



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01048**

(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;**
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DANIELA STELESU Ș.A., "DYNAMIC
VULCANIZED THERMOPLASTIC
ELASTOMERS BASED ON
ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER
AND POLYETHYLENE", ICAMS
INTERNATIONAL CONFERENCE ON
ADVANCED MATERIALS AND SYSTEMS
HTTPS CONFERENCE PAPER, 2018;**
**MIHAELA (NIȚUICĂ) VÎLSAN Ș.A.,
"COMPOZITE POLIMERICE PE BAZĂ DE
POLIOLEFINE, ARMATE CU ARGILĂ
STRATIFICATĂ MODIFICATĂ CHIMIC",
REVISTA ROMÂNĂ DE MATERIALE/
ROMANIAN JOURNAL OF MATERIALS,
VOL. 45 (4), PP. 377-383, 2015;**
RO a 2006 00074 A2

(54) **MATERIAL ELASTO-PLASTIC PENTRU TĂLPĂ ȘI ALTE
BUNURI DE CONSUM DIN CAUCIUC**



RO 134220 B1

1 Inventția se referă la obținerea unui material elasto-plastic pe bază de cauciuc etilen-
propilen-terpolimer (EPDM), polietilena (PE), amidon plastifiat și montmorilonit modificat
3 organic (OMMT), destinate fabricării de tălpi de protecție rezistente la agenți chimici agresivi
pentru industria chimică și construcții, precum și la obținerea de bunuri de consum din
5 cauciuc pentru diferite domenii cum ar fi: industria auto, industria ușoară, agricultura etc.

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

9 1) Vulcanizarea dinamică - reticularea elastomerului în topitura unui polimer termo-
plastic în condiții dinamice când se obțin elastomeri termoplastici vulcanizați dinamic (TPV).
11 Referitor la vulcanizarea dinamică, în literatura de specialitate au fost identificate următoarele
brevete: brevetul **US 4104210 A**: "*Thermoplastic compositions of high unsaturation diene*
13 *rubber and polyolefn resin*", inventatori: Aubert Y. Coran și Raman P. Patel, care se referă
la compoziții elastomerice termoplastice, cuprinzând amestecuri de cauciuc (care prezintă
15 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
17 cel al firmei ExxonMobil Chemical Company - **US 0043172 A1** "*Thermoplastic vulcanizates*
and processes for making the same", inventatori: Maria D. Ellul, Jianya Cheng, care se refera
19 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
21 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.

23 2) Metoda intercalării în topitură pentru obținerea de nanocompozite polimer/argilă
stratificată (PCN), pentru care a fost identificat următorul brevet în literatura de specialitate:
25 **US 0004347 A1** "*Process for making reinforcing elastomer-clay nanocomposites*", inven-
tatori: Upul Nishantha Ratnayake, Charminda Peiris, Nanda Fernando, Walana,
27 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 nano-
29 compozit pe bază de cauciuc natural, montmorilonit modificat organic, un elastomer grefat
cu anhidrida maleică și alte ingrediente. Nanocompozitul sub formă vulcanizată, prezintă
31 proprietăți mecanice îmbunătățite în comparație cu un compozit vulcanizat similar care a fost
ranforsat cu șarja activă de tipul negru de fum și cu șarja inactivă de tipul carbonat de calciu.

33 Pentru obținerea de compozite"eco" ca urmare a introducerii în compoziție a unei
șarje organice - amidonul, care înlocuiește o parte din materialul polimeric de sinteză, în
35 literatura de specialitate au fost identificate mai multe brevete publicate de Goodyear Tyre
& Rubber Co. în care amidonul a fost utilizat în compoundurile de cauciuc pentru anvelope,
37 în scopul de a îmbunătăți rezistența la rulare și pentru a reduce consumul de negru de fum.
Dintre acestea, specificăm brevetul **US 6273163 B1**, "*Tire with tread of rubber composition*
39 *prepared with reinforcing fillers which include starch/plasticizer composite*", inventatori:
Thierry Florent Edme Materne, Filomeno Gennaro Corvasce, care se referă la prepararea
41 unui compound de cauciuc care conține un compozit amidon/plastifiant, un agent de
ranforsare, un compus disulfuric organosilan amestecat cu o compoziție de cauciuc obținută
43 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,
45 cu sulf și acceleratori de vulcanizare. Compoziția de cauciuc rezultată se poate utiliza la
obținerea unor produse din cauciuc, inclusiv anvelope. În literatura de specialitate, Daniela
47 Stelescu ș.a. în ***Dynamic vulcanized thermoplastic elastomers based on ethylene-***
propylene terpolymer and polyethylene (ICAMS 2018-7th International Conference on

