



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00608**

(22) Data de depozit: **05/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. **3/2023**

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

(72) Inventatori:
• **DIMONIE OLGA DOINA AFINA,
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TOMA ION, STR. UNGURENI, NR.69,
COMUNA JILAVA, IF, RO;**

• **GABOR AUGUSTA RALUCA,
STR.DOINEI, NR.66D, SAT FUNDENI,
COMUNA DOBROEȘTI, IF, RO;**
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,
STR.PETRE ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C,
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **NICOLAE CRISTIAN ANDI,
CALEA CRÂNGAȘI NR.14, BL.40, SC.A,
ET.5, AP.17, SECTORUL 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **RADULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B,
ET.10, AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **LADANIUC MAGDALENA- ADRIANA,
STR.CETATEA DE BALTĂ, NR.43, BL.P15,
SC.4, ET.1, AP.44, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLIMERI DE PROVENIENȚĂ
REGENERABILĂ PENTRU APLICAȚII DURABILE
DIN INDUSTRIA AUTO REALIZABILE PRIN TEHNICI 3D
ȘI/SAU CLASICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pe bază de polimeri regenerabili pentru aplicații din industria auto. Compoziția, conform invenției, este constituită în părți în greutate (p.g) din 100 p.g acid polilactic PLA, 25...75 p.g. umplutură anorganică, până la 6 p.g. agent de nucleere, 5...20 p.g. modificatori polimerici de tip poliepsilon caprolactonă, 2...5 p.g. ignifugant, 1...6 p.g. amestec 20% octadecil-3-(3,5-di- terț-4-hidroxifenil)

propionat și 80% tri(2,4-diterț- butilfenil) fosfit, 1...4 p.g. agent care împiedică procesul de hidroliză de tip polimeri carbodiiminici, având proprietăți funcționale de durată de tipul celor solicitate în industria de auto-turisme.

Revendicări: 5

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



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 22 m 68
Data depozit	05-10-2022

7

14

COMPOZITIE PE BAZA DE POLIMERI DE PROVENIENTA REGENERABILA PENTRU APLICATII DURABILE DIN INDUSTRIA AUTO REALIZABILE PRIN TEHNICI 3D SI/SAU CLASICE

DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie pe baza de acid polilactic cu indice de curgere mai mare de 10 g/min care, spre deosebire de polimerul natur, este usoara, are capacitate de a stoca energie de rupere si stabilitate termica mai mare de 100°C, nu prezinta contractie dupa prelucrare, are combustibilitate controlata si se poate prelucra in repere auto durabile fie prin tehnici clasice sau moderne de tipul imprimarii 3D prin metoda filamentului topit.

In perspectiva 2030, industria de autoturisme este una din industriile in care consumul de materiale polimerice va fi in crestere datorita posibilitatilor de a modernizare si eficientizare pentru inlocuirea reperelor de metal si realizarea unor autoturisme complet modernizate, realizate dupa concept inovative. Piata materialelor polimerice este dominata de polimerii de provenienta conventionala de tipul poliolefinelor, poliesterilor, rasinilor epoxidice, poliamidelor. Modernizarea autovehiculelor impune insa realizarea de componente usoare, specializate, inclusive prin reproiectare, astfel incat sa fie posibila recircularea componentelor auto intr-o masura mult mai ridicata, importanta din punct de vedere economic. Industria de autoturisme are in vedere folosirea unor polimeri in care carbonul tertiar sa fie inlocuit cu carbonul regenerabil cu conditia ca materialele pe baza de polimeri de provenienta regenerabila sa indeplineasca conditiile specific domeniului. Proprietatile impuse materialelor polimerice folosite in industria auto sunt elasticitate, rigiditate, flexibilitate, rezistenta termica, rezistenta la coroziune, rezistenta la zgariere, inflamabilitate controlata, rezistenta la zgariere. Este evident ca aceste proprietati trebuiesc pastrate pe intreaga durata de viata a autovehiculului adica se pot folosi doar tipurile care prezinta durabilitate medie si lunga. Pe langa acestea, piesele realizate din materiale polimerice trebuie sa fie usoare si sa fie reciclabile, sa se poata fabrica prin procedee sigure, rentabile economic.

