



(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: 97-01191

(22) Data de depozit: 25.06.1997

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.12.2001 BOPI nr. 12/2001

(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:
US 4960642; GB 2198734;
US 4816184;

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;

(73) Titular: INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;

(72) Inventatori: PANAITESCU DENIS MIHAELA, BUCUREȘTI, RO; ROSETTI ALEXANDRU SCARLAT,
BUCUREȘTI, RO; DUȚESCU DANA, BUCUREȘTI, RO;

(74) Mandatar:

(54) **COMPOZITE POLIMERICE CU FIBRE METALICE ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la compozite polimerice cu fibre metalice, formate din 20...90 părți matrice polimerică, de tip copolimer stirenici cu 2...20 părți agent de dispersie și 10...80% concentrat de fibre metalice, constituit din fibre metalice, și 5...40% părți agent de tratare, alcătuit dintr-un polimer compatibil cu polimerul matrice și 0,2...20 părți agent porofor, și la un procedeu de obținere a acestora, constând în aceea că, mai întâi, firele metalice se tratează superficial cu o soluție de agent clorurat, la un raport polimer de acoperire/agent

porofor/derivat clorurat cuprins între 2/0/98 și 25/5/70, firele tratate sunt uscate, tocate la un raport lungime/diametru fir cuprins între 40 și 500, și concentratul de fibre metalice este amestecat cu matricea polimerică și agentul de dispersare timp de 1...30 min. Se asigură o bună adeziune între polimer și fibra metalică, o distribuție uniformă a fibrei în polimer și o conductivitate electrică mărită.

Revendicări: 4

RO 117264 B1



Invenția de față se referă la compozite polimerice cu fire metalice, destinate aplicării în domeniul electrotehnic pentru disiparea sarcinilor electrostatice, ecranarea interferenței electromagnetice și transmiterea rapidă a căldurii și la un procedeu de obținere a acestora.

5 Se cunosc compozite polimer-metal care asociază avantajele polimerilor (proprietăți mecanice bune, densitate mică și prelucrare ușoară pe mașini de mare productivitate) cu proprietățile electroconductoare ale metalelor (**US 4960642**).

10 Pentru a imprima materialelor plastice proprietăți de conducție electrică și termică sunt utilizate, în prezent, pulberi de negru de fum sau metalice, fibre de carbon, fibre metalice sau metalizate, tratate sau nu superficial. Tratarea superficială a umpluturilor conductoare este importantă mai ales la firele metalice cu tendință mare de corodare, cum sunt cele de cupru, fier sau aluminiu (**GB 2198734**).

Materialele compozite de acest tip sunt utilizate în aplicații militare, în industria electronică și electrotehnică.

15 Compozitele polimer-metal cunoscute prezintă un nivel scăzut al caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu polimerul de bază precum și neuniformitate a proprietăților de conducție electrică determinate pe repere realizate din aceste compozite, datorită distribuției neuniforme a umpluturii conductoare în matricea polimerică (**US 4816184**).

20 Procedeele cunoscute de obținere a reperelor din compozitele polimer-metal constau în prelucrarea amestecului de polimer (pulbere sau granule) și fire metalice prin malaxare sau extrudare. Într-o variantă de realizare, se pot adăuga fire metalice în polimerul topit printr-o gură de alimentare a extruderului aflată în zona de topire, variantă preferată datorită distrugerii reduse a fibrei, dar care prezintă inconvenientul
25 că necesită pentru realizare o instalație specială

Un alt procedeu constă în realizarea unui concentrat de fibre metalice prin trecerea firelor prin baia de soluție sau topitură a polimerului cu care se va compoundinga, urmată de granulara amestecului de polimer și fibre metalice. Din granulele de compozit se pot obține repere prin una din tehnicile uzuale: extrudare sau injecție.

30 Există și posibilitatea obținerii directe a reperului din amestec fizic de granule de polimer și fibre metalice, dar acest procedeu nu conduce la rezultate satisfăcătoare datorită nivelului scăzut de omogenizare a materialului compozit.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui material compozit care să prezinte o bună adeziune polimer-fibră metalică, o distribuție uniformă a fibrei în polimer și o conductivitate electrică mărită, precum și a unor repere cu proprietăți antistatice și de ecranare a radiației electromagnetice printr-un procedeu simplu, rapid și eficient.

