



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-02062**

(22) Data de depozit: **21.12.1994**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1997 BOPI nr. **12/1997**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 74346; 71091; 93281

(71) Solicitant: **LICU VALERIU, URZICENI, RO; POSTOLACHE MARIOARA, BUCUREȘTI, RO; SEBE MIRCEA OCTAVIAN, BUCUREȘTI, RO; BUESCU NICOLAE, URZICENI, RO;**

(73) Titular: **ROFEP S.A., URZICENI, RO;**

(72) Inventatori: **LICU VALERIU, URZICENI, RO; POSTOLACHE MARIOARA, BUCUREȘTI, RO; SEBE MIRCEA OCTAVIAN, BUCUREȘTI, RO; BUESCU NICOLAE, URZICENI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **COMPOZITIE TERMOPLASTICĂ ȘI PROCEDEU PENTRU
REALIZAREA ACESTEIA**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o compoziție termoplastică cu conținut ridicat de grafit, cu proprietăți grafice și de autolubrifiere, prelucrabilă prin procedee specifice materialelor polimerice termoplastice, precum și la un procedeu de obținere a acestei compoziții, destinată fabricării de mine de creion sau creion integral grafic, de garnituri de etanșare sau pentru piese cu autolubrifiere. Compoziția conform invenției este constituită din grafit natural, electrogrfit sau carbon dur CDR-4, magnetită, copolimer grefat tip acrilonitril-butadien-stiren de indice de fluiditate 1,5...3 g/10 min,

stearat de calciu, polietilenglicol de masă moleculară 2000... 4000 și stearat de zinc. Procedeu conform invenției constă într-o primă fază de amestecare fizică intensivă a pulberilor carbo-grafitice cu aditivi, până la atingerea temperaturii de 60... 70°C și continuarea amestecării după adăugarea polimerului, și o a doua fază, de omogenizare în topitură, pe valț sau extruder, cu amestecare intensivă.

Revendicări: 2

RO 112735 B1



Prezenta invenție se referă la o compoziție termoplastică, precum și la un procedeu de obținere a acesteia, compoziție prelucrabilă prin procedee uzuale de formare a materialelor polimerice și utilizată la confecționarea de mine de creion sau creion integral, fără suport de rezistență, garnituri de etanșare și piese cu autolubrifiere.

Se cunosc compoziții pentru mine de creion pe bază de grafit și polimeri, constituite din material argilos, grafit natural, negru de fum, carboximetilceluloză ca liant, detergent și apă.

Se cunoaște un procedeu de confecționare a minelor de creion, de diferite diametre, printr-o tehnologie de formare și tratare specifică materialelor anorganice, prin ardere și sinterizare. Grafitul se macină umed împreună cu umplutura argiloasă, apoi se usucă și se amestecă cu 15... 20% apă, până la obținerea unei paste consistente, în care se mai adaugă și agenți de dispersie sau peptizanți. Pasta se supune unei amestecări intensive și amestecul omogenizat se extrude sub presiune printr-o duză tratată special. Firele extruse, umede, care sunt dure și rezistente, se transportă la dispozitivul de tăiere. După uscarea în aer, până la aproximativ 1% umiditate, se ard la 800... 1100°C. Baghetele arse se impregnează apoi cu ceară, grăsimi, acizi grași, astfel ca mina să lase o linie continuă pe hârtie, fără zgâriere.

Se cunosc, de asemenea, procedee de obținere a compozițiilor destinate turnării sau profilării, fără arderea ulterioară a minelor. Aceste compoziții conținând coloranți și/sau grafit sunt amestecate cu lianți organici de tip ceară, acizi grași sau chiar polimeri mic moleculari, precum și umpluturi de tip caolin sau talc, menite să regleze duritatea minelor. Procedul are productivitate redusă, iar creioanele obținute, așa-numitele "creioane de ceară", au rezistența mică la utilizare și aplicații limitate.

Bucșele, garniturile sau alte piese cu bună rezistență mecanică și autolubrifiere pe bază de grafit se realizează prin procedee uzuale compozițiilor carbonice cu liant smoolă, presupunând amestecare, ardere, măcinare, reamestecare cu liant și apoi presare la rece cu forțe specifice mari și tratament termic în mai multe faze, până la 1000... 1200°C, sau cu rășină epoxi, care presupune tratament termic la numai 300... 350°C, piesele obținându-se prin prelucrarea mecanică a plăcilor astfel presate și tratate.

