



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00859

(22) Data de depozit: 23/10/2017

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. 11/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• ELIZETXEA CRISTINA,
PARQUE TECNOLOGICO DE MIRAMON
PASEO MIKELETEGI 2, DONOSTIA-SAN
SEBASTIAN, ES;
• ORDONEZ MARIO,
POLIGONO INDUSTRIAL ARABIETA S/N,
AJANGIZ, ES;
• COROBEA MIHAI COSMIN,
BD. ION MIHALACHE NR. 47, BL. 16A,
SC. A, ET. 4, AP. 9, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IORGA MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 10, BL. V19,
AP. 8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• FLOREA DOREL, STR. EMIL RACOVITĂ
NR. 2 BL. R18 AP. 9 SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) CONCENTRAT PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA REZISTENȚEI
LA ZGĂRIERE A POLIMETILMETACRILATULUI,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un concentrat utilizat pentru obținerea unor compozite cu rezistență îmbunătățită la zgăriere, de tip reperi din industria auto, la un procedeu de obținere și la un procedeu de utilizare a acestuia. Concentratul conform invenției este constituit, în procente gravimetrice, din 60...80% polimetilmetacrilat (PMMA), 20...40% amestec de polisiloxan modificat cu poliester și o nanosilice hidrofobă, în raport 1:1, sau cu nanotub de silicat organofilizat, în raport 2:1 și 0,3% față de PMMA, un antioxidant fenolic împiedicat steric. Procedeu conform invenției constă în amestecarea componentelor și omogenizarea în topitură, rezultând

un concentrat sub formă de granule. Procedeu constă în amestecarea a 10...20% concentrat cu PMMA până la un conținut de nanoumplură de 2%, și omogenizarea în topitură, urmată de prelucrare prin injecție, rezultând un compozit polimeric cu o rezistență la zgăriere îmbunătățită cu 50...230%, un luciu mai mare cu 15...20% și o stabilitate similară PMMA, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și rezistența la șoc să scadă cu mai mult de 10...15% față de PMMA.

Revendicări: 5



36

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 0859
Data depozit 23-10-2017

CONCENTRAT PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA REZISTENȚEI LA ZGĂRIERE A POLIMETILMETACRILATULUI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la compoziția unui concentrat pe bază de Polimetilmetacrilat (PMMA), polisiloxan modificat și nanoumplură de ranforsare, la un procedeu de obținere a acestuia și la un procedeu de utilizare a respectivului concentrat pentru obținerea unor compozite pe bază de PMMA cu rezistență ridicată la uzură (sau abraziune) și proprietăți excelente anti zgâriere, utilizabile la producerea de reperi injectate pentru industria auto.

Datorită proprietăților deosebite de transparență, stabilitate dimensională, rezistență mecanică și rezistență la intemperii, a reciclabilității și a prețului de cost relativ scăzut, PMMA își găsește aplicabilitatea în numeroase domenii ale industriei. Totuși, pentru utilizări în industria auto, PMMA trebuie să prezinte proprietăți estetice deosebite, rezistența la zgâriere fiind una dintre cele mai solicitate cerințe, atât pentru reperle de interior cât și pentru cele de exterior. Cu toate că, în comparație cu alte materiale termoplastice, PMMA are cea mai înaltă rezistență la zgâriere, există totuși componente auto care trebuie special protejate împotriva diferitelor tipuri de uzură.

În scopul îmbunătățirii rezistenței la UV și a rezistenței la zgâriere, de-a lungul timpului au fost dezvoltate tehnologii de acoperire a suprafețelor reperelor din materiale plastice, fie cu lacuri și vopsele, fie cu filme subțiri din policlorură de vinil (PVC), poliolefine termoplastice (TPO) sau polimeri termoplastici transparenți ca, de exemplu, policarbonatul (PC), polistirenul (PS) și PMMA. Pentru acoperirea poliesterilor sunt preferate rășinile acrilice, melamina, rășinile siliconice, polimerii acrilici și metacrilici. Tehnologiile de acoperire implică lucrul cu solvenți, reactivi, diferite condiții de temperatură și timp, lucrul în plasmă sau cu radiații și costuri ridicate.