RO 134220 B1

Advanced Materials and Systems Conference Paper (October 2018)), prezintă un material pe bază de EPDM și PE care se obține prin vulcanizare dinamică la o temperatură de 170°C, cu 80 rot/min; iar în articolul Compozite polimerice pe bază de poliolefine, armate cu argilă stratificată modificată chimic (Mihaela (Nițuică) Vîlsan ș.a., Revista Română de Materiale/Romanian Journal of Materials 2015, 45 (4), 377-383), se prezintă obținerea de compozite polimerice pe bază de EPDM, PP-g-AM și MMT. De asemenea, în cererea de brevet de invenție RO a 2006 00074 A2 , se prezintă un aliaj polimeric pe bază de cauciuc etilen propilen terpolimer, utilizat pentru articole tehnice din cauciuc, cum ar fi tălpi și capace de tocuri pentru încălțăminte, încălțăminte de protecție, garnituri de etanșare pentru uși și ferestre, carcase pentru automobile, telefoane fixe și mobile, prize electrice, aparate de uz casnic, garnituri auto ș.a. Aliajul polimeric, conform invenției, conține: 90...10 p elastomer etilen propilen terpolimer, 10...90 p polietilenă de înaltă densitate, 2...3 p agent antidegradant, 2...5 p oxid de zinc, 0,1...1 p acid stearic, silice activă, carbonat de calciu, negru de fum de furnal, plastifiant și agenți de vulcanizare, și se prelucrează ca un termoplast.	1
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi materiale pentru industria de încălțăminte cu rezistență foarte bună la acizi și baze concentrate.	3
Materialul elasto-plastic pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer, polietilenă, amidon plastifiat și montmorilonit modificat organic conform invenției, este constituit, în părți masice, din: 100 părți cauciuc EPDM, 60...250 părți polietilenă de înaltă sau de joasă densitate, 5...20 părți agent de compatibilizare de tip polietilenă grefată cu anhidrida maleică, 3...20 părți argilă stratificată de tip montmorilonit modificat organic, 20...80 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10...40 părți plastifiant pentru amidon de tip glicerină, până la 5 părți oxid de zinc, până la 2 părți acid stearic, 0,5...2 părți antioxidant, 3...12 părți agent de vulcanizare de tip rășină alchilfenolică, 1...4 părți catalizator pentru reacția de reticulare de tip clorură de staniu dihidratată și alți aditivi specifici în sine cunoscuți.	5
Procedeele de obținere a materialului conform invenției constă într-o primă etapă în care se usucă amidonul și se plastificază cu glicerină la 60...500 rot/min timp de 10 min, iar în a doua etapă se obține materialul elasto-plastic prin metoda vulcanizării dinamice și cea a intercalării în topitură într-un extruder - granulator sau într-un malaxor intern Brabender, prin dozarea și introducerea materiilor prime în ordinea: polietilenă, agent de compatibilizare, cauciuc EPDM, antioxidant, oxid de zinc, acid stearic, montmorilonit modificat organic, rășină alchilfenolică, clorura de staniu dihidratată, la 30...90 rot/min, la o temperatură de 160°C...190°C, timp de amestecare de 8...12 min, rezultând un material sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc, având o duritate de 93...95°ShA, o elasticitate de 20...22%, o rezistență la rupere de 6...8 N/mm ² și o alungire de 500...850%.	7
Avantajele invenției în raport cu stadiul actual:	9
- prezenta se referă la obținerea de noi tipuri de materiale elasto-plastice pentru industria de încălțăminte cu proprietăți performante (rezistență foarte bună la acizi și baze concentrate, valori foarte bune ale uzurii, rezistenței la rupere și la sfâșiere etc);	11
- tehnologiile de obținere a acestor produse - sunt ecologice, rapide, în flux continuu; se vor obține compounduri fără ingrediente toxice, iar deșeurile obținute în fluxul tehnologic pot fi reintroduse în procesul tehnologic fără a se afecta calitatea produsului finit;	13
- noile materiale elasto-plastice vor putea fi prelucrate prin metoda injecție, eliminând astfel operația de vulcanizare în care se degajă gaze toxice (cum ar fi nitrozaminele) și care este mare consumatoare cu curent electric;	15
- încurajarea dezvoltării unei economii durabile și protecției mediului înconjurător ca urmare a introducerii în compoziție a unei șarje organice - amidonul, care înlocuiește o parte din materialul polimeric de sinteză.	17

RO 134220 B1

1 Eco-nano-materialele elasto-plastice conform invenției, se diferențiază de docu-
3 mentele menționate prin aceea că diferă semnificativ compoziția materialului, amestecurile
5 sunt șarjate atât cu o șarjă organică - amidon plastifiat, cât și cu o nano-șarjă și anume o
7 argilă stratificată (montmorilonit) modificată organic, iar elastomerul este reticulat în topitura
9 de polimeri termoplastici, în condiții dinamice (reticulare dinamică), utilizând agenți de
11 vulcanizare de tipul rășinilor alchilfenolice în prezența clorurii de staniu dihidratată.

