



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01050**

(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;**

• **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;**  
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,  
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,  
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO**

(54) **MATERIALE DE ETANȘARE PE BAZĂ DE CAUCIUC  
ETILEN - PROPILLEN - TERPOLIMER ȘI CAUCIUC  
BUTILIC HALOGENAT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer și cauciuc butilic halogenat, destinate realizării de garnituri de etanșare. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de amestecare a elastomerilor: cauciuc etilen-propilen terpolimer, cauciuc butilic halogenat, cu omogenizare, timp de 2 min, în amestec se înglobează oxid de zinc, acid stearic, polietilen glicol și antioxidant, urmat de silice precipitată împreună cu

plastifiant și promotor de adeziune șarjă-cauciuc, după care amestecul este omogenizat timp de 3 min, se adaugă agenți de reticulare, pe un valț, rezultând semifabricate sub formă de foaie de cauciuc, care sunt prelucrabile în produse finite prin vulcanizare în matrițe și prese de vulcanizare la temperaturi de 150...170°C și forța de presare de 200...300 kN.

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).



## MATERIALE DE ETANSARE PE BAZA DE CAUCIUC ETILEN- PROPILEN-TERPOLIMER SI CAUCIUC BUTILIC HALOGENAT

### Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la realizarea unor (nano)compozite pe baza de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) si cauciuc butilic halogenat (IIR-Br IIR-Cl) destinate obtinerii de garnituri de etansare (O-ringuri) si alte articole tehnice din cauciuc, cu aplicatii în domeniul aerospacial, industriei de automobile, constructii, agricultura etc.

### Descrierea stadiului actual

Garniturile de etansare elastomerice sunt parti componente ale unui ansamblu care: separa spatii în care se afla fluide la presiuni diferite, împiedica patrunderea impuritatilor în zonele cuplelor de frecare, împiedica scaparile de lubrifiant etc. Ele se aleg in functie de: durata de viață, condițiile de lucru, uzură etc. Exista o gama foarte mare de garnituri de etansare in functie de dimensiuni, tipuri de garnituri, materialul din care este realizata etc. Acestea trebuie sa indeplineasca diferite conditii in functie de domeniul de utilizare, cum ar fi: (a) comportarea la actiunea diferitelor tipuri de lichide de lucru (acizi, baze, apa etc.), (b) duritate, elasticitate, rezistenta la rupere, alungire la rupere, rezistenta la sfasiere; (c) deformare permanenta la compresie dupa o perioada indelungata; (d) rezistenta la abraziune; (e) rezistenta la flexiuni repetate etc.

In functie de cerintele pe care trebuie sa le indeplineasca garniturile de etansare, se selecteaza tipul de amestec de cauciuc din care se vor realiza acestea, care pe langa elastomerul de baza contine si agenti de vulcanizare, sarje, plastifianti, antioxidanti, alti polimeri etc.

In literatura de specialitate au fost identificate mai multe brevete cu privire la obtinerea de materiale de etansare, din care amintim urmatoarele:

Patentul **US3767607A/1973** cu titlul: "*Rubber sealant composition*", inventator: J Schneider, apartinand Continental Can Company Inc, se refera la compozitii de etansare stabilizate și stabilizabile THIXOTROP destinate pentru utilizare ca pelicule de etanșare a containerelor și a materialelor de etanșare, preparate dintr-un amestec solid (o compoziție de cauciuc, o rășină de întărire și o sarja activă), dispersat într-un sistem de solvenți care contine: un solvent organic in care se dizolva elastomerul si apa in care este hidratata sarja activa.

Patentul **US US5461107A /1995** cu titlul: "*Perfluoroelastomeric compositions and seals having improved chemical resistance and methods of making the same*", inventatori: Harshad P. Amin si Carl A. Aufdermarsh, al firmei Greene Tweed and Co, se refera la o compoziție elastomerică având rezistență îmbunătățită la agenții chimici agresivi. Compoziția elastomerică include un perfluoroelastomer și un fluorografit sub formă de particule non-fibrilare. De asemenea, este prezentat un procedeu de îmbunătățire a procesului de prelucrare, în care perfluoroelastomerul este amestecat cu un polimer sub forma de particule de fluorocarbon nefibrilare pentru a forma o compoziție elastomerică, care este prelucrată la o temperatură mai scazuta decât temperatura de topire a polimerul sub formă de particule fluorocarbon ne-fibrilare pentru a dispersa polimerul fluorocarbonat în tot perfluoroelastomerul, menținând în același timp polimerul fluorocarbonat sub formă de particule. Este prevăzută de asemenea o metodă de realizare a unei etanșări care este rezistentă la agenți chimici agresivi pentru prevenirea scurgerii unui fluid între un prim element și un al doilea element.

