



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(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:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 5157081; SUNIL T. JOSE, S.A.,
"EPDM/CIIR BLENDS: IMPROVED
MECHANICAL PROPERTIES THROUGH
PRECURING", ARTICLE IN POLYMER
BULLETIN, 2009**

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



RO 134225 B1

1 Inventția se referă la obținerea unui material de etanșare pe bază de cauciuc etilen-
propilen terpolimer (EPDM) și cauciuc butilic halogenat (IIR-Br₂ IIR-Cl) destinat obținerii de
3 garnituri de etanșare (O-ringuri) și alte articole tehnice din cauciuc, cu aplicații în domeniul
aerospațial, industriei de automobile, construcții, agricultura etc.

5 Garniturile de etanșare elastomerice sunt părți componente ale unui ansamblu care:
separă spații în care se află fluide la presiuni diferite, împiedică pătrunderea impurităților în
7 zonele cuplelor de frecare, împiedică scăpările de lubrifiant etc. Ele se aleg în funcție de:
durata de viață, condițiile de lucru, uzură etc. Există o gamă foarte mare de garnituri de
9 etanșare în funcție de dimensiuni, tipuri de garnituri, materialul din care este realizată etc.
Acestea trebuie să îndeplinească diferite condiții în funcție de domeniul de utilizare, cum ar
11 fi: (a) comportarea la acțiunea diferitelor tipuri de lichide de lucru (acizi, baze, apa etc), (b)
duritate, elasticitate, rezistența la rupere, alungire la rupere, rezistența la sfâșiere; (c) defor-
13 mare permanentă la compresie după o perioadă îndelungată; (d) rezistența la abraziune; (e)
rezistența la flexiuni repetate etc.

15 În funcție de cerințele pe care trebuie să le îndeplinească garniturile de etanșare, se
selectează tipul de amestec de cauciuc din care se vor realiza acestea, care pe lângă elasto-
17 merul de bază conține și agenți de vulcanizare, șarje, plastifianți, antioxidanți, alți
polimeri etc.

19 În literatura de specialitate au fost identificate mai multe brevete cu privire la obți-
nerea de materiale de etanșare, din care amintim următoarele: documentul **US 3767607 A**
21 cu titlul: "*Rubber sealant composition*", inventator: J. Schneider, aparținând Continental Can
Company Inc, se referă la compoziții de etanșare stabilizate și stabilizabile THIXOTROP des-
23 tinate 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 șarjă
25 activă), dispersat într-un sistem de solvenți care conține: un solvent organic în care se
dizolvă elastomerul și apa în care este hidratată șarja activă.

27 Documentul **US 5461107 A** cu titlul: "*Perfluoroelastomeric compositions and seals*
having improved chemical resistance and methods of making the same", inventatori:
29 Harshad P. Amin și Cari A. Aufdermarsh, al firmei Greene Tweed and Co, se referă la o com-
poziție elastomerică având rezistență îmbunătățită la agenții chimici agresivi. Compoziția
31 elastomerică include un perfluoroelastomer și un fluorografită sub formă de particule non-
fibrilare. De asemenea, este prezentat un procedeu de îmbunătățire a procesului de pre-
33 lucrare, în care perfluoroelastomerul este amestecat cu un polimer sub formă de particule
de fluorocarbon nefibrilare pentru a forma o compoziție elastomerică, care este prelucrată la
35 o temperatură mai scăzută decât temperatura de topire a polimerul sub formă de particule
fluorocarbon ne-fibrilare pentru a dispersa polimerul fluorocarbonat în tot perfluoroelas-
37 tomerul, 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
39 chimici agresivi pentru prevenirea scurgerii unui fluid între un prim element și un al doilea
element.

