



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00189**

(22) Data de depozit: **13/03/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2016 BOPI nr. **9/2016**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE- DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE SUCURSA LA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINILESCU 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. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCENI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SONMEZ MARIA, STR. MIHAI VITEAZU
NR. 15, SEINI, MM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**MIHAI GEORGESCU, MIHAELA NIȚUICĂ,
MARIA SONMEZ, LAURENȚIA
ALEXANDRESCU, DANA GURĂU,
ION OVIDIU VASILESCU, "HYBRID
PE/PA/NANOPARTICLE COMPOSITES
RESISTANT TO HIGH TEMPERATURES",
ICMS - 5th INTERNATIONAL
CONFERENCE ON ADVANCED
MATERIALS AND SYSTEMS, 2014;
M. F. ALMEIDA Ș. A., "NANOCLAYS IN
POLYMER BLENDS", SEMANA DE
ENGINHARIA, 2010**

(54) **NANOCOMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIETILENĂ
ȘI POLIAMIDĂ RANFORSAT CU MONTMORILONIT,
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**



RO 131397 B1

1 Invenția se referă la un nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă (PE) și poli-
amidă (PA), compatibilizat cu polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA) și ranforsat
3 cu argilă minerală stratificată de dimensiuni nanometrice reprezentat de montmorilonit modi-
ficat cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

5 Materialul compozit polimeric pe bază de polietilenă, poliamidă, compatibilizat și ran-
forsat cu montmorilonit (MMT) este destinat obținerii bunurilor de larg consum precum car-
7 case pentru echipamente electrice și electrocasnice, elemente și accesorii pentru echipa-
mente din domeniul alimentar în special al procesării cărnii, industria de ambalare (filme sau
9 folii pentru ambalare produse alimentare), industria chimică (flacoane sau recipiente pentru
stocare diluanți, vopseluri și pesticide, capace pentru containere și flacoane etc.).

11 În general, nanocompozitele polimerice termoplastice sunt obținute prin 3 metode:
(1) polimerizarea prin intercalare *in situ* a monomerilor, (2) intercalarea polimerilor prin
13 metoda solventului și (3) prin extrudare sau injecție. Adaosul unei cantități minime de nano-
argilă îmbunătățește semnificativ proprietățile matricei polimerice, duritatea, stabilitatea ter-
15 mică și rezistența la impact, proprietățile optice și de barieră la gaze.

17 Astfel de nanocompozite utilizează ca matrice polimerică continuă atât rășini termo-
reactive, cât și rășini termoplastice.

19 Un astfel de material este abordat în documentul **US 0350153 A1**, unde este descris
procesul de obținere a nanocompozitelor pe bază de Nylon 6 și argilă minerală de tip mont-
morilonit nemodificat și organofuncționalizat de tip Cloisite 30B, Cloisite 15A și MMT-Na⁺,
21 prin procedeul de amestecare în soluție, pentru obținerea de filme subțiri.

23 Dezavantajul acestei metode este costul ridicat asociat cu utilizarea anumitor sol-
venți, găsirea unor solvenți compatibili și metode de recuperare eficientă a solventilor, deoa-
rece aceștia se utilizează în cantități mari, măsuri de sănătate și siguranță suplimentară care
25 trebuie luate în cazul utilizării unor solvenți care sunt toxici și cancerigeni. Aceste lucruri
pot împiedica utilizarea pe scară largă sau comercială a acestui proces.

27 În documentul JP20150045485 se descrie o compoziție pe bază de rășină poli-
etilenică prin adăugarea unei cantități specifice dintr-o amină împiedicată steric (având rol
29 de antioxidant), cum ar fi: poli[{{6-(1,1,3,3-tetrametilbutil) amino-1,3,5-triazina-2,4-diil}}{(2,2,6,
6-tetrametil-4-piperidil)imino}hexametenl{{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}}] policondensat
31 sau/și dimetil succinat-1-(2-hidroxietyl)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidină policondensată,
pentru realizare de capace sau sisteme de închidere a recipientelor, având următoarele pro-
33 prietăți: prelucrabilitate mare, rezistența la fisurare și proprietăți mecanice bune, adică alun-
gire și rezistență la impact, care nu permite decolorarea și generarea de miros, chiar după
35 iradierea cu fascicule de electroni.