Brevetul US 20140018474 A1 descrie o metodă de obținere a unei compoziții pe bază de particule anorganice (selectate dintre particule de oxizi metalici, particule ceramice și combinații ale acestora), agent de dispersie, care poate fi anorganic (selectat dintre oxid de aluminiu, bioxid de siliciu, oxid de zinc, bioxid de zirconiu, bioxid de ceriu, bioxid de titan și combinații ale acestora) sau polimeric (selectat dintre poliacrilat, poliester, poliamidă, poliuretan, poliimidă, poliuree, polieter, polisiloxan, ester de acid gras și combinații ale acestora) și agent de legare organic (selectat dintre polieter, poliuretan, acrilat, poliester nesaturat, compus epoxi, poliamidă, melamină, poliolefină, polistiren, polisiloxan, polimer fluorurat și combinații ale acestora). Compoziția se depune pe un substrat polimeric (ales

dintre copolimer acrilonitril butadien stirenic-ABS, PC, PS, PMMA sau combinații ale acestora) sub forma unui film subțire, depus prin spreiere și întărire termică, UV sau combinații ale acestora. Compoziția prezintă proprietăți îmbunătățite la zgâriere și uzură și se poate aplica la vopsele sau la materiale compozite.

Din perspectiva costurilor, cercetările din ultimii ani s-au axat pe găsirea unor noi aditivi, special dezvoltați, care prin amestecarea direct în masa de polimer, să îmbunătățească rezistența la zgâriere a materialelor plastice pentru industria auto, eliminându-se astfel necesarul de acoperire a suprafeței reperelor. Aditivii cei mai utilizați în industria auto pentru îmbunătățirea rezistenței la zgâriere a materialelor plastice pot fi grupați în trei mari categorii: polisiloxani modificați organic, aditivi care migrează la suprafață și umpluturi minerale speciale. Eficiența acestor aditivi depinde de dimensiunea particulelor, de cantitate, de matricea polimerică de bază și de tehnologia de prelucrare. Pentru o eficiență maximă se utilizează de obicei mai mulți aditivi din aceeași categorie sau amestecuri din categorii diferite.

De multe ori, obținerea proprietăților dorite înseamnă o serie de compromisuri. De exemplu, pentru obținerea unei rezistențe îmbunătățite la zgâriere este necesară creșterea rezistenței la tracțiune și a rigidității compozitului polimeric ceea ce se realizează în detrimentul durității și a rezistenței la impact sau prin pierderea proprietăților optice și reologice și invers.

Brevetul CN104962022 descrie o metoda de obținere prin extrudere a unei compoziții pe bază de PMMA, cu rezistență termică ridicată, cu transmisie înaltă a luminii și cu rezistență îmbunătățită la zgâriere. Aceste proprietăți se obțin prin adaosul unui terpolimer (N-fenilmaleimidă - stiren - metacrilat de metil) cu transparență ridicată și înaltă compatibilitate cu PMMA. Dezavantajul metodei constă în aceea că pentru o prelucrare corespunzătoare pe extruder și menținerea celorlalte proprietăți, în special a rezistenței la șoc, este necesar adaosul unuia sau mai multor aditivi de prelucrare (modificator de șoc, modificator de curgere, antioxidant, lubrifiant, stabilizatori la temperatură și lumină, coloranți, agenți de demulare, agenți antistatici).

Brevetul CN105255084 se referă la o compoziție pe bază de PMMA, copolimer etilenă-metacrilat de metil-acrilat de butil, agent de lubrifiere (ales dintre ulei siliconic, ulei mineral alb, amidă de acid gras, stearat de bariu, stearat de magneziu, stearat de zinc, monostearat de pentaeritritol, ceară de polietilenă sau parafină), antioxidanți și stabilizatori la lumină, caracterizată prin flexibilitate și rezistență la șoc ridicate, putere mare de colorare și un aspect de suprafață excelent (piese transparente, de culoare neagră „piano black”). Compoziția se obține cu ajutorul unui extruder dublu-șneac și poate fi aplicată la obținerea de repere auto

exterioare, materiale de construcție, decorațiuni exterioare sau în alte domenii. În descrierea brevetului nu se menționează ce se întâmplă cu celelalte proprietăți ale PMMA (rezistență la tracțiune, rigiditate, proprietăți tribologice).

