



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01048

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

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

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

(54) ECO-NANO-MATERIALE ELASTO-PLASTICE PENTRU TĂLPI  
ȘI ALTE BUNURI DE CONSUM DIN CAUCIUC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale elasto-plastice pentru tălpi de încălțăminte. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: uscarea amidonului, plastifierea acestuia cu glicerină, dozarea și introducerea materiilor prime în ordinea: polietilenă de joasă densitate, cauciuc etilen-propilen-terpolimer, agent de compatibilizare, antioxidant, oxid de zinc, acid stearic, argilă stratificată, rășină octilfenol-formaldehidă și clorură de staniu dihidratată,

după care amestecul se omogenizează 3 min la 80 rot/min, urmează vulcanizarea dinamică rezultând un nanocompozit sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc având o duritate de 93...95°ShA, o elasticitate 20...22%, o rezistență la rupere 6,2...7,2 N/mm<sup>2</sup> și o alungire la rupere 500...850%.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## ECO-NANO-MATERIALE ELASTO-PLASTICE PENTRU TALPI ȘI ALTE BUNURI DE CONSUM DIN CAUCIUC

### Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Invenția se referă la realizarea unor noi tipuri de eco-nano-materiale elasto-plastice pe baza de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), polietilena (PE), amidon plastifiat și montmorilonit modificat organic (OMMT), destinate fabricării de talpi de protecție rezistente la agenți chimici agresivi pentru industria chimică și construcții, precum și la obținerea de bunuri de consum din cauciuc pentru diferite domenii cum ar fi: industria auto, industria ușoară, agricultura etc.

### Descrierea stadiului actual

Pentru dezvoltarea de noi tipuri de eco-nano-materiale pentru talpi de încălțăminte de protecție pe baza de EPDM/PE/amidon/OMMT, se vor utiliza cele mai noi tehnologii în domeniu și anume:

1) **Vulcanizarea dinamică** - reticularea elastomerului în topitura unui polimer termoplastic în condiții dinamice când se obțin elastomeri termoplastici vulcanizați dinamic (TPV). Referitor la vulcanizarea dinamică, în literatura de specialitate au fost identificate următoarele brevete: Brevetul companiei Monsanto Company, **US 4104210/1978**: "THERMOPLASTIC COMPOSITIONS OF HIGH UNSATURATION DIENE RUBBER AND POLYOLEFIN RESIN" inventatori: Aubert Y. Coran și Raman P. Patel, care se referă la compoziții elastomerice termoplastice, cuprinzând amestecuri de cauciuc (care prezintă un grad de nesaturare ridicat) și un polimer termoplastic, în care cauciucul este vulcanizat. Acestea prezintă proprietăți fizice superioare, inclusiv o duritate ridicată. Un alt brevet este cel al firmei ExxonMobil Chemical Company - **US 0043172 A1/2007** "THERMOPLASTIC VULCANIZATES AND PROCESSES FOR MAKING THE SAME" inventatori: Maria D. Ellul, Jianya Cheng, care se referă la un procedeu de obținere a vulcanizatelor termoplastice prin metoda vulcanizării dinamice a unui cauciuc (care conține unități polimerice derivate din 5-vinil-2-norbornen), utilizând un agent de vulcanizare – de tip peroxid, când cauciucul se află într-un amestec cu o rășină termoplastică la o temperatură ridicată, peste punctul de topire al materialului termoplastic.

2) **Metoda intercalării în topitura** pentru obținerea de nanocompozite polimer/argilă stratificată (PCN), pentru care a fost identificat următorul brevet în literatura de specialitate: **US 0004347 A1/2012** "PROCESS FOR MAKING REINFORCING ELASTOMER-CLAY NANOCOMPOSITES", inventatori: Uppul Nishantha Ratnayake, Charminda Peiris, Nanda Fernando, Walana, Sarathchandra Kularatne, Veranja Karunaratne, Dileepa Prematunga, de la Sri Lanka Institute of Nanotechnology (PVT) Ltd., care se referă la un proces de obținere a unui nanocompozit pe baza de cauciuc natural, montmorilonit modificat organic, un elastomer grefat cu anhidrida maleică și alte ingrediente. Nanocompozitul sub formă vulcanizată, prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite în comparație cu un compozit vulcanizat similar care a fost ranforsat cu sărja activă de tipul negru de fum și cu sărja inactivă de tipul carbonat de calciu.

