipuri de elastomeri și două tipuri de agenți de reticulare care să confere atât o capacitate de etanșare cât mai eficientă, cât și o îmbunătățire a rezistenței materialului la acțiunea radiațiilor cosmice sau a altor cumulări de radiații ionice. Compozițiile acestor materiale elastomerice sunt diferite de cele menționate și conduc la obținerea de garnituri cu o comportare foarte bună după iradiere cu o doză cumulată de peste  $10^5$  Gy. Invenția constă în stabilirea tipurilor și sortimentelor de materii prime și materiale, a rapoartelor optime între materiile prime, a parametrilor de lucru din procesul de obținere, care au ca efect obținerea unor garnituri și alte articole tehnice din cauciuc cu aplicații în domeniul spațial, aeronautică, securitate, industria alimentară, medicină etc.

13           Materialele elastomerice pe bază de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) și cauciuc butilic clorurat (IIR-Cl), conform invenției, au următoarea compoziție: 100 părți în greutate de cauciuc din care 95...75% cauciuc EPDM și 5...25% cauciuc butilic clorurat (IIR-Cl), până la 60 părți la 100 părți de cauciuc (phr) agent de ranforsare de tip silice precipitată, 1...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr plastifiant polietilen glicol PEG 4000, 1...2 phr antioxidant și agenți de reticulare: 1...8 phr peroxid, 1...6 phr coagent de vulcanizare/monomer polifuncțional, 1...10 phr rășină fenolică.

15           Procesul de obținere a compozitelor bielastomerice are loc în două etape. Prima etapă constă în obținerea amestecului de cauciuc într-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperaturi ridicate și în condiții de amestecare adecvate: temperatura de 125...190°C, viteza de amestecare 30...80 rot/min și timpul de lucru 8...12 min. În a doua etapă se introduc agenții de vulcanizare pe un valț de laborator, se realizează omogenizarea amestecului și scoaterea lui de pe valț sub formă de foaie cu o grosime de circa 2 mm. Temperatura de lucru pe valț este de 70...100°C, fricția de 1:1,1, iar timpul de lucru este de circa 5...8 min. Semifabricatele obținute sub formă de foaie sunt vulcanizate utilizând matrițe și prese de vulcanizare, obținând forma finală a produselor. În același mod sunt obținute și plăcile pentru determinarea caracteristicilor. Procesul de vulcanizare are loc într-o presă la temperaturi ridicate (140...180°C) și cu o forță de presare mare (200...300 kN). Timpul de vulcanizare este stabilit în funcție de timpul optim de vulcanizare ( $T_{90}$ ) care se determină cu ajutorul reometrului Monsanto. Plăcile sunt răcite sub forțe de presare mari și apoi scoase din presă. După condiționare 16 h la temperatura camerei, din plăci sunt ștanțate epruvetele necesare caracterizării probelor.

## Exemplul 1

17           Pentru realizarea compozitelor bielastomerice s-au utilizat următoarele materiale: 100 părți elastomeri din care: 40% EPDM (56% etilena, 11% monomer ENB, 54 vâscozitatea Mooney ML (1 + 8) la 100°C), 40% EPDM (44% etilena, 9% monomer ENB, 60 vâscozitatea Mooney ML 1 + 8 la 150°C) și 20%, cauciuc clorbutilic (1,25% conținut de clor, 38

# RO 134218 B1

vâscozitatea Mooney ML (1 + 8) la 125°C); 40 phr șarja activă - silice precipitată, 5 phr oxid de zinc calitate I (99% puritate), 2 phr acid stearic, 3 phr plastifiant - polietilen glicol PEG 4000, 2 phr antioxidant 2,2,4 trimetil 1,1, dihidroquinona TMQ și agenții de vulcanizare: 12 phr peroxid di-2-t-butilperoxi P izopropil benzen (40% substanța activă), 6 phr coagent de reticulare - monomer polifuncțional trialilcianurat (70% substanța activă, 30% silice activă) și 12 phr rășina fenolică reactivă la căldură (conținut de grupări metilol 11%, densitate 1,04 g/cm<sup>3</sup>, punct de înmuiere 90°C). 1

Amestecurile au fost obținute în două etape. Prima etapă constă în obținerea amestecului în malaxorul intern Plasti-Corder Brabender la temperaturi ridicate (125-190°C), viteza de amestecare 30-80 rot/min și timpul de lucru 11min, iar în a doua etapă s-au introdus agenții de vulcanizare pe un valț de laborator (70...100°C, fricția de 1:1,1, iar timpul de lucru este de circa 7 min). Din foile de cauciuc obținute pe valț au fost croite plăci pentru determinarea caracteristicilor, care au fost vulcanizate într-o presă de laborator la 165°C, cu o forță de presare de 300 kN. Timpul de vulcanizare a fost de 6 min și a fost selectat în funcție de timpul optim de vulcanizare determinat cu ajutorul reometrului Monsanto. Timpul de răcire a fost de 8 min la o temperatură de 35°C și o forță de presare de 300 kN. S-au realizat plăci cu dimensiunile 150 x 150 x 2 mm<sup>3</sup> și respectiv 50 x 50 x 6 mm<sup>3</sup>. Din acestea, cu ajutorul unor cuțite de ștanță, au fost realizate epruvetele necesare caracterizării probelor. 3

