



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00549**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/05/2020** BOPI nr. **5/2020**

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

(73) Titular:

- **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 POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.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, BL.E 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 GÂDESCU NR. 24A, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- PAUL GHIOCA ET AL., "MODIFICATION OF WASTE POLYPROPYLENE BY STYRENE-ISOPRENE BLOCK-COPOLYMERS", MATERIALE PLASTICE, No. 1, VOL. 50, 2013; CN 103756142 A**

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



# RO 132386 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit din polipropilenă recu-  
perată, modificată prin aliere în topitură cu bloc-copolimeri stiren-izoprenici (SIS), care să  
3 prezinte valorile cele mai ridicate ale rezistenței la șoc, proprietate care permite industriei de  
mase plastice să producă o gamă largă de repere utilizate în domeniul nealimentare.

5           Polipropilena este una dintre cele mai utilizate poliolefine în producerea de repere  
industriale (containere, conducte, ambalaje) datorită bunei prelucrabilități în topitură (injecție,  
7 extrudare, filmare) și 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  
9 temperaturi negative.

11          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  
13 fabricarea diverselor obiecte și repere tehnice.

15          Modificarea prin aliere în topitură a polipropilenei cu bloc-copolimeri stiren-dienici  
urmărește perturbarea rețelei cristaline și elasticizarea fazei amorfe, fapt ce asigură o prelu-  
crabilitate îmbunătățită, permițând obținerea de filme polipropilenice cu rezistență la tracțiune  
17 superioară. Necorelarea indicilor de curgere în topitură a celor două componente constituie  
un dezavantaj, deoarece nu asigură o creștere importantă a rezistenței la șoc (**US 5034449**,  
19 **US 8071681**).

21          Utilizarea ca modificador de șoc a SIS hidrogenat (SEPS) asigură o creștere semnifi-  
cativă 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  
23 șoc a compozitelor polipropilenei (**US 5492967**, **H1**, **518**).

25          În articolul *Modification of Waste Polypropylene by Styrene-isoprene*  
**Block-copolymers**, **MATERIALE PLASTICE | 50| No. 1 | 2013**, de **Paul Ghioca et. al.**, se  
tratează modificările proprietăților mecanice ale polipropilenei recuperate de către bloc-  
copolimerii stiren-izoprenici. În acest articol este descris un procedeu de prelucrare în topi-  
27 tură a polipropilenei recuperate, ce are loc pe valț, la o temperatură de 185...190°C, un  
coeficient de fricțiune de 1,18...1,20, timp de 15 min. PP inițială are o rezistență la șoc Izod  
29 (+20°C) de 6,4 KJ/m<sup>2</sup>, iar la (-20°C) de 3,8. Această PP se amestecă apoi cu un bloc-copoli-  
mer stiren-izoprenic cu un conținut în polistiren (%) de 19 sau 20. Compozitul obținut din  
31 amestecarea PP cu bloc-copolimerul cu 20% conținut de polistiren prezintă cea mai bună  
rezistență la șoc, având o vâscozitate similară PP folosite. În **CN 103756142 A** se dezvoltă  
33 amestecarea elastomerilor stirenici cu polipropilena, în scopul îmbunătățirii proprietăților  
mecanice ale acesteia, rezistența la șoc fiind îmbunătățită până la valori egale sau mai mari  
35 de 15 KJ/m<sup>2</sup>.

37          Studiile de prelucrare termică a poliolefinelor au stabilit că efectul maxim de  
modificare prin aliere se realizează când vâscozitatea componentelor prezintă valori cât mai  
39 apropiate, în cazuri ideal identice, conducând la obținerea de compozite cu valorile cele mai  
ridicate ale rezistenței la șoc.

41          Vâscozitatea în topitură cât mai apropiată a componentelor compozitului permite  
dispersia optimă a polimerului minoritar (SIS) sub formă de domenii elastice uniforme în  
43 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  
45 energiei, și prin împiedicarea creșterii microfisurilor care apar în materialul compozit atunci  
când este lovit.

47          Deoarece polipropilena recuperată prezintă o vâscozitate în topitură care variază în  
funcție de proveniența obiectelor colectate și de gradul acestora de degradare, respectarea  
49 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  
51 loturi de polipropilenă recuperată, ceea ce este evident imposibil de realizat.

# RO 132386 B1

Această variație a viscozității 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. 1  
3

Prezenta invenție înlătură acest dezavantaj, soluția tehnică constând în obținerea unui amestec de bloc-copolimeri stiren-izoprenici care să prezinte o viscozitate 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. 5  
7

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compound polimeric pe bază de polipropilenă recuperată, cu valori ridicate ale rezistenței la șoc. 9

Procedeul de obținere a unui compozit antișoc cu valori maxime de rezistență la șoc cuprinse în intervalul 8,7...36,4 kJ/m<sup>2</sup>, conform invenției, constă în modificarea prin aliere în topitură pe valț, a unui amestec de polipropilenă recuperate cu o viscozitate în topitură de 240...1600 Pa·s, cu un coeficient de fricțiune de 1,18...1,20, la o temperatură de 185...190°C, timp de maximum 15 min, cu o cantitate de 5...40%, preferabil 10...20%, amestec de doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici, amestec într-o proporție de 5...95%, care se calculează astfel încât amestecul lor să prezinte o viscozitate în topitură egală sau apropiată de aceea a sortului utilizat de polipropilenă recuperată. 11  
13  
15  
17

