



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00949**

(22) Data de depozit: **05/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2016** BOPI nr. **12/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2014 BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-
ÎNCĂLȚĂMINTE - BUCUREȘTI,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **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;**

• **DECU AUREL, STR. ȘTEFAN VODĂ
NR. 21, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DECU RĂZVAN GHEORGHE,
STR. ȘTEFAN VODĂ NR. 21, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**RO 71710; US 2003/0088013 A1;
US 20030100696 A1**

(54)

**COMPOUND POLIMERIC PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTILIC
HALOGENAT PENTRU PRODUSE UTILIZATE ÎN DOMENIUL
FARMACEUTIC**



RO 129559 B1

1 Invenția se referă la un compound polimeric pe bază de cauciuc butilic halogenat,
2 pentru produse utilizate în domeniul farmaceutic.

3 În România se cunosc compounduri prelucrate pe bază de cauciuc natural și siliconic,
4 pentru produse utilizate în domeniul farmaceutic, ce prezintă caracteristici fizico-mecanice
5 inferioare, condiții de lucru nocive, din cauza emisiei de noxe (nitrozamine - în procesul de
6 vulcanizare, aciditate-alcalinitate, sulfați, cloruri etc.), modificare structurală și reziduu - în
7 procesul de sterilizare produs finit, ceea ce reprezintă un mare dezavantaj pentru produsele
8 utilizate în domeniul farmaceutic. Acest fapt conduce la neîncadrarea produselor în cerințele
9 impuse de Agenția Națională a Medicamentului și a standardelor de produs, respectiv, STAS 5740 -
10 86 - Dopuri de cauciuc pentru flacoane de produse antibiotice, și STAS 11327/1 - 89 - Dopuri
11 de cauciuc pentru recipiente de sânge și preparate de uz parental.

12 Un alt compound pe bază de cauciuc butilic (US - 6759469 B2-2004) utilizează
13 cantități mari de șarje (30...150 părți negru de fum și 10...100 părți șarje albe, de tip mică,
14 grafit, disulfură de molibden, la 100 părți elastomer), ceea ce conduce la durități mari
15 (80...85° Sh) și conținut mare de sulfuri, proprietăți care nu se încadrează în cerințele impuse
16 de standarde.

17 Un alt compound, izobutilenă cu poliolefine în prezență de agenți de vulcanizare,
18 prelucrată prin injecție (US 2010-0249296 A1 - "**Rubber stopper composition and medical
19 rubber stopper**"), nu rezistă la temperatura de sterilizare, produsele deformându-se în urma
20 acestei operații.

21 Cel mai nou produs este format dintr-un amestec de cauciuc butilic și polietilenă, în
22 prezența agenților de vulcanizare (US 6822015 - 09.11.2012 - "**Rubber composition used
23 for a rubber stopper for a medicament or for a medical treatment or its crosslinked
24 product**"), procesat în produs finit prin iradiere, are densitate mare și urme reziduale de
25 radiații pentru care nu se cunosc consecințele asupra omului la procesarea și utilizarea
26 produsului.

27 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în realizarea unui
28 compound polimeric pe bază de elastomer halogenat, care, prin caracteristicile sale, să fie
29 adecvat confecționării de produse utilizate în domeniul farmaceutic.

30 Compoundul polimeric pe bază de cauciuc butilic halogenat, conform invenției, este
31 un amestec cu o compoziție constituită din: 100 părți cauciuc brombutil cu 20% conținut de
32 brom, până la 100 părți șarje minerale constând din 2% ZnO, 90% CaCO₃, 6% caolină și 2%
33 TiO₂, 1...7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15%
34 octadecilamină, până la 5 părți negru de fum, 1...2,5 părți stearină cu rol de plastifiant, până
35 la o parte antioxidant N-isopropil-N'-fenil-p-fenilen diamină, 0,5...1,5 părți accelerator de
36 vulcanizare Th - tetrametiltiuram disulfură, și 1...3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf,
37 cu rol de agent de vulcanizare, părțile fiind părți masice.

38 Avantajele utilizării acestui compound conform invenției constau în aceea că îndepli-
39 nește acele caracteristici necesare utilizării în domeniul farmaceutic, precum: densitate
40 scăzută (greutate mică), rezistență bună în condiții de sterilizare, fără producere de noxe la
41 prelucrare în produse finite, consum energetic scăzut la prelucrare, și preț de cost scăzut.

