



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00512

(22) Data de depozit: 27/08/2021

(41) Data publicării cererii:  
28/02/2023 BOPI nr. 2/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• DIMONIE DOINA OLGA AFINA,  
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR. 2, BL. 7, AP. 2,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• FILIPESCU MIRCEA IOAN,  
STR.MACEDONĂ NR.1, BL.F1, SC.1, ET.3,  
AP.15, GALAȚI, GL, RO;  
• TOMA ION, STR.UNGURENI, NR.60,  
JILAVA, IF, RO;  
• GABOR AUGUSTA RALUCA,  
STR.DOINEI, NR.66D, SAT FUNDENI,  
COMUNA DOBROEȘTI, IF, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI  
COMPOUND POLIMERIC CU PROPRIETĂȚI FUNCȚIONALE  
PENTRU REGIM DINAMIC ȘI TEMPERATURI NEGATIVE

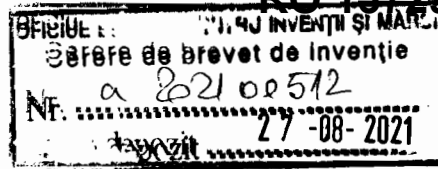
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material de tip compound polimeric cu proprietăți funcționale pentru regim dinamic și temperaturi negative pentru utilizări industriale. Procedeu, conform invenției, constă în fazele: amestecare într-un amestecător tip Fluid Mischer, timp de 10 min, la 650 rot/min, a 50...90 părți în greutate policlorură de vinil (PVC), 1...3 părți Irganox 1010, 2...5 părți stabilizator de tip carboxilat specific, 0,05...0,1 părți negru de fum, 1...3 părți ulei de soia expandat, 5...15 părți diocil ftalat, continuarea amestecării la rotația de 1500 rot/min timp de 15 min și, la rotația de 650 rot/min adăugare de 10...15 părți

poliuretan termoplastice uscat de tip ester și 1...8 părți agent de compatibilizare de tip compuși polihidroxiilați, compoundare amestec într-un extruder cu doi melci, la temperatura de 160...200°C, viteza de 140...190 rot/min, cu efect superior de omogenizare, rezultând un material sub formă de granule având o rezistență la rupere la tracțiune de 43 MPa, o duritate de 62 °ShA și o tensiune de străpungere de 23 kV/mm.

Revendicări: 5





## COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI COMPOUND POLIMERIC CU PROPRIETĂȚI FUNCȚIONALE PENTRU REGIM DINAMIC ȘI TEMPERATURI NEGATIVE

Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu pentru fabricarea unui PVC tip suspensie (S) plastifiat, cu rezistență la abraziune, flexibilitate la temperaturi negative, rezistență la uleiuri și solvenți hidrocarbonați, cu densitate mai mică decât cea specifică PVC-ului nemodificat prelucrabil în recipiente pentru uleiuri și combustibili, tuburi ranforsate pentru utilizări industriale care necesită rezistență la uleiuri și la solvenți, cabluri electrice asupra cărora acționează forțe de uzură ridicate, talpi pentru încălțăminte specială, furtune pentru agricultură, alte tipuri de furtune care trebuie să reziste la temperaturi negative și/sau pozitive, uzură, etc.

Reciclabilă și incinerabilă în condiții de securitate pentru om și mediu, policlorura de vinil (PVC) continuă să fie un polimer cu largă utilizare practică, mai ales sub formă de compoziții (Leonard I. Nass, "Encyclopedia of PVC", Second Edition (Encyclopedia of PVC) ISBN: 0824778235, CRC, 2 edition, 1997, Stuart G. Patrick, "PVC compounds and Processing", ISBN 1 859 57472 6, Rapra, 2004, John T. Lutz, Jr, "Polymer Modifiers and Additives", ISBN 0 824 79949 6, Marcel Dekker, 2001, A.S. Wilso, "Plasticizers – Selection, Applications and Implications", ISBN 1 859 57061 4, Rapra, 1995). Longevitatea acestui polimer este legată direct de relația, extrem de avantajoasă, proprietăți de utilizare – prelucrabilitate în produs finit – durabilitate – influența asupra mediului – cost.