41 Brevetul **US 7658387 B2** cu titlul: "*Reinforced elastomeric seal*", inventator: Edward
H Park, al firmei: Freudenberg-NOK GP, se referă la o garnitură de etanșare realizată dintr-o
43 compoziție de cauciuc care conține o matrice de material elastomeric vulcanizat șarjat cu o
pulbere dispersată în aceasta - pulbere micro care are unități repetitive derivate din tetra-
45 fluoretilenă, cu o dimensiune medie a particulei cuprinsă între 1 și 50 μm. Tot în literatura de
specialitate, se prezintă o compoziție din aliaj vulcanizat dinamic având rezistență la trac-
47 țione îmbunătățită, incluzând un prim elastomer pe bază de cauciuc butilic sau butil halo-
genat și un al doilea elastomer EPM și/sau EPDM într-o matrice a unei rășini poliolefinice

RO 134225 B1

cristaline și procedee pentru producerea compoziției îmbunătățite (US 5157081); iar în articolul cu autor Sunil T. Jose ș.a., **EPDM/CIIR blends: improved mechanical properties through precuring** (Article in Polymer Bulletin, July 2009), se prezintă obținerea amestecului de EPDM și cauciuc clorobutil cu proprietăți mecanice îmbunătățite. 1
3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de noi materiale de etanșare cu deformare permanentă de compresie redusă. 5

Materialul de etanșare pe bază de etilen-propilen-terpolimer și cauciuc butilic halogenat, conform invenției, este constituit, în părți masice, din 100 părți cauciuc din care 70...95% EPDM și 5...30% cauciuc butilic halogenat, IIR-Cl sau IIR-Br, 25...75 phr agent de ranforsare de tip silice precipitată, până la 30 phr plastifiant, până la 6 phr nanoșarjă de tip montmorilonit modificat organic, OMMT, până la 3 phr agent de cuplare silanic, până la 3 phr compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică, 2...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr PEG 4000, 1...2 phr antioxidant și agenți de reticulare care pot fi: (a) 6...12 phr agent de vulcanizare de tipul peroxid și 0...6 phr monomer polifuncțional de tipul: trimetil cianurat, trimetilpropan trimetacrilat, sau (b) 0,75...2,5 phr sulf și 0,5...3 phr amestec de acceleratori de vulcanizare în sine cunoscuți. 7
9
11
13
15

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive: 17

- grad ridicat de interacție între elastomeri și șarjă/nanoșarjă, atât ca urmare a utilizării unui elastomer polar - cauciucul butilic halogenat, cât și a polietilenei grefate cu anhidridă maleică sau a unui promotor de adeziune de tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan, care conduce la proprietăți performante; 19
21

- îmbunătățirea unor caracteristici care contribuie la creșterea duratei de viață a materialelor de etanșare elastomerice, cum ar fi: deformarea permanentă la compresie, rezistență la flexiuni repetate, rezistență la tracțiune, alungire la rupere, modul etc, ca urmare a unei bune compatibilități între componentele amestecului de cauciuc; 23
25

- selectarea componentelor și rapoartelor dintre acestea, astfel încât să prezinte: (a) o comportare bună la acțiunea unor lichide de lucru (acizi, baze, apă etc), (b) duritate, elasticitate, rezistență la abraziune, densitate, conform cerințelor; (c) proprietăți de prelucrare în topitură optime etc; 27
29

- noi materiale de etanșare cu proprietăți performante.

Prezenta invenție se referă la obținerea 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 bună, proprietăți 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 alți elastomeri [Volintiru, T., Ivan, G., **Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor, Editura tehnica, București, 1974**]. 31
33
35
37

Pentru a se obține materiale elastomerice cu caracteristici bune, este necesară existența unei bune interacții dintre elastomeri și șarje/nanoșarje și celelalte ingrediente, proporțiile dintre componenți, ordinea de introducere a ingredientelor, utilajele/echipamentele pe care se realizează compozitele să fie adecvate, iar parametrii de lucru să fie optimi, pentru a se asigura obținerea unor materiale elastomerice de calitate superioară. 39
41
43

Produsele obținute conform invenției, se diferențiază de cele din documentele menționate, prin aceea că sunt (nano)compozite elastomerice pe bază de cauciuc etilen-propilen-terpolimer (EPDM), cauciuc butilic halogenat (IIR-Br sau IIR-Cl), șarjate cu șarja activă de tipul silicei precipitate și/sau nanoșarja de tipul montmorilonit modificat organic - OMMT, care conțin agent de compatibilizare pentru cauciuc-(nano)șarjă: polietilena grefată cu anhidridă 45
47

RO 134225 B1

1 maleică sau un promotor de adeziune de tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-
propil]-tetrasulfan, conțin agenți de vulcanizare și alte ingrediente, sunt prelucrabile în pro-
3 duse finite prin metoda vulcanizării în matriță, și sunt destinate obținerii de materiale de
etanșare pentru domeniul aerospațial, industriei de automobile, construcții, agricultură etc.

