



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00162

(22) Data de depozit: 20.02.2013

(41) Data publicării cererii:
29.08.2014 BOPI nr. 8/2014

(71) Solicitant:
• 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:
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR.128 A, SC.1, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO;
• ROȘU LIVIA, STR. GRĂULUI NR. 27,
SIBIU, SB, RO

(54) ARHITECTURĂ POLIMERICĂ PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ
ȘI POLIAMIDĂ PENTRU PRODUSE UTILIZATE ÎN MEDII DE
LUCRU CU TEMPERATURI RIDICATE (150...200°C)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs polimeric utilizat pentru fabricarea de repere pentru utilaje din domeniul alimentar. Produsul conform invenției este un amestec format din 70...90 p.g. polipropilenă, 1...30 p.g. poli-amidă, 1...10 p.g. polipropilenă grefată cu anhidridă

maleică, și 1...7 p.g. montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octa-decilamină.

Revendicări: 3



ARHITECTURĂ POLIMERICĂ PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI POLIAMIDĂ PENTRU PRODUSE UTILIZATE ÎN MEDII DE LUCRU CU TEMPERATURI RIDICATE (150 – 200°C)

Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2013 00162</i>
Data depozit <i>20-02-2013</i>

Invenția se referă la o arhitectura polimerică pe bază de polipropilenă și poliamidă pentru produse utilizate în medii de lucru cu temperaturi ridicate (150 – 200°C) și la procedeul de realizare a acesteia.

Arhitectura polimerică pe bază de polipropilenă și poliamidă se utilizează la obținerea de reperi pentru utilaje din domeniul alimentar, în special al procesării cărnii. Echipamentele de procesare sunt numeroase și cu elemente constructive variate (cărucioare, celulă de afumare, cârlige, navete și tăvi, cuier organe și preparate, dispozitiv de spălat și întors, dispozitiv de tăiat, cimbăre, malaxor, masă curățat, jgheab, presă șuncă și preparate etc.). Aceste echipamente sunt utilizate în medii de lucru cu temperaturi ridicate (150–200°C), specific sterilizării și procesării și sunt dotate cu reperi elastomerice, care datorită mediului se deteriorează, se achiziționează din străinătate, sunt realizate din materiale costisitoare și prin procedee tehnice de lungă durată. Reperele elastomerice utilizate în domeniul alimentar sunt foarte diverse, precum: garnituri de etanșare, chedere, furtunuri, dopuri, roți etc.

Se cunosc compoundinguri prelucrate în România pe baza de cauciuc natural și silionic pentru produse utilizate în domeniul alimentar și farmaceutic, care prezintă caracteristici fizico-mecanice inferioare, condiții de lucru nocive datorită emisiei de noxe (nitrozamine - în procesul de vulcanizare, aciditate-alkalinitate, sulfati, cloruri etc), modificare structurală și reziduu – în procesul de sterilizare produs finit, ceea ce reprezintă un mare dezavantaj pentru produsele utilizate în aceste domenii.

Un alt compound pe bază de cauciuc butilic (United States Patents - 6.759,469 B2-2004), utilizează cantități mari de șarje (30-150 părți negru de fum și 10-100 părți șarje albe de tip mică, grafit, disulfura de molibden, la 100 părți elastomer), ceea ce conduce la durități mici (80-85⁰Sh A) și conținut mare de sulfuri, proprietăți care nu se încadrează în cerințele impuse de domeniul alimentar.

Cel mai nou produs este format dintr-un amestec de polietilenă și cauciuc butilic în prezența agenților de vulcanizare, (US patent 6822015-09.11.2012) procesat în produs finit prin iradiere, care are densitate mare și urme reziduale de radiații pentru care nu se cunosc consecințele asupra omului la procesarea și utilizarea produsului.

În prezent reperele se fabrică din propilenă, cu dezavantajul că produsul finit se deteriorează în timp scurt după maxim 5 sterilizări. În străinătate se utilizează frecvent compoundul format din

propilenă și nanosilicat organofilizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unei arhitecturi polimerice pe bază de polipropilenă, poliamidă, agent de compatibilizare – polipropilena grefată cu anhidridă maleică și montmorilonit cu suprafața modificată, compoundat clasic în extruder - granulator și prelucrat în produse finite prin injecție în matrițe la temperatură și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul alimentar, precum: duritate mare (⁰Sh D), rezistență în condiții de sterilizare, fără producere de noxe la prelucrare în produse finite, consum energetic și preț de cost scăzute la prelucrare.

Arhitecturile polimerice sunt materiale obținute în urma compoundării a doi sau mai mulți polimeri cu agenți de ranforsare și agenți de compatibilizare, care îmbunătățesc adeziunea polimerului cu șarjele active și inactive. Proprietățile arhitecturilor depind de proprietățile polimerilor, ale agenților de ranforsare, de tipul și cantitatea de agent de compatibilizare și de proporția în care acestea se amestecă precum și de condițiile de lucru. De aceea, proprietățile agenților de ranforsare trebuie cunoscute cu precizie, ele influențând hotărâtor proprietățile compoundului, respectiv, domeniul său de utilizare. În prezenta invenție s-a utilizat 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 nanometri. 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 m²/g.

Cristalitul de montmorilonit este în întregime pozitiv, dar are fețele exterioare ale lamelelor și marginile acestora încărcate negativ. Sarcina negativă a cristalitului este balansată în general de ioni de sodiu și, în cantitate mică, de alți cationi (Ca²⁺, Mg²⁺ etc.). Sarcina negativă a fețelor exterioare și a marginilor lamelelor face ca MMT să fie un compus hidrofil. Din acest motiv MMT netratat interacționează foarte puțin cu polimerii.

