



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00793**

(22) Data de depozit: **27/10/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2019** BOPI nr. **2/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE -  
SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI  
PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,  
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU  
NR. 15, SEINI, MM, RO;**  
• **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;**  
• **NITUICA MIHAELA, ȘOS. BERCEI  
NR. 39, BL. 107, SC. 1, ET. V, AP. 31,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **FICAI DENISA, STR. GHEORGHE POLIZU  
NR. 1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **FICAI ANTON, STR. GHEORGHE POLIZU  
NR. 1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **AVADANEI LIDIA, STR. BISTRITEI NR. 8  
BL. F27 SC. A AP. 19, PIATA NEAMT, NT,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**GB 1352376 (A); GB 1281766 (A);  
GB 1378873 A**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ  
ARMATĂ CU ȚESĂTURĂ DIN FIBRĂ DE STICLĂ**



# RO 131034 B1

1           Invenția se referă la un compozit polimeric destinat realizării unor plăci stratificate,  
și utilizat în diverse ramuri industriale, în construcția de automobile (carcase pentru baterii),  
3           industria chimică (recipiente sub presiune și containere pentru stocare solvenți chimici  
agresivi) etc.

5           Materialul compozit stratificat, pe bază de matrice termoplastică poliolefinică,  
ranforsată cu fibre de sticlă tratată, pe bază de polipropilenă, este armat cu țesătură din fibră  
7           de sticlă de tip E boro-silicatică tratată cu diverse tipuri de organosilani.

          Compozitul polimeric se obține prin lipirea mai multor lamine (straturi) cu orientări  
9           diferite ale fibrelor. Dacă două sau mai multe lamine succesive au aceeași orientare a  
fibrelor, ele formează un grup de lamine.

11          Așezarea fibrelor în lamine sau grupuri de lamine se face în funcție de performanțele  
mecanice urmărite pentru structura realizată din materialul respectiv (rigiditate, rezistență la  
13          anumite solicitări etc.).

          Astfel de materiale stratificate, pe bază de fibre de sticlă, utilizează ca matrice  
15          polimerică continuă atât rășini termoreactive, cât și rășini termoplastice.

          Un astfel de material este studiat în cererea de brevet **RO 127278 A0**, unde este  
17          descriș un amestec de formare la cald, prin presare la presiuni ridicate, în matrițe închise,  
obținut din rășini termoreactive fenolice, poliesterice nesaturate sau vinil-esterice, armate cu  
19          fibre minerale sau organice, în prezență de aditivi capabili să confere proprietăți speciale de  
autolubrifiere reperelor din aceste materiale. Amestecurile pe bază de rășină fenolică vor  
21          conține 100 părți rășină, 3...60% fire și fibre minerale, 1...40% adaosuri de lubrifiere (grafit,  
bisulfură de molibden sau PTFE) pulbere, 0...30% materiale de umplutură, 0,5...4%  
23          acceleratori de întărire, ca oxizi de Mg sau Ca, sau hidroxizi ai acestora, 1...4% agenți de  
demulare (acidul stearic, acidul oleic sau stearații de Ca, Zn sau Al). Dezavantajele acestei  
25          cereri sunt că materialele nu prezintă date asupra proprietăților fizico-mecanice și nici asupra  
proprietăților de exploatare, iar durata de așteptare pentru ca polimerul să fie întărit este  
27          lungă, și ciclul de turnare este scump.

          În documentul de brevet **US 20110178229** este descriș un compozit pe bază de  
29          rășină termoplastică poliolefinică, armată cu fibre de sticlă lungi. Rășina termoplastică este  
modificată cu un acid carboxilic nesaturat sau un derivat al acestuia, în proporție de  
31          0,01...2%, iar cantitatea de fibre lungi adăugată este în proporție de 30...80% raportat la  
100 g rășină termoplastică. Produsele finite din acest amestec sunt obținute prin injecție și  
33          sunt destinate realizării componentelor pentru automobile. Datorită cantităților mari de agenți  
de ranforsare din structura compozitului, a căror viscozitate este, în general, mare, trebuie  
35          utilizate temperaturi și eforturi de forfecare mari. Dezavantajele sunt date de acești doi factori  
care inițiază procese de degradare în matrice, concretizate, în particular, într-o variație a  
37          distribuției maselor moleculare ale matricei în timpul procesului de formare.