Inlocuirea polimerilor si a materialelor pe baza de resurse conventionale cu polimeri de provenienta regenerabila, necesita solutii pentru diminuarea unor deficiente de material generate de structura chimica si starea fizica a acestor tipuri de polimeri. In cazul amidonului utilizarea este limitata de casanta si hidrofilitate ridicata, prelucrabilitate proasta, compatibilitate inferioara, lipsa proprietatilor de bariera la umezeala si la gaze, proprietati electrice termice si fizice inferioare. Modificarea fizica si fizico-chimica este o metoda de anulare a acestor deficiente de material si include toate situatiile in care amidonul este amestecat cu alti polimeri sau cu alte materiale nepolimerice cu efectuarea sau nu a unor reactii de transformare chimica posibila adesea si in utilajul in care se obtin noile materiale .

In stadiul cunoscut al tehnicii, in scopul obtinerii unor noi materiale polimerice pe baza de acid polilactic (PLA) se cunoaste documentul RO 133420 care se refera la o compozitie si un procedeu ce prezinta dezavantajul ca are doar proprietati reologice in topitura controlate nu si proprietatile functionale durabile care permit utilizarea la confectionarea reperelor auto, idiferent de tehnica de fabricatie folosita.

In acelasi scop se mai cunoaste documentul **Ro 133561** care se refera la obtinerea unui tip de PLA cu stabilitate termica imbunatatita si de aceea tipul de material rezultat nu are proprietatile functionale necesare pentru a fi utilizat la confectionarea reperelor auto, indiferent de tehnica de fabricatie folosita.

In scopul obtinerii unor noi materiale polimerice pe baza de acid polilactic (PLA) se mai cunoaste documentul **Cerere de brevet de inventie nr. A 2019 00079** care se refera la obtinerea unui tip de PLA cu capacitate de a stoca energie de rupere nu si a celorlalte proprietati care fac posibila utilizarea pentru aplicatii durabile de tipul celor din industria auto, indiferent de tehnica de prelucrare in produs finit folosita.

Documentul **EP 3 196 227** se refera deasemeni la obtinerea unui tip de PLA care poate fi prelucrat din topitura la temperaturi scazute si viteze ridicate dar nu are proprietatile functionale impuse de utilizare in industria auto, indiferent de tehnica de prelucrare in produs finit folosita.

Mai este cunoscut documentul **CN 106751607** conform caruia se poate realiza un nou tip PLA care se refera la o compozitie greu controlabila in conditii practice de realizare din cauza reactiei de extensie de lant care sta la baza, fara a asigura proprietatile functionale care fac posibila utilizarea in industria auto, indiferent de tehnica de prelucrare in produs finit folosita.

In documentul **Cerere de brevet A 00576 / 2016**, se obtine un nou material pe baza de PLA care prezinta dezavantajul ca este de tip stratificat si se obtine prin aditivare cu uleiul de argan sau samburi de cirese, aditivi care au stabilitate termica mica si de aceea pentru introducerea in matricea polimerica necesita procedee laborioase, costisitoare, altele decat cele specifice procedeelor de prelucrare din topitura.

In documentul **Cerere de brevet A 00598 / 2014**, se prezinta obtinerea unui nou material pe baza de PLA cu proprietati antimicrobiene si antioxidante si de aceea destinat unor aplicatii medicale fara a avea insa proprietatile functionale cerute de industria auto.

In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu pe baza de PLA care conduce la un material polimeric care fata de PLA are flexibilitate imbunatatita si care este destinat prelucrării in filament prin imprimare 3D. Dezavantajul prezentat de aceasta varianta este ca materialul pe baza de PLA nu are proprietatile termice imbunatatite intrucat temperatura specifica la care se produce tranzitia sticloasa este de maxim 38°C [8].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca identifica componentii, modul de asociere al acestora care conduc la o compozitie pe baza de acid polilactic cu indice de curgere mai mare de 10 g/min usoara, cu capacitate de a stoca energie de rupere si stabilitate termica mai mare de 100°C, fara contractie dupa prelucrare in produs finit, cu combustibilitate controlata si prelucrabilitate in reperi auto durabile prin tehnici clasice sau moderne de tipul imprimării 3D - metoda filamentului topit.

