(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) RO 137296 A2
(51) Int.Cl.
*C08L 27/06* (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(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 NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ŞI PETROCHIMIE - ICECHIM**,
*SPLAIUL INDEPENDENŢEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

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

(54) # COMPOZIŢIE ŞI PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNUI COMPOUND POLIMERIC CU PROPRIETĂŢI FUNCŢIONALE PENTRU REGIM DINAMIC ŞI TEMPERATURI NEGATIVE

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui material de tip compound polimeric cu proprietăţi funcţionale pentru regim dinamic şi temperaturi negative pentru utilizări industriale. Procedeul, conform invenţiei, constă în fazele: amestecare într-un amestecător tip Fluid Mischer, timp de 10 min, la 650 rot/min, a 50...90 părţi în greutate policlorură de vinil (PVC), 1...3 părţi Irganox 1010, 2...5 părţi stabilizator de tip carboxilat specific, 0,05...0,1 părţi negru de fum, 1...3 părţi ulei de soia expandat, 5...15 părţi diocil ftalat, continuarea amestecării la rotaţia de 1500 rot/min timp de 15 min şi, la rotaţia de 650 rot/min adăugare de 10...15 părţi poliuretan termoplastic uscat de tip ester şi 1...8 părţi agent de compatibilizare de tip compuşi polihidroxilaţi, 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 rezistenţă la rupere la tracţiune de 43 MPa, o duritate de 62 °ShA şi o tensiune de străpungere de 23 kV/mmp.

Revendicări: 5

*Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecţia conferită potrivit dispoziţiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepţia cazurilor în care cererea de brevet de invenţie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecţiei conferite de cererea de brevet de invenţie este determinată de revendicările conţinute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).*

RO 137296 A2

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de invenţie
Nr. a 2021 00512
Data depozit 27 -08- 2021



# COMPOZIŢIE ŞI PROCEDEU PENTRU OBŢNEREA UNUI COMPOUND POLIMERIC CU PROPRIETĂŢI FUNCŢIONALE PENTRU REGIM DINAMIC ŞI TEMPERATURI NEGATIVE

Inventia se refera la o compozitie si la un procedeu pentru fabricarea unui PVC tip suspensie (S) plastifiat, cu rezistenta la abraziune, flexibilitate la temperaturi negative, rezistenta la uleiuri si solventi hidrocarbonati, cu densitate mai mica decat cea specifica PVC-ului nemodificat prelucrabil in 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.

Reciclabila si incinerabila in conditii de securitate pentru om si mediu, policlorura de vinil (PVC) continua sa fie un polimer cu larga utilizare practica, mai ales sub forma de compounduri (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 legata direct de relatia, extrem de avantajoasa, proprietati de utilizare – prelucrabilitate in produs finit - durabilitate – influenta asupra mediului – cost .

In functie de proprietati, PVC se poate folosi, sub forma de produse cu viata scurta, medie sau lunga, in cele mai diverse aplicatii: medicate (cu sau fara proprietati antimicrobiene), constructii civile sau industrial (tevi, profile pentru instalatii de canalizare interioare sau exterioare, profile pentru tamplarie, acoperisuri, etc.), (senzori pentru aplicatii dintre cele mai diverse, talpi pentru incaltaminte, acoperiri pentru suporturi nemetalice, compozitii sub forma de solutii pentru depunerea pe suporturi din diferite materiale, fete de masa, compozitii adezive pentru industria lemnului sau pentru protectia copsurilor din industria textila, capisoane pentru sigilarea buteliilor de sticla sau alte ambalaje, membrane pentru arhitectura, cabluri de diferite tipuri (ex. cu aprindere antiparazitara si prag inalt de tensiune).

Datorita unor proprietati functionale neconforme, PVC nu are o comportare optima in utilizare pentru multe aplicatii. Intre proprietatile care limiteaza aceste utilizari se numara: flexibilitatea, rezistenta la abraziune, rezistenta la fisurare la temperaturi negative, comportarea la oboseala, indicele de alunecare pe anumite tipuri de suprafete, rezistenta la extractie la uleiuri sau solventi, prelucrabilitatea la temperaturi ridicate, durata de viata in conditii dinamice.

Principala cale de imbunatatire a proprietatilor functionala a PVC considerand productia de mare tonaj este modificare fizica si /sau chimica la prelucrarea din topitura ( 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,extrudere. 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 modificator 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), vinicultura, 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 polihidroxilati, aditivi specifici prelucrarii din topitura, partile fiind exprimate in greutate;
- Procedeul de realizare a compozitiei pe baza de PVC conform caruia TPU si agentul de compatibilizare se usuca fiecare 2-4 ore la 90 -110 $^0$C iar PVC se aditiveaza dupa tehnica „dry –blend" adica se 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 rotatia 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 compoundeaza intr-un extruder cu efect superior de omogenizare si zone de eliminare a volatilelor, la timpi redusi de stationare in cilindru, cu obtinerea de granule care ulterior se prelucreaza in produse finite.

Compozitia si procedeul 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 rezistenţe la abraziune, la solvenţi si uleiuri, este stabil la temperaturi ridicate, are proprietăţi la flexiune la temperaturi negative în medii de extracţie, se poate prelucra în produse finite extrem de uşoare iar performanţele economice sunt net avantajoase fata de PVC plastifiat.