37 Dezavantajul acestei metode constă în faptul că utilizarea antioxidantilor sintetici în
polimeri pentru mărirea duratei de viață a produsului pot să genereze radicali liberi în
procesul de prelucrare și, prin urmare, să degaje nitrozamine care sunt toxice și cancerigene.

39 **CN 102796315 A** descrie un material laminat cu proprietăți de barieră, pe bază de
polietilenă/poliamidă 11, obținut prin metoda compatibilizării reactive *in situ*, în scopul îmbu-
41 nătățirii compatibilității dintre polietilena de înaltă densitate și poliamida 11. Materialul laminat
cu proprietăți de barieră, pe bază de polietilenă de înaltă densitate/poliamidă 11, cuprinde
43 următoarele componente în părți în greutate: 65...95 părți de polietilenă de înaltă densitate,
5...35 părți poliamidă 11, 0,01...1 parte inițiator, 0,1...4 părți anhidridă maleică și 1...7 părți
45 montmorilonit organofilizat și este utilizat pentru obținerea de flacoane și recipiente pentru
stocare solvenți chimici, precum și pentru producerea de filme pentru ambalarea produselor
47 alimentare.

49 Dezavantajul acestei metode este că produsele realizate din acest compound nu
rezistă la temperatura de sterilizare, produsele deformându-se în urma acestei operații.

RO 131397 B1

În articolul " HYBRID PE/PA/NANOPARTICLE COMPOSITES RESISTANT TO HIGH TEMPERATURES ", ICAMS 2014 - 5th International Conference on Advanced Materials and Systems al autorilor Mihai Georgescu, Mihaela Nițuică, Maria Sonmez, Laurenția Alexandrescu, Dana Gurău, Ion Ovidiu Vasilescu, se dezvăluie un compozit bipolimeric pe bază de poliamidă și polietilenă, compatibilizate cu polietilena grefată cu anhidrida maleică în care s-a dispersat montmorilonit de sodiu modificat cu aminopropiltriectoxisilan și octildecilamină. Din datele experimentale, s-a constatat că agentul de compatibilizare, poli-	1
etilenă grefată cu anhidrida maleică, nu prezintă date corespunzătoare testelor fizico-mecanice, fapt pentru care s-a modificat cu polipropilena grefată cu anhidrida maleică, iar copolimerul polietilenă/polipropilenă format în compozit mărește proprietățile fizico-mecanice și proprietățile tehnologice de prelucrabilitate. Cei doi polimeri (polipropilena și polietilena) sunt total diferiți ca structură, parametrii, mod de prelucrare și nu în ultimul rând proprietăți, ceea ce conduce la obținerea de compozite diferite ca structură și proprietăți.	3
Articolul NANOCLAYS IN POLYMER BLENDS (M. F. Almeida ș.a. Semana de Ingineria 2010) se referă la o compoziție bipolimerică poliamidă/polipropilenă. compatibilizată cu un compatibilizator, polipropilena grefată cu anhidrida maleică și montmorilonit modificat cu sare quaternară de alchilamoniu, investigându-se dispersia montmorilonitului într-un blend de polimeri.	5
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor nanocompozite pe bază de polietilenă, poliamidă, agent de compatibilizare - polipropilenă grefată cu anhidridă maleică, ranforsat cu argilă minerală stratificată de tip montmorilonit cu suprafață modificată chimic, amestecate pe extruder-granulator dublu șnec și prelucrate în produse finite prin injecție în matrice la temperaturi și presiuni controlate sau co-extrudare, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații specifice, cum ar fi: rezistența la impact, temperatură și deformare prin încovoiere, rezistența chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, proprietăți optice (transparența), permeabilitate scăzută la apă și gaze etc.	7
Nanocompozitul polimeric pe bază de polietilenă și poliamidă conform invenției este constituit din 70...90 părți polietilenă de înaltă densitate, 10...30 părți poliamidă 6, 1...5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 1...7 părți montmorilonit modificat chimic cu 5% propilaminotriectoxisilan și 15% octadecilamină, părțile fiind părți în greutate raportate la 100 părți de amestec de polietilenă și poliamidă.	9
Procedeele de obținere a nanomaterialului polimeric se realizează într-un extruder granulator dublu șnec cu corotație conform unui profil de temperatură pe cele 9 zone de 180-190-200-200-210-195-170-150-140°C, având o viteză de rotație a șnecurilor de 30...50 rpm.	11
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:	13
- rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;	15
- rigiditate ridicată;	17
- contracție redusă la formare;	19
- proprietăți de barieră la apă și gaze;	21
- rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;	23
- consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor;	25
- rezistența chimică;	27
- viscozitate redusă;	29
- compatibilitate și aderență bună cu matricea polimerică;	31
- durități de la semi-rigid la rigid;	33
- adsorbția radicalilor liberi;	35
- rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat.	37

