



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2016 00643**

(22) Data de depozit: **14/09/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. **3/2018**

(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. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ,
POLICARBONAT ȘI FIBRĂ DE STICLĂ, ȘI PROCEDEU
DE REALIZARE**

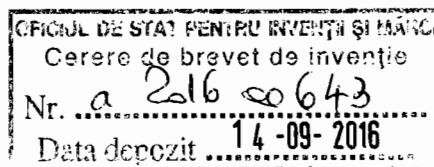
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit utilizat pentru fabricarea unor produse din domeniul auto. Procedeu conform invenției constă în omogenizarea pe un extruder granulator dublu-șneac cu corotație a 70...90 părți în greutate (p.g.) poliamidă, 10...30 p.g. policarbonat, 1...5 p.g. epsilon-caprolactamă și până la 10 p.g. fibră de sticlă la un profil de temperatură de 180-190-200-200-210-195-170-150-

140°C pe cele 9 zone de operare, cu o viteză de rotație a șnecurilor de 30...50 rpm, amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit brusc, uscat și granulat, rezultând un compozit cu o duritate de 77...82°ShD, o rezistență la rupere de 15...46 N/mmp și o densitate de 1,16...1,3 g/cm³.

Revendicări: 2





COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ, POLICARBONAT ȘI FIBRĂ DE STICLĂ ȘI PROCEDEU DE REALIZARE

Descriere

Invenția se referă la un compozit polimeric pe bază poliamidă (PA) și polycarbonat (PC), compatibilizat cu ϵ -caprolactama 5%, armat cu fibră de sticlă 10% (FG) funcționalizată cu 3-aminopropiltrimetoxi silan (APMTS).

Materialul compozit, pe bază de doi polimeri poliolefinici, compatibilizator și fibră de sticlă funcționalizată este proiectat pentru a obține produse și elemente cu caracteristici performante, rezistente la impact și temperatură, utilizate în industriile auto și a izolatoarelor electrice, cum ar fi: elemente de bord și portiere, bară de protecție, carcase etc.

În general, compozitele polimerice termoplastice sunt obținute prin 3 metode: (1) polimerizarea prin intercalare in-situ a monomerilor, (2) intercalarea polimerilor prin metoda solventului și (3) prin extrudare sau injecție. Ultima metodă este cea mai utilizată, fiind ușor de manipulat, timp scurt de procesare și cu rezultate optime. Adăosul unei cantități minime de fibră de sticlă îmbunătățește semnificativ proprietățile matricei polimerice, precum, duritatea, stabilitatea termică și rezistența la impact.

Un astfel de material este prezentat de Bruce P. Thill în *United States Patent* No 4883836, (**"Blend of polycarbonat and polyamide compatibilized with polyalkyloxazoline"**), unde este descris procesul de obținere a compozitelor pe bază de Nylon 6 și polycarbonat prin procedeul dry blend și granulare pe extruder-granulator. Dezavantajul acestei metode este metoda de sintetizare laborioasă, toxică datorită solvenților utilizați, care sunt cancerigeni. Compozitul polimeric final nu prezintă rezistență la șoc și la temperatură ridicată (peste 200°C).

United States Patent No. 3368995, (**"Fiberglass reinforced polyethylene therephtalate"**-*autori*: Takashi Furukawa, Takeshi Kamiya and Atsumi Nakamura), prezintă metoda de obținere a compozitului pe bază de polietilentereftalat armat cu fibră de sticlă. Dezavantajele sunt că implică utilizarea unei metode dificile cu mecanisme de uscare cu aer cald în echipamente etanșe și agenți de nucleere sub formă de pulberi. Compozitul obținut nu este rezistent la șoc, materialul având tendință de crăpare.

CN Patent No. 102796315 A, (2012), (**"High-density polyethylene/polyamide 11 laminated barrier material prepared by in-situ reaction compatibilization method and preparation method thereof"**, ZHONG QIANG WANG. A), descrie un material laminat cu proprietăți de barieră, la apă și vapori, pe bază de polietilenă/poliamida 11 obținut prin metoda compatibilizării reactive in-situ, în scopul îmbunătățirii 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 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 montmorilonit organofilizat și este utilizat pentru obținerea de flacoane și recipiente pentru stocare solvenți chimici precum și pentru producerea de folii pentru ambalarea produselor alimentare. Dezavantajul acestei metode este că produsele realizate din acest compound nu rezistă la temperaturi ridicate și la impact, produsele se deformează și exfoliază în condiții de utilizare la temperatură.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit pe bază de poliamidă, polycarbonat, agent de compatibilizare- ϵ -caprolactama, armat cu fibră de sticlă cu suprafață modificată chimic (funcționalizată), compoundate pe un extruder-granulator cu dublu șnecc corotativ și prelucrate în produse finite prin injecție în matrițe la temperaturi și presiuni controlate, care să

îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații specifice cum ar fi: rezistența la impact, temperatură și deformare, rezistența chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, etc.