In continuare, se dau exemple de realizare a compozitiei si procedeului 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 compoundeaza in continuare intr-un extruder cu doi melci, cu efect superior de omogenizare si zone de degazare intense prin operare in urmatoarele conditii: temeratura = 160 – 200$^0$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, $^0$ShA | STAS 5441/2 - 74 | 62 | 58 |
| Densitate, g/cm$^3$ | STAS 5886 - 68 | 1,2 | 1,37 |
| Rezistenta la flexiune, numar de flexiuni pana la aparitia fisurii | SR 7645 – 1994 (T= - 20 $^0$C) | Fara fisurare dupa 500 000 | Fisurare imediata |
| Uzura, mm$^3$ | STAS 6699 - 89 | 103 | 320 |
| Tangenta unghiului de pierderi in dielectric | STAS 2740 - 68 | 0,035 | 3,9 |
| Tensiunea de strapungere, kV/mm$^2$ | STAS 6257 – 80 | 23 | 14 |
| Rezistivitatea de volum, Ω cm | STAS 2740 - 69 | 1,57 10$^{12}$ | 2 X 10$^{14}$ |
| Extractie in ulei, % gr. (50 $^0$C, 4 ore) | | 8,7 | 36 |
| Diminuarea rezistenţei la tracţiune, val.medii %, prin imersie în: | STAS 6642 - 73 | | |
| • $H_2SO_4$ conc. 30 %; | | ±4,3 | ±75 |
| • $H_2SO_4$ conc. 70 %; | | 22 | 80 |
| • NaOH conc. 20 %; | | ±4 | ±45 |
| • NaOH conc. 50 % | | 10 | 55 |

17



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 $^0$C si 1,25 kg compatibilizant polihidroxilat de tip Boltorn H 40 uscat timp de 3 ore la 95 $^0$ 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 compoundeaza la T = 180 - 190 $^0$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, $^0$ShA | STAS 5441/2 - 74 | 55 | 57 |
| Densitate, g/cm$^3$ | STAS 5886 - 68 | 1,18 | 1,3 |
| Rezistenta la flexiune, numar de flexiuni pana la aparitia fisurii | SR 7645 – 1994 (T= - 20 $^0$C) | Fara fisurare dupa 500 000 | Fisurare imediata |
| Uzura, 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.

16



# COMPOZIŢIE ŞI PROCEDEU PENTRU OBŢNEREA UNUI COMPOUND POLIMERIC CU PROPRIETĂŢI FUNCŢIONALE PENTRU REGIM DINAMIC ŞI TEMPERATURI NEGATIVE REVENDICARI

1. Compozitie pentru realizarea unui PVC S tenace, cu rezistenta la abraziune, flexibilitate la temperaturi negative, rezistenta la uleiuri si solventi hidrocarbonati, cu densitate mai mica decat cea specifica PVC-ului plastifiat prelucrabil in 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. *caracterizata prin aceea* ca este alcatuita din (90 – 50) parti PVC cu $K_w$ = 58 – 70, (10 – 50) parti poliuretan termoplastic (TPU), (1 – 8 ) parti agent de compatibilizare, (1-3) parti Irganox 1010, (2 – 5) parti stabilizator de tip carboxilat specific, (0,05 – 0,1) negru de fum, (1 – 3) parti ulei de soia epoxidat, (5 – 10) parti dioctil ftalat, partile fiind exprimate in greutate.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca poliuretanul este de tip ester.
3. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca agentul de compatibilizare este de tipul compusilor polihidroxilati cum ar fi polimerii dentritici polihidroxilati.
4. Procedeu pentru realizarea compozitiei conform revendicarilor 1 – 3 caracterizat prin aceea ca, *in prima faza*, intr-un amestecator pentru pulberi tip Fluid Mischer se amesteca, timp de 10 min. la 650 rot/min (90 – 50) parti PVC cu $K_w$ = 58 – 70, (1-3) parti Irganox 1010, (2 – 5) parti stabilizator de tip carboxilat specific, (0,05 – 0,1) negru de fum dupa care, se adauga (1 – 3) parti ulei de soia epoxidat, (5 – 15) parti dioctil ftalat, se creste viteza amestecatorului la 1500 rot/min si se continua amestecarea timp de alte 15 min. iar apoi se scade apoi viteza amestecatorului din nou la 650 rot/min., se aduga (10 – 50) parti poliuretan termoplastic (TPU) uscat si (1 – 8) parti agent de compatibilizare uscat iar *in faza a doua* a procedeului amestecul obtinut in prima faza este compoundat la T = 170 – 195 $^0$C si viteze de rotatie de 140 - 190 rot/min. intr-un extruder cu doi melci care are efect superior de omogenizare in topitura si zone de degazare urmand ca in cea de a treia faza a procedeului granulele obtinute prin compoundare sa fie ambalate conform tehnicilor uzualte din industria de mase plastice.
5. Procedeu conform revendicarii 4 caracterizata prin aceea ca TPU si agentul de compatibilizare se usuca, fiecare cate 2-4 ore la 90 -110 $^0$C.