42 Astfel, compoundul are o structură elastomerică reticulată, cu o morfologie de
43 nanoparticule de argilă minerală tratată, dispersată uniform, împreună cu celelalte
44 ingrediente, într-o matrice de elastomer brombutilic. Datorită acestei structuri morfologice,
45 prezintă caracteristici fizico-mecanice și chimice performante, superioare celor care se obțin

din structuri polimerice clasice, fără montmorilonit. Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	1
- elasticitate în condiții normale și după îmbătrânire accelerată;	3
- durități de la moale la semi-rigid;	
- rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat;	5
- rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV;	
- rezistență în condiții de sterilizare (imersii în apă și plastifianți la temperaturi ridicate);	7
- eliminarea migrării plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura compoundului polimeric la suprafața produselor finite;	9
- greutate specifică mai mică decât a produselor clasice, respectiv, compoundurile de policlorură de vinil;	11
- prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentată de montmorilonit.	13
Compoundurile sunt materiale obținute în urma amestecării unor polimeri cu umpluturi, agenți de ranforsare și agenți de vulcanizare, ce îmbunătățesc adeziunea polimerului cu șarjele active și inactive. Proprietățile compoundului depind de proprietățile polimerului și ale șarjelor, și de proporția în care acestea se amestecă, precum și de condițiile de lucru. De aceea, proprietățile șarjelor trebuie cunoscute cu precizie, ele influențând hotărâtor proprietățile compoundului, respectiv, domeniul său de utilizare. În prezenta invenție s-a utilizat, pe lângă șarjele folosite în mod curent și cu rol bine definit, precum ZnO, negru de fum, cretă precipitată, și silicatul de tip montmorilonit (MMT). Acesta este format (raport 2/1) din plachete paralele de unități tetraedrice de oxid de siliciu, și unități octaedrice de oxid de aluminiu, strâns unite între ele prin forțe electrostatice. Particula are grosime nanometrică, lungime și lățime de câteva sute de nanomeri. O particulă macroscopică de silicat este alcătuită din mii de astfel de cristalite de tip "sandwich". Suprafețele active ale unor astfel de silicați sunt de 700...800 m ² /g.	15
Cristalitul de montmorilonit este în întregime pozitiv, dar are fețele exterioare ale lamelor și marginile acestora încărcate negativ. Sarcina negativă a cristalitului este balansată în general de ioni de sodiu și, în cantitate mică, de alți cationi (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ etc.). Sarcina negativă a fețelor exterioare și a marginilor lamelor face ca MMT să fie un compus hidrofil. Din acest motiv MMT netratat interacționează foarte puțin cu polimerii.	17
Compoundurile care s-au experimentat în prezenta invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice superioare față de amestecurile care nu conțin silicați.	19
În funcție de gradul de exfoliere al silicatlui și de cel de întrepătrundere al matricei polimere cu armătură de dimensiuni nanometrice (adică de gradul de fragmentare și dispersare al umpluturii în faza polimeră), compoundurile polimer-silicat pot fi de tipul: micro nanocompounduri sau compounduri convenționale, nanocompounduri intercalate și nanocompounduri exfoliate. Nanocompoundurile exfoliate prezintă cel mai mare interes practic deoarece în aceste tipuri este disponibilă întreaga suprafață a lamelor de argilă.	21
Proprietățile nanocompoundurilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai datorită morfologiei la scară "nano" a acestui tip de materiale. În spațiul imediat vecin interfeței, configurația catenelor de polimer este diferită de cea a polimerului care nu conține silicat, fapt care se manifestă prin proprietăți diferite ale polimerului nearmat față de polimerul sub formă de material nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiunile polimer - argilă și, de aceea, proprietățile de utilizare ale acestor materiale sunt cu mult superioare compoundurilor clasice chiar la concentrație mică de MMT (în general se utilizează proporții de 1...7%).	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

S-au selectat pentru acest brevet materiale elastomerice de tip nanocompound, datorită proprietăților performante prezentate de acestea: proprietățile mecanice, în special duritatea care, în funcție de gradul de plastifiere, poate prezenta valori de la foarte mici la mari (30...100°Sh A), termice, rezistență chimică, impermeabilitate, reziliență, densitate scăzută, termostabilitate, prelucrabilitate etc.

Noul produs realizat printr-o tehnologie simplă și eficientă, propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unui compound pe bază de elastomer brombutil, agenți clasici de compoundare și argilă minerală de tip nano, cu suprafața tratată, oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomer/argilă. Aceste molecule de ordin nanometric formează „punțile moleculare” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomer sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului compoundat, prin compatibilitate și legătura interfacială optimizată.