RO 131397 B1

1 Nanocompozitele polimerice ranforsate cu silicați stratificați modificați sunt o clasă
nouă de materiale cu proprietăți de barieră la apă și gaze, stabile termic, având totodată pro-
3 prietăți mecanice și optice mult îmbunătățite comparativ cu materiale polimerice de la care
s-a plecat, precum și în comparație cu compozitele clasice realizate cu materialele de umplu-
5 tură convenționale.

Agenții de cuplare sunt utilizați în compozitele polimerice ranforsate cu nanoparticule
7 în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice și optice, precum și creșterii fracției volumice.
În industrie este, de asemenea, important ca agenții de cuplare să îmbunătățească stabilita-
9 tea termică, extinzând în acest fel posibilitățile de aplicare ale compozitului.

O primă problemă care apare în realizarea unor astfel de materiale compozite este
11 legată de: compatibilitatea fazelor polimerice, dispersarea uniformă și utilajele cele mai efi-
ciente ce pot fi folosite. Problema obținerii de produse de înaltă calitate din compozitele ter-
13 moplastice ranforsate cu nanoparticule rămâne, în continuare, o problemă deschisă, datorită
viscozității mult prea mari a polimerilor termoplastici care cauzează o impregnare foarte
15 slabă a materialului dispers.

Poliamida 6 este unul dintre cei mai utilizați polimeri pentru diverse aplicații, dar pre-
17 zintă numeroase dezavantaje, cum ar fi: adsorbție mare de umiditate, fragilitate, precum și
stabilitate dimensională redusă. Polietilena de înaltă densitate este un material generic util-
19 izat în industria ambalajelor. Datorită proprietăților fizice și chimice (rezistența la apă și sol-
venți polari), performanțelor excelente de procesare și a prețului scăzut, este utilizat pe scară
21 largă în materiale destinate ambalajelor.

În prezenta invenție, s-a selecționat ca matrice polimerică aliajul polietilenă/poliamidă,
23 deoarece un singur polimer nu poate satisface toate cerințele referitoare la un ansamblu de
proprietăți mecanice, fizice și chimice, necesare într-o serie de aplicații specifice. În acest
25 fel, se va profita de sinergismul celor doi polimeri precum: rezistența chimică și la încovoiere
prin deformare mare a polietilenei cu duritatea, transparentă, proprietățile de barieră exce-
27 lente la gaze, rezistență la impact și la temperaturi mari ale poliamidei. Cei doi polimeri sunt
imiscibili datorită diferențelor de solubilitate, de polaritate și necesită compatibilizare.

