



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00859**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2022** BOPI nr. **6/2022**

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

(73) Titular:
• **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;**
• **ELIZETXEIA 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 RACoviȚĂ,
NR.2, BL.R18, SC.1, ET.2, AP.9, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 8962728 B2; EP 0352455 A1

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



RO 132922 B1

1 Invenția se referă la o compoziție a unui concentrat pe bază de polimetilmetacrilat
(PMMA), polisiloxan modificat și nanoumplutură de ranforsare, la un procedeu de obținere
3 a acestuia și la un procedeu de modificare a PMMA utilizând respectivul concentrat pentru
obținerea unor compozite pe bază de PMMA cu rezistență ridicată la uzură (sau abraziune)
5 și proprietăți excelente anti zgâriere, utilizabile la producerea de repere injectate pentru
industria auto.

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

15 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
17 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
19 (PC), polistirenul (PS) și PMMA. Pentru acoperirea poliesterilor sunt preferate rășinile
acrilice, melamină, rășinile siliconice, polimerii acrilici și metacrilici. Tehnologiile de acoperire
21 implică lucrul cu solvenți, reactivi, diferite condiții de temperatură și timp, lucrul în plasmă sau
cu radiații și costuri ridicate.

23 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
25 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
27 și combinații ale acestora) sau polimeric (selectat dintre poli-acrilat, poliester, poliamidă,
poliuretan, poliimidă, poliuree, polieter, polisiloxan, ester de acid gras și combinații ale acestora)
29 și agent de legare organic (selectat dintre polieter, poliuretan, acrilat, poliester nesaturat,
compus epoxi, poliamidă, melamină, poliolefină, polistiren, polisiloxan, polimer fluorurat
31 și combinații ale acestora). Compoziția se depune pe un substrat polimeric (ales dintre
copolimer acrilonitril butadien stiren-ABS, PC, PS, PMMA sau combinații ale acestora) sub
33 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
35 vopsele sau la materiale compozite.

37 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
39 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
41 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 mine-
43 rale 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
45 utilizează de obicei mai mulți aditivi din aceeași categorie sau amestecuri din categorii
diferite.

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

RO 132922 B1

Brevetul **CN 104962022** descrie o metodă de obținere prin extrudare 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 transparentă 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 **CN 105255084** 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-șnec 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 8962728 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 200 x 100 x 3 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.

Problema tehnică pe care le rezolvă invenția constă în realizarea unui concentrat pe bază de PMMA, polisiloxan modificat cu poliester (bloc copolimer) și o nanoumplutură de ranforsare (nanoargilă naturală cu morfologie tubulară sau nanosilice) și a unui procedeu pentru obținerea concentratului sub formă granulară, în care nanoumplutură este uniform dispersată, pe de o parte urmare a interacției puternice cu polisiloxanul modificat și pe de altă 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 nanoumplutură 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.

RO 132922 B1

1 Compoziția pentru realizarea concentratului pe bază de PMMA, polisiloxan modificat
și nanoumplutură de ranforsare, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin
3 aceea că este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice:
a) 60...80% PMMA caracterizat printr-o curgere bună, rezistență mecanică ridicată,
5 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
7 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
9 cuaternară de amoniu sau tratat la suprafață cu o amidă de acid gras și c) 0,3%, față de
PMMA, antioxidant fenolic împiedicat steric.

11 Procedeu pentru obținerea concentratului și utilizarea lui pentru îmbunătățirea rezis-
tenței la zgâriere a compozitelor pe bază de PMMA constă în aceea că, într-un amestecător
13 rotativ gravitațional, se amestecă PMMA cu antioxidantul fenolic, cu polisiloxanul și cu
nanoumplutură de ranforsare aleasă dintre nanotub de silicat și nanosilice. Înainte de utili-
15 zare, PMMA și nanoumplutură de ranforsare (nanotubul de silicat și nanosilicea) se usucă
4 h la 80°C, respectiv 2 h la 70°C, sub vid. Nanotubul de silicat poate fi în prealabil tratat la
17 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
19 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
21 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
23 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
25 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
27 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
29 extindere 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
31 formă de granule, se usucă 4 h 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
33 într-o etapă intermediară, într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor
principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extindere de 220°C, urmată de
35 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.

