



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:  
• **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. BERCENI  
NR. 39, BL. 107, SC. A, AP. 31, ET. 5,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 5731375; CN 102101939 A**

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



# RO 132435 B1

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

5 Materialul compozit, pe bază de doi polimeri poliolefinici, compatibilizator și fibră de  
sticlă funcționalizată este proiectat pentru a obține produse și elemente cu caracteristici perfor-  
7 mante, 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.

9 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  
11 manipulat, timp scurt de procesare și cu rezultate optime. Adaosul unei cantități minime de fibră  
de sticlă îmbunătățește semnificativ proprietățile matricei polimerice, precum, duritatea, stabili-  
13 tea termică și rezistență la impact.

15 Un astfel de material este prezentat de **Bruce P. Thill** în **US 4883836 A**, unde este  
descrie procesul de obținere a compozitelor pe bază de Nylon 6 și policarbonat prin procedeul  
dry blend și granulare pe extruder-granulator. Dezavantajul acestei metode este metoda de  
17 sintetizare laborioasă, toxică datorită solvenților utilizați, care sunt cancerigeni. Compozitul  
polimeric final nu prezintă rezistență la șoc și la temperatură ridicată (peste 200°C).

19 **US 3368995 A** prezintă metoda de obținere a compozitului pe bază de polietilentereftalat  
armat cu fibră de sticlă. Dezavantajele sunt că implică utilizarea unei metode dificile cu  
21 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.

23 **CN 102796315 A** descrie un material laminat cu proprietăți de barieră, la apă și vapori,  
pe bază de polietilenă/poliamidă 11 obținut prin metoda compatibilizării reactive *in situ*, în scopul  
25 îmbunătățirii compatibilității dintre polietilena de înaltă densitate și poliamidă 11. Materialul  
laminat cu proprietăți de barieră, pe bază de polietilenă de înaltă densitate/poliamidă 11,  
27 cuprinde următoarele componente în părți în greutate: 65...95 părți de polietilenă de înaltă den-  
sitate, 5...35 părți poliamidă 11, 0,01...1 parte inițiator, 0,1...4 părți anhidridă maleică și 1...7  
29 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  
31 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  
33 utilizare la temperatură. De asemenea, în stadiul tehnicii în documentul **US 5731375 A**, se pre-  
zintă o compoziție utilizată în industria auto, în interiorul și exteriorul autoturismului. Compoziția  
35 conține un amestec de poliamide, care prezintă bune proprietăți mecanice, fibre de sticlă ca  
umplutură și alți aditivi, iar în rezumatul documentului **CN 102101939 A**, se dezvoltă un mate-  
37 rial pe bază de policarbonat armat cu fibră de sticlă în care este adăugată și poliamidă pentru  
a conferi materialului proprietăți speciale.

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit pe bază  
de poliamidă, policarbonat, agent de compatibilizare - $\epsilon$ -caprolactama, armat cu fibră de sticlă  
41 cu suprafață modificată chimic (funcționalizată), compoundate pe un extruder-granulator cu  
dublu șnec corotativ și prelucrate în produse finite prin injecție în matrițe la temperaturi și  
43 presiuni controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații  
specifice cum ar fi: rezistența la impact, temperatură și deformare, rezistența chimică, contracție  
45 redusă la formare, densitate mică etc.

47 Compozitul polimeric pe bază de poliamidă și policarbonat compatibilizate cu  $\epsilon$ -capro-  
lactama și armat cu fibre de sticlă, conform invenției, este alcătuit dintr-un amestec de 70...90  
părți în greutate de poliamidă, 10...30 părți policarbonat, compatibilizate cu 1...5 părți de

# RO 132435 B1

$\epsilon$ -caprolactamă și până la 10 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% 3-aminopropil metoxisilan, toate raportate la 100 părți plastomer, rezultând un compozit cu o duritate de 77...82° Sh D, o rezistență la rupere de 15...46 N/mm<sup>2</sup> și o densitate de 1,16...1,3 g/cm<sup>3</sup>. 1 3

Datorită acestei compoziții, compozitul prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice superioare comparativ cu compozitele polimerice ce utilizează agenți de umplere convenționali necompatibilizați. 5

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive: 7

- rezistență la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere; 9

- rigiditate ridicată; 9

- contracție redusă la formare; 11

- proprietăți de barieră la apă și gaze; 11

- rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu; 13

- consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor; 13

- rezistența chimică; 15

- vâscozitate redusă; 15

- durități de la semi-rigid la rigid; 17

- rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat. 17

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. 19 21

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 bună adeziune matrice polimerică/fibre de sticlă. 23 25