          Brevetul **US 8303743 B2** descrie un procedeu de fabricare a materialelor compozite  
39          stratificate, cu utilizări în industria auto și în domeniul construcțiilor.

          Structurile compozite multi layer se obțin în 2 etape: în prima etapă se obține stratul  
41          intermediar, din polimer termoplastic, prin extrudare, urmată de ranforsarea cu un strat  
continuu de fibră de sticlă, și comprimarea cu un al treilea strat, care conține 5...65% în  
43          greutate fibre de ranforsare și 35...95% rășină termoplastică.

          Metoda conform invenției prezintă dezavantaje majore deoarece rășina termoplastică  
45          poliolefinică este nepolară și, ca urmare, interacțiunea la interfața polimer/agent de armare  
va fi redusă. Acest lucru se datorează în principal diferenței dintre coeficienții de expansiune  
47          termică ai polimerilor și umpluturilor minerale, care sunt net diferiți, acest lucru fiind  
responsabil pentru tensiunile reziduale remanente rămase în compozit după întărire, și de  
49          proprietățile fizico-mecanice slabe.

# RO 131034 B1

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în realizarea unui material compozit cu proprietăți mecanice superioare, cu rezistență și durabilitate îmbunătățite.	1
Compozitul polimeric înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este constituit dintr-un amestec din 100 părți în greutate de polipropilenă homopolimer sau copolimer cu 1...3 părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și țesătură din fibră de sticlă modificată cu 5 părți agenți de funcționalizare aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordimetilsilan și policlordisilan, raportate la 100 de părți în greutate țesătură.	3 5 7
Materialele compozite stratificate și armate cu fibre sunt alcătuite dintr-o matrice polimerică și un material de armare ales în funcție de caracteristicile și condițiile de utilizare ale produsului proiectat. Introducerea unor materiale de armare sub formă de țesătură urmărește obținerea unor materiale cu rezistențe ridicate, în comparație cu materialul plastic folosit ca bază, precum și în comparație cu compozitele clasice, realizate cu fibre discontinue scurte sau materiale de umplere. Influența materialelor de armare asupra materialului plastic diferă în funcție de materialul ales, de modul de dispunere, de proporția, precum și de compatibilitatea la interfața dintre faze.	9 11 13 15
Fibrele aflate în componența compozitelor pot fi: continue (unidirecționale, bidirecționale, sub formă de țesătură și multidirecționale) sau discontinue (unidirecționale și orientate întâmplător).	17
Agenții de cuplare sunt utilizați în compozitele armate cu fibre de sticlă în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice, precum și creșterii fracției volumice. În industrie este, de asemenea, important ca agenții de cuplare să îmbunătățească stabilitatea termică, extinzând în acest fel posibilitățile de aplicare a compozitului.	19 21
O primă problemă care apare în realizarea acestor materiale este legată de compatibilitatea fazelor polimerice, apoi dispersarea uniformă și utilajele adecvate pentru realizarea acestui produs, cele mai eficiente care pot fi folosite. Astfel, marea majoritate a polimerilor poliolefinici nu sunt compatibili cu umpluturile minerale din cauza diferențelor de polaritate și solubilitate, și necesită compatibilizare. Polimerii bloc sau grefați sunt utilizați în mod curent ca agenți de cuplare în amestecurile polimerice. Se presupune că eficiența lor depinde de compoziție, structură, masă moleculară etc. Aceștia trebuie să fie capabili să îmbunătățească adeziunea dintre faze, și să stabilească interacțiuni puternice cu polimerii din sistem. În prelucrarea compozitelor pe bază de polimeri cu materiale fibroase se urmărește obținerea unor interfețe de forma dorită între componenții individuali din sistem. Obținerea unei interfețe între materialul de armare și matricea polimerică este dificil de realizat deoarece marea majoritate a agenților de ranforsare anorganici sunt liofili, nu sunt umectați de către polimeri, iar adeziunea polimer-material de ranforsare este redusă.	23 25 27 29 31 33 35
Modificarea la limita de separare polimer-umplutură se poate realiza prin două căi principale: tratarea suprafeței materialului de ranforsare sau/și armare, folosind compuși micromoleculari nepolimerizabili sau polimerizabili, respectiv, compuși macromoleculari; cu modificarea matricei polimerice, prin grefarea de grupe funcționale sau copolimerizare.	37 39
Proprietățile generale ale materialelor compozite sunt influențate decisiv de natura și proprietățile constituenților, de fracția volumică a componentei de armare și orientarea acesteia în compozit, precum și de rezistența mecanică a interfeței matrice-fibră. În cazul materialelor compozite armate cu fibre, orientarea fibrelor influențează în mod hotărâtor anizotropia materialului, acest lucru determinând una dintre caracteristicile fundamentale ale acestor materiale, și anume, posibilitatea de a controla această anizotropie printr-o alegere adecvată a orientării fibrelor pentru a prelua sarcinile din exploatare.	41 43 45