37 Aplicarea invenției conduce la următoarele avantaje:
- obținerea unui concentrat special, sub formă granulară care se dispersează ușor
39 și uniform într-o matrice de PMMA;
- lucrul în condiții mai curate și de siguranță;
41 - 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
43 productivitate ridicată;
- amestecarea concentratului cu PMMA permite obținerea unor compozite cu
45 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
47 și rezistența la șoc să scadă mai mult de 10...15% față de PMMA;

RO 132922 B1

- 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;	1
- obținerea unor repere injectate, cu proprietăți estetice și mecanice îmbunătățite, prin amestecarea concentratului cu PMMA direct în timpul procesului de injecție a produsului finit;	3
- consum redus de materii prime și energie prin posibilitatea reducerii numărului de etape de omogenizare în topitură;	5
- utilizarea unui astfel de concentrat reduce impactul asupra mediului înconjurător și potențialul risc de expunere la lucrul cu pulberi;	7
- procedeul conform invenției este simplu și se aplică pe utilaje tipice de compoundare mase plastice, similare celor din dotarea producătorilor de profil.	9
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).	11
Polisiloxanul modificat cu poliester, PSi, utilizat în această invenție este un tri bloc copolimer polidimetilsiloxan având la capete policaprolactonă.	13
Antioxidantul fenolic (11076), utilizat în această invenție este octadecil-3-(3,5-di-terțbutil-4-hidroxifenil)-propionat.	15
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 microni.	17
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 m ² /g și hidrofobizată cu un silan modificat (metacrililan) (NSi-MAS) sau cu un silazan (hexametildisilazan) (NSi-HMDS).	19
Rezistența la zgâriere a compozitelor s-a determinat conform D455523, indentor Erichsen 318 și prin măsurarea coeficientului de frecare cu ajutorul unui Hysitron Triboindenter.	21
Luciul compozitelor s-a determinat conform ASTM D523, la 20°.	23
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, necrestat s-a măsurat conform ISO 179/1 eU, utilizându-se câte 5 epruvete pentru fiecare probă.	25
Invenția va fi explicată mai în detaliu prin următoarele 7exemple.	27
Exemplul 1	29
Într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 h la 80°C, cu 0,3% 11076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 20% amestec 1:1 de PSi cu NSi-MAS, uscat în prealabil 2 h 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 h 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,	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 132922 B1

1 echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudere
de 220°C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și
3 apoi s-au granulat într-un granulator montat în flux cu extruderul. Granulele de compozit au
fost uscate 4 h la 80°C după care s-au injectat epruvete pentru determinarea proprietăților
5 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%,
7 iar luciul și rezistența mecanică sunt similare cu cele ale PMMA.

Exemplul 2

9 Într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4
h la 80°C, cu 0,3% 11076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 30%
11 amestec 2:1 de PSi cu nanotubul de silicat organofilizat, NTSO, uscat în prealabil 2 h la 70°C
sub vid, obținut prin amestecare 5-10 min, la temperatura camerei și s-a continuat ames-
13 tecarea 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
15 extrudere 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
17 formă de granule, s-a uscat 4 h 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
19 extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură
pe capul de extrudere de 220°C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare,
21 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 h la 80°C după care s-au injectat epruvete pentru
23 determinarea proprietăților fizico-mecanice, la temperatura de injecție de 240°C și tem-
peratura matriței de 80°C.

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

Exemplul 3

27 Procedul de obținere a concentratului a fost similar cu cel descris în exemplul 2 cu
deosebirea că s-a utilizat ca nanoumplură de ranforsare nanotubul de silicat tratat la
29 suprafață cu EBS, NTS-EBS, obținut în prealabil în condiții dinamice, la 80°C, timp de
31 60 min. Compozitul final prezintă un coeficient de frecare îmbunătățit cu 50%, luciu mai mare
cu 20% și o rezistență la șoc cu 10% mai mică, față de PMMA.

Exemplul 4

33 Într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 h
35 la 80°C, cu 0,3% 11076, 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
37 în prealabil 2 h 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
39 principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudere de 220°C. Firele extruse au fost
preluate de o bandă transportoare, au fost răcite cu aer și apoi s-au granulat într-un
41 granulator montat în flux cu extruderul. Concentratul, sub formă de granule, s-a uscat 4 h la
80°C, după care s-a amestecat în proporție de 13,33%, într-un amestecător rotativ
43 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 extrudere
45 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
47 fost uscate 4 h 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.