Pentru **obținerea de compozite "eco"** ca urmare a introducerii în compoziție a unei sărje organice – amidonul, care înlocuiește o parte din materialul polimeric de sinteză, în literatura de specialitate au fost identificate mai multe brevete publicate de Goodyear Tyre & 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. Dintre acestea, specificăm patentul **US 6273163 B1/2001**, "TIRE WITH TREAD OF RUBBER COMPOSITION PREPARED WITH REINFORCING FILLERS WHICH INCLUDE STARCH/PLASTICIZER COMPOSITE", inventatori: Thierry Florent Edmé Materne, Filomeno Gennaro Corvasce, care se referă la prepararea unui compoziție de cauciuc care conține un compozit amidon/plastifiant, un agent de ranforsare, un compus disulfuric organosilan amestecat cu o compoziție de cauciuc obținută într-o etapă neproductivă, urmată de adăugarea unui compus de polisulfură de organosilan realizat într-o etapă

ulterioară, productivă. Vulcanizarea se realizează prin metoda clasică, cu sulf și acceleratori de vulcanizare. Compoziția de cauciuc rezultată se poate utiliza la obținerea unor produse din cauciuc, inclusiv anvelope.

Eco-nano-materialele elasto-plastice conform invenției, **se diferențiază** de patentele menționate **prin aceea că** diferă semnificativ compoziția materialului, amestecurile sunt sarjate atât cu o sarja organică - amidon plastifiat, cât și cu o nano-sarja și anume o argilă stratificată (montmorilonit) modificată organic, iar elastomerul este reticulat în topitura de polimeri termoplastici, în condiții dinamice (reticulare dinamice), utilizând agenți de vulcanizare de tipul rasinilor alchilfenolice în prezența clorurii de staniu dihidratată.

#### **Avantajele invenției în raport cu stadiul actual:**

- Prezența se referă la obținerea de noi tipuri de materiale elasto-plastice pentru industria de încălțăminte cu proprietăți performante (rezistența foarte bună la acizi și baze concentrate, valori foarte bune ale uzurii, rezistenței la rupere și la sfâșiere, etc.).
- Tehnologiile de obținere a acestor produse - sunt ecologice, rapide, în flux continuu; se vor obține compoziții fără ingrediente toxice, iar deșeurile obținute în fluxul tehnologic pot fi reintroduse în procesul tehnologic fără a se afecta calitatea produsului finit;
- Noile materiale elasto-plastice vor putea fi prelucrate prin metoda injectiei, eliminând astfel operația de vulcanizare în care se degajă gaze toxice (cum ar fi nitrozaminele) și care este mare consumatoare cu curent electric.
- Încurajarea dezvoltării unei economii durabile și protecției mediului inconjurător ca urmare a introducerii în compoziție a unei sarje organice - amidonul, care înlocuiește o parte din materialul polimeric de sinteză.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă prezența invenției, constă în stabilirea rapoartelor optime între materiile prime, a procesului de obținere, precum și a parametrilor de lucru, care au ca efect obținerea unor eco-nano-materiale elasto-plastice cu aplicații în industria de cauciuc, mase plastice, de încălțăminte etc., pentru obținerea de echipamente de protecție și alte articole tehnice din cauciuc, utilizând metoda injectiei.