În ultimii ani, s-a demonstrat că astfel de amestecuri pot fi compatibilizate eficient
29 (pentru a reduce energia interfacială și a mări aderența între polimeri) cu numeroși compuși,
cum ar fi: derivați de anhidridă maleică, acid acrilic, glicidil metacrilat, oxazoline etc. grefate
31 pe lanțurile poliiolefinelor, astfel încât se pot forma legături de hidrogen sau chiar covalente
între cei doi polimeri în topitură în procesul de amestecare.

Îmbunătățirea compatibilității este datorată reacției chimice dintre gruparea din PE-g-
35 AM (-COOH) și gruparea aminică din PA, ceea ce conduce la scăderea concentrărilor de
tensiune din jurul particulei disperse.

Montmorilonitul, cu formula $(\text{Na}; \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}; \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2n}\text{H}_2\text{O}$ cu structură monocli-
37 nică a fost selecționat ca agent de ranforsare, deoarece este ecologic și disponibil în cantități
mari, având totodată și un preț de cost relativ scăzut. Plachetele montmorilonitului, au
39 grosimi ale straturilor de circa 1 nm și dimensiunile laterale variază de la 30 nm la mai mulți
41 microni.

Prezența unor cantități mici de nanoparticule organofuncționalizate sunt capabile de
43 a schimba morfologia și în consecință proprietățile macroscopice ale amestecurilor pe bază
de poliiolefine/poliamidă.

În anumite cazuri, argila îmbogățește regiunea interfacială, acționând ca un copolimer
45 de compatibilizare, sporind astfel adeziunea la interfață.

În general, nanocompozitele polimerice ranforsate cu argile stratificate sunt clasificate
47 în funcție de gradul de intercalare și exfoliere a lanțurilor polimerice în galeriile argilei. Nume-
roși parametri, cum ar fi natura argilei și a agentului de funcționalizare organic, matricea de
49 polimer și metoda de preparare, sunt responsabili de nivelul de intercalare sau de exfoliere.

RO 131397 B1

Principalul avantaj al compozitelor argilă stratificată/matrice polimerică constă în posibilitatea de a produce compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite (rigiditate, rezistență la rupere și uzură), la un conținut foarte scăzut de argilă (3...6 wt%). Nanocompozitele exfoliate îmbunătățesc rezistența la solvenți organici (alcooli, toluen și cloroform). Mai mult, nanocompozitele pe bază de silicații stratificați comparativ cu compozitele convenționale, prezintă proprietăți optice foarte bune, proprietate foarte importantă în cazul utilizării acestor nanocompozite în industria filmelor și foliilor. Astfel, în compozitele polimerice convenționale, compozitele obținute tind să fie opace, din cauza împrăștierei lumini pe fază de armare (fibre sau particule). Cu toate acestea, în compozitele ce conțin silicații stratificați, acestea nu afectează proprietățile optice ale stratului polimeric și, prin urmare, compozitul rezultat este transparent. Acest lucru este posibil datorită faptului că grosimea straturilor de argilă exfoliată este mult mai mică decât lungimea de undă a luminii, permițând ca lumina să treacă fără împrăștiere.

Studiile au demonstrat că, în cazul tuturor amestecurilor formate din unul sau mai mulți polimeri termoplastici și agenți de ranforsare, în afară de natura și proporția componentelor din sistem, caracteristicile obținute mai sunt determinate de: forma și dimensiunea particulelor materialului de ranforsare, gradul de distribuție a particulelor materialului dispers în fază (matricea polimerică), adeziunea polimerului față de materialul de ranforsare și gradul de umectare a particulelor materialului de umplutură de către polimer.

O dată cu reducerea dimensiunilor particulelor materialului de ranforsare se îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor care le conțin. Datorită acestor constatări, pentru ranforsarea polimerilor termoplastici se preferă materialele de umplutură foarte fin divizate, acestea asigurând și o îmbunătățire a caracteristicilor de suprafață și a proprietăților optice ale produselor.

Compozitele polimerice experimentate în prezenta invenție prezintă importanță prin proprietățile mecanice, optice și de barieră superioare față de amestecurile care nu conțin silicați.

