



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00549

(22) Data de depozit: 01/08/2016

(41) Data publicării cererii:
28/02/2018 BOPI nr. 2/2018

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- ICPAO MEDIAȘ, STR. CARPAȚI NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO;
- INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU ACOPERIRI AVANSATE ICAA S.A., BD. THEODOR PALLADY NR.49A, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI - CENTRUL DE CERCETĂRI ȘI EXPERTIZĂRI ECOMETALURGICE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- GHIOCA PAUL NICOLAE, SOS. MIHAI BRAVU NR. 297 BL.15A AP. 77, BUCUREȘTI, B, RO;
- IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- SPURCACIU BOGDAN NOROCEL, ALEEA ARINIȘ NR.2 A, BL.A 39 C, SC.4, AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- GRIGORESCU RAMONA MARINA, CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A, SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- RAPA MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR. 3, BL. 52, SC. 1, AP. 2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- CINCU CORNEL, STR. DRUMUL TABEREI NR.53, BL. R6, AP. 58, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PICA ALEXANDRA, STR.AVRIG NR.63, BLE 2, SC.5, ET.1, AP.140, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- GARDU RADITA, STR. ISTRIEI NR. 22, BL. 34, SC. 4, AP. 54, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- ECATERINA MATEI, BD. CONSTRUTORILOR NR. 3, BL. G3, AP. 30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PREDESCU ANDRA-MIHAELA, STR. GLĂDIȚEI NR. 42, BL. T7, AP. 405, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- PREDESCU CRISTIAN, STR. DR. PETRE GĂDESCU NR. 24A, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A COMPOZITELOR ANTIȘOC ALE POLIPROPILENEI RECUPERATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite ale polipropilenei recuperate, cu rezistență la șoc îmbunătățită. Procedeul conform invenției constă în modificarea, prin aliere în topitură, a polipropilenei recuperate pe valț, cu un coeficient de frecare de 1,18...1,20, la temperatura de 185...190°C, timp de 15 min, cu 5...95% un amestec de doi bloc-copolimeri

stiren-izoprenici într-un raport 25:75, cu un indice de curgere în topitură de 8,2...13,9 g/10 min, din care rezultă un compozit având o rezistență la șoc de 4,8...6,4 KJ/m² la 20°C, și de 3,2...4,2 KJ/m² la -20°C.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIERE A INVENTIEI

PROCEDEU DE OBTINERE A COMPOZITELOR ANTIȘOC ALE POLIPROPILENEI RECUPERATE

Invenția se referă la obținerea de compozite ale polipropilenei recuperate modificată prin aliere în topitură cu bloc-copolimeri stiren-izoprenici (SIS), care să prezinte valorile cele mai ridicate ale rezistenței la șoc, proprietate care permite industriei de mase plastice să producă o gama larga de repere utilizate în domenii nealimentare.

Polipropilena este una dintre cele mai utilizate poliolefine în producerea de repere industriale (containere, conducte, ambalaje) datorită bunei prelucrabilități în topitură (injecție, extrudare, filmare) și a indicatorilor fizico-mecanici cu valori ridicate, cu excepția rezistenței la șoc. Rezistența la șoc este și mai deficitară în cazul polipropilenei recuperate, în special la temperaturi negative.

Este cunoscut faptul că modificarea în topitură cu bloc-copolimeri stiren-dienici este cea mai avantajoasă metodă atât din punct de vedere tehnic, cât și economic, în special când alierea se realizează în timpul prelucrării normale prin extrudare sau injecție pentru fabricarea diverselor obiecte și repere tehnice.

Modificarea prin aliere în topitura a polipropilenei cu bloc-copolimeri stiren-dienici urmărește perturbarea rețelei cristaline și elasticizarea fazei amorfe, fapt ce asigură o prelucrabilitate îmbunătățită, permitând obținerea de filme polipropilenice cu rezistență la tracțiune superioară. Necorelarea indicilor de curgere în topitură a celor doi componenți constituie un dezavantaj, deoarece nu asigură o creștere importantă a rezistenței la șoc (U.S. Patent 5034449, 8071681).

Utilizarea ca modificador de șoc a SIS hidrogenat (SEPS) asigură o creștere semnificativă a rezistenței la șoc a compozitelor. Indicele de curgere în topitură a sortimentelor de SEPS variază foarte puțin, constituind un dezavantaj în maximizarea creșterii rezistenței la șoc a compozitelor polipropilenei (U.S. Patent 5492967, H1, 518).