# RO 131034 B1

1 Problema obținerii de piese de înaltă calitate, din compozite termoplastice ranforsate  
cu fibre anorganice, rămâne în continuare o problemă deschisă, din cauza viscozității mult  
3 prea mari a polimerilor termoplastici care cauzează prin urmare o impregnare foarte slabă  
a fibrelor. Principala limitare în procesare, cu toate acestea, a unor astfel de compozite se  
5 produce în cazul armării cu fibre continue, deoarece viscozitatea ridicată necesită presiuni  
ridicate pentru a se realiza o umectare corespunzătoare, fracții volumice mari, respectiv, o  
7 slabă adeziune la interfața matrice termoplastică-fibră continuă.

În prezenta invenție s-a selectat ca matrice continuă polipropilena (rezistentă la  
9 agenții chimici agresivi, densitate mică și temperatură de topire ridicată) ranforsată cu  
țesătură de fibră de sticlă de tip E, funcționalizată cu agenți de cuplare de tip amino-  
11 propiltrimetoxisilan, aminopropiltriectoxisilan, diclordinetilsilan și polidiclordisilan, pentru  
obținerea de produse plăci stratificate cu proprietăți performante (rezistență la tracțiune,  
13 rezistență la acțiunea mușchiiului, contracția scăzută în timpul formării, rezistență chimică).

În acest sens, fibrele de sticlă au fost funcționalizate cu diverși organosilani prezenți  
15 mai sus, în scopul îmbunătățirii adeziunii dintre matricea polimerică și fibre, protejării  
suprafețelor față de microvalurile care pot cauza fisuri, ranforsării stratului de interfață,  
17 îmbunătățirii udării și creșterii hidrofobicității. Grupările silanice prezente la suprafața  
țesături de sticlă vor interacționa cu grupările polare de pe suprafața substratului polimeric  
19 (grupări -COOH- rezultate în urma deschiderii ciclului maleic sub influența temperaturii și  
presiunii), prin deshidratare, pentru a forma legături primare. În acest mod, o astfel de  
21 moleculă este ambifuncțională, ea conține grupări silanice polare capabile să adere la  
suprafața materialului fibros, și o grupare R special proiectată pentru a interacționa cu  
23 matricea polimerică. Aderența grupărilor polare hidroxilice la suprafața sticlei se realizează  
printr-o legătură eterică între grupările SiOH ale sticlei și grupările Si(OH)<sub>y</sub> ale silanului.

25 Procedul de obținere a materialelor compozite cuprinde operațiile de caracterizare  
de materii prime, dozare, realizare compound polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă  
27 maleică prin extrudare, realizare plăci stratificate prin metoda presării în matriță,  
caracterizare produse finite și ambalare.

29 Produsele se obțin sub formă de granule, respectiv, plăci stratificate, cu proprietăți  
fizico-mecanice performante, densitate mai mare de 1 g/cm<sup>3</sup>, preț de cost scăzut, rezistență  
31 ridicată la acțiunea agenților chimici agresivi etc.

Aceste materiale compozite stratificate, pe bază de polimer termoplastic ranforsat cu  
33 țesătură din fibră de sticlă tratată cu organosilani, prezintă compatibilitate maximizată,  
datorată scăderii concentrațiilor de tensiune la limita de separație matrice polimerică/țesătură  
35 fibră de sticlă, prin utilizarea de compuși organo-anorganici.