#### **DESCRIEREA DETALIATA A INVENTIEI**

Materialele eco-nano-compozite pe baza de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), polietilena (PE), amidon plastifiat și montmorilonit modificat organic (OMMT), conform invenției, au următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), de la 60 până la 250 părți polietilena (PE) de înaltă sau de joasă densitate, 5-20 părți în greutate compatibilizator care poate fi de tipul polietilena grefată cu anhidrida maleică (PE-g-AM), 3-20 părți argilă stratificată de tip montmorilonit modificat organic (OMMT), 20-80 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10-40 părți glicerina-plastifiant pentru amidon, 0-5 părți oxid de zinc, 0-2 părți acid stearic, 0,5-2 părți antioxidant, 3-12 părți agent de vulcanizare - rasina alchilfenolică, 1-4 părți clorura de staniu dihidratată și alte ingrediente.

**Procedeele de obținere** a eco-nano-compozite pe baza de EPDM, PE, amidon plastifiat și OMMT, conform invenției, cuprind operațiile: caracterizarea materiilor prime, uscarea amidonului urmată de plastifierea acestuia cu glicerina, dozarea materiilor prime și realizarea eco-nano-compozitului prin metodele: vulcanizării dinamice, compundării în topitura și cea a intercalării în topitura, într-un extruder - granulador sau într-un malaxor intern Brabender la 30-90 rotații/min, temperaturi de la 160°C până la 190°C, timp de amestecare 8-12'. Semifabricatele obținute sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc, sunt modelate în produse finite utilizând matrite, mașini de injectie sau prese de vulcanizare, la parametrii de lucru specifici (în funcție de indicii de fluiditate, temperatura de topire etc), obținând forma finală a produselor.

**Exemplul 1.**

Materialele utilizate au fost:

- Cauciuc EPDM (45 vascozitate mooney ML1+4 la 125°C, 70% etilena, 0,5% ENB, densitate 0,88 g/cm<sup>3</sup>, 12% grad de cristalinitate);
- Polimer termoplastic – polietilena de joasa densitate (LDPE) (indicele de curgere 22.4 g/10' la 190°C cu apasare de 2,16 Kg, densitate 0,922 g/cm<sup>3</sup>, rezistenta la rupere de 9,2 MPa);
- Agent de compatibilizare: polietilena grefata cu anhidrida maleica (PE-g-AM) (2 g/10'. indicele de curgere la 190°C cu apasare de 2,16 Kg, duritatea 40°ShA, densitatea de 0,905 g/cm<sup>3</sup>);
- Amidon solubil din cartofi (substante insolubile in apa 0,28%, pierdere prin uscare-16,9%, usor biodegradabil: BOD5 - 0,6 g/g – si COD - 1,2 mg/g);
- Glicerina (aciditate libera 0,02%, densitate 1,26 g/cm<sup>3</sup>, puritate 99,5%);
- OMMT(argila stratificata de tip montmorilonit modificat chimic cu 0,5 – 5% propilaminotrietoxisilan si 15–35 % octadecilamina, dimensiunea particulelor sub 20 microni);
- antioxidant dilauril orto tiodipropionat (puritate 98%, temperatura de topire 40°C);
- Agent de vulcanizare - rasina reactiva la caldura pe baza de octilfenol-formaldehida care contine grupari metilol (continut de brom 4%, continut de metilol 11%, densitate 1,05 g/cm<sup>3</sup>, punct de inmuiere 90°C);
- Catalizator pentru reactia de reticulare - clorura de staniu dihidratata SnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O;
- Alte ingrediente: oxid de zinc calitatea I (99% puritate) si acid stearic (0,02% cenusa).

Compozitie: 100 parti cauciuc EPDM, 67 parti PEJD, 8,3 parti compatibilizator PE-g-AM, 83 parti amidon plastifiat cu glicerina (raport 2:1), 1,7 parti antioxidant, 5 parti oxid de zinc, 1,7 parti acid stearic, 8,3 parti OMMT, 8,3 parti rasina octilfenol-formaldehida, 2,5 parti clorura de staniu dihidratata.