În funcție de proprietăți, PVC se poate folosi, sub formă de produse cu viață scurtă, medie sau lungă, în cele mai diverse aplicații: medicate (cu sau fără proprietăți antimicrobiene), construcții civile sau industriale (tevi, profile pentru instalații de canalizare interioare sau exterioare, profile pentru tamplărie, acoperisuri, etc.), (senzori pentru aplicații dintre cele mai diverse, talpi pentru încălțăminte, acoperiri pentru suporturi nemetalice, compoziții sub formă de soluții pentru depunerea pe suporturi din diferite materiale, fete de masă, compoziții adezive pentru industria lemnului sau pentru protecția copsurilor din industria textilă, capisoane pentru sigilarea buteliilor de sticlă sau alte ambalaje, membrane pentru arhitectură, cabluri de diferite tipuri (ex. cu aprindere antiparazitara și prag înalt de tensiune).

Datorită unor proprietăți funcționale neconforme, PVC nu are o comportare optimă în utilizare pentru multe aplicații. Între proprietățile care limitează aceste utilizări se numără: flexibilitatea, rezistența la abraziune, rezistența la fisurare la temperaturi negative, comportarea la oboseală, indicele de alunecare pe anumite tipuri de suprafețe, rezistența la extracție la uleiuri sau solvenți, prelucrabilitatea la temperaturi ridicate, durata de viață în condiții dinamice.

Principala cale de îmbunătățire a proprietăților funcționale a PVC considerând producția de mare tonaj este modificarea fizică și/sau chimică la prelucrarea din topitură (John T. Lutz, Jr, "Polymer Modifiers and Additives", ISBN 0 824 79949 6, Marcel Dekker, 2001).

In scopul modificarii fizice a PVC se cunoaste o compozitie formata din (80 – 100) parti PVC, (20 – 100) parti di – 2 – etilhexilftalat, (20 – 100) parti copolimer grefat etilena – acetate de vinil si aditivi specifici de prelucrare din topitura care se poate prelucra prin granulare, calandrare, injectie, extrudare. Aceasta compozitie prezinta dezavantajul ca nu poseda rezistenta la uleiuri si solventi (Brevet Ro 118435).

In scopul modificarii fizice a PVC se mai cunoaste o compozitie formata din (75 – 100) parti PVC, (2 – 50) parti PVC grefat cu metacrilat de metal, 14 parti modificador acrilic de soc si aditivi specifici de prelucrare din topitura care se poate prelucra in tevi, tuburi, bare, placi, folii (Brevet Ro 117104). Compozitia prezinta dezavantajul ca nu poseda rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, rezistenta la extractie la uleiuri sau diferiti solventi, prelucrabilitatea la temperaturi ridicate, durata de viata in conditii dinamice.

In scopul modificarii fizice a PVC se mai cunoaste o compozitie formata din (90 – 100) parti PVC, (6 – 8) parti etilena – acetate de vinil si aditivi specifici prelucrarii din topitura care este destinata prelucrarii in tevi si profile pentru constructii civile si industriale (Brevet Ro 112734). Compozitia prezinta dezavantajul ca nu poseda rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, rezistenta la extractie la uleiuri sau diferiti solventi, durata de viata in conditii dinamice.

In scopul modificarii fizice a PVC se mai cunoaste o compozitie formata din 90 parti PVC, 10 parti copolimer clorura de vinil – acrilat de etil, aditivi de prelucrare din topitura, destinata fabricarii tuburilor, barelor si foliilor (Brevet Ro 108640). Compozitia prezinta dezavantajul ca nu poseda rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, rezistenta la extractie la uleiuri sau diferiti solventi, durata de viata in conditii dinamice.

In scopul modificarii fizice a PVC se mai cunoaste o compozitie formata din (80 – 100) parti PVC, (20 – 100) parti di – 2 – etil – hexil – ftalat, pana la 100 parti poliadipat de propilen glycol, aditivi specifici prelucrarii din topitura care este destinata realizarii de produse transparente (Brevet Ro 108459). Compozitia prezinta dezavantajul ca nu poseda rezistenta la extractie la uleiuri sau diferiti solventi, rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, durata de viata in conditii dinamice.