Materialele polimerice termoplaste sunt materiale de viitor, având proprietăți speciale, funcție de tipul de elastomeri, gradul de armare, tipul de material de armare, funcționalizarea materialului de armare, tipul de agent de funcționalizare, raportul elastomer-agent de compatibilizare-agent de armare etc.

O primă problemă care apare în realizarea unor astfel de materiale compozite este legată de: compatibilitatea fazelor polimerice, dispersarea uniformă și utilajele ce pot fi folosite. Acest lucru a fost depășit prin funcționalizarea fibrelor de sticlă cu organosilani, obținându-se astfel o buna adeziune matrice polimerică/fibre de sticlă.

Poliamidele (PA) sunt materiale cu cristalinitate ridicată (peste 60%), dure, rezistente la temperatură și cu un coeficient de frecare mic. Topitura și soluția poliamidelor au o vâscozitate mică, contracție scăzută și indice de curgere ridicat, facilitând obținerea de produse finite cu pereți subțiri și forme complicate. Sunt materiale fiziologic inerte rezistente la bacterii sau fungi și pot fi sterilizate după proceduri uzuale. *Ard încet sau se autosting.* Se prelucrează ușor prin injecție și extrudare. Principalele utilizări sunt preponderent pentru fabricarea de piese și elemente componente pentru mașini, filme și folii de mare rezistență pentru ambalarea materialelor corozive.

Policarbonații (PC) sunt polimeri termoplastici destinați materialelor rezistente la produse petroliere și temperaturi ridicate, având proprietăți performante la utilizarea în componente auto și a izolatoarelor electrice. Aceștia sunt caracterizați prin proprietăți mecanice, electrice și termice și au o gamă largă de aplicații.

În prezenta invenție, s-a selecționat ca matrice polimerică compoundul poliamidă/policarbonat, datorită faptului că polimeri individuali nu îndeplinesc cerințele de proprietăți mecanice, fizice și chimice, necesare într-o serie de aplicații specifice industriilor auto și a izolatoarelor electrice. În acest fel, se are în vedere sinergia celor doi polimeri precum: rezistența chimică, proprietățile de barieră la gaze, rezistența la temperaturi ridicate ale poliamidei și duritatea, transparența, rezistența la impact ale policarbonatului. Cei doi polimeri sunt imiscibili datorită diferențelor de solubilitate, vâscozitate, și polaritate, ceea ce conduce la necesitatea utilizării unor compatibilizatori.

Pentru a reduce energia interfacială și a mări aderența între polimeri (PA/PC) s-a utilizat ϵ -policaprolactona, care formează legături de hidrogen sau chiar covalente între cei doi polimeri în topitură în procesul de amestecare. Îmbunătățirea compatibilității este datorată, reacției chimice dintre caprolactama și gruparea aminică din PA, ceea ce conduce la scăderea concentrațiilor de tensiune din jurul particulei disperse.

Pentru a mări rezistența la impact, compoundurile polimerice s-au armat cu fibre de sticlă scurte funcționalizate. **Fibrele de sticlă**, au fost funcționalizate cu organosilani (3-aminopropil trimetoxisilan), în scopul îmbunătățirii adeziunii dintre matricea polimerică și fibre, protejarea suprafețelor față de tensiunile interne care pot cauza fisuri, stabilizarea stratului de interfață, îmbunătățirea umectării și creșterea hidrofobicității. Grupările silanice prezente la suprafața fibrei de sticlă, interacționează cu grupările polare de pe suprafața substratului polimeric, pentru a forma legături primare. În acest mod, o astfel de moleculă este ambifuncțională, ea conține grupări silanice polare capabile să adere la suprafața materialului fibros și o grupare R proiectată pentru a interacționa cu matricea polimerică.

Principalul avantaj al compozitelor fibră de sticlă/ matrice polimerică constă în posibilitatea de a produce compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite (rigiditate, rezistența la rupere și impact), la un conținut scăzut de fibră de sticlă (10%).