Obtinere eco-nano-materiale: Probele s-au realizat pe malaxor la 175°C si max 80 rot/min. Ordinea de introducere a ingredientelor a fost: PEJD - se topeste cca 2' (60 rot/min) si apoi se adaga elastomerul si compatibilizatorul EPDM si PE-g-AM se inglobeaza 2'(60 rot/min), se inglobeaza celelalte ingrediente amestecate si se adauga rasina si clorura de staniu dihidratata 3' (30 rotatii/min) dupa care se omogenizeaza 3' la 80 rot/min. Se omogenizeaza bine si se scot din malaxor. Modul de lucru la presa in vederea obtinerii placilor pentru determinarile fizico-mecanice: preincalzire 2' la temperatura de 170°C, modelare 5' la 170°C si 300 kN forta de presare, racire 8' la 45°C si 300 kN forta de apasare. S-au realizat placi cu dimensiunile 150x150x2 mm<sup>3</sup> si 50x50x6 mm<sup>3</sup> din care au fost stante epruvete.

Caracterizarea nanocompozitului: Caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale eco-nano-compozitului sunt următoarele: duritate: 93– 95°ShA; rezistența la rupere: 6,2 – 7,2 N/mm<sup>2</sup>; elasticitate: 20– 22%; alungirea la rupere: 500-850%; rezistența la sfâșiere: 50 – 70 N/mm; indice de fluiditate la 190°C cu apasare de 10 kg: 19-21 g/10', rezistenta la abraziune: 40-60 mm<sup>3</sup>, variația masei dupa 22 h imersie în: (a) apa 0,1-1%, (b) solutie 50% NaCl 0,1-1%, (c) solutie 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1-1%, densitate: 0,96-0,98 g/cm<sup>3</sup>, rezistenta la indoire dupa 4h la - 20°C: nu s-au produs crapaturi, rezistenta la flexiuni repetate Ross Flex – peste 80 000 ciclili. Prin vulcanizare dinamica cu obtinere elastomerului vulcanizat fin dispersat in plastomer, alungirea la rupere, rezistenta la rupere si rezistenta la sfasiere se imbunatatesc cu 2-21%. Rezistenta la rupere si rezistenta la sfasiere se imbunatatesc cu 5-20% la proba care contine argila stratificata de tip montmorilonit (OMMT) fata de cea fara argila stratificata ca urmare a obtinerii nanocompozitului prin intercalare in topitura.

**Revendicare:**

1. Eco-nano-materiale elasto-plastice pe baza de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), polietilena (PE), amidon plastifiat si montmorilonit modificat organic (OMMT), **caracterizate prin aceea ca** au in compozitie: 100 părți în greutate de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), de la 60 pana la 250 parti polietilena (PE) de inalta sau de joasa densitate, 5-20 părți in greutate compatibilizator care poate fi de tipul polietilena grefata cu anhidrida maleica (PE-g-AM), 3-20 parti argila stratificata de tip montmorilonit modificat organic (OMMT), 20-80 parti agent de ranforsare de tip amidon, 10-40 parti glicerina (plastifiant pentru amidon), 0-5 parti oxid de zinc, 0-2 phr acid stearic, 0,5 -2 parti antioxidant, 3-12 parti agent de vulcanizare - rasina alchilfenolica, 1-4 parti clorura de staniu dihidratata si alte ingrediente, *obtinute prin*: uscarea si plastifierea amidonului cu glicerina, urmata de realizarea eco-nano-compozitului prin metoda vulcanizarii dinamice si cea a intercalarii in topitura intr-un extruder – granulador sau intr-un malaxor intern Brabender (30-90 rotatii/min, temperaturi de la 160°C pana la 190°C, timp de amestecare 8-12'), conducand la semifabricate sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc, care sunt modelate in produse finite utilizand matrite, masini de injectie sau prese de vulcanizare, la parametrii de lucru specifici (in functie de indicele de fluiditate, temperatura de topire etc), realizand astfel talpi si alte bunuri de consum din cauciuc pentru diferite domenii cum ar fi: industria chimica, constructii, industria auto, industria usoara, agricultura etc.