În funcție de gradul de exfoliere al silicatulului și de cel de întrepătrundere al matricei polimerice cu armatura de dimensiuni nanometrice (adică de gradul de fragmentare și dispersare al umpluturii în faza polimeră), compoundurile polimer-silicat pot fi de tipul: micronanocompounduri sau compounduri convenționale, nanocompoundurile intercalate și nanocompoundurile exfoliate. Nanocompoundurile exfoliate prezintă cel mai mare interes practic deoarece în aceste tipuri este disponibilă întreaga suprafață a lamelelor de argilă.

Proprietățile nanoarhitecturilor diferă de cele ale compoundurilor tradiționale tocmai datorită morfologiei la scara "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 nearamat față de polimerul sub forma de material

nanocompoundat. Sunt maximizate în acest mod interacțiile polimer – argilă și de aceea proprietățile de utilizare ale acestor materialelor sunt cu mult superioare compoundurilor clasice chiar la concentrație mică de MMT (în general se utilizează proporții de 1-7%).

Arhitecturile polimerice care s-au experimentat în prezenta invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice superioare față de amestecurile care nu conțin silicați.

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 (30-100⁰Sh A), termice, rezistență chimică, impermeabilitate, reziliența, densitate scăzută, termostabilitate, prelucrabilitate etc.

Noul produs obținut printr-o tehnologie simplă și eficientă propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unei arhitecturi polimerice pe bază de elastomeri polipropilenă, poliamidă, polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și argilă minerală de tip nano cu suprafața tratată, oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomeri/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 compatibilitatea și legătura interfacială optimizată.

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

Produsul obținut este sub formă de granule prelucrabile prin injecție în matriță, care au duritate mare, rezistență la temperaturi ridicate, preț de cost scăzut, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin nanometric, iar caracteristicile fizico – mecanice și chimice se încadrează în cerințele din domeniul alimentar.

Produsul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este o arhitectură polimerică pe bază de polipropilenă, poliamidă, polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și montmorilonit cu suprafața modificată chimic, utilizată pentru obținerea de repere pentru utilaje din domeniul alimentar, în special a cărnii. Arhitectura polimerică este caracterizată prin aceea că, este un amestec cu următoarea compoziție: 90-70 părți polipropilenă, până la 30 părți poliamidă, până la 10 părți agent de compatibilizare – polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 1 până la 7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină..

Compoundul are o structură elastomerică reticulată cu o morfologie de nanoparticule de argilă minerală tratată dispersată uniform împreună cu celelalte ingrediente într-o matrice de polipropilenă. Datorită acestei structuri morfologice, prezintă caracteristici fizico-mecanice și chimice performante, superioare celor care se obțin din structuri polimerice clasice, fără montmorilonit.

Produsul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Rezistență la temperaturi ridicate.
- Durități de la semi-rigid la rigid.
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat.
- Rezistență la intemperii atmosferice, ozon și raze UV.
- Rezistență în condiții de sterilizare (imersii în apă și plastifianți la temperaturi ridicate)
- Eliminarea migrării plastifiantului și exsudare a substanțelor din structura arhitecturii polimerice la suprafața produselor finite.
- Eliminarea prelucrării în produse finite prin procesul de vulcanizare care este de lungă durată, consumator de energie și toxic.
- Rezistență la șoc;
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare, datorită compatibilizării prezentată de polipropilena grefată cu anhidridă maleică și montmorilonit.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de arhitectură polimerică pe bază de polipropilenă, poliamidă, compatibilizator și montmorilonit de sodiu tratat:

Exemplu: Realizarea arhitecturii polimerice s-a efectuat pe un extruder-granulator. Se introduce în buncărul de amestecare 70-90 părți în greutate de propilenă homopolimer, izotactică, 1-30 părți poliamidă, 1-10 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 1 până la 7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină. Se pornește amestecarea cu o turație de 300-350 rotații/min. și temperatură de 215°C. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime răcite în curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi între ele. Plăcile pentru caracterizare fizico-mecanică se realizează în presă la temperatură de 185°C și presiune de 5 atm., timp de 15 minute.

Pentru testare se obțin plăci prin metoda presării în matriță, explicitată mai sus, cu dimensiunea de 150x150x2mm (presare 15 minute, la 185±2°C și 5atm, urmată de o răcire a matriței la 23±2°C, 5 atm, timp de 2 minute).

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate - 75-78⁰ Sh D, rezistență la rupere 7.8-12.8 N /mm², densitate - 0.98-1.08 g /cm³, rezistență la șoc Izod - 1.5-2.8 KJ/m², rezistența la flexioanare - 29-44 Mpa.

După îmbătrânire accelerată (7 zile la 200°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice la stare normală.

Revendicări

1. Arhitectură polimerică realizată conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din polipropilenă compoundată cu propilenă grefată cu anhidridă maleică cu rol de compatibilizator și montmorilonit de sodiu cu suprafață modificată chimic, pentru produse utilizate în medii de lucru cu temperaturi ridicate (150 – 200⁰C), respectiv repere pentru utilaje din domeniul alimentar.
2. Arhitectura polimerică conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 70-90 părți în greutate de propilenă homopolimer, izotactică, 1-30 părți poliamidă, 1-10 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 1 până la 7 părți montmorilonit de sodiu modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.
3. Arhitectura polimerică conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** se realizează într-un extruder granulator cu următorii parametrii: turație de 300-350 rotații/min. și temperatură de 215⁰C și se prelucrează în produse finite prin injecție în matriță la temperatura de 200-205⁰C.