Brevetul US 8,962,728 B2 se referă la o compoziție pe bază de PMMA și polisiloxan modificat organic sau polisiloxan (bloc copolimer) care conține blocuri de siloxan și blocuri de poliester. Compoziția se obține prin extrudare și apoi sunt injectate plăcuțe de 200x100x3 mm pentru determinarea proprietăților. Plăcuțele rezultate prezintă luciu, rezistență la curățare și rezistență la zgâriere îmbunătățite în comparație cu PMMA fără polisiloxan. Prin adaosul de polisiloxan crește indicele de fluiditate în topitură dar scade stabilitatea termică. Nu se menționează ce se întâmplă cu rezistența mecanică a materialului (modul de elasticitate, rezistență la tracțiune și rezistență la șoc).

Avantajul invenției noastre este că în compoziția concentratului sunt aleși componenți care sunt amestecați într-un raport, într-o ordine și în niște condiții astfel stabilite încât prin amestecare cu PMMA să producă o îmbunătățire a rezistenței la zgâriere a PMMA, cu menținerea pe cât posibil a celorlalte proprietăți (optice, termice și mecanice). Concentratul este special dezvoltat pentru PMMA și poate fi diluat cu polimer, până la concentrația necesară îmbunătățirii proprietății dorite, fie într-o etapă intermediară de extrudare, urmată de prelucrarea prin injecție, fie direct în timpul procesului de injecție a produsului finit.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în realizarea unui concentrat pe bază de PMMA, polisiloxan modificat cu poliester (bloc copolimer) și o nanoumplură de ranforsare (nanoargilă naturală cu morfologie tubulară sau nanosilice) și a unui procedeu pentru obținerea concentratului sub formă granulară, în care nanoumplutura este uniform dispersată, pe de o parte urmare a interacției puternice cu polisiloxanul modificat și pe de alta parte datorită compatibilității dintre polisiloxan și PMMA. Pentru realizarea adeziunii la interfață se utilizează nanoumpluturi tratate la suprafață cu săruri cuaternare de alchil amoniu, amide de acizi grași, silazani, silani modificați sau polisiloxani. Raportul dintre componenți, ordinea de amestecare și condițiile de compoundare sunt stabilite astfel încât concentratul să se disperseze ușor și uniform în matricea polimerică iar compozitul final, obținut prin diluția concentratului cu PMMA până la un conținut de nanoumplură de 2 %, să aibă o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 50-230 %, un luciu similar sau mai mare cu 15-20 % și o stabilitate termică similară PMMA, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și rezistența la șoc să scadă mai mult de 10-15 % față de PMMA.

Compoziția pentru realizarea concentratului pe bază de PMMA, polisiloxan modificat și nanoumplură de ranforsare, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice: a) 60% ... 80% PMMA caracterizat printr-o curgere bună, rezistență mecanică ridicată, rezistență la abraziune, duritatea suprafeței, rezistență la intemperii, strălucire mare și luciu puternic (clasa A), b) 20% ... 40% amestec, fie în raport 1:1 de polisiloxan modificat cu poliester și o nanosilice hidrofobă (tratată la suprafață cu un silazan sau cu un silan modificat), fie în raport 2:1 depolisiloxan modificat cu poliester și nanotub de silicat, organofilizat cu o sare cuaternară de amoniu sau tratat la suprafață cu o amidă de acid gras și c) 0,3 %, față de PMMA, antioxidant fenolic împiedicat steric.

Procedeul pentru obținerea concentratului și utilizarea lui pentru îmbunătățirea rezistenței la zgâriere a compozitelor pe bază de PMMA constă în aceea că, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă PMMA cu antioxidantul fenolic, cu polisiloxanul și cu nanoumplutura de ranforsare aleasă dintre nanotub de silicat și nanosilice. Înainte de utilizare, PMMA și nanoumplutura de ranforsare (nanotubul de silicat și nanosilicea) se usucă 4 ore la 80 °C, respectiv 2 ore la 70 °C, sub vid. Nanotubul de silicat poate fi în prealabil tratat la suprafață cu polisiloxan sau cu amide de acizi grași, în condiții dinamice, la 80 °C, 30-60 min. În amestecătorul rotativ componenții se amestecă la temperatura camerei, timp de 15-30 min, ordinea de introducere a lor făcându-se în două moduri. 1. Se amestecă mai întâi PMMA cu antioxidantul fenolic la temperatura camerei, timp de 5-10 min, apoi se introduce polisiloxanul modificat cu poliester și se continuă amestecarea încă 5-10 min, după care se introduce nanosilicea tratată la suprafață sau nanotubul de silicat organofilizat și se continuă amestecarea încă 5-10 min. 2. Se amestecă mai întâi PMMA cu antioxidantul fenolic la temperatura camerei, timp de 5-10 min, apoi se introduce amestecul obținut în prealabil prin amestecarea 5-10 min a polisiloxanului modificat cu poliester cu nanosilicea tratată la suprafață sau cu nanotubul de silicat organofilizat și se continuă amestecarea încă 5-10 min. Amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șneac, echisens, la o turație a melcilor principali de 130-200 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 200-220 °C. Firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, se usucă 4 ore la 80 °C, după care se amestecă în proporție de 10% ... 20%, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi se omogenizează în topitură, fie într-o etapă intermediară, într-un extruder dublu șneac, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220°C,