Studiile de prelucrare termică a poliolefinelor au stabilit că efectul maxim de modificare prin aliere se realizează când vâscozitatea componenților prezintă valori cât mai apropiate, în



Colm 1

[Signature]

[Signature]

cazul ideal identice, conducând la obținerea de compozite cu valorile cele mai ridicate ale rezistenței la șoc.

Vâscozitatea în topitură cât mai apropiată a componentelor compoundului permite dispersia optimă a polimerului minoritar (SIS) sub formă de domenii elastice uniforme în matricea poliolefinică. Astfel, când compozitul este supus la șocuri, forța distructivă este amortizată mai eficient de domeniile elastice prin absorbția și dispersarea mai uniformă a energiei și prin împiedicarea creșterii microfisurilor care apar în materialul compozit când este lovit.

Deoarece polipropilena recuperată prezintă o vâscozitate în topitură care variază în funcție de proveniența obiectelor colectate și de gradul lor de degradare, respectarea acestui criteriu de aliere optimă în topitură necesită utilizarea unei foarte largi sortimentații de bloc-copolimeri stiren-izoprenici, care să asigure toată gama de vâscozități a diverselor loturi de polipropilenă recuperată, ceea ce este evident imposibil de realizat.

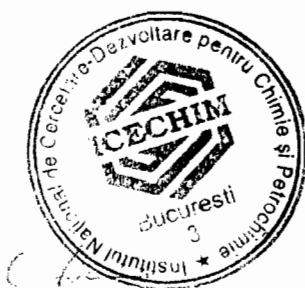
Această variație a vâscozității în topitură a polipropilenei recuperate constituie un mare dezavantaj și compozitele ei cu bloc-copolimeri stiren-izoprenici nu prezintă valorile optime ale rezistenței la șoc.

Prezenta invenție înlătură acest dezavantaj, soluția tehnică constând în obținerea unui amestec de bloc-copolimeri stiren-izoprenici care să prezinte o vâscozitate similară sau cât mai apropiată de aceea a lotului de polipropilenă recuperată, astfel asigurându-se modificarea optimă a poliolefinei cu obținerea unor compozite cu cele mai ridicate valori ale rezistenței la șoc.

Procedeul conform invenției constă în utilizarea a doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici cu vâscozități în topitură diferite, care prin amestecare în topitură să conducă la obținerea unui modificador elastomeric cu o comportare reologică în topitură cât mai apropiată de a sortului de polipropilenă recuperată. Reglarea vâscozității în topitură a amestecului de bloc-copolimer stiren-izoprenic se realizează prin variația raportului de compoziție a celor doi elastomeri termoplastici.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul optimizării modificării prin aliere în topitură a polipropilenei recuperate, asigurându-se obținerea unor compozite cu valori maxime ale rezistenței la șoc.

Pentru exemplificarea invenției s-au utilizat două sorturi de polipropilenă recuperată (PP 1, PP 2) și doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici ale căror proprietăți sunt prezentate în tabelele 1 și 2.



[Handwritten signature] 2

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Tabelul 1: Proprietățile polipropilenei recuperate

Nr crt.	Proprietate	PP 1	PP 2
1.	Cristalinitate, %	74,5	70
2.	Duritate, °Sh D	72	72
3.	Rezistență la tracțiune, MPa	36,4	26,3
4.	Alungire la rupere, %	40	166
5.	Rezistență la șoc Izod la +20 °C, Kg/m ²	4,8	6,4
6.	Rezistență la șoc Izod la - 20 °C, Kg/m ²	3,2	4,2
7.	Indice de curgere în topitură la 190 °C sarcină de 5 kg, g/10 min	8,1	14

Bloc-copolimerii stiren-izoprenici au fost sintetizați prin polimerizare anionică secvențială a monomerilor în soluție de ciclohexan, inițiată cu n-BuLi. Masa moleculară determinată prin cromatografie de permeație prin gel (GPC) și caracteristicile fizico-mecanice sunt prezentate în tabelul 2. Indicatorii fizico-mecanici au fost determinați pe pelicule obținute prin turnare centrifugală din soluție toluenică.