Patentul **US7658387B2/2010** cu titlul: "Reinforced elastomeric seal", inventator: Edward H Park, al firmei: Freudenberg-NOK GP, se refera la o garnitura de etanșare realizată dintr-o compoziție de cauciuc care conține o matrice de material elastomeric vulcanizat sarjat cu o pulbere dispersată în aceasta - pulbere micro care are unități repetitive derivate din tetrafluoretilenă, cu o dimensiune medie a particulei cuprinsă între 1 și 50  $\mu\text{m}$ .

Prezenta invenție se refera la obtinerea unor garnituri de *cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM)* și cauciuc butilic halogenat. Primul, este un cauciuc nepolar, saturat (cu un conținut foarte scăzut de C=C) și prezintă câteva proprietăți, incluzând rezistența la îmbătrânire și agenți chimici foarte buna, proprietati mecanice, cost scăzut etc. Al doilea, *cauciucul butilic halogenat (IIR-Cl sau IIR-Br)* este un elastomer polar ca urmare a existenței halogenului, cu o bună rezistență chimică, permeabilitate excepțională la gaze și umezeală, proprietăți mecanice bune, și poate fi combinat cu alti elastomeri [VOLINTIRU, T., IVAN, G., Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor, Editura tehnica, Bucuresti, 1974].

Pentru a se obtine materiale elastomerice cu caracteristici bune, este necesara existenta unei bune interactii dintre elastomeri si sarje/nanosarje si celelalte ingrediente, proportiile dintre componentii, ordinea de introducere a ingredientelor, utilajele/echipamentele pe care se realizeaza compozitele sa fie adecvate, iar parametrii de lucru sa fie optimi, pentru a se asigura obtinerea unor materiale elastomerice de calitate superioara.

Produsele obținute conform invenției, **se diferentiaza** de cele din patentele menționate, **prin aceea că** sunt (nano)compozite elastomerice pe bază de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM), cauciuc butilic halogenat (IIR-Br sau IIR-Cl), sarjate cu sarja activa de tipul silicei precipitate si/sau nanosarja de tipul montmorilonit modificat organic -OMMT, care contin agent de compatibilizare pentru cauciuc-(nano)sarja: polietilena grefată cu anhidridă maleică sau un promotor de adeziune de tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan, contin agenti de vulcanizare si alte ingrediente, sunt prelucrabile în produse finite prin metoda vulcanizării în matriță, si sunt destinate obtinerii de materiale de etansare pentru domeniul aerospacial, industriei de automobile, constructii, agricultura etc.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unor materiale (nano)compozite elastomerice pe bază de EPDM si IIR-Cl/IIR-Br, sarjate (sarja activa –silice precipitata, nanosarja - OMMT), care contin ca agent de compatibilizare pentru cauciuc-(nano)sarja: polietilena grefată cu anhidridă maleică sau un promotor de adeziune cauciuc-sarja de tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan, obtinute prin tehnica amestecării in topitura si metoda intercalării in topitura, utilizand utilaje specifice industriei de cauciuc, în matrițe la temperaturi și presiuni controlate, care să îndeplinescă acele condiții necesare utilizării ca materiale de etansare în domeniul aerospacial, automobile, constructii, agricultura, precum: duritate, elasticitate, rezistență la rupere, alungire la rupere, rezistența la agenți chimici, densitate scazută, deformare permanenta de compresie redusa, stabilitate la acțiunea factorilor de mediu și la adsorbția de umiditate, rezistența la flexiuni repetate etc.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele **avantaje** competitive:

- Grad ridicat de interacție între elastomeri si sarja/nanosarja, atat ca urmare a utilizării unui elastomer polar - cauciucul butilic halogenat, cat si a polietilenei

- grefate cu anhidridă maleică sau a un promotor de adeziune de tip tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan, care conduce la proprietati performante;
- Imbunatatirea unor caracteristici care contribuie la cresterea duratei de viata a materialelor de etansare elastomerice, cum ar fi: deformarea permanenta la compresie, rezistenta la flexiuni repetate, rezistență la tracțiune, alungire la rupere, modul etc., ca urmare a unei bune compatibilitati intre componentele amestecului de cauciuc;
  - Selectarea componentelor si rapoartelor dintre acestea, astfel incat sa prezinte: (a) o comportare buna la actiunea unor lichide de lucru (acizi, baze, apa etc.), (b) duritate, elasticitate, rezistenta la abraziune, densitate, conform cerintelor; (c) proprietati de prelucrare în topitură optime, etc.
  - Noi materiale de etansare cu proprietati performante.

