



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00149**

(22) Data de depozit: **14/03/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/09/2018 BOPI nr. **9/2018**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLTĂMINTE,
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 LAURENTIU,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• STELESCU 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

(54) METODĂ DE FUNCȚIONALIZARE FIBRE DE STICLĂ ȘI REALIZARE COMPOZIT POLIMERIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric rezistent la temperatură și impact, utilizat pentru fabricarea unor elemente de interior auto. Compozitul conform inventiei este un amestec din 70...90 părți în greutate poliamidă, 10...30 părți în greutate policarbonat, 5 părți în greutate

poli(2-etyl-2-oxazonă) și 25...30 părți în greutate fibră de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxicil silan, părțile fiind raportate la 100 părți elastomer.

Revendicări: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



METODĂ FUNCȚIONALIZARE FIBRE DE STICLĂ ȘI REALIZARE COMPOZIT POLIMERIC

Descriere

Invenția se referă la metoda de funcționalizare a fibrelor de sticlă scurte și obținere compozit polimeric rezistent la temperatură. În vederea obținerii acestui efect compozitul polimeric pe bază de policarbonat (PC) și poliamidă (PA) a fost armat cu fibră de sticlă 30% (FG) funcționalizată cu 5% trietoxioctil silan (ETOS), iar fazele polimerice au fost compatibilizate cu 5 % poli(2-etyl-2-oxazolină).

Compozitul polimeric pe bază de PC și PA armat cu fibră de sticlă au fost proiectat având în vedere că se dorește să ofere proprietăți optime de rezistență la temperatură și impact produselor finite, în care acestea vor fi integrate.

În general, compositele 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. Adaosul unei cantități minime de fibră de sticlă îmbunătățește semnificativ proprietățile matricei polimerice, precum, duritatea, stabilitatea termică și rezistență la impact.

Un astfel de material este prezentat de Delbert E. Day, James O. Stoffer, John M. Barr în US PATENT no. 5665450 A („*Optically transparent composite material and process for preparing same*“) unde este descris procesul de obținere a unui compound pe baza de PMMA cu fibră de sticlă. Acest proces este deificil și laborios necesitând mai multe straturi de polimer a fi topite și presate cu o forță mare pentru a le îmbina.

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 vapozi, 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 deformază și exfoliază în condiții de utilizare la temperatură.

WO/2002/000793 („*A modified polyamide and polycarbonate blend*“, EASTEAL Allan James and LIAO Chaoying) prezintă metoda de obținere a unui amestec pe bază de poliamidă 6.6 și policarbonat. Problema amestecului prezentat este ca nu este specificat utilajele necesare obținerii materialului. Iar amestecul final datorită faptului că este foarte rigid se poate crăpa la un soc mai puternic și nu are rezistență la foc.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui nou compozit polimeric multifazic rezistent la temperatură și impact. Compozitul pe bază de poliamidă, agent de compatibilizare oxazolină (poli(2-etyl-2-oxazolină)), policarbonat, armat cu fibră de sticlă cu suprafață modificată chimic cu trietoxioctil silan (ETOS), se poate obține pe un extruder-granulator cu dublu șnec și co-rotație. Acestea putând fi prelucrate în produse finite prin injecție în mătrițe la parametrii tehnologici controlați astfel încât să posede caracteristicile necesare utilizării în aplicații specifice ce

necesită: rezistență la impact, temperatură și foc, la deformare, rezistență chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, etc.

Compozitele polimerice ranforsate sau/și armate sunt în prezent considerate un nou grup de materiale și solicitate pentru aplicații de înaltă performanță. În acest grup de materiale, proprietățile de exploatare necesare sunt obținute în principal prin selectarea tipului de componente polimerice și adăugare de agent care să compatibilizeze fazele elastomerice utilizate și agentul de armare pentru a optimiza proprietățile fizico-mecanice și de procesare a compozitelor finite.