Testarea la 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. Testarea la iradiere s-a realizat în următoarele condiții: energia cinetică  $E_c$  a electronilor accelerați exprimată în MeV -  $E_c = 5,5$  MeV; distanța față de fereastra de ieșire a acceleradorului și suprafața probei de iradiat,  $H = 400$  mm; debitul dozei de iradiere  $D^*$  exprimat în Gy/s sau J/kg.s -  $D^* = 1,5-1,9$  Gy/min; doza de iradiere  $D$  exprimată în Gy sau J/kg -  $D = 150...600$  kGy; suprafața utilă în plan orizontal (geometria de iradiere sau dimensiunile secțiunii transversale, care delimitează suprafața probei de iradiat) - 100 x 100 x 2 mm; parcursul util  $R_u$  al electronilor accelerați în materialul iradiat care impune limita maximă pentru grosimea stratului probei de iradiat este  $R_u = 25$  mm; 5

Caracteristici obținute: în urma testării la iradiere s-au observat următoarele modificări ale caracteristicilor prin iradiere cu doze de la 0 la  $1,5 \times 10^5$ ,  $3,0 \times 10^5$ ,  $4,5 \times 10^5$  și respectiv  $6,0 \times 10^5$  Gy: duritatea crește de la 64°ShA (proba neiradiată) la maximum 78°ShA; elasticitatea se modifică ușor, prezentând valori cuprinse între 58-64%, rezistența la rupere scade de la 13 N/mm<sup>2</sup> până la 7,6 N/mm<sup>2</sup>, deformarea permanentă la compresie 72 h la temperatura camerei, 25%, se îmbunătățește prin iradiere și scade de la 20,87% până la 5% ca urmare a iradierii, raportul  $p_0/g_0$  determinat pe baza ecuației Charlesby-Pinner (reprezintă raportul dintre densitatea de degradare -  $p_0$  - și densitatea de reticulare -  $q_0$ ) are valoarea de 0,3174, indicând o comportare foarte bună la iradiere și anume faptul că ponderea reacțiilor de reticulare este mai mare decât cea a reacțiilor de degradare, gradul de gonflare în apă după 72 h la temperatura camerei (25°C) este cuprins între  $1,6806 \pm 0,22\%$  și  $1,5641 \pm 0,04\%$ , gradul de gonflare în soluție de acid sulfuric (50% în apă distilată) după 72 h la temperatura camerei (25°C) este cuprins între  $6,0050 \pm 0,05\%$  și  $3,2884 \pm 0,18\%$ , gradul de gonflare în soluție de hidroxid de sodiu (50% în apă distilată) după 72 h la temperatura camerei (25°C) este cuprins între  $0,5943 \pm 0,06\%$  și  $0,5632 \pm 0,14\%$ . 7

## Exemplul 2

Pentru realizarea compozitelor bielastomerice s-au utilizat aceleași materiale ca la exemplul 1, în aceleași proporții, însă nu a fost introdusă șarja activă - silice precipitată. 9

# RO 134218 B1

1 Obținerea amestecurilor s-a realizat în mod similar, iar plăcile pentru determinarea caracte-  
3 teristicilor au fost realizate în același mod, însă timpul de vulcanizare a fost de 20 min.  
5 Testarea la iradiere a probelor s-a realizat pe aceeași instalație la aceiași parametrii.  
7 Caracteristici: prin iradiere cu doze de la 0 la  $1,5 \times 10^5$ ,  $3,0 \times 10^5$ ,  $4,5 \times 10^5$  și  $6,0 \times 10^5$  Gy  
9 s-au observat următoarele modificări ale caracteristicilor: duritatea crește de la  $55^\circ\text{ShA}$  la  
11 maximum  $57 \dots 58^\circ\text{ShA}$ ; elasticitatea prezintă valori foarte mari de 84% și variază prin iradiere  
13 foarte puțin (maximum 7%), deformarea permanentă la compresie 72 h la temperatura  
15 camerei, 25%, prezintă valori performante, cuprinse între 4...8,2%, atât pentru proba stare  
17 neiradiată cât și după iradiere la dozele menționate, raportul  $p_0/q_0$  determinat pe baza ecuația  
Charlesby-Pinner are valoarea de 0,3599, indicând o comportare foarte bună la iradiere  
(ponderea reacțiilor de reticulare este mai mare decât cea a reacțiilor de degradare), fiind  
în conformitate cu celelalte caracteristici obținute, gradul de gonflare în apă după 72 h la  
temperatura camerei ( $25^\circ\text{C}$ ) este cuprins între  $0,5474 \pm 0,03\%$  și  $1,2019 \pm 0,54\%$ , gradul de  
gonflare în soluție de acid sulfuric (50% în apă distilată) după 72 h la temperatura camerei  
( $25^\circ\text{C}$ ) este cuprins între  $-0,2273 \pm 0,15\%$  și  $0,1668 \pm 0,02\%$ , gradul de gonflare în soluție  
de hidroxid de sodiu (50% în apă distilată) după 72 h la temperatura camerei ( $25^\circ\text{C}$ ) este  
cuprins între  $0,0852 \pm 0,01\%$  și  $0,1096 \pm 0,02\%$ .

# RO 134218 B1

## Revendicare

1

Compozit elastomeric pe bază de etilen-propilen terpolimer și cauciuc butilic clorurat cu rezistență crescută la radiații **caracterizat prin aceea că** este constituit din: 100 părți în greutate cauciuc din care 75...95% cauciuc EPDM și 5...25% cauciuc butilic clorurat, IIR-Cl, 0...60 phr agent de ranforsare de tip silice precipitată, 1...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr plastifiant de tip PEG4000, 1...2 phr antioxidant și agenți de reticulare: 1...8 phr peroxid, 1...6 phr coagent de vulcanizare/monomer polifuncțional, 1...10 phr rășină fenolică.

3

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 191/2022