40 Compozitele polimerice, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că sunt constituite din 20...90 părți granule sau măcinătură matrice polimerică modificată care, cuprinde 2...20 părți, raportate la total (granule sau măcinătură matrice polimerică modificată) agent de dispersie ales dintre poliesteri de acid ftalic sau adipic cu un alcool, glicol sau polioli cu masă moleculară cuprinsă, între 1000 și 6000 și 98...80 părți raportate la total (granule sau macinătură matrice polimerică modificată) matrice polimerică formată din copolimeri stirenici, aliaje de copolimeri stirenici cu alți polimeri sau compozite ale acestora cu pulberi metalice, negru de fum, oxizi metalici, carbonat de calciu, carbura de siliciu, mică, talc pe de o parte
45

și pe de altă parte 10...80 părți concentrat de fibre metalice care, cuprinde 60...95 părți raportate la total concentrat, fibre metalice din cupru, nichel sau oțel, cu o lungime medie, de 2...10 mm, un diametru, de 20...50 μm și un factor de formă lungime/diametru, de 40...500 și 5...40 părți raportate la total concentrat agent de
tratare alcătuit dintr-un polimer compatibil cu polimerul matrice, de tipul copolimer
stiren-acrilonitril cu indice de fluiditate, de 2...5 ori mai mare față de matrice și
0,2...20 părți, raportate la 100 părți agent de tratare, agent porofoz ales dintre
azoderivați, de preferință, azodicarbonamida, părțile fiind raportate la 100 părți
compozit.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că
firele metalice se tratează superficial cu o soluție de agent de tratare în solvent
clorurat de tipul clorura de metilen, clorura de etilen sau cloroform, la un raport
polimer de acoperire/agent porofoz/derivat clorurat cuprins, între 2/0/98 și
25/5/70, apoi firele tratate se usucă, la temperaturi ce nu depășesc 160°C, se
toacă, astfel, încât raportul lungime/diametru fir să fie, de 40...500, rezultând un
concentrat de fibre metalice care se amestecă cu matricea polimerică și agentul de
dispersie, timp de 15...30 min, iar compozitul rezultat se prelucurează, la o
temperatură mai mare de 190°C prin injecție sau extrudare sau malaxare-presare,
rezultând repere din compozite polimerice cu fibre metalice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin realizarea într-o singură fază a materialului compozit se reduce consumul
de energie și manoperă;
- procedeul de obținere este rapid și eficient, folosindu-se utilajele de prelucrare
specifice materialelor termoplastice;
- se îmbunătățește calitatea reperelor obținute;

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Mănunchiuri de fire de cupru cu diametrul de 30 μm se trec
printr-o baie sau băi succesive cu soluție de copolimer stiren-acrilonitril (SAN), sort cu
indice de fluiditate 3,5 g/10 min, determinat în condițiile 200°C, 5 kg și
azodicarbonamida (ADCA) în clorură de metilen (raport SAN/ADCA/ CH_2Cl_2 :
4,8/0,2/95). Firele tratate se usucă, la o temperatură, de 130°C și se toacă la o
lungime medie de 5 mm, rezultând concentrat de fibre de cupru CFM, cu un factor
de forma $L/D = 167$.

Pulberea de ABS de uz general, în prezența a 0,5 părți 3,5 di t-butil 4-hidroxi-
fenil propionat de pentaeritrită, 0,5 părți etilenbisstearamidă și 2 părți bioxid de titan
(raportate la 100 părți ABS) se amestecă cu 6 părți (raportat la 100 părți amestec
pe bază de ABS) poliester al acidului adipic cu etilen sau propilen glicol (masă mole-
culară 5000), într-un amestecator intensiv. Amestecul rezultat se granulează obți-
nându-se granule de ABS modificat (cu agent de dispersie), ABSM.

60 părți granule de ABSM se amestecă, timp de 15 min într-un amestecător
rotativ cu 40 părți concentrat de fibre de cupru, rezultând un compozit polimeric cu
fibre de cupru care se prelucurează prin malaxare pe un valț la un raport de fricțiune
de 1,2, timp, de 5 min, urmată de presare, la o temperatură ce depășește 190°C.