13 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în stabilirea rapoartelor optime
15 între materiile prime, a procesului de obținere, precum și a parametrilor de lucru, care au ca
17 efect obținerea unor eco-nano-materiale elasto-plastice cu aplicații în industria de cauciuc,
19 mase plastice, de încălțăminte etc, pentru obținerea de echipamente de protecție și alte
21 articole tehnice din cauciuc, utilizând metoda injecției.

23 Materialele eco-nano-compozite pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer
25 (EPDM), polietilena (PE), amidon plastifiat și montmorilonit modificat organic (OMMT), con-
27 form invenției, au următoarea compoziție: 100 părți în greutate de cauciuc etilen-propilen-ter-
29 polimer (EPDM), de la 60 până la 250 părți polietilenă (PE) de înaltă sau de joasă densitate,
31 5...20 părți în greutate compatibilizator care poate fi de tipul polietilenă 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 glicerină-plastifiant
pentru amidon, până la 5 părți oxid de zinc, până la 2 phr acid stearic, 0,5...2 părți antioxi-
dant, 3...12 părți agent de vulcanizare - rășină alchilfenolică, 1...4 părți clorură de staniu
dihidratată și alte ingrediente.

33 Procedul de obținere a eco-nano-compozite pe bază de EPDM, PE, amidon
35 plastifiat și OMMT, conform invenției, cuprinde operațiile: caracterizarea materiilor prime,
37 uscarea amidonului urmată de plastifierea acestuia cu glicerină, dozarea materiilor prime și
39 realizarea eco-nano-compozitului prin metodele: vulcanizării dinamice, compundării în
41 topitură și cea a intercalării în topitură, într-un extruder - granulador sau într-un malaxor intern
43 Brabender la 30...90 rot/min, temperaturi de la 160°C până la 190°C, timp de amestecare
45 8...12 min. Semifabricatele obținute sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc, sunt
47 modelate în produse finite utilizând matrițe, mașini de injecție sau prese de vulcanizare, la
parametrii de lucru specifici (în funcție de indicele de fluiditate, temperatura de topire etc),
obținând forma finală a produselor.

Exemplul 1

33 Materialele utilizate au fost:

35 - cauciuc EPDM (45 vâscozitate mooney ML1 + 4 la 125°C, 70% etilenă, 0,5% ENB,
37 densitate 0,88 g/cm³, 12% grad de cristalinitate);

39 - polimer termoplastic - polietilena de joasă densitate (LDPE) (indicele de curgere
41 22,4 g/10' la 190°C cu apăsare de 2,16 Kg, densitate 0,922 g/cm³, rezistență la rupere de
43 9,2 MPa);

45 - agent de compatibilizare: polietilena grefată cu anhidrida maleică (PE-g-AM) (2
47 g/10', indicele de curgere la 190°C cu apăsare de 2,16 Kg, duritatea 40°ShA, densitatea de
0,905 g/cm³);

49 - amidon solubil din cartofi (substanțe insolubile în apă 0,28%, pierdere prin uscare -
51 16,9%, ușor biodegradabil: BOD5 - 0,6 g/g - și COD - 1,2 mg/g);

53 - glicerina (aciditate liberă 0,02%, densitate 1,26 g/cm³, puritate 99,5%);

55 - OMMT(argila stratificată de tip montmorilonit modificat chimic cu 0,5-5%
57 propilaminotrietoxisilan și 15-35% octadecilamina, dimensiunea particulelor sub 20 microni);

59 - antioxidant dilauril orto tioldipropionat (puritate 98%, temperatura de topire 40°C);