Compozitia conform inventiei inlatura dezavantajele compozitiilor cunoscute prin aceea ca in scopul cresterii capacitate de a stoca energie de rupere si a stabilitatii termice, eliminarii contractie dupa prelucrare, controlarii combustibilitatii si asigurarii prelucrabilitatii in reperi auto durabile fie prin tehnici clasice sau moderne de tipul imprimării 3D prin metoda filamentului, este constituita din 100 parti in greutate PLA, (25 – 75) parti in greutate umplutura anorganica, (0- 6) parti in greutate agent de nucleere, (5 – 20) parti in greutate modificatori polimerici, (2-5) ignifugant, (1-6) parti in greutate amestec 20 % octadecyl-3-(3,5-di-tert-butil-4-

hidrixifebnil) propionat si 80 % tri(2,40ditert butil fenil) fosfit, (1-4) parti in greutate agent care impiedica hidroliza .

Compozitia si procedeul conform inventiei *prezinta urmatoarele avantaje:*

- Compozitia realizabila conform cererii de inventie asigura proprietati functionale de durata de tipul celor solicitate in industria de autoturisme;
- Piese realizabile din compozitia conform inventiei se pot optine prin tehnici clasice sau prin imprimare 3D, au masa scazuta, sunt reciclabile si au pret de cost convenabil din punct de vedere economic.
- Compozitia este rational conceputa prin folosirea unor aditivi cu functii multiple care genereaza reducerea numarului de componente si astfel realizarea in conditii practice este mult mai usor de controlat spre deosebire de tipurile cu multi component a caror fabricatie este greoaie si etape speciale de control a dispersare a componentilor minoritari in matricea majoritara.
- Foloseste un polimer regenerabil (PLA) care prezinta fata de alte tipuri similar numeroase avantaje printre care si acela ca monomerul folosit se obtine prin fermentatia porumbului cu formare de acid lactic si ulterior lactide.
- Prin folosirea PLA se fixeaza cantitati importante de CO₂, se face economie de energie, se diminueaza suprafetele agricole folosite pentru ingropare pieselor auto uzate fabricate din materiale pe baza de polimeri conventionali.
- Noul material pe baza de PLA prezinta rezistenta la degradare termooxidativa (spre deosebire de PLA se degradeaza rapid la prelucrarea din topitura prin scaderea masei moleculare) si simultan capacitate de stocare a energiei de rupere ceea ce inseamna comportare de durata convenabila, fara spargere ca in cazul polimerului natur, cu rupere ductile nu casanta.
- Noul material prezinta o foarte buna prelucrabilitate prin injectie si extrudare ceea ce inseamna ca este posibila obtinerea de repere auto atat prin tehnici clasice cat si moderne de imprimare 3D.

In continuare se dau cateva exemple de realizare a compozitiei si procedeului conform inventiei.

Exemplul 1

Se usuca 100 de kg de PLA timp de 6 ore la 80°C, in etuve in care cu circulatia aerului cu o viteza de 0.04 m³ / min.kg, si 40 kg CaCO₃ dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 15 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 1 kg amestec 20 % octadecyl-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidrixifebnil) propionat si 80 % tri(2,40ditert butil fenil) fosfit, 15 kg metil metacrikat-butadiena-stiren, 15 kg poliepsilon caprolactone, 1 kg trioxid de antimoni, 1 kg 3-(Methylacryl-oxyl) propyltrimethoxy silane) si 1 kg carbodiimide, se continua amestecarea in stare solida tip de 10 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoandea si se granuleaza intr-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) de cel putin 47.

Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Densitate, g/cm ³ , ISO 1183	1,0653
2	ICT, g/10 min., 2,16 KG, 230°C, ISO 1133, dupa uscare 3h la 90°C	9,53
3	Modul la flexiune, MPa, ISO 178, la temperatura de:	
4		23 °C
6		80 °C
7		100 °C
8	Soc Charpy crestat, 23°C, kJ/m ² ,	3,6
9	Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75-2	117
10	Contractie, 1/1000, iso 294-4	10
11	Combustibilitate, mm/min. ISO 3795	57

Exemplul 2

Se usuca 100 de kg de PLA timp de 6 ore la 80°C, in etuve in care cu circulatia aerului cu o viteza de 0.04 m³/min.kg, si 40 kg silicat de magneziu hidratat format din lamele de 10 µm dupa care se amesteca, la temperatura mediului, timp de 15 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 1,5 kg amestec 20 % octadecyl-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionat si 80 % tri(2,4-ditert butil fenil) fosfit, 1 kg 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat de potasiu, 20 kg metil metacrikat-butadiena-stiren, 0,5 kg trioxid de antimoniu, 1,5 kg 3-(Methylacryl-oxyl) propyltrimethoxy silane) si 1 kg carbodiimide, se continua amestecarea in stare solida tip de 10 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoandea si se granuleaza si se granuleaza intr-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) de cel putin 47.

Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Densitate, g/cm ³ , ISO 1183	1,07
2	ICT, g/10 min., 2,16 KG, 230°C, ISO 1133, dupa uscare 3h la 90°C	9,34
3	Modul la flexiune, MPa, ISO 178, la temperatura de:	
4		23 °C
6		80 °C
7		100 °C
8	Soc Charpy crestat, 23°C, kJ/m ² ,	4,6
9	Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75-2	105
10	Contractie, 1/1000, iso 294-4	6
11	Combustibilitate, mm/min. ISO 3795	40

Exemplul 3

Se usuca 100 de kg de PLA timp de 6 ore la 80°C, in etuve in care cu circulatia aerului cu o viteza de 0.04 m³/min.kg, si 75 kg silicat de magneziu hidratat format din lamele de 10 µm dupa care se amesteca,

la temperatura mediului, timp de 20 min, intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastic dupa care, in acelasi amestecator, se adauga 3 kg amestec 20 % octadecyl-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionat si 80 % tri(2,4-ditert butil fenil) fosfit, 1 kg 3,5 bis (metoxi carbonil) benzene sulfonat de potasiu, 15 kg poliepsilon caprolactona, 0,75 kg trioxid de antimoni, 1,25 kg 3-(Methylacryloyl) propyltrimethoxy silane) si 1,5 kg carbodiimide, se continua amestecarea in stare solida tip de 10 min., iar apoi, in etapa urmatoare, amestecul solid astfel obtinut se compoandea si se granuleaza si se granuleaza intr-un extruder cu doi melci care are raportul lungime melc (L) / diametru melc (D) de cel putin 47. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Densitate, g/cm ³ , ISO 1183	1,05
2	ICT, g/10 min., 2,16 KG, 230°C, ISO 1133, dupa uscare 3h la 90°C	9,4
3	Modul la flexiune, MPa, ISO 178, la temperatura de:	
4		23 °C
6		80 °C
7		100 °C
8	Soc Charpy crestat, 23°C, kJ/m ² ,	2.6
9	Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75-2	120
10	Contractie, 1/1000, iso 294-4	5
11	Combustibilitate, mm/min. ISO 3795	30

**COMPOZITIE PE BAZA DE POLIMERI DE PROVENIENTA REGENERABILA PENTRU
APLICATII DURABILE DIN INDUSTRIA AUTO REALIZABILE PRIN TEHNICI 3D SI/SAU
CLASICE**

REVENDICARI

1. Compozitie pentru realizarea unui material pe baza de acid polilactic, cu capacitate de a stoca energie de rupere, stabilitate termica mai mare de 100°C, fara contracta dupa prelucrare in repere auto prin tehnici clasice si /sau modern de tipul imprimarii 3D prin metoda filamentului topit *caracterizata prin aceea ca* este constituita din 100 parti in greutate PLA, (25 – 75) parti in greutate umplutura anorganica, (0- 6) parti in greutate agent de nucleere, (5 – 20) parti in greutate modificatori polimerici, (2-5) ignifugant, (1-6) parti in greutate amestec 20 % octadecyl-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionat si 80 % tri(2,4-ditert butil fenil) fosfit, (1-4) parti in greutate agent care impiedica hidroliza .
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea acidul polilactic are indicele de curgere mai mare de 10 g/min pentru a face posibila prelucrarea usoara, fezabila si conforma, prin tehnici din tipura clasice si/sau imprimare 3D
3. *Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca agentii de ranforsare* pot fi saruri anorganice de tipul CaCO₃, silicat de magneziu hidratat (talc), cu particule de max. 10 -20 µm.
4. *Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea modificatorii polimerici* sunt poliepsilon caprolactona cu masa moleculara 1000 g/mol, copolimer metil metacrilat-butilen-stiren.
5. *Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca aditivul care impiedica procesul de hidroliza* in tipul prelucrarii in produs finit si/sau a duratei de viata este de tipul polimerilor carbodiimidici