Procedeul de obținere a nanocompozitului cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozare, amestecare pe extruder-granulator dublu-șnec, procesare în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsul obținut este sub formă de granule prelucrabile prin injecție în matriță sau co-extrudare, care au durități de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi ridicate, permeabilitate scăzută la absorbția de apă și gaze, proprietăți mecanice, optice și chimice ridicate, preț de cost scăzut, și se încadrează în cerințele din domeniul alimentar, industria electrică, electronică și în industria ambalajelor.

Aceste materiale compozite pe bază de aliaj polimeric termoplastic (polietilenă și poliamidă) ranforsat cu montmorilonit organofuncționalizat și agent de compatibilizare, prezintă compatibilitate maximizată, datorată scăderii concentrărilor de tensiune la limita de separație matrice polimerică/material dispers prin utilizarea de compuși organo-anorganici.

Datorită acestor compuși, prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice superioare comparativ cu compozitele polimerice ce utilizează agenți de umplere convenționali necompatibilizați.

În cele ce urmează, se prezintă un exemplu de nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă/poliamidă ranforsat cu montmorilonit funcționalizat cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină.

Exemplu

Se omogenizează pe un extruder granulator dublu-șnec cu corotație, 70...90 părți în greutate polietilenă raportată la 100 părți de amestec de PE și PA, 10...30 părți poliamidă raportată la 100 părți de amestec de PE și PA, 1...5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică raportată la 100 părți de amestec de PE și PA, și 1 până la 7 părți montmorilonit

RO 131397 B1

1 raportată la 100 părți de amestec de PE și PA, modificat chimic cu 5% propilaminotrietoșilan
și 15% octadecilamină. Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator se realizează
3 conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone, 180-190-200-200-210-195-170-150-
-140°C, și viteza de rotație a șnecurilor 30...50 rpm, și menținut constant pentru o bună omo-
5 genizare. 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
7 în camera de uscare. Materialul este uscat cu aer cald, granulat și ambalat. Se obțin granule
cilindrice cu dimensiuni de 2...3 mm înălțime și 2 mm grosime.

9 Plăcile pentru caracterizarea fizico-mecanică se realizează în presa electrică într-o
matriță de formare cu dimensiunea de 150 x 150 x 4 mm, prin metoda compresiei la următorii
11 parametrii optimi stabiliți:

- 13 - temperatura platanelor - 210°C;
- 13 - timp de preîncălzire - 2 min;
- 15 - timp de presare - 5 min;
- 15 - timp de răcire - 11 min;
- 17 - presiune - 150...300 kN.

17 Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate: 64...68°Sh D, rezistență
la rupere: 6...37,9 N/mm², elasticitate: 5...24%, densitate: 0,7...1,17 g/cm³, rezistență la șoc
19 Izod: 1,54...2,81 KJ/m², rezistența la încovoiere prin deformare în 3 puncte:
26,59...44,07 Mpa, MFR, T = 200°C și cu apăsare de 5 kg: 3,8...29,8 g/l 10 min. După îmbă-
21 trânire accelerată (7 zile la 200°C) se obțin variații mici ale caracteristicilor fizico-mecanice
comparativ cu cele obținute în stare normală.

RO 131397 B1

Revendicări

1. Nanocompozit polimeric pe bază de polietilenă și poliamidă, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 70...90 părți polietilenă de înaltă densitate, 10...30 părți poli-
amidă 6, 1...5 părți de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică și 1...7 părți montmorilonit
modificat chimic cu 5% propilaminotrietoxisilan și 15% octadecilamină, părțile fiind părți în
greutate raportate la 100 părți de amestec de polietilenă și poliamidă. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a nanomaterialului polimeric definit în revendicarea 1, **carac-
terizat prin aceea că** se realizează într-un extruder granulator dublu șneccu cu corotație
conform unui profil de temperatură pe cele 9 zone de 180-190-200-200-210-195-170-150-
-140°C, având o viteză de rotație a șneccurilor de 30...50 rpm. 9 11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 403/2019