Prin stabilirea tipurilor și cantitatilor optime de PC, PA, compatibilizator (policaprolactona sau polialchiloxazolina), fibre de sticlă funcționalizate și a condițiilor tehnologice optime de prelucrare se pot obține performanțe calitative: proprietăți ignifuge și mai ales de autostingere, proprietăți fizico-mecanice, chimice și tehnologice superioare celor impuse de standardele de profil.

Recepturile au fost elaborate astfel încât să confere caracteristicilor fizico-mecanice prestabilite (duritate, stabilitate termică, rezistența la impact), chimice (rezistența la vapori, agenți chimici agresivi

– acizi, baze, solvenți organici, etc.), tehnologici (prelucrare prin injecție și extrudare la temperatură și presiune controlată, timp redus de procesare etc.) și rezistența ridicată la foc. Alte avantaje: timp scurt de compundare și procesare cu consum energetic redus, prelucrare în produse finite prin metode specifice materialelor termoplastice, cum ar fi turnare, injecție, suflare, extrudare, termoformare etc, iar proprietățile pot fi ușor manipulate prin modificarea raportului dintre componente și parametrii de formare și procesare, oferind un control mai bun al calității.

Compozitele polimerice prezentate în această invenție sunt importante prin proprietățile mecanice și de barieră superioare față de amestecurile care nu conțin fibră de sticlă.

Procedeul de obținere și validare a compozitului polimeric 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, care au durități de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi ridicate, rezistență la impact, stabilitate dimensională, rezistență la fluaj, proprietăți mecanice și chimice ridicate, preț de cost scăzut. Astfel compoziturile polimerice pe bază de policarbonat/poliamidă sunt utile pentru realizarea panourilor de caroserie auto, izolator electrici, etc.

Produsul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este un compozit polimeric pe bază de poliamidă, policarbonat, ϵ -caprolactama și fibre de sticlă cu suprafața modificată chimic, utilizat pentru obținerea de realizarea de panourile și elemente de caroserie auto, recipiente pentru stocare diluanți, containere, izolatori electrici. Compozitul polimeric este caracterizat prin aceea că, este un amestec cu următoarea compoziție: 70-90 părți în greutate de poliamida, 10-30 părți policarbonat, 1-5 părți de ϵ -caprolactama și 0-10 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% 3-aminopropil metoxisilan, toate fiind raportate la 100 parti plastomer (PA și PC).

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

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;
- Rigiditate ridicată;
- Contractie redusă la formare;
- Proprietăți de barieră la apă și gaze;
- Rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor;
- Rezistența chimică;
- Vâscozitate redusă;
- Durități de la semi-rigid la rigid;
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric pe bază de poliamidă/policarbonat armat cu fibră de sticlă 10% funcționalizat cu 5% 3-aminopropil metoxisilan.

Exemplu: Se omogenizează pe un extruder granulator dublu-șnec cu corotație, 70-90 părți în greutate de poliamida, 10-30 părți policarbonat, 1-5 părți de ϵ -caprolactama și 0-10 părți fibră de sticlă, toate raportate la 100 (PA plus PC). Parametrii de omogenizare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 180-190-200-200-210-195-170-150-140⁰ C și viteza de rotație a șnecurilor 30 ~ 50rpm și menținut constant pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de șnur, răcit brusc într-o baie cu apă, prevăzută cu o bandă de tragere cu rol de a dirija pătrunderea materialului 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.

Plăcile pentru caracterizarea fizico-mecanică se realizează în presă electrică într-o matrită de formare cu dimensiunea de 150x150x2 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:

- Temperatura platanelor = 220⁰C
- Timp de preincalzire – 2 minute;
- Timp de presare – 2 minute;
- Timp de răcire – 10 minute;
- Presiune – 300 kN.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate - 77-82⁰ Sh D, rezistență la rupere 15 - 46 N /mm², densitate – 1.16-1,3 g/cm³.

Revendicări

1. Compozitul polimeric realizat conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuit din poliamidă și policarbonat, compatibilizat cu ϵ -caprolactama și fibre de sticlă cu suprafața modificată chimic cu 5% 3-aminopropil metoxisilan, utilizat pentru obținerea și realizarea de panourile și elemente de caroserie auto, recipiente pentru stocare diluanți, containere, izolatori electrici.

2. Compozitul polimeric conform revendicării 1, este **caracterizată prin aceea că** reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 70-90 părți în greutate de poliamida, 10-30 părți policarbonat, 1-5 părți de ϵ -caprolactama și 0-10 părți fibră de sticlă modificat chimic cu 5% 3-aminopropil metoxisilan, toate raportate la 100 părți plastomer (PA ȘI PC).