urmată de prelucrarea prin injecție, fie direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 220-240°C și temperatura matriței de 70-90°C.

Aplicarea invenției conduce la următoarele avantaje:

- obținerea unui concentrat special, sub formă granulară care se dispersează ușor și uniform într-o matrice de PMMA;

- lucrul în condiții mai curate și de siguranță;

- obținerea unui concentrat cu un conținut ridicat de nanoaditivi de ranforsare (>10%) și cu fluiditate îmbunătățită care se va reflecta în obținerea unor repere injectate cu productivitate ridicată;

- amestecarea concentratului cu PMMA permite obținerea unor compozite cu rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 50-230 %, un luciu similar sau mai mare cu 15-20 % și o stabilitate termică similară PMMA, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și rezistența la șoc să scadă mai mult de 10-15 % față de PMMA;

- amestecarea concentratului cu PMMA permite obținerea unor compozite polimerice cu proprietăți îmbunătățite care își găsesc utilizări în industria auto, precum și în alte domenii, pentru obținerea de repere injectate mai ușoare, cu aspect de suprafață corespunzător și cu rezistență mecanică înaltă;

- obținerea unor repere injectate, cu proprietăți estetice și mecanice îmbunătățite, prin amestecarea concentratului cu PMMA direct în timpul procesului de injecție a produsului finit;

- consum redus de materii prime și energie prin posibilitatea reducerii numărului de etape de omogenizare în topitură;

- utilizarea unui astfel de concentrat reduce impactul asupra mediului înconjurător și potențialul risc de expunere la lucrul cu pulberi;

- procedeul conform invenției este simplu și se aplică pe utilaje tipice de compoundare mase plastice, similare celor din dotarea producătorilor de profil.

Matricea polimerică, PMMA, utilizată pentru obținerea și diluția concentratului conform invenției este un material termoplastice amorf, recomandat pentru prelucrarea prin injecție, cu indicele de curgere în topitură, ICT = 4.0 g/10 min (230 °C/5 kg).

Polisiloxanul modificat cu poliester, PSi, utilizat în această invenție este un tri bloc copolimer polidimetilsiloxan având la capete policaprolactonă.

Antioxidantul fenolic (I1076), utilizat în această invenție este octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate.

Nanotubul de silicat, utilizat în această invenție este un aluminosilicat natural cu morfologie tubulară (NTS), modificat (organofilizat) cu o sare cuaternară de alchilamoniu (NTSO) sau tratat la suprafață cu N,N'-etilenbis(stearamidă) (NTS-EBS). Nanotuburile au diametre mai mici de 100 nm și lungimi cuprinse între 200 nm și 2 micrometri.

Nanosilicea (NSi), utilizată în această invenție este o silice sintetică amorfă, produsă în flacăra, cu particule extrem de fine cu dimensiuni cuprinse între 5-50 nm, o suprafață specifică de 50-600 m²/g și hidrofobizată cu un silan modificat (methacrylsilane) (NSi-MAS) sau cu un silazan (hexamethyldisilazane) (NSi-HMDS).

Rezistența la zgâriere a compozitelor s-a determinat conform D455523, indentor Erichsen 318 și prin măsurarea coeficientului de frecare cu ajutorul unui Hysitron Triboindenter.

Luciul compozitelor s-a determinat conform ASTM D523, la 20°.