In scopul modificarii fizice a PVC se mai cunoaste o compozitie pe baza de PVC asociata cu un stabilizator complex continand octoati de calciu si zinc. Aceasta compozitie se utilizeaza la fabricarea materialelor termoplastice, ca furtune, izolatii de protectie la cabluri electrice. Prezinta insa dezavantajul ca nu poseda rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, rezistenta la extractie la uleiuri sau diferiti solventi, durata de viata in conditii dinamice (Brevet Ro 108459).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca stabileste o compozitie si un procedeu de realizare a unui PVC tenace, cu rezistenta la abraziune, flexibilitate la temperaturi negative, rezistent la uleiuri si solventi hidrocarbonati, cu densitate inferioara PVC nemodificat, prelucrabila la temperaturi ridicate, destinata fabricarii de recipienti pentru uleiuri si combustibili, furtune pentru agricultura (tuburi pentru pesticide), viticultura, piscicultura, tuburi ranforsate pentru utilizari industriale care necesita rezistenta la uleiuri si la

solventi, talpi pentru incaltaminte speciala, mantale pentru cabluri asupra carora actioneaza forte de uzura ridicate.

Compozitia si procedul conform inventiei inlatura dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea ca in scopul obtinerii unui PVC tenace, cu rezistent la abraziune, flexibil la temperaturi negative, rezistent la uleiuri si solventi hidrocarbonati, cu densitate mai mica decat cea a PVC nemodificat, prelucrabil in recipienti pentru uleiuri si combustibili, furtune pentru agricultura (ex. pentru pesticide), vinicultura, piscicultura, variante ranforsate pentru aplicatii care impun rezistenta la uleiuri si la solventi, talpi pentru incaltaminte speciala, mantale pentru cablurilor asupra carora actioneaza forte de uzura ridicate:

- Compozitia este alcatuita din (90 – 50) parti PVC S cu  $K_w = 58 – 70$ , (10 – 50) parti poliuretan termoplastic (TPU), (0 – 15 ) parti agent de compatibilizare de tipul compusilor polihidroxiati, aditivi specifici prelucrarii din topitura, partile fiind exprimate in greutate;

- Procedul de realizare a compozitiei pe baza de PVC conform caruia TPU si agentul de compatibilizare se usuca fiecare 2-4 ore la 90 -110 °C iar PVC se aditiveaza dupa tehnica „dry –blend” adica se amesteca cu stearatul de calciu, stabilizatorii si ceilalti aditivi sub forma de pulbere, timp de 10 – 15 min., intr-un amestecator pentru pulberi la viteza mica de rotatie (600 -700 rot/min.), dupa care se dubleaza viteza de rotatie la (1200 – 1500 rot/min.), se adauga componentii lichizi si se continua amestecarea timp de alte 15 min. Se scade apoi viteza de rotatie la valoarea initiala (600 – 700 rot/min.), se adauga TPU uscat si agentul de compatibilizare deasemeni uscat si se amesteca inca 10 min. Amestecul rezultat se compoandea intr-un extruder cu efect superior de omogenizare si zone de eliminare a volatilelor, la timpuri redusi de stationare in cilindru, cu obtinerea de granule care ulterior se prelucreaza in produse finite.

Compozitia si procedul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Realizarea unei compozitii pe baza de PVC care in utilizare nu mai prezinta fenomenul de exudare a plastifiantilor extrem de periculos deoarece genereaza scaderea proprietatilor functionale si astfel scoaterea prematura din uz a reperelor realizate din PVC plastificat.

- Permite diversificarea sortimentatiei de PVC si materialelor polimerice multifazice pe baza de PVC prin realizarea unei variante compozitionale pentru domenii care necesita proprietati performante inclusiv de durata si sunt de interes economic cum ar fi: recipienti pentru uleiuri si combustibili, tuburi ranforsate pentru utilizari industriale care necesita rezistenta la uleiuri si la solventi, cabluri electrice asupra carora actioneaza forte de uzura ridicate, talpi pentru incaltaminte speciala, furtune pentru agricultura, alte tipuri de furtune care trebuie sa reziste la temperaturi negative si/sau pozitive, uzura, etc.

- Acopera un deficit national dat fiind ca domeniul materialelor polimerice cu rezistenta la extractie in anumite medii si proprietati mecanice speciale pe un domeniu larg de temperaturi inclusiv negative, nu este acoperit;

- Proprietatile functionale ale noului material plaseaza materialul in domeniul celor de performanta deoarece, in comparatie cu PVC nemodificat :caracterul ruperii se modifica din casant specific PVC, in ductil, elasticitatea este dubla, nu fisureaza nici dupa 500 000 de cicluri la – 8°C iar la – 30°C, nici dupa 800 000 de

cicluri , uzura este mult inferioara PVC. Deasemeni acest material are rezistențe la abraziune, la solvenți si uleiuri, este stabil la temperaturi ridicate, are proprietăți la flexiune la temperaturi negative în medii de extracție, se poate prelucra în produse finite extrem de ușoare iar performanțele economice sunt net avantajoase fata de PVC plastifiat.