Procedeul de obținere a compoundului cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe valț, procesare în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsul obținut este sub formă de foi prelucrabile prin presare în matriță, care au densitate micșorată, prețul de cost scăzut, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico-mecanice și chimice se încadrează în standardele de produs specifice cerințelor Agenției Naționale a Medicamentului.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compound pe bază de cauciuc butilic bromurat și montmorilonit de sodiu tratat, conform invenției.

Exemplu

Realizarea compoundului s-a efectuat pe un valț cu răcire. Se introduce cauciucul brom butilic pe valțul cu distanța între cilindri de 2...4 mm și turație de 40...45 rot/min, și se amestecă până devine transparent la temperatura de 40...50°C. Se adaugă șarjele minerale și se amestecă până când sunt înglobate, iar amestecul este uniform. Se micșorează distanța între cilindri la 1...2 mm, și se adaugă în continuare montmorilonitul, negru de fum și stearina, amestecând în continuare, până ce compoundul este omogen. Se menține temperatura constantă a valțului prin răcirea cilindrilor acestuia cu apă. Se introduc 5 părți negru de fum, 1,5 părți stearat de calciu sau bariu și o parte Irganox 1010 - dilauril-orto-tiodipropionat, și se continuă amestecarea. Se răcesc cilindrii valțului la temperatura de 20...30°C, și se introduc 0,5...1,5 părți accelerator de vulcanizare Th - tetrametiltiuram disulfură și 1...3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf cu rol de agent de vulcanizare. Se omogenizează compoundul și se rafinează timp de 5 min. Compoundul se scoate de pe valț în foaie de circa 2,5...3 mm grosime și se ștanțează conform matrițelor specifice epruvetelor utilizate pentru caracterizări fizico-mecanice și chimice sau produselor finite, și se vulcanizează în presă la temperatura de 160°C și presiune de 5 atm, timp de 10 min.

Pentru testare se obțin plăci prin metoda presării în matriță, cu dimensiunea de 150 x 150 x 2 mm (presare 10 min, la 160 ± 2°C și 5 atm, urmată de o răcire a matriței la 23 ± 2°C, 5 atm, timp de 2 min).

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 45...57°Sh A, alungire la rupere minimum 1000%, rezistență la sfâșiere minimum 15 N/mm, uzură 298 mm³, densitate 0,93 g/cm³, flexiuni repetate DeMattia - nu apare fisura după >100000 flexiuni.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 100°C), se obțin următoarele variații pentru indicii tehnici: duritate 45°Sh A, alungire la rupere ± 20%.

RO 129559 B1

Caracteristicile fizice și chimice ale extractului apos se prezintă în tabelul de mai jos.

Denumirea caracteristicii	Condiții de admisibilitate	Caracteristici obținute	Metode de verificare	3
Aspect	lichid, incolor, limpede	lichid, incolor, limpede	STAS 11327/2-84	5 7
Miros	fără miros	fără miros		
Gust	fără gust, se admite gust amărui	fără gust, se admite gust amărui		9 11
Sulfuri volatili (S^2) mg/20 cm ² , maximum	0,01	lipsă	STAS 11327/3-83	13
Diferența între pH-ul extractului apos și al soluției martor	1	0,5	STAS 11327/7-83	15
Reziduu la evaporare mg/100 ml, maximum	5	1	STAS 11327/7-83	17
Substanțe oxidoreducătoare în 100 ml extract apos, exprimate în soluție 0,01n de KmO_4 ml, maximum	15	7	STAS 11327/4-83	19 21
Zinc, mg/100 ml, maximum	0,3	0,2	STAS 11327/5-83	23
Metale grele, mg/100 ml, maximum	0,1	lipsă	STAS 11327/5-85	25

3 Compound polimeric pe bază de cauciuc butilic halogenat, pentru produse utilizate
în domeniul farmaceutic, **caracterizat prin aceea că** este un amestec cu o compoziție
5 constituită din: 100 părți cauciuc brombutil cu 20% conținut de brom, până la 100 părți șarje
minerale constând din 2% ZnO, 90% CaCO₃, 6% caolină și 2% TiO₂, 1...7 părți montmorilonit
7 de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, până la 5 părți
negru de fum, 1...2,5 părți stearină cu rol de plastifiant, până la o parte antioxidant N-isopropil-
9 N'-fenil-*p*-fenilen diamină, IPPD 4010, cu rol de antioxidant, 0,5...1,5 părți accelerator de
vulcanizare Th - tetrametiltiuram disulfură și 1...3 părți sulf tehnic cu concentrație 98% sulf,
11 cu rol de agent de vulcanizare, părțile fiind părți masice.

