



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. **7/2020**

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

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
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:

**CN 103435960 (A); JPH 0959493 (A);
CN 105504756 (A)**

(54) **COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIAMIDĂ,
POLICARBONAT ȘI FIBRE DE STICLĂ CU SUPRAFAȚĂ
MODIFICATĂ CHIMIC, REZISTENT LA TEMPERATURĂ
ȘI IMPACT**



RO 132806 B1

1 Invenția se referă la un compozit polimeric, rezistent la temperatură și impact, utilizat
la fabricarea unor elemente de interior auto.

3 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
5 silan (ETOS), iar fazele polimerice au fost compatibilizate cu 5% poli(2-etil-2-oxazolină).

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

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

15 Un astfel de material este prezentat de Delbert E. Day, James O. Stoffer și John M.
Barr în cererea de brevet **US5665450 A**, în care este descris procesul de obținere a unui
17 compound pe bază de PMMA cu fibră de sticlă. Acest proces este dificil și laborios,
necesitând mai multe straturi de polimer spre a fi topite și presate cu o forță mare pentru a
19 le îmbina.

21 Cererea de brevet **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 îmbunătățirii compatibilității dintre polietilena de
23 întărită și poliamida 11. Materialul laminat are proprietăți de barieră, pe bază de
polietilenă de întărită și poliamidă 11 și cuprinde următoarele componente în părți în
25 greutate: 65...95 părți de polietilenă de întărită, 5...35 părți poliamidă 11, 0,01...1
parte inițiator, 0,1...4 părți anhidridă maleică și 1...7 părți montmorilonit organofilizat și este
27 utilizat pentru obținerea de flacoane și recipiente pentru stocare solvenți chimici, precum și
pentru producerea de folii pentru ambalarea produselor alimentare. Dezavantajul acestei
29 metode este că produsele realizate din acest compound nu rezistă la temperaturi ridicate și
la impact, produsele se deformează și se exfoliază în condiții de utilizare la temperatură
31 întărită.

33 Cererea de brevet **WO2002/000793 (A)** prezintă metoda de obținere a unui amestec
pe bază de poliamidă 6,6 și policarbonat. Problema amestecului prezentat este că nu sunt
specificate utilajele necesare obținerii materialului, iar amestecul final, datorită faptului că
35 este foarte rigid, se poate crăpa la un șoc mai puternic și nu are rezistență la foc.

37 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui compozit
polimeric, cu durabilitate de la semirigid la rigid, rezistență la temperaturi înalte și la foc, și
rezistență crescută la impact.

39 Produsul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este un
compozit polimeric pe bază de poliamidă, policarbonat, poli(2-etil-2-oxazolină) și fibre de
41 sticlă cu suprafață modificată chimic, utilizat pentru obținerea de elemente interioare din
habitaclul auto, recipiente pentru stocare substanțe chimice, containere, izolatori electrici.
43 Compozitul polimeric este un amestec cu următoarea compoziție: 70...90 părți în greutate
de poliamidă, 10...30 părți policarbonat, 5 părți poli(2-etil-2-oxazolină) și 25...30 părți fibră
45 de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxioctil silan, toate fiind raportate la 100 părți plastomer
(PA și PC).

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

RO 132806 B1

Compozitul pe bază de poliamidă, agent de compatibilizare oxazolină (poli(2-etil-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 rotație. Acesta poate fi prelucrat în produse finite prin injecție în matrițe 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...1,14 g/cm³, culoare alb-lăptos-opac, posibil a fi colorate în orice nuanță sau culoare. Topitura și soluția poliamidelor are o viscozitate mică, contracție scăzută, facilitând obținerea de produse finite cu pereți subțiri și forme complexe. Ard încet sau se auto-sting.

Sunt stabile față de uleiuri, hidrocarburi aromatice sau alifatiche, alcooli, 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 a fi 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, permițând o gamă largă de aplicații industriale. Alte proprietăți, cum ar fi modulul, rezistența dielectrică și rezistența la rupere sunt comparabile cu ale altor materiale termoplastice amorfice la temperaturi similare sub temperaturile lor de tranziție sticloasă (T_g). Cu toate acestea, în timp ce majoritatea polimerilor amorfi sunt rigizi și fragili sub valorile T_g, 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 polimerii individuali nu îndeplinesc 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, măbind gradul de compatibilizare, realizând legături de tipul polimer-compatibilizator-polimer. Interfața poate servi, de asemenea, ca centru de nucleere, 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.

RO 132806 B1

1 Funcționalizarea fibrelor de sticlă are un rol important asupra proprietăților finale ale
2 fibrelor de sticlă și, implicit, asupra compozitului polimeric final care le înglobează. Astfel,
3 modul de funcționalizare a fibrelor de sticlă s-a realizat astfel: într-un recipient de plastic sunt
4 introduse fibrele de sticlă, se adaugă alcool etilic până ce acestea sunt acoperite în totalitate.
5 Apoi sunt amestecate mecanic, și se mai adaugă alcool, dacă este necesar, astfel încât
6 fibrele de sticlă să fie complet imersate. Timpul de amestecare 3...4 h. Se adaugă trietoxi-
7 silan în picături în amestecul de fibră de sticlă și alcool.