### Descrierea detaliata a inventiei

Materialele elastomerice pe baza de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) si cauciuc butilic halogenat (IIR-Cl sau IIR-Br), conform inventiei, au următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc din care 95-70% cauciuc EPDM si 5-30% cauciuc butilic halogenat (IIR-Cl sau IIR-Br), 25 până la 75 părți la 100 parti de cauciuc (phr) agent de ranforsare de tip silice precipitata, 0 pana la 30 parti plastifiant, 0-6 phr nanosarja de tipul montmorilonit modificat organic (OMMT), 0-3 phr agent de cuplare silanic (promotor de adeziune cauciuc-sarja), 0-6 phr compatibilizator polietilena grefata cu anhidrida maleica, 2-5 phr oxid de zinc, 0,5-2 phr acid stearic, 1-3 phr polietilen glicol PEG 4000, 1-2 phr antioxidant si agenti de reticulare care pot fi (a): 6-12 phr agent de vulcanizare: peroxid si 0-6 phr monomer polifunctional/coagent de vulcanizare de tipul: TAC, TMPT, sau (b) 0,75-2,5 phr sulf si 2-3 tipuri de acceleratori de vulcanizare 0,5-3 phr cumulate.

**Procesul de obtinere** a (nano)compozitelor elastomerice consta in obtinerea amestecului de cauciuc intr-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperaturi de 125-190°C, viteza de amestecare 30-80 rot/min si timpul de lucru 8-12'. Ordinea de introducere a componentelor este urmatoarea: cele doua tipuri de elastomeri se amesteca pana se omogenizeaza (2'), se inglobeaza oxidul de zinc, acidul stearic, polietilen glicolul, antioxidantul (2'), se inglobeaza nanosarja si sarja impreuna cu plastifiantul si promotorul de adeziune sarja-cauciuc. Agentii de reticulare se adauga pe un valt, la temperaturi de 70-100°C, frictie de 1:1,1, timp de lucru 5-8'. Se obtin semifabricatele sub formă de foaie de cauciuc, care sunt vulcanizate utilizand matrite si prese de vulcanizare, cand se obtine forma finala a produselor. Procesul de vulcanizare are loc intr-o presa la temperaturi ridicate (150-170°C) si cu o forta de presare mare (200-300 kN). Timpul de vulcanizare este stabilit in functie de timpul optim de vulcanizare ( $T_{90}$ ) care se determina cu ajutorul reometrului Monsanto. Produsele sunt racite sub forte de presare mari si apoi scoase din presa. In acelasi mod sunt obtinute si placile pentru realizarea controlului calitativ. Dupa conditionare 16 h la temperatura camerei, din placi sunt stantate epruvetele necesare caracterizarii probelor.

### Exemplul 1

Compozitul elastomeric are urmatoarea *compoziție*:

60 parti EPDM cu caracteristicile: 56% etilenă, 11% monomer ENB, 54 vâscozitatea Mooney ML (1+8) la 100°C);  
25 parti EPDM cu caracteristicile: 53% etilenă, 6% monomer ENB, 25 vâscozitatea Mooney ML 1+8 la 125°C);  
15 parti cauciuc clorbutilic care prezinta proprietatile: 1.25 % continut de clor, 38 vâscozitatea Mooney ML (1+8) la 125°C);  
50 parti sarja activa - silice precipitata;  
10 parti plastifiant di-(butil diglicol) adipat;  
5 parti oxid de zinc calitatea I (99% puritate);  
2 parti acid stearic;  
2 parti polietilen glicol PEG 4000;  
1 parte antioxidant 2,2,4 trimetil 1,1, dihidroquinona;  
5 parti *agent de cuplare silanic* bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan;  
1,5 parti sulf (S);  
0,5 parti mercaptobenzotiazolul (MBT)  
0,5 parti tetrametiltiuramdisulfura (TMTD);  
0,5 parti N-ciclohexil 2-benzotiazil sulfenamina (CBS).