In continuare, se dau exemple de realizare a compozitiei si procedului conform inventiei.

#### Exemplul 1

Intr-un amestecator pentru pulberi tip Fluid Mischer se amesteca, timp de 10 min. la 650 rot/min 46,8 kg de policlorura de vinil tip S cu Kw = 65 cu 0,31 kg stearat de calciu, 2,73 kg Irganox 1010, 4,68 g stabilizator de tip carboxilat specific, 1,65 kg negru de fum, dupa care se creste viteza amestecatorului la 1500 rot/min, se adauga 1,17 kg de ulei de soia si 5 kg de dioctilftalat si se continua amestecarea timp de alte 15 min. Se scade apoi rotatia amestecatorului din nou la 650 rot/min., se aduga 31,2 kg de poliuretan termoplastic uscat si 1,17 kg de compatibilizant polihidroxilat de tip Boltorn H 40 care a fost in prealazabil uscat. Amestecul rezultat se compoandea in continuare intr-un extruder cu doi melci, cu efect superior de omogenizare si zone de degazare intense prin operare in urmatoarele conditii: temperatura = 160 – 200°C, si viteza de rotatie 140 – 190 rot/min. Granulele obtinute au proprietatile prezentate in tabelul nr.1 in care sunt redate pentru comparatie si cele specifice PVC plastifiat cu care s-a efectuat comparatia.

Tab.nr.1

Proprietate	Metoda de determinare	Valori	
		Material nou	PVC plastifiat
Rezistenta la rupere la tractiune, MPa	STAS 6642 - 73	43	27
Alungire la rupere, %	STAS 6642 - 73	250	260
Duritate, °ShA	STAS 5441/2 - 74	62	58
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	STAS 5886 - 68	1,2	1,37
Rezistenta la flexiune, numar de flexiuni pana la aparitia fisurii	SR 7645 – 1994 (T= - 20 °C)	Fara fisurare dupa 500 000	Fisurare imediata
Uzura, mm <sup>3</sup>	STAS 6699 - 89	103	320
Tangenta unghiului de pierderi in dielectric	STAS 2740 - 68	0,035	3,9
Tensiunea de strapungere, kV/mm <sup>2</sup>	STAS 6257 – 80	23	14
Rezistivitatea de volum, Ω cm	STAS 2740 - 69	1,57 · 10 <sup>12</sup>	2 · 10 <sup>14</sup>
Extractie in ulei, % gr. (50 °C, 4 ore)		8,7	36
Diminuarea rezistenței la tractiune, val.medii %, prin imersie în:	STAS 6642 - 73		
• H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. 30 %;		±4,3	±75
• H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. 70 %;		22	80
• NaOH conc. 20 %;		±4	±45
• NaOH conc. 50 %		10	55

Datele prezentate in tabelul 1 demonstreaza proprietatile functionale superioare ale compoundului pe baza de PVC realizabil conform exemplului 1 legate in special de rezistenta in medii cjhimice, rezistenta la extractie, rezistenta la flexiune la temperaturi negative, rezistenta la extractie in ulei

#### Exemplul 2

Intr-un amestecator pentru pulberi tip Fluid Mischer se amesteca, timp de 10 min. la 650 rot/min 40 kg de PVC cu  $K_w=70$ , 0,1 kg stearat de calciu, 3,2 kg stabilizator de tip carboxilat specific, 2,8 kg Irganox 1010, 0,7 kg negru de fum, se creste viteza amestecatorului la 1500 rot/min, se adauga 1,2 kg ulei de soia epoxidat, 5 kg dioctilftalat si se continua amestecarea timp de alte 15 min. Se scade apoi rotatia amestecatorului din nou la 650 rot/min., se aduga 40 kg de TPU uscat timp de 3 ore la  $95^{\circ}\text{C}$  si 1,25 kg compatibilizant polihidroxiilat de tip Boltorn H 40 uscat timp de 3 ore la  $95^{\circ}\text{C}$  si se amesteca din nou timp de 10 min. Amestecul rezultat se introduce intr-un extruder dublu snec cu efect superior de omogenizare si zone de degazare intense si se compoundingeaza la  $T = 180 - 190^{\circ}\text{C}$  si la viteza de rotatie de 150 rot/min. Granulele obtinute au proprietatile prezentate in tabelul nr.2 in care sunt redate si cele specifice PVC plastifiat cu care s-a efectuat comparatia.