Compozitul polimeric antișoc, pe bază de polipropilenă recuperată, cu o rezistență la șoc de 11,2...36,4 kJ/m<sup>2</sup> la 20°C, și de 8,7...32,3 la -20°C, direct obținut prin procedeul conform invenției, este constituit din amestec de polipropilenă recuperată și 5...40%, preferabil 10...20%, raportat la cantitatea de polipropilenă recuperată, un amestec de doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici care au un conținut de polistiren de 20,2...29,8%. 19  
21  
23

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. 25

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. 27  
29

Tabelul 1 31

*Proprietățile polipropilenei recuperate*

Nr. crt.	Proprietate	PP1	PP2
1	Cristalinitate, %	745	70
2	Duritate, °Sh D	72	72
3	Rezistență la tracțiune, MPa	364	263
4	Alungire la rupere, %	40	166
5	Rezistență la șoc Izod la +20°C, kJ/m <sup>2</sup>	48	64
6	Rezistență la șoc Izod la -20°C, kJ/m <sup>2</sup>	32	42
7	Indice de curgere în topitură la 190°C, sarcină de 5 kg, g/10 min	81	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. 43  
45  
47

*Proprietățile bloc-copolimerilor stiren-izoprenici*

Nr. crt.	Proprietate	SIS1	SIS 2
1	Conținut în polistiren, %	202	298
2	Masă totală, g/mol	133800	76400
3	Masă bloc polistirenic, g/mol	13500	11400
4	Masă bloc poliizoprenic, g/mol	106800	53600
5	Rezistență la tracțiune, MPa	87	114
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	44	206

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 polipropilenă recuperată și, după topirea și prinderea acesteia pe cilindrul valțului (3...5 min), se adaugă bloc-copolimerul stiren-izoprenic care se 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/m<sup>2</sup>. 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 poliiolefină, 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	PP1	0.042	1B	1C
1	Rezistență la șoc Izod la +20°C, kJ/m <sup>2</sup>	48	94	90	112
2	Rezistență la șoc Izod la -20°C, kJ /m <sup>2</sup>	32	78	71	87

# RO 132386 B1

## Exemplul 2

Se procedează ca în exemplul 1, 200 g de polipropilenă recuperată PPI 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 topitură 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 PPI obținute conform exemplului 2*

Nr. crt.	Proprietate	PPI	0.0833	2B	2C
1	Rezistență la șoc Izod la +20°C, kJ/m <sup>2</sup>	48	244	236	276
2	Rezistență la șoc Izod la -20°C, kJ/m <sup>2</sup>	32	192	175	248

## 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 poliolefină, 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	PP2	0.125	3B	3C
1	Rezistență la șoc Izod la +20°C, kJ/m <sup>2</sup>	64	143	166	202
2	Rezistență la șoc Izod la -20°C, kJ/m <sup>2</sup>	42	110	123	156

## 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 poliolefina, 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.

*Rezistențele la șoc ale compozitelor polipropilenei recuperate  
obținute conform exemplului 4*

Nr. crt.	Proprietate	PP2	0.1667	4B	4C
1	Rezistență la șoc Izod la +20°C, kJ/m <sup>2</sup>	64	262	296	364
2	Rezistență la șoc Izod la -20°C, kJ/m <sup>2</sup>	42	195	251	323

Din datele prezentate în tabelele 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 maximum 22%, și rezistența la șoc la -20°C cu maximum 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 maximum 23%, și rezistența la șoc la -20°C cu maximum 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 viscozitate 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, produc avantaje economice importante pentru utilizatori.

# RO 132386 B1

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui compozit antișoc cu valori maxime de rezistență la șoc cuprinse în intervalul 8,7...36,4 kJ/m<sup>2</sup>, **caracterizat prin aceea că** se modifică prin aliere în topitură pe valț un amestec de polipropilenă recuperat, cu o viscozitate în topitură de 240...1600 Pa·s, cu un coeficient de fricțiune de 1,18...1,20, la o temperatură de 185...190°C, timp de maximum 15 min, cu o cantitate de 5...40%, preferabil 10...20%, amestec de doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici, amestec într-o proporție de 5...95%, care se calculează astfel încât amestecul lor să prezinte o viscozitate în topitură egală sau apropiată de aceea a sortului de polipropilenă recuperată utilizat. 3 5 7 9
2. Compozit polimeric antișoc, pe bază de polipropilenă recuperată, cu o rezistență la șoc de 11,2...36,4 kJ/m<sup>2</sup> la 20°C, și de 8,7...32,3 la -20°C, direct obținut prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit din amestec de polipropilenă recuperată și 5...40%, preferabil 10...20%, raportat la cantitatea de polipropilenă recuperată, un amestec de doi bloc-copolimeri stiren-izoprenici care au un conținut de polistiren de 20,2...29,8%. 11 13 15



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 220/2020