Dezavantajele acestor procedee, considerate clasice, constau în complexitatea fazelor specifice, cu tratamente termice de lungă durată și la temperaturi ridicate, ceea ce presupune consumuri energetice mari și implică, de asemenea, multe rebuturi și deșeuri de fabricație.

Scopul invenției este de a realiza o compoziție cu proprietăți grafice și de autolubrifiere, prelucrabilă prin procedee specifice materialelor polimerice termoplastice, la temperaturi de 200... 250°C, cu bune proprietăți mecanice.

Invenția înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că este o compoziție constituită din: 40... 260 părți grafit natural, electrografit sau pulbere de carbon dur, recuperat, 10... 70 părți magnetită având o suprafață specifică de 4... 8 m²/g, 90... 110 părți copolimer grefat de tip acrilonitril-butadien-stiren, având indice de fluiditate de 1,5... 3 g/10 min, până la 20 părți stearat de calciu, 2... 16 părți polietilenglicol cu o masă moleculară de 2000... 4000, 4... 25 părți stearat de zinc, părțile fiind exprimate în greutate.

Procedul conform invenției constă în aceea că, într-o primă fază, are loc omogenizarea intensivă a unui amestec alcătuit din 40... 50 părți în greutate grafit, 15... 25 părți în greutate magnetită, până la 6 părți în greutate stearat de calciu, 2... 5 părți în greutate polietilenglicol de masă moleculară 2000... 4000 și 1... 6 părți în greutate stearat de zinc, timp de minimum 10 min până la atingerea temperaturii de 60... 70°C, după care, într-o a doua fază, se adaugă amestecului, 20... 30 părți în greutate polimer, de preferință copolimer grefat de tip acrilonitril - butadien stiren, continuându-se amestecarea timp de 10... 20 min, până la realizarea unei dispersii uniforme a polimerului în amestecul rezultat în prima fază.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- are bune proprietăți grafice, cu formare de linie continuă, fără zgărierea suportului de scriere;

- prezintă o rezistență mecanică la încovoiere sau șoc, fără a mai fi necesar un suport mecanic ca în cazul minelor de creion cu suport de lemn;

- se obține și se formează în produs, prin procedee de mare productivitate și randament, la temperaturi de maximum 250°C, prin faze de lucru reduse, cu consum

minim de energie și cu eliminarea rebuturilor;

- produsele obținute prin extrudare sau injecție pot fi de geometria și la dimensiunile exacte, solicitate în funcționare sau pot fi prelucrate mecanic suplimentar, prin rectificare;

- se poate acoperi cu un strat subțire de lac incolor, sau colorat, prin trecerea produsului injectat sau extrus printr-o baie de vopsire/lăcuire.

În continuare, se dau 4 exemple de realizare a compoziției, prin procedeul conform invenției.

Exemplul 1. Un amestec de 4,4 kg pulbere grafit natural și 1,76 kg magnetită-pulbere de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, se introduce într-un amestecător fluid-mischer tip TRUSIONA, împreună cu 440 g stearat de calciu, 350 g polietilen-glicol tip PEG-4000 și 400 g stearat de zinc. Se omogenizează amestecul timp de 10 min, la turație de 1500 rot/min, apoi se mai adaugă 2,65 kg pulbere fină de copolimer ABS-tip C, având indice de fluiditate de $2,5 \text{ g}/10 \text{ min}$ la 200°C și se continuă amestecarea timp de alte 10 min. Amestecul astfel dispersat se alimentează într-un extruder monoșneac cu degazare, la temperaturi de $190\ldots 220^\circ\text{C}$; baghetele extruse sunt granulate sau mărunțite și granulate, se injectează pentru obținerea epruvetelor de caracterizare. Valorile caracteristicilor fizico-mecanice sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 2. Într-un amestecător fluid-mischer, se introduc 4 kg grafit tip EGR și 1,9 kg magnetită de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, uscate în prealabil până la umiditate de maximum 0,2%, împreună cu 450 g stearat de calciu, 380 g PEG-4000 și 450 g stearat de zinc și se omogenizează timp de 10 min, la turație de 1500 rot/min și 5 min la 2500 rot/min. Amestecul astfel dispersat se transvazează într-un alt amestecător tip rotativ, în care se mai introduc 2,6 kg granule natur de copolimer ABS tip C (copolimer grefat acrilonitril-butadien-stiren cu 17% polibutadienă și raport azeotrop între stiren și acrilonitril) și se omogenizează timp de 15 min, la o turație de aproximativ 150

rot/min. Amestecul se alimentează apoi într-un extruder co-malaxor tip BUSS, la $190\ldots 200^\circ\text{C}$, cu tăierea firelor pe capul de extrudare, granulele se injectează pentru obținerea de epruvete, caracteristicile compoziției fiind cuprinse în tabelul 1.