Proprietățile la tracțiune ale compozitelor s-au determinat conform ISO 527, la 23 °C și 50 % umiditate relativă, cu 5 mm/min pentru rezistența la tracțiune și 1 mm/min pentru modulul de elasticitate, utilizându-se câte 5 epruvete pentru fiecare test, din fiecare probă. Rezistența la șoc Charpy, necreat s-a măsurat conform ISO 179/1eU, utilizându-se câte 5 epruvete pentru fiecare probă.

Invenția va fi explicată mai în detaliu prin următoarele 7 exemple:

Exemplul 1

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 ore la 80 °C, cu 0,3 % I1076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 20 % amestec 1:1 de PSi cu NSi-MAS, uscat în prealabil 2 ore la 70 °C sub vid, obținut prin amestecare 5-10 min, la temperatura camerei și s-a continuat amestecarea încă 10 min. Amestecul rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 ore la 80 °C, după care s-a amestecat în proporție de 10 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi s-a omogenizat în topitură, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 4 ore la 80 °C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 50 %, iar luciul și rezistența mecanică sunt similare cu cele ale PMMA.

Exemplul 2

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 ore la 80 °C, cu 0,3 % I1076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 30 % amestec 2:1 de PSi cu nanotubul de silicat organofilizat, NTSO, uscat în prealabil 2 ore la 70 °C sub vid, obținut prin amestecare 5-10 min, la temperatura camerei și s-a continuat amestecarea încă 10 min. Amestecul rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 ore la 80 °C, după care s-a amestecat în proporție de 13,33 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi s-a omogenizat în topitură, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 4 ore la 80 °C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final prezintă un coeficient de frecare îmbunătățit cu 50 %, luciul mai mare cu 15 % și o rezistență la șoc cu 15 % mai mică, față de PMMA.

Exemplul 3

Procedul de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în Exemplul 2 cu deosebirea că s-a utilizat ca nanoumplutură de ranforsare nanotubul de silicat tratat la suprafață cu EBS, NTS-EBS, obținut în prealabil în condiții dinamice, la 80 °C, timp de 60 min. Compozitul final prezintă un coeficient de frecare îmbunătățit cu 50 %, luciul mai mare cu 20 % și o rezistență la șoc cu 10 % mai mică, față de PMMA.

Exemplul 4

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 ore la 80 °C, cu 0,3 % I1076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 15 % PSi și s-a continuat amestecarea timp de 10 min, după care s-a adăugat 15 % NSi-HMDS, uscat în prealabil 2 ore la 70 °C sub vid și s-a continuat amestecarea încă 10 min. Amestecul rezultat

s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 ore la 80 °C, după care s-a amestecat în proporție de 13,33 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi s-a omogenizat în topitură, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 4 ore la 80 °C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 120 % și printr-o scădere a modului de elasticitate și a rezistenței la șoc cu 14 % și respectiv 8 %, față de PMMA.

Exemplul 5

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 ore la 80 °C, cu 0,3 % I1076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 30% amestec 1:1 de PSi cu NSi-HMDS, uscat în prealabil 2 ore la 70 °C sub vid, obținut prin amestecare 5-10 min, la temperatura camerei și s-a continuat amestecarea încă 10 min. Amestecul rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 200 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 ore la 80 °C, după care s-a amestecat în proporție de 13,33 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi s-a omogenizat în topitură, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220°C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 4 ore la 80 °C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 230 %, iar luciul și rezistența mecanică sunt similare cu cele ale PMMA.

Exemplul 6

Intr-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 ore la 80 °C, cu 0,3 % I1076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 20 % PSt și s-a continuat amestecarea timp de 10 min, după care s-a adăugat 20 % NSi-HMDS, uscat în prealabil 2 ore la 70 °C sub vid și s-a continuat amestecarea încă 10 min. Amestecul rezultat s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șneac, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 ore la 80 °C, după care s-a amestecat în proporție de 20 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și apoi s-a omogenizat în topitură, într-un extruder dublu șneac, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220°C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au fost uscate 4 ore la 80°C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240 °C și temperatura matriței de 80 °C.

Compozitul final se caracterizează coeficient de frecare îmbunătățit cu 60 % și printr-o scădere a modului de elasticitate și a rezistenței la șoc cu 13 % și respectiv 14 %, față de PMMA.