5 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unor materiale
(nano)compozite elastomerice pe bază de EPDM și IIR-CI/IIR-Br, șarjate (șarja activă - silice
7 precipitată, nanoșarja - OMMT), care conțin ca agent de compatibilizare pentru cauciuc-
(nano)șarja: polietilena grefată cu anhidridă maleică sau un promotor de adeziune cauciuc -
9 șarja de tip agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan, obținute prin
tehnica amestecării în topitură și metoda intercalării în topitură, utilizând utilaje specifice
11 industriei de cauciuc, în matrițe la temperaturi și presiuni controlate, care să îndeplinescă
acele condiții necesare utilizării ca materiale de etanșare în domeniul aerospațial, automo-
13 bile, construcții, agricultură, precum: duritate, elasticitate, rezistență la rupere, alungire la
rupere, rezistența la agenți chimici, densitate scăzută, deformare permanentă de compresie
15 redusă, stabilitate la acțiunea factorilor de mediu și la adsorbția de umiditate, rezistența la
flexiuni repetate etc.

17 Materialele elastomerice pe bază de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) și
cauciuc butilic halogenat (IIR-CI sau IIR-Br), conform invenției, au următoarea compoziție:
19 100 părți în greutate de cauciuc din care 95...70% cauciuc EPDM și 5...30% cauciuc butilic
halogenat (IIR-CI sau IIR-Br), 25 până la 75 părți la 100 părți de cauciuc (phr) agent de
21 ranforsare de tip silice precipitată, până la 30 părți plastifiant, până la 6 phr nanoșarjă de tipul
montmorilonit modificat organic (OMMT), până la 3 phr agent de cuplare silanic (promotor
23 de adeziune cauciuc-șarjă), până la 6 phr compatibilizator polietilenă grefată cu anhidrida
maleică, 2...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr polietilen glicol PEG 4000,
25 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
27 (b) 0,75...2,5 phr sulf și 2-3 tipuri de acceleratori de vulcanizare 0,5...3 phr cumulate.

29 Procesul de obținere a (nano)compozitelor elastomerice constă în obținerea
amestecului de cauciuc 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 min. Ordinea
31 de introducere a componentelor este următoarea: cele două tipuri de elastomeri se amestecă
până se omogenizează (2 min), se înglobează oxidul de zinc, acidul stearic, polietilen
33 glicolul, antioxidantul (2 min), se înglobează nanoșarja și șarja împreună cu plastifiantul și
promotorul de adeziune șarja-cauciuc. Agenții de reticulare se adaugă pe un valț, la
35 temperaturi de 70...100°C, fricție de 1:1,1, timp de lucru 5...8 min. Se obțin semifabricatele
sub formă de foaie de cauciuc, care sunt vulcanizate utilizând matrițe și prese de
37 vulcanizare, când se obține forma finală a produselor. Procesul de vulcanizare are loc într-o
presă la temperaturi ridicate (150...170°C) și cu o forță de presare mare (200...300 kN).
39 Timpul de vulcanizare este stabilit în funcție de timpul optim de vulcanizare (T_{90}) care se
determină cu ajutorul reometrului Monsanto. Produsele sunt răcite sub forțe de presare mari
41 și apoi scoase din presă. În același mod sunt obținute și plăcile pentru realizarea controlului
calitativ. După condiționare 16 h la temperatura camerei, din plăci sunt ștanțate epruvetele
43 necesare caracterizării probelor.

Exemplul 1

45 Compozitul elastomeric are următoarea compoziție:

47 - 60 părți EPDM cu caracteristicile: 56% etilena, 11% monomer ENB, 54 vâscozitatea
Mooney ML (1 + 8) la 100°C);