Exemplul 3. Într-un amestecător fluid-mischer, se introduc 1,5 kg grafit natural și 3 kg grafit tip CDR, recuperat, împreună cu 180 g PEG-4000 și 300 g stearat de zinc și se omogenizează timp de $10\ldots 15 \text{ min}$, la turație de 1500 rot/min. Se adaugă, în același utilaj, 1,3 kg copolimer ABS tip T (copolimer grefat stiren-acrilonitril-metilstiren pe suport polibutadienic) de indice de fluiditate $2,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, la temperatura de 220°C cu 10 kg copolimer natur și se continuă amestecarea timp de alte 10 min, la 2500 rot/min. Amestecul astfel dispersat se alimentează într-un extruder co-malaxor tip BUSS, compundarea având loc la $190\ldots 200^\circ\text{C}$. Granularea are loc prin tăierea pe cap a firelor extruse, iar caracterizarea compozițiilor s-a realizat pe epruvete injectate. Granulele conform acestui exemplu se prelucrează prin extrudare, obținându-se bare de diametru 55 mm, în flux continuu și prin injecție la $210\ldots 220^\circ\text{C}$, obținându-se plăci pentru palete de pompă de vid.

Exemplul 4. Se introduc 32 kg grafit CDR-4 recuperat, 1,2 kg grafit natural și 1,5 kg magnetită de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ într-un amestecător intensiv fluid-mischer împreună cu 180 g PEG-4000 și 300 g stearat de zinc, omogenizarea făcându-se la $1500\ldots 2000 \text{ rot/min}$, timp de $10\ldots 15 \text{ min}$, apoi se mai adaugă în amestecător 1,3 kg copolimer ABS-tip T, pulbere, de indice de fluiditate $2,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, la temperatura de 220°C cu 10 kg copolimer natur și se continuă amestecarea la $2000\ldots 3000 \text{ rot/min}$, timp de 10 min. Amestecul astfel obținut se prelucrează mai departe ca și în exemplul III, caracteristicile compoziției fiind cuprinse în tabelul 1, compoziția putând fi prelucrată în repere prin injecție sau prin extrudare.

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristica	U/M	VALORI			
			Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4
1.	Densitate	g/cm^3	1,65	1,67	1,6	1,75
2.	Duritate Brinell 10"/60"		37,5	44,1	45	52
3.	Rezistență la încovoiere	MPa	22,3	21,9	25,5	28
4.	Modul încovoiere	MPa	3400	3600	4000	4200
5.	Indice fluiditate $220^\circ\text{C}/10 \text{ kgf}$	$\text{g}/10 \text{ min.}$	77,1	79,2	47,3	56,2

Revendicări

1. Compoziție termoplastică cu proprietăți grafice și de autolubrifiere, pe bază de grafit și copolimeri, prelucrabilă prin procedee uzuale de formare a materialelor polimerice, **caracterizată prin aceea că** este constituită din: 40... 260 părți grafit natural, electrografit sau pulbere de carbon dur, recuperat, 10... 70 părți magnetită având o suprafață specifică de 4... 8 m²/g, 90... 110 părți copolimer grefat de tip acrilonitril-butadien-stiren, având indice de fluiditate de 1,5... 3 g/10 min, până la 20 părți stearat de calciu, 2... 16 părți polietilenglicol cu o masă moleculară de 2000... 4000, 4... 25 părți stearat de zinc, părțile fiind exprimate în greutate.

2. Procedeu de obținere a compoziției conform revendicării 1, **caracterizat prin**

aceea că, într-o primă fază, are loc omogenizarea intensivă a unui amestec alcătuit din 40... 50 părți în greutate grafit 15... 25 părți în greutate magnetită, până la 6 părți în greutate stearat de calciu, 2... 5 părți în greutate polietilenglicol de masă moleculară 2000... 4000 și 1... 6 părți în greutate stearat de zinc, timp de minim 10 min până la atingerea temperaturii de 60... 70°C, după care, într-o a doua fază, se adaugă amestecului 20... 30 părți în greutate polimer, de preferință copolimer grefat de tip acrilonitril-butadien-stiren, continuându-se amestecarea timp de 10... 20 min, până la realizarea unei dispersări uniforme a polimerului în amestecul rezultat în prima fază, amestecul final omogenizându-se în topitură, cu amestecare intensivă granulându-se sau mărunțindu-se în mod în sine cunoscut.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Florea Stela**

Examinator: **ing. Teodorescu Daniela**