Datorită acestor compuși, prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice  
37 superioare, comparativ cu compozitele polimerice necompatibilizate.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- 39 - rezistență la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;
- rigiditate ridicată;
- 41 - contracție redusă la formare;
- anizotropie scăzută;
- 43 - rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a pieselor;
- 45 - rezistență chimică;
- viscozitate redusă;
- 47 - compatibilitate și aderență bună cu matricea polimerică.

Se prezintă un exemplu de realizare de compozit stratificat.

# RO 131034 B1

## Exemplu

	1
Se omogenizează într-un extruder granulator dublu șnec, cu corotație, 100 părți în greutate de polipropilenă homopolimer sau copolimer cu 1...3 părți în greutate polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, având următoarele caracteristici tehnice: $M_w \sim 9200$ , $M_n \sim 3900$ , procentul de anhidridă maleică fiind de 8...10 wt, cu rol dublu: de agent de compatibilizare și de lubrifianț intern. Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 140-150-160-165-170-170-165-140-130°C și viteza de rotație a șnecurilor ~ 50...70 rpm, și menținut constant pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit brusc într-o baie cu apă, acesta fiind prevăzut cu o bandă de tragere având rol de a dirija introducerea materialului în camera de uscare, uscat cu aer cald, granulat și ambalat. Țesătura din fibră de sticlă este funcționalizată cu 5 părți în greutate de aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordimetilsilan și polidiclordisilan, raportată la 100 părți în greutate țesătură. Din granulele rezultate, pe bază de polipropilenă și polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, se realizează plăci la dimensiunea de 150 x 150 x 2 mm, prin presare în matriță, prin metoda compresiei la temperatura de 175°C și presiune de 300 kN. Plăcile rezultate sunt pe urmă utilizate pentru realizarea structurilor laminate pe bază de polipropilenă ranforsată cu țesătură din fibră de sticlă tratată cu organosilani. În acest sens, se realizează plăci stratificate, prin alternarea straturilor de polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică/țesătură fibră de sticlă/polipropilenă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, într-o matriță de formare cu dimensiunea de 150 x 150 x 4 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
- temperatura platanelor - 165°C;	23
- timp de preîncălzire - 10 min;	
- timp de presare - 15 min;	25
- timp de răcire - 12 min;	
- presiune - 150 kN.	27
Din plăcile stratificate, realizate pe bază de polipropilenă/țesătură din fibră de sticlă, se ștanțează epruvete de tip halteră, iar după 24 h la temperatura camerei acestea sunt supuse determinărilor fizico-mecanice.	29
Gradul de întrepătrundere a matricei polimere cu țesătură de fibră de sticlă se determină cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (în fractură), pe probele rezultate în urma efectuărilor determinărilor fizico-mecanice.	31
	33
Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate: 75...80°ShD; rezistența la rupere: 20...31,7 N/mm <sup>2</sup> ; densitate: >1,39 g/cm <sup>2</sup> .	35

# RO 131034 B1

## Revendicări

1

3

5

7

9

11

13

1. Compozit polimeric pe bază de polipropilenă armată cu țesătură din fibră de sticlă tratată, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un amestec din 100 părți în greutate de polipropilenă homopolimer sau copolimer cu 1...3 părți polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și țesătură din fibră de sticlă modificată cu 5 părți agenți de funcționalizare aminopropiltrimetoxisilan, aminopropiltriethoxisilan, diclordinetilsilan și policlordinisilan, raportate la 100 de părți în greutate țesătură.

2. Compozit polimeric, conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este realizat sub formă de plăci stratificate, de dimensiuni 150x150x2 mm, prin alternarea de straturi succesive de polipropilenă-polipropilenă grefată cu anhidridă maleică/țesătură din fibră de sticlă/polipropilenă grefată cu anhidridă maleică.

3. Compozit polimeric, conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are o duritate 75...80 ShD, o rezistență la rupere de 20...31,7 n/mm<sup>2</sup> și o densitate >1,38 g/cm<sup>2</sup>.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 67/2019