RO 134225 B1

- 25 părți EPDM cu caracteristicile: 53% etilena, 6% monomer ENB, 25 vâscozitatea Mooney ML 1 + 8 la 125°C);	1
- 15 părți cauciuc clorbutilic care prezintă proprietățile: 1,25% conținut de clor, 38 vâscozitatea Mooney ML (1 + 8) la 125°C;	3
- 50 părți șarja activă - silice precipitată;	5
- 10 părți plastifiant di-(butil diglicol) adipat;	
- 5 părți oxid de zinc calitatea I (99% puritate);	7
- 2 părți acid stearic;	
- 2 părți polietilen glicol PEG 4000;	9
- 1 parte antioxidant 2,2,4 trimetil 1,1, dihidroquinona;	
- 5 părți agent de cuplare silanic bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfan;	11
- 1,5 părți sulf (S);	
- 0,5 părți mercaptobenzotiazolul (MBT)	13
- 0,5 părți tetrametiltiuramdisulfura (TMTD);	
- 0,5 părți N-ciclohexil 2-benzotiazil sulfenamina (CBS).	15
<i>Obținerea compozitului</i>	
Compozitul elastomeric a fost obținut într-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperatura de 125-190°C, viteza de amestecare 30-80 rot/min și timpul de lucru 11 min. Ordinea de introducere a componentelor a fost următoarea: cele trei tipuri de elastomeri se amestecă până se omogenizează (2 min), se înglobează oxidul de zinc, acidul stearic, polietilen glicolul, antioxidantul (2 min), se înglobează șarja împreună cu plastifiantul și promotorul de adeziune șarja-cauciuc (4 min), după care amestecul este omogenizat 3 min. Agenții de reticulare s-au adăugat pe un valț prevăzut cu sistem de răcire-încălzire, la 70-100°C, fricțiune de 1:1,1 și timpul de obținere a fost de 8 min. Plăcile pentru determinarea caracteristicilor s-au obținut prin vulcanizare utilizând matrițe și prese de vulcanizare, la 165°C, timp de vulcanizare 4 min (determinat cu ajutorul reometrului Monsanto) și o forță de presare de 300 kN. Plăcile au fost răcite sub forțe de presare mari de 300 kN și apoi scoase din presă și condiționate 16 h la temperatura camerei, apoi din plăci s-au ștanțat epruvetele necesare caracterizării probelor.	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
<i>Caracteristici</i>	
Caracteristicile fizico-mecanice determinate pentru compozitul elastomeric sunt următoarele: Duritate: 63...65°ShD; Elasticitate: 32...33%, Rezistență la rupere: 19...22 N/mm ² ; Densitate: 1...1,15 g/cm ² , Rezistența la sfâșiere: 40...50 N/mm. Alungirea la rupere: 400...600%, Rezistența la abraziune, 100...120 mm ³ , Flexiuni De Mattia: peste 150000 număr de cicluri de flexiuni la 180°, Deformarea permanentă la compresie, 25%, 70 h la temperatura camerei: 15...20%.	31
	33
	35
Caracteristicile chimice: variația masei după 72 h imersie în apă la temperatura camerei este: 0,8427 ± 0,02; variația masei după 72 h imersie în soluție acid sulfuric 50% la 25°C este: 5,2814 ± 0,04; variația masei după 72 h imersie în soluție de hidroxid de sodiu 50% la 25°C este: 0,9060 ± 0,16.	37
	39
Fracția de gel: 94,5115 și densitatea de reticulare: 5,7937 · 10 ⁻⁴ (calculate prin aplicarea ecuației Flory-Rehner modificate pentru rețele tertafuncționale, după imersarea probelor timp de 144 h în toluen la temperatura camerei și apoi uscate timp de 24 h în etuvă la 80°C).	41
	43

RO 134225 B1

1

Revendicare

3

Material de etanșare pe bază de etilen-propilen-terpolimer și cauciuc butilic halogenat, **caracterizat prin aceea că**, este constituit, în părți masice, din 100 părți cauciuc din care 70...95% EPDM și 5...30% cauciuc butilic halogenat, IIR-Cl sau IIR-Br, 25...75 phr agent de ranforsare de tip silice precipitată, până la 30 phr plastifiant, până la 6 phr nanoșarjă de tip montmorilonit modificat organic, OMMT, până la 3 phr agent de cuplare silanic, până la 3 phr compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică, 2...5 phr oxid de zinc, 0,5...2 phr acid stearic, 1...3 phr PEG 4000, 1...2 phr antioxidant și agenți de reticulare care pot fi (a): 6...12 phr agent de vulcanizare de tipul peroxid și 0...6 phr monomer polifuncțional de tipul: trimetil cianurat, trimetilpropan trimetacrilat, sau (b) 0,75...2,5 phr sulf și 0,5...3 phr amestec de acceleratori de vulcanizare în sine cunoscuți.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 193/2022