Tabelul 2: Proprietățile bloc-copolimerilor stiren-izoprenici

Nr crt.	Proprietate	SIS 1	SIS 2
1.	Conținut în polistiren, %	20,2	29,8
2.	Masă totală, g/mol	133800	76400
3.	Masă bloc polistiren, g/mol	13500	11400
4.	Masă bloc poliizopren, g/mol	106800	53600
5.	Rezistență la tracțiune, MPa	8,7	11,4
6.	Alungirea la rupere, %	1580	1320
7.	Duritate, °Sh D	34	42
8.	Indice de curgere în topitură la 190 °C sarcină de 5 kg, g/10 min	4,4	20,6

Modificarea prin aliere în topitură a polipropilenei recuperate cu bloc-copolimeri stiren-izoprenici s-a realizat pe valț la temperatura de 185-190 °C, utilizând un coeficient de fricțiune de 1,18-1,20. Compozitele au fost obținute utilizând 200 g de polipropilenă recuperată care a fost aliată cu 20 – 40 g de bloc-copolimeri, nedepășindu-se gradul maxim de încărcare al valțului de 300 g amestec.

În prima etapă se introduc pe valț polipropilena recuperată și după topirea și prinderea acesteia pe cilindrul valțului (3-5 min) se adaugă bloc-copolimerul stiren-izoprenic care se



3

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

înglobează în polipropilenă (2-4 min). În continuare se efectuează operațiunile de omogenizare a amestecului, prin tăieri succesive (4-6 min) și, în final, materialul se scoate de pe valț sub formă de folie cu o grosime de 2-3 mm. Din aceste folii se obțin plăci groase de 1 și 4 mm prin presare la 190 ° C, timp de 15 min, la o presiune de 200 N/m². Plăcile groase de 1 mm au servit la determinarea proprietăților fizico-mecanice prin tracțiune la o viteză de 50 mm/min. Din plăcile groase de 4 mm s-au uzinat epruvete crestate necesare determinării rezistenței la șoc Izod efectuate la + 20 ° C și -20 ° C.

În continuare se prezintă exemplele de realizare a invenției :

Exemplul 1 :

Conform procedurii de modificare descris mai sus, 200 g de polipropilenă recuperată PP 1 a fost aliată în topitură cu bloc-copolimeri stiren-izoprenici în proporție de 10 % față de poliolefină, după cum urmează:

- 1 A cu 20 g SIS 1
- 1 B cu 20 g SIS 2
- 1 C cu 20 g de amestec al celor doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici în proporție SIS 1/SIS 2 de 25:75 %, care prezintă un indice de curgere în topitură de 8,2 g/10 min.

Rezistențele la șoc ale compozitelor s-au determinat conform metodologiei descrise anterior și sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3: Rezistențele la șoc ale compozitelor polipropilenei recuperate PP 1 obținute conform exemplului 1

Nr crt.	Proprietate	PP 1	1 A	1 B	1 C
1.	Rezistență la șoc Izod la +20 ⁰ C, kJ/m ²	4,8	9,4	9,0	11,2
2.	Rezistență la șoc Izod la - 20 ⁰ C, kJ /m ²	3,2	7,8	7,1	8,7



fz

Exemplul 2 :

Se procedează ca în exemplul 1, 200 g de polipropilenă recuperată PP1 se modifică prin aliere în topitură cu bloc-copolimer stiren-izoprenic în proporție de 20 % față de poliolefină, după cum urmează :

- 2 A cu 40 g SIS 1
- 2 B cu 40 g SIS 2
- 2 C cu 40 g de amestec al celor doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici în proporție SIS 1/SIS 2 de 25:75 %, care prezintă un indice de curgere în topitura de 8,2 g/10 min.

Valorile rezistențelor la șoc ale compozitelor obținute sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4: Rezistențele la șoc ale compozitelor polipropilenei recuperate PP1 obținute conform exemplului 2

Nr crt.	Proprietate	PP 1	2 A	2 B	2 C
1.	Rezistență la șoc Izod la +20 °C, kJ/m ²	4,8	24,4	23,6	27,6
2.	Rezistență la șoc Izod la - 20 °C, kJ/m ²	3,2	19,2	17,5	24,8

Exemplul 3 :

Se procedează ca în exemplul 1, 200 g de polipropilenă recuperată PP 2 se modifică prin aliere în topitură cu bloc-copolimer stiren-izoprenic în proporție de 10 % în raport cu poliolefina, după cum urmează :

- 3 A cu 20 g SIS 1
- 3 B cu 20 g SIS 2
- 3 C cu 20 g de amestec al celor doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici în proporție SIS 1/SIS 2 de 60:40 %, care prezintă un indice de curgere în topitură de 13,9 g/10 min.