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. 27 29 31 33

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. 35 37

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. 39 41 43 45

Pentru a reduce energia interfacială și a mări aderența între polimeri (PA/PC) s-a utilizat  $\epsilon$ -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 concentrărilor de tensiune din jurul particulei disperse. 47 49

# RO 132435 B1

1 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-aminopro-  
3 pil trimetoxisilan), în scopul îmbunătățirii adeziunii dintre matricea polimerică și fibre, protejarea  
suprafețelor față de tensiunile interne care pot cauza fisuri, stabilizarea stratului de interfață,  
5 îmbunătățirea umectării și creșterea hidrofobicității. Grupările silanice prezente la suprafața  
fibre de sticlă, interacționează cu grupările polare de pe suprafața substratului polimeric, pentru  
7 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  
9 proiectată pentru a interacționa cu matricea polimerică.

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

13 Prin stabilirea tipurilor și cantităților optime de PC, PA, compatibilizator (policaprolactona  
sau polialchiloxazolina), fibre de sticlă funcționalizate și a condițiilor tehnologice optime de  
15 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  
17 profil.

19 Recepturile au fost elaborate astfel încât să confere caracteristicilor fizico-mecanice  
prestabilite (duritate, stabilitate termică, rezistență la impact), chimice (rezistență la vapori,  
agenți chimici agresivi - acizi, baze, solvenți organici etc.), tehnologici (prelucrare prin injecție  
21 și extrudare la temperatură și presiune controlată, timp redus de procesare etc.) și rezistență  
ridicată la foc. Alte avantaje: timp scurt de compoundare și procesare cu consum energetic  
23 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  
25 modificarea raportului dintre componente și parametrii de formare și procesare, oferind un  
control mai bun al calității.

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

29 Procedeele de obținere și validare a compozitului polimeric cuprind operațiile de  
caracterizare materii prime, dozare, amestecare pe extruder-granulator dublu-șnec, procesare  
31 în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

33 Produsul obținut este sub formă de granule prelucrabile prin injecție în matrită, care au  
durități de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi ridicate, rezistență la impact, stabilitate  
dimensională, rezistență la fluaș, proprietăți mecanice și chimice ridicate, preț de cost scăzut.  
35 Astfel compoundurile polimerice pe bază de policarbonat/poliamidă sunt utile pentru realizarea  
panourilor de caroserie auto, izolator electrici etc.

37 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  
39 metoxisilan.

## Exemplu

41 Se omogenizează pe un extruder granulator dublu-șnec cu corotație, 70...90 părți în  
greutate de poliamidă, 10...30 părți policarbonat, 1...5 părți de  $\epsilon$ -caprolactama și până la 10 părți  
43 fibră de sticlă, toate raportate la 100 (PA plus PC). Parametrii de omogenizare pe  
extrudergranulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone:  
45 180-190-200-200-210-195-170-150-140°C și viteza de rotație a șnecurilor 30 ~ 50 rpm și  
menținut constant pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă  
47 de șnur, răcit brus- 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  
49 ambalat. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2...3 mm înălțime și 2 mm grosime.

# RO 132435 B1

Plăcile pentru caracterizarea fizico-mecanică se realizează în presă electrică într-o matriță de formare cu dimensiunea de 150 x 150 x 2 mm, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți:	1
- temperatura platanelor = 220°C;	3
- timp de preanclzire - 2 min;	5
- timp de presare - 2 min;	
- timp de răcire - 10 min;	7
- presiune - 300 kN.	
Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate - 77...82°Sh D, rezistență la rupere - 15...46 N/mm <sup>2</sup> , densitate - 1,16...1,3 g/cm <sup>3</sup> .	9

# RO 132435 B1

1

## Revendicare

3

Compozit polimeric pe bază de poliamidă și policarbonat compatibilizate cu  $\epsilon$ -caprolactama și armat cu fibre de sticlă, **caracterizat prin aceea că**, este alcătuit dintr-un amestec

5

de 70...90 părți în greutate de poliamidă, 10...30 părți policarbonat, compatibilizate cu 1...5 părți

7

de  $\epsilon$ -caprolactamă și până la 10 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% 3-aminopropil metoxisilan, toate raportate la 100 părți plastomer, rezultând un compozit cu o duritate de 77...82°Sh D, o rezistență la rupere de 15...46 N/mm<sup>2</sup> și o densitate de 1,16...1,3 g/cm<sup>3</sup>.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 480/2020