RO 134220 B1

- agent de vulcanizare - rășina reactivă la căldură pe bază de octilfenol-formaldehidă care conține grupări metilol (conținut de brom 4%, conținut de metilol 11%, densitate 1,05 g/cm ³ , punct de înmuiere 90°C);	1
- catalizator pentru reacția de reticulare - clorura de staniu dihidratată SnCl ₂ · H ₂ O;	3
- alte ingrediente; oxid de zinc calitate I (99% puritate) și acid stearic (0,02% cenușă).	5
<i>Compoziție:</i> 100 părți cauciuc EPDM, 67 părți PEJD, 8,3 părți compatibilizator PE-g-AM, 83 părți amidon plastifiat cu glicerina (raport 2:1), 1,7 părți antioxidant, 5 părți oxid de zinc, 1,7 părți acid stearic, 8,3 părți OMMT, 8,3 părți rășină octilfenol-formaldehidă, 2,5 părți clorură de staniu dihidratată.	7
<i>Obținere eco-nano-materiale:</i> Probele s-au realizat pe malaxor la 175°C și maximum 80 rot/min. Ordinea de introducere a ingredientelor a fost: PEJD - se topește circa 2 min (60 rot/min) și apoi se adaugă elastomerul și compatibilizatorul EPDM și PE-g-AM se înglobează 2 min(60 rot/min), se înglobează celelalte ingrediente amestecate și se adaugă rășina și clorura de staniu dihidratată 3 min (30 rot/min) după care se omogenizează 3 min la 80 rot/min. Se omogenizează bine și se scot din malaxor. Modul de lucru la presă în vederea obținerii plăcilor pentru determinările fizico-mecanice: preîncălzire 2 min la temperatura de 170°C, modelare 5 min la 170°C și 300 kN forța de presare, răcire 8 min la 45°C și 300 kN forța de apăsare. S-au realizat plăci cu dimensiunile 150 x 150 x 2 mm ³ și 50 x 50 x 6 mm ³ din care au fost stanțate epruvete.	11
<i>Caracterizarea nanocompozitului:</i> Caracteristicile fizico-mecanice și chimice ale eco-nano-compozitului sunt următoarele: duritate: 93...95°ShA; rezistența la rupere: 6,2...7,2 N/mm ² ; elasticitate: 20...22%; alungirea la rupere: 500...850%; rezistența la sfâșiere: 50...70 N/mm; indice de fluiditate la 190°C cu apăsare de 10 kg: 19...21 g/10 min, rezistență la abraziune: 40...60 mm ³ , variația masei după 22 h imersie în: (a) apă 0,1-1%, (b) soluție 50% NaCl 0,1...1%, (c) soluție 70% H ₂ SO ₄ 0,1...1%, densitate: 0,96...0,98 g/cm ³ , rezistență la îndoire după 4 h la -20°C: nu s-au produs crăpături, rezistență la flexiuni repetate Ross Flex - peste 80 000 cicluri. Prin vulcanizare dinamică cu obținerea elastomerului vulcanizat fin dispersat în plastomer, alungirea la rupere, rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere se îmbunătățesc cu 2...21%. Rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere se îmbunătățesc cu 5...20% la proba care conține argilă stratificată de tip montmorilonit (OMMT) față de cea fără argilă stratificată ca urmare a obținerii nanocompozitului prin intercalare în topitură.	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31

RO 134220 B1

Revendicări

1

3

1. Material elasto-plastic pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer, polietilenă, amidon plastifiat și montmorilonit modificat organic, **caracterizat prin aceea că**, este constituit, în părți masice, din: 100 părți cauciuc EPDM, 60...250 părți polietilenă de înaltă sau de joasă densitate, 5...20 părți agent de compatibilizare de tip polietilenă grefată cu anhidrida maleică, 3...20 părți argilă stratificată de tip montmorilonit modificat organic, 20...80 părți agent de ranforsare de tip amidon, 10...40 părți plastifiant pentru amidon de tip glicerină, până la 5 părți oxid de zinc, până la 2 părți acid stearic, 0,5...2 părți antioxidant, 3...12 părți agent de vulcanizare de tip rășină alchilfenolică, 1...4 părți catalizator pentru reacția de reticulare de tip clorură de staniu dihidratată și alți aditivi specifici în sine cunoscuți.

11

13

2. Procedeu de obținere a materialului definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă se usucă amidonul și se plastificază cu glicerină la 60...500 rot/min timp de 10 min, iar în a doua etapă se obține materialul elasto-plastic prin metoda vulcanizării dinamice și cea a intercalării în topitură într-un extruder - granulator sau într-un malaxor intern Brabender, prin dozarea și introducerea materiilor prime în ordinea: polietilenă, agent de compatibilizare, cauciuc EPDM, antioxidant, oxid de zinc, acid stearic, montmorilonit modificat organic, rășină alchilfenolică, clorura de staniu dihidratată, la 30...90 rot/min, la o temperatură de 160°C...190°C, timp de amestecare de 8...12 min, rezultând un material sub formă de granule sau amestecuri de cauciuc, având o duritate de 93...95°ShA, o elasticitate de 20...22%, o rezistență la rupere de 6...8 N/mm² și o alungire de 500...850%.

15

17

19

21



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 192/2022