Valorile rezistențelor la șoc ale compozitelor obținute sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5: Rezistențele la șoc ale compozitelor polipropilenei recuperate obținute conform exemplului 3



Nr crt.	Proprietate	PP 2	3A	3 B	3 C
1.	Rezistență la șoc Izod la +20 °C, kJ/m ²	6,4	14,3	16,6	20,2
2.	Rezistență la șoc Izod la - 20 °C, kJ/m ²	4,2	11,0	12,3	15,6

Exemplul 4 :

Se procedează ca în exemplul 1, 200 g de polipropilenă recuperată PP 2 se modifică prin aliere în topitură cu bloc-copolimer stiren-izoprenic în proporție de 20 % în raport cu poliiolefina, după cum urmează :

- 4 A cu 40 g SIS 1
- 4 B cu 40 g SIS 2
- 4 C cu 40 g de amestec al celor doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici în proporție SIS 1/SIS 2 de 60:40 %, care prezintă un indice de curgere în topitură de 13,9 g/10 min.

Valorile rezistențelor la șoc ale compozitelor obținute sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6: Rezistențele la șoc ale compozitelor polipropilenei recuperate obținute conform exemplului 4

Nr crt.	Proprietate	PP 2	4A	4 B	4 C
1.	Rezistență la șoc Izod la +20 °C, kJ/m ²	6,4	26,2	29,6	36,4
2.	Rezistență la șoc Izod la - 20 °C, kJ/m ²	4,2	19,5	25,1	32,3

Din datele prezentate în tablele 3-6 se constată o creștere semnificativă a rezistenței la șoc a compozitelor polipropilenei recuperate modificată cu amestecul de bloc-copolimer stiren-izoprenic conform invenției.

În cazul compozitelor polipropilenei recuperate modificate cu 10 % amestec de SIS 1/SIS 2, conform invenției, rezistența la șoc la +20 °C crește cu maxim 22 % și rezistența la șoc la -20 °C cu maxim 27 %, în comparație cu valorile cele mai ridicate ale acestui indicator fizico-mecanic al compozitelor obținute pe bază de SIS 1 sau SIS 2.

În cazul compozitelor polipropilenei recuperate modificate cu 20 % amestec de SIS 1/SIS 2, rezistența la șoc la +20 °C crește cu maxim 23 % și rezistența la șoc la -20 °C cu maxim 29 %, în comparație cu valorile cele mai ridicate ale acestui indicator fizico-mecanic al compozitelor obținute pe bază de SIS 1 sau SIS 2.



Astfel se confirmă avantajul utilizării unui amestec de bloc-copolimeri stiren-izoprenici, conform invenției, care să prezinte o vâscozitate în topitură apropiată de aceea a polipropilenei recuperate pentru modificarea optimă a poliolefinei, conducând la obținerea de compozite polipropilenice cu valori maxime ale rezistenței la șoc.

Compozitele polipropilenei recuperate obținute conform invenției, datorită valorilor maxime ale rezistenței la șoc care asigură o durată mai mare de exploatare a reperelor și produselor fabricate, produce avantaje economice importante la utilizatori.



Ulm

Tranz

Handwritten signature

REVENDICARE

Procedeul de obținere a compozitelor antișoc ale polipropilenei recuperate cu valori maxime ale rezistenței la șoc, **caracterizat prin aceea că** modificarea prin aliere în topitură a polipropilenei recuperate se realizează pe valț, utilizând un coeficient de fricție de 1,18 – 1,20, la temperatura de 185 - 190⁰ C, timp de maxim 15 minute cu un amestec de doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici, unul cu vâscozitatea în topitură mai mică și celălalt cu vâscozitatea în topitură mai mare decât a polipropilenei recuperate, în proporție cuprinsă în intervalul 5-95 %, astfel că amestecul de bloc-copolimer să prezinte o vâscozitate în topitură egală sau cât mai apropiată de aceea a polipropilenei recuperate.



[Handwritten signature]



[Handwritten signature]