Poliamidele (PA) sunt materiale cu cristalinitate ridicată (peste 60%), dure, rezistente la temperatură și cu un coeficient de frecare mic. Densitate între 1,12-1,14g/cm³, sunt de culoare alb-lăptos-opac, posibil să fie colorate în orice nuanță sau culoare. Topitura și soluția poliamidelor au o vâscozitate mică, contracție scăzută, facilitând obținerea de produse finite cu pereți subțiri și forme complexe. Ard încet sau se autosting.

Sunt stabile față de uleiuri, hidrocarburi aromatice sau alifatice, alcoolii, soluții concentrate de săruri, acizi sau baze. Se prelucrează ușor prin injecție și extrudare.

Policarbonații (PC) sunt caracterizați prin proprietăți mecanice, electrice și termice și au o gamă largă de aplicații. Policarbonații, au fost studiați intens și au dovedit să fie utili, datorită proprietăților lor, cum ar fi structura moleculară rigidă, rezistența la impact, stabilitate chimică și dimensională, duritate, claritate optică și stabilitate termică. Acești polimeri prezintă proprietăți de injecție și extrudare, rezistență bună la impact, stabilitate electrică și dimensională, transparență optică ridicată, permitând o gamă largă de aplicații industriale. Alte proprietăți, cum ar fi modulul, rezistența dielectrică și rezistența la rupere sunt comparabile cu cele altor materiale termoplastice amorfă la temperaturi similare sub temperaturile lor de tranziție sticloasă (Tg). Cu toate acestea, în timp ce majoritatea polimerilor amorfi sunt rigizi și fragili sub valorile Tg, policarbonații își păstrează ductibilitatea și rezistența la impact, sub aceste temperaturi.

În prezenta invenție, s-a selecționat ca matrice polimerică compoundul poliamidă/policarbonat, datorită faptului că polimeri individuali nu indeplinesc cerințele de proprietăți mecanice, fizice și chimice, necesare într-o serie de aplicații specifice industriilor auto. PC și PA sunt doi elastomeri cu duritate mare, nemiscibili datorită diferențelor de polaritate, temperatura de prelucrare și solubilitate. Acești factori conduc la o slabă dispersie a PC în matricea de PA și invers. Prin urmare, este necesar un aditiv care să acționeze ca un compatibilizator eficient și să fie capabil să reducă în mod eficient viscozitatea elastomerilor.

Pentru a reduce energia interfacială și a mări aderența între polimeri (PA/PC) s-a utilizat **2-etil-2-oxazolina**. Astfel, compatibilizatorul cu suprafață specifică și energie liberă, intervine în interacțiunile polimer – polimer, măringind gradul de compatibilizare, realizând legături de tipul polimer-compatibilizator-polimer. Interfața poate servi de asemenea ca centru de nucleare, ca loc preferențial de adsorbție și ca spațiu pentru reacții chimice.

Utilizarea fibrelor de sticlă în amestecuri polimerice conferă acestora, proprietăți fizico-mecanice performante. Pentru a mări rezistența la impact, compoundurile polimerice s-au armat cu fibre de sticlă scurte funcționalizate.

Funcționalizarea fibrelor de sticlă are un rol important asupra proprietăților finale ale fibrelor de sticlă și implicit asupra compozitului polimeric final care le înglobează. Astfel, modul de funcționalizare a fibrelor de sticlă s-a realizat astfel: Într-un recipient de plastic sunt introduse fibrele de sticlă, se adaugă alcool etilic până ce acestea sunt acoperite în totalitate. Apoi sunt amestecate mecanic, și se mai adaugă alcool, dacă este necesar astfel încât fibrele de sticlă să fie complet imersate. Timpul de amestecare 3-4 ore. Se adaugă trietoxioctil silan în picături în amestecul de fibră de sticlă și alcool. În momentul introducerii organosilanului, trebuie amestecat continuu iar fibrele de sticlă să fie complet imersate în alcool, pentru a asigurarea dispersiei acestuia în toata masa de fibră de sticlă.