#### *Obtinerea compozitului :*

Compozitul elastomeric a fost obtinut intr-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperatura de 125-190°C, viteza de amestecare 30-80 rot/min si timpul de lucru 11'. Ordinea de introducere a componentelor a fost urmatoarea: cele trei tipuri de elastomeri se amesteca pana se omogenizeaza (2'), se inglobeaza oxidul de zinc, acidul stearic, polietilen glicolul, antioxidantul (2'), se inglobeaza sarja impreuna cu plastifiantul si promotorul de adeziune sarja-cauciuc (4'), dupa care amestecul este omogenizat 3'. Agentii de reticulare s-au adaugat pe un valt prevazut cu sistem de racire-incalzire, la 70-100°C, frictie de 1:1,1 si timpul de obtinere a fost de 8'. Placile pentru determinarea caracteristicilor s-au obtinut prin vulcanizare utilizand matrite si prese de vulcanizare, la 165°C, timp de vulcanizare 4' (determinat cu ajutorul reometrului Monsanto) si o forta de presare de 300 kN. Placile au fost racite sub forte de presare mari de 300 kN si apoi scoase din presa si conditionate 16 h la temperatura camerei, apoi din placi s-au stantat epruvetele necesare caracterizarii probelor.

#### *Caracteristici*

Caracteristicile fizico-mecanice determinate pentru compozitul elastomeric sunt urmatoarele: Duritate: 63 – 65<sup>o</sup>ShD; Elasticitate: 32-33%, Rezistență la rupere: 19 – 22 N/mm<sup>2</sup>; Densitate: 1-1,15 g/cm<sup>2</sup>, Rezistența la sfasiere: 40-50 N/mm, alungirea la rupere: 400-600%, Rezistenta la abraziune, 100-120 mm<sup>3</sup>, Flexiuni De Mattia: peste 150000 nr de cicluri de flexiuni la 180°, Deformarea permanenta la compresie, 25%, 70h la temperatura camerei: 15-20 %.

*Caracteristicile chimice:* ♦ variatia masei dupa 72 ore imersie in apa la temperatura camerei este: 0.8427±0.02; ♦ variatia masei dupa 72 ore imersie in solutie acid

sulfuric 50% la 25°C este:  $5.2814 \pm 0.04$ ; ♦ variatia masei dupa 72 ore imersie in solutie de hidroxid de sodiu 50% la 25°C este:  $0.9060 \pm 0.16$ ;  
*Fractia de gel*: 94.5115 si *densitatea de reticulare*:  $5.7937 \cdot 10^{-4}$  (calculate prin aplicarea ecuatiei Flory-Rehner modificate pentru retele terdafunctionale, dupa imersarea probelor timp de 144 ore in toluen la temperatura camerei si apoi uscate timp de 24 ore in etuva la 80°C).

**Revendicare:**

1. Materiale de etansare conform invenției, **caracterizate prin aceea că**, sunt compounduri elastomerice cu următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc din care 95-70% cauciuc EPDM și 5-30% cauciuc butilic halogenat (IIR-Cl sau IIR-Br), 25 până la 75 părți la 100 parti de cauciuc (phr) agent de ranforsare de tip silice precipitata, 0 până la 30 parti plastifiant, 0-6 phr nanosarja de tipul montmorilonit modificat organic (OMMT), 0-3 phr agent de cuplare silanic (promotor de adeziune cauciuc-sarja), 0-6 phr compatibilizator polietilena grefata cu anhidrida maleica, 2-5 phr oxid de zinc, 0,5-2 phr acid stearic, 1-3 phr polietilen glicol PEG 4000, 1-2 phr antioxidant și agenți de reticulare care pot fi (a): 6-12 phr agent de vulcanizare: peroxid și 0-6 phr monomer polifuncțional/coagent de vulcanizare de tipul: TAC, TMPT, sau (b) 0,75-2,5 phr sulf și 2-3 tipuri de acceleratori de vulcanizare 0,5-3 phr cumulate, care **se obțin** într-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperaturi de 125-190°C, viteza de amestecare 30-80 rot/min și timpul de lucru 8-12', agenții de reticulare se adaugă pe un valt, la temperaturi de 70-100°C, fricție de 1:1,1, timp de lucru 5-8', când se obțin semifabricate sub formă de foaie de cauciuc, care sunt vulcanizate la temperaturi ridicate (150-170°C) și cu o forță de presare mare (200-300 kN), utilizând matrite și prese de vulcanizare, rezultând forma finală a produselor, și care **sunt destinate** obținerii de garnituri de etansare (O-ringuri) și alte articole tehnice din cauciuc, cu aplicații în domeniul aerospațial, industria de automobile, construcții, agricultura etc