Tab.nr.2

Proprietate	Metoda de determinare	Valori	
		Material nou	PVC
Rezistenta la rupere la tractiune, MPa	STAS 6642 - 73	38	23
Alungire la rupere, %	STAS 6642 - 73	450	432
Duritate, $^{\circ}\text{ShA}$	STAS 5441/2 - 74	55	57
Densitate, $\text{g}/\text{cm}^3$	STAS 5886 - 68	1,18	1,3
Rezistenta la flexiune, numar de flexiuni pana la aparitia fisurii	SR 7645 - 1994 ( $T = -20^{\circ}\text{C}$ )	Fara fisurare dupa 500 000	Fisurare imediata
Uzura, $\text{mm}^3$	STAS 6699 - 89	101	350

Datele prezentate in tabelul 2 demonstreaza proprietatile functionale superioare ale compoundului pe baza de PVC realizabil conform exemplului 2 al inventiei, proprietati legate in special de rezistenta la flexiune la temperaturi negative si rezistenta la uzura.

**COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI COMPOUND POLIMERIC CU  
PROPRIETĂȚI FUNCȚIONALE PENTRU REGIM DINAMIC ȘI TEMPERATURI  
NEGATIVE REVENDICARI**

1. Compoziție pentru realizarea unui PVC S tenace, cu rezistență la abraziune, flexibilitate la temperaturi negative, rezistență la uleiuri și solvenți hidrocarbonați, cu densitate mai mică decât cea specifică PVC-ului plastifiat prelucrabil în recipiente pentru uleiuri și combustibili, tuburi ranforsate pentru utilizări industriale care necesită rezistență la uleiuri și la solvenți, cabluri electrice asupra cărora acționează forțe de uzură ridicate, talpi pentru încălțăminte specială, furtune pentru agricultură, alte tipuri de furtune care trebuie să reziste la temperaturi negative și/sau pozitive, uzură, etc. *caracterizată prin aceea* ca este alcătuită din (90 – 50) părți PVC cu  $K_w = 58 - 70$ , (10 – 50) părți poliuretan termoplastice (TPU), (1 – 8) părți agent de compatibilizare, (1-3) părți Irganox 1010, (2 – 5) părți stabilizator de tip carboxilat specific, (0,05 – 0,1) negru de fum, (1 – 3) părți ulei de soia epoxidat, (5 – 10) părți dioctil ftalat, părțile fiind exprimate în greutate.
2. Compoziție conform revendicării 1 caracterizată prin aceea că poliuretanul este de tip ester.
3. Compoziție conform revendicării 1 caracterizată prin aceea că agentul de compatibilizare este de tipul compusilor polihidroxilați cum ar fi polimerii dentritici polihidroxilați.
4. Procedeu pentru realizarea compoziției conform revendicării 1 – 3 caracterizat prin aceea că, *în prima fază*, într-un amestecător pentru pulberi tip Fluid Mischer se amestecă, timp de 10 min. la 650 rot/min (90 – 50) părți PVC cu  $K_w = 58 - 70$ , (1-3) părți Irganox 1010, (2 – 5) părți stabilizator de tip carboxilat specific, (0,05 – 0,1) negru de fum după care, se adaugă (1 – 3) părți ulei de soia epoxidat, (5 – 15) părți dioctil ftalat, se crește viteza amestecătorului la 1500 rot/min și se continuă amestecarea timp de alte 15 min. iar apoi se scade apoi viteza amestecătorului din nou la 650 rot/min., se adaugă (10 – 50) părți poliuretan termoplastice (TPU) uscat și (1 – 8) părți agent de compatibilizare uscat iar *în faza a doua* a procedurii amestecul obținut în prima fază este compoundingat la  $T = 170 - 195$  °C și viteze de rotație de 140 - 190 rot/min. într-un extruder cu doi melci care are efect superior de omogenizare în topitura și zone de degazare urmând ca în cea de a treia fază a procedurii granulele obținute prin compounding să fie ambalate conform tehnicilor uzualte din industria de mase plastice.
5. Procedeu conform revendicării 4 caracterizată prin aceea că TPU și agentul de compatibilizare se usucă, fiecare câte 2-4 ore la 90 -110 °C.