Fibrele de sticlă, au fost funcționalizate, 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. Astfel grupările silanolice

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 silanolice polare capabile să adere la suprafața materialului fibros și o grupare R proiectată pentru a interacționa cu matricea polimerică.

Principalul avantaj al compositelor fibră de sticlă/ matrice polimerică constă în posibilitatea de a produce comotive cu proprietăți mecanice îmbunătățite (rigiditate, rezistență la rupere și impact), la un conținut de fibră de sticlă de 30%.

Recepturile au fost elaborare astfel încât să confere caracteristicilor fizico-mecanice prestabilită (duritate, stabilitate termică, rezistență la impact), chimice (rezistență la vaporii, agenți chimici agresivi – acizi, baze, solvenți organici,etc.), tehnologice (prelucrare prin injectie și extrudare la temperatură și presiune controlată, timp redus de procesare etc.) și rezistență la temperatură și foc. Alte avantaje: timp scurt de compoundare, 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.

Procedeul de obținere și validare a compositului polimeric cuprinde operațiile de caracterizare materiei 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 matră, care au duritate de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi înalte și la foc, rezistență la impact, stabilitate dimensională, proprietăți mecanice performante, eficient din punct de vedere al costului de producție. Astfel compoundurile 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, poli(2-etyl-2-oxazolină) și fibre de sticlă cu suprafață modificată chimic, utilizat pentru obținerea de elemente interioare din habitaclul auto, recipiente pentru stocare substanțe chimice, 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, 5 părți poli(2-etyl-2-oxazolină) și 25-30 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxicil silan, toate fiind raportate la 100 părți plastomer (PA și PC).

Datorită acestei compozitii, materialul prezintă proprietăți fizico-mecanice și morfologice superioare comparativ cu compositoile polimerice ce utilizează agenți de umplere convenționali necompatibilizați.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Rezistență la impact, temperatură, foc și la deformare prin încovoiere;
- Obținere cu echipamente existente în industria de prelucrare mase plastice;
- Prelucrare ușoară în forme subțiri și cu o conformație complexă;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor;
- Rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- Rezistență chimică;
- Vâscozitate redusă;
- Duritate de la semi-rigid la rigid;
- Rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de componit 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 coroană, 70-90 părți în greutate de poliamida, 10-30 părți policarbonat, 5 părți poli(2-etil-2-oxazolină) și 25-30 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxicil silan, toate fiind raportate la 100 părți plastomer (PA și PC).

Parametrii de procesare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 180-190-200-210-220-210-200-200 °C și viteza de rotație a șnecurilor menținută constant la o valoare între 30-40 rpm, pentru o bună omogenizare. Amestecul este extrudat prin filieră sub formă de fir, răcit brusc într-o baie cu apă. Echipamentul este prevăzută cu o bandă de tragere a materialului și de a-l dirija în camera de uscare. Materialul este uscat cu aer cald, granulat și ambalat. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime.

În vederea caracterizării fizico-mecanice se realizează în presă electrică într-o matrita de formare cu dimensiunea de 150x150x2 mm, prin metoda compresiei la următoarele parametri optimi stabiliți:

- Temperatura platanelor = 220 °C
- Timp de preîncălzire – 2 minute;
- Timp de presare – 3 minute;
- Timp de răcire – 10 minute;
- Presiune - 150 kN pt preîncălzirea granulelor și 300 kN pentru formare plăcuțe.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate - 77-78°Sh D, rezistență la rupere 43-49 N /mm², densitate – 1.16-1,23 g/cm³.

Revendicări

1. Compozitul polimeric realizat conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuit din poliamidă și policarbonat, compatibilizat cu poli(2-ethyl-2-oxazolină) și fibre de sticlă scurte cu suprafață modificată chimic cu 5% trietoxioctil silan, utilizat pentru realizarea de panouri și elemente de interior și bord auto, recipiente pentru stocare diluanti, 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, 5 părți de poli(2-ethyl-2-oxazolină) și 25-30 părți fibră de sticlă modificat chimic cu 5% trietoxioctil silan, toate raportate la 100 parti plastomer (PA și PC).