RO 132922 B1

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. 1
3

Exemplul 5

Într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 h la 80°C, cu 0,3% 11076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 30% amestec 1:1 de PSi cu NSi-HMDS, uscat în prealabil 2 h 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 h 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 h 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. 5
7
9
11
13
15
17
19

Compozitul final se caracterizează printr-o rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 230%, iar luciul și rezistența mecanică sunt similare cu cele ale PMMA. 21

Exemplul 6

Într-un amestecător rotativ gravitațional, s-a amestecat PMMA, uscat în prealabil 4 h la 80°C, cu 0,3% 11076, la temperatura camerei, timp de 5 min. Apoi s-a adăugat 20% PSi și s-a continuat amestecarea timp de 10 min, după care s-a adăugat 20% NSi-HMDS, uscat în prealabil 2 h 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 extrase 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 h 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 șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 130 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 220°C. Firele extrase 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 h 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. 23
25
27
29
31
33
35
37

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. 39

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. 41
43
45

RO 132922 B1

Revendicări

1
3 1. Compoziție pentru realizarea concentratului pe bază de PMMA, polisiloxan
5 modificat și nanoumplură de ranforsare, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din
7 următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice: a) 60...80% PMMA
9 caracterizat printr-un indice de curgere în topitură de 3,0...5,0 g/10 min, determinat conform
11 ISO 1133, un modul de elasticitate la tracțiune de 3100...3500 MPa, determinat conform ISO
13 527 și un luciu de minimum de 79 UB la 20°, determinat conform ASTM, b) 20...40%
15 amestec, fie în raport de 1:1 de polisiloxan modificat cu poliester și o nanosilice hidrofobă,
17 fie în raport de 2:1 de polisiloxan modificat cu poliester și nanotub de silicat, organofilizat cu
19 o sare cuaternară de amoniu sau tratat la suprafață cu o amidă de acid gras și c) 0,3%, față
21 de PMMA, antioxidant fenolic împiedicat steric.

23 2. Procedeu pentru obținerea concentratului definit în revendicarea 1, **caracterizat**
25 **prin aceea că**, înainte de utilizare, PMMA și nanoumplutura de ranforsare aleasă dintre
27 nanotubul de silicat și nanosilicea hidrofobă, se usucă 4 h la o temperatură de 80°C,
29 respectiv 2 h la o temperatură de 70°C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ
31 gravitațional, se amestecă mai întâi PMMA cu antioxidantul fenolic la temperatura camerei,
33 timp de 5...10 min, apoi se introduce polisiloxanul modificat cu poliester și se continuă
35 amestecarea încă timp de 5...10 min, după care se introduce nanosilicea tratată la suprafață
37 sau nanotubul de silicat organofilizat sau tratat în prealabil la suprafață cu amide de acizi
39 grași, în condiții dinamice, la o temperatură de 80°C, timp de 30...60 min, și se continuă
amestecarea încă timp de 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 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 h la o temperatură de 80°C.

31 3. Procedeu pentru obținerea concentratului definit în revendicarea 1, **caracterizat**
33 **prin aceea că**, înainte de utilizare, PMMA și nanoumplutura de ranforsare aleasă dintre
35 nanotubul de silicat și nanosilicea hidrofobă, se usucă 4 h la o temperatură de 80°C,
37 respectiv 2 h la o temperatură de 70°C, sub vid și apoi, într-un amestecător rotativ
39 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 timp
de 5...10 min a polisiloxanului modificat cu poliester cu nanosilicea tratată la suprafață sau
cu nanotubul de silicat organofilizat și se continuă amestecarea încă timp de 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 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 h la o
temperatură de 80°C.

41 4. Procedeu de modificare a PMMA utilizând concentratul definit în revendicarea 1,
43 **caracterizat prin aceea că**, se amestecă 10...20% concentrat, într-un amestecător rotativ
45 gravimetric, cu PMMA și se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens,
47 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 o temperatură de injecție de 220...240°C și o
temperatură a matriței de 70...90°C, obținându-se 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.

RO 132922 B1

5. Procedeu de modificare a PMMA utilizând concentratul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se amestecă 10...20% concentrat, într-un amestecător rotativ gravimetric, cu PMMA și se omogenizează în topitură, direct în timpul prelucrării prin injecție, la o temperatură de injecție de 220...240°C și la o temperatură a matriței de 70...90°C, obținându-se 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.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 292/2022