Exemplul 7

Procedeele de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în Exemplul 5 cu deosebirea că omogenizarea în topitură a concentratului cu PMMA s-a făcut direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 220 °C și temperatura matriței de 80 °C. Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 145 %, iar luciul și rezistența mecanică sunt similare cu cele ale PMMA.

CONCENTRAT PENTRU IMBUNATATIREA REZISTENTEI LA ZGARIERE A POLIMETILMETACRILATULUI SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

REVENDICARI

1. Compoziție pentru realizarea concentratului pe bază de PMMA, polisiloxan modificat și nanoumplură de ranforsare, **caracterizată prin aceea că** este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice: a) 60 % ... 80 % PMMA caracterizat printr-un indice de curgere în topitură de 3.0-5.0 g/10 min (230 °C/5 kg), determinat conform ISO 1133, un modul de elasticitate la tracțiune de 3100-3500 MPa, determinat conform ISO 527 și un luciu mai mare de 79 UB la 20°, determinat conform ASTM, b) 20 % ... 40 % amestec, fie în raport 1:1 de polisiloxan modificat cu poliester și o nanosilice hidrofobă (tratată la suprafață cu un silazan sau cu un silan modificat), fie în raport 2:1 de polisiloxan modificat cu poliester și nanotub de silicat, organofilizat cu o sare cuaternară de amoniu sau tratat la suprafață cu o amidă de acid gras și c) 0,3 %, față de PMMA, antioxidant fenolic împiedicat steric.
2. Procedeu pentru obținerea concentratului, **caracterizat prin aceea că**, înainte de utilizare, PMMA și nanoumplutura de ranforsare (nanotubul de silicat și nanosilicea) se usucă 4 ore la 80 °C, respectiv 2 ore la 70 °C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă mai întâi PMMA cu antioxidantul fenolic la temperatura camerei, timp de 5-10 min, apoi se introduce polisiloxanul modificat cu poliester și se continuă amestecarea încă 5-10 min, după care se introduce nanosilicea tratată la suprafață sau nanotubul de silicat organofilizat sau tratat în prealabil la suprafață cu amide de acizi grași, în condiții dinamice, la 80 °C, 30-60 min, și se continuă amestecarea încă 5-10 min., amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 130-200 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 200-220 °C, firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul iar concentratul rezultat sub formă de granule se usucă 4 ore la 80 °C.
3. Procedeu pentru obținerea concentratului, **caracterizat prin aceea că**, înainte de utilizare, PMMA și nanoumplutura de ranforsare (nanotubul de silicat și nanosilicea) se usucă 4 ore la 80 °C, respectiv 2 ore la 70 °C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă mai întâi PMMA cu antioxidantul fenolic la temperatura camerei, timp de 5-10 min, apoi se introduce amestecul obținut în prealabil prin amestecarea 5-10 min a

polisiloxanului modificat cu poliester cu nanosilicea tratată la suprafață sau cu nanotubul de silicat organofilizat și se continuă amestecarea încă 5-10 min, amestecul final rezultat se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130-200 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 200-220 °C, firele extruse sunt preluate de o bandă transportoare, sunt răcite cu aer și apoi sunt granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul iar concentratul rezultat sub formă de granule se usucă 4 ore la 80 °C.

4. Procedeu de utilizare a concentratului obținut conform revendicării 1 pentru modificarea PMMA, **caracterizat prin aceea că**, prin amestecarea acestuia în proporție de 10 % ... 20 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și omogenizarea în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220 °C, urmată de prelucrarea prin injecție, la temperatura de injecție de 220-240 °C și temperatura matriței de 70-90 °C, conduce la obținerea unor compozite cu rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 50-230 %, un luciu similar sau mai mare cu 15-20 %, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și rezistența la șoc să scadă mai mult de 10-15 % față de PMMA.
5. Procedeu de utilizare a concentratului obținut conform revendicării 1 pentru modificarea PMMA, **caracterizat prin aceea că**, prin amestecarea acestuia în proporție de 10 % ... 20 %, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și omogenizarea în topitură, direct în timpul prelucrării prin injecție, la temperatura de injecție de 220-240 °C și temperatura matriței de 70-90 °C, conduce la obținerea unor compozite cu rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 50-230 %, un luciu similar sau mai mare cu 15-20 %, fără ca modulul de elasticitate, rezistența la tracțiune și rezistența la șoc să scadă mai mult de 10-15 % față de PMMA.