8 În momentul introducerii organosilanului, trebuie amestecat continuu, iar fibrele de sticlă să
9 fie complet imersate în alcool, pentru a se asigura dispersia acestuia în toată masa de fibră
10 de sticlă.

11 Fibrele de sticlă au fost funcționalizate, în scopul îmbunătățirii adeziunii dintre matricea
12 polimerică și fibre, protejarea suprafețelor față de tensiunile interne care pot cauza fisuri,
13 stabilizarea stratului de interfață, îmbunătățirea umectării și creșterea hidrofobicității. Astfel,
14 grupările silanice prezente la suprafața fibrei de sticlă interacționează cu grupările polare
15 de pe suprafața substratului polimeric, pentru a forma legături primare. În acest mod, o astfel
16 de moleculă este ambifuncțională, și conține grupări silanice polare capabile să adere la
17 suprafața materialului fibros și o grupare R proiectată pentru a interacționa cu matricea
18 polimerică.

19 Principalul avantaj al compozitelor fibră de sticlă/matrice polimerică constă în
20 posibilitatea de a produce compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite (rigiditate,
21 rezistența la rupere și impact), la un conținut de fibră de sticlă de 30%.

22 Rețelele au fost elaborate astfel încât să confere caracteristici fizico-mecanice
23 prestabilite (duritate, stabilitate termică, rezistență la impact), chimice (rezistența la vapori,
24 agenți chimici agresivi - acizi, baze, solvenți organici etc.), tehnologici (prelucrare prin injecție
25 și extrudare la temperatură și presiune controlată, timp redus de procesare etc.) și rezistență
26 la temperatură și foc. Alte avantaje: timp scurt de compoundare, consum energetic redus,
27 prelucrare în produse finite prin metode specifice materialelor termoplastice, cum ar fi
28 turnare, injecție, suflare, extrudare, termoformare etc., iar proprietățile pot fi ușor manipulate
29 prin modificarea raportului dintre componente și parametrii de formare și procesare, oferind
30 un control mai bun al calității.

31 Procedul de obținere și validare a compozitului polimeric cuprinde operațiile de
32 caracterizare materii prime, dozare, amestecare pe extruder-granulator dublu-șneac,
33 procesare în produse finite, caracterizare produse finite și ambalare.

34 Produsul obținut este sub formă de granule prelucrabile prin injecție în matriță, care
35 au durități de la semi-rigid la rigid, rezistență la temperaturi înalte și la foc, rezistență la
36 impact, stabilitate dimensională și proprietăți mecanice performante, fiind și eficient din punct
37 de vedere al costului de producție. Astfel, compoundurile polimerice pe bază de
38 policarbonat/poliamidă sunt utile pentru realizarea panourilor de caroserie auto, izolator
39 electrici etc.

40 Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje competitive:

- 41 - rezistența la impact, temperatură, foc și la deformare prin încovoiere;
- 42 - obținere cu echipamente existente în industria de prelucrare mase plastice;
- 43 - prelucrare ușoară în forme subțiri și cu o conformație complexă;
- 44 - consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a produselor;
- 45 - rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- 46 - rezistența chimică;
- 47 - viscozitate redusă;
- 48 - durități de la semi-rigid la rigid;
- 49 - rezistență la îmbătrânire termo-oxidativă timp îndelungat.

RO 132806 B1

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. 1
3

Exemplu

Se omogenizează pe un extruder granulator dublu-șnec cu co-rotăție, 70...90 părți în greutate de poliamidă, 10...30 părți policarbonat, 5 părți poli(2-etil-2-oxazolină) și 25...30 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxioctil silan, toate fiind raportate la 100 părți plastomer (PA și PC). 5
7

Parametrii de procesare pe extruder-granulator se realizează conform următorului profil de temperatură pe cele 9 zone: 180-190-200-210-220-220-210-200-200°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. 9
11
13

Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2...3 mm înălțime. 15

În vederea caracterizării fizico-mecanice, 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: 17

- temperatura platanelor = 220°C; 19

- zimp de preîncălzire = 2 min;

- timp de presare = 3 min; 21

- timp de răcire = 10 min;

- presiune = 150 kN pentru preîncălzirea granulelor și 300 kN pentru formare plăcuțe. 23

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate 77...78°Sh D, rezistență la rupere 43...49 N/mm², densitate 1,16...1,23 g/cm³. 25

RO 132806 B1

Revendicări

1

3

1. Compozit polimeric pe bază de poliamidă, policarbonat și fibre de sticlă cu suprafață modificată chimic, **caracterizat prin aceea că** este constituit din poliamidă și policarbonat, compatibilizat cu poli(2-etil-2-oxazolină) și fibre de sticlă scurte cu suprafață modificată chimic cu 5% trietoxioctil silan.

7

2. Compozit polimeric conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un amestec cu următoarea compoziție: 70...90 părți în greutate poliamidă, 10...30 părți policarbonat, 5 părți de poli(2-etil-2-oxazolină) și 25...30 părți fibră de sticlă modificată chimic cu 5% trietoxioctil silan, toate raportate la 100 părți plastomer.

11

3. Compozit polimeric conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este utilizat pentru realizarea de panouri de interior și bord auto, recipiente pentru stocare diluanți, containere și izolatori electrici.

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 320/2020