Compozitul obținut prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum ($\Omega\text{ m}$):	10
Rezistență la șoc Izod (kJ/m^2):	11,8

Exemplele 2 și 3. Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că raportul ABSM/CFM este de 20/80 și respectiv de 90/10.

95 Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m): 0,1, respectiv $9 \cdot 10^9$

Rezistență la șoc Izod (kJ/m^2): 5,4, respectiv 14,7

100 **Exemplele 4 și 5.** Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că granulele de ABSM se obțin din 80 părți amestec pe bază de ABS și 20 părți poliestere de acid adipic cu etilen sau propilenglicol de masă moleculară 5000 și respectiv din 98 părți amestec pe bază de ABS și 2 părți poliestere de același tip.

Compozitele obținute prezintă o rezistivitate de volum de 2 (Ω m), respectiv $4 \cdot 10^3$ (Ω m).

105 **Exemplele 6 și 7.** Se lucrează ca la exemplul 1, cu deosebirea că firele de cupru au diametrul de 20 μm și, respectiv, 50 μm .

Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m): 0,5, respectiv 80

Rezistență la șoc Izod (kJ/m^2): 12,7, respectiv 10,9

110 **Exemplul 8.** Se lucrează ca la exemplul 7, cu deosebirea că amestecul ABSM/CFM obținut în amestecătorul rotativ (timp de amestecare 30 min) se prelucerează prin injecție folosind o mașină de injecție tip Engel ES 40/25 în următoarele condiții:

Temperatura de injecție (pe zonele cilindrului): 190°, 200°, 210°C;

Presiunea de injecție: 1,5 N/m^2 ;

115 Viteza de injecție: minimă.

Se obțin plăcuțe $\phi = 100 \times 1$ mm pentru determinarea rezistivității de volum și epruvete pentru determinarea rezistenței la tracțiune și la șoc, conform normelor ISO.

Aprecierea gradului de dispersie a fibrelor metalice în matricea polimerică se face cu ajutorul unui microscop optic.

120 Compozitul obținut prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum: $1 \cdot 10^3$ (Ω m)

Dispersie: foarte bună (FB)

125 **Exemplele 9-13.** Se lucrează ca la exemplul 8 cu deosebirea că amestecul pe bază de ABS conține și negru de fum tip Chezacarb – 1,5 părți la 100 părți amestec de ABS, sau trioxid de stibiu – 10 părți la 100 părți amestec de ABS, sau pulbere de zinc cu diametrul sub 20 μm – 5 părți la 100 părți amestec de ABS, sau aliaj plumb-staniu 2 părți la 100 părți amestec de ABS, sau amestec de compus organic bromurat (~80% Br) și trioxid de stibiu (raport 3/1) – 20 părți la 100 părți amestec de ABS, notat ABS-I.

130 Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m): 50; 80; 10; 100; 60

Dispersie: FB FB FB FB FB

Exemplul 14. Se lucrează ca la exemplul 5, cu deosebirea că se folosesc fire de oțel inoxidabil, cu diametrul, de 40 μm .

135 Compozitul obținut prezintă o rezistivitate de volum 0,2 (Ω m)

Exemplul 15. Se lucrează ca la exemplul 7, cu deosebirea că amestecul de ABSM/CFC obținut în amestecătorul rotativ (timp de amestecare, 15 min) se prelucerează prin extrudare pe un extruder monoșnec, cu fantă 100×1 în capul de

extrudere, viteza de rotație a melcului 15-20 min⁻¹, temperatura variind de la zona de alimentare la fantă, de la 180 la 210°C, obținându-se folie de material compozit. Se lucrează cu o soluție de tratare a firelor de cupru cu un raport SAN/ADCA/CH₂Cl₂: 4,7/0,3/95. 140

Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m):	8.10 ²	
Dispersie:	FB	145
Rezistență la șoc Izod (kJ/m ²):	12,0	
Rezistență la tracțiune (MPa):	24,5	

Exemplul 16. Se lucrează ca la exemplul 15, cu deosebirea că amestecul pe bază de ABS conține și CaCO₃ – 10 părți la 100 părți amestec de ABS. Se lucrează cu o soluție de tratare a firelor de cupru cu un raport SAN/ADCA/CH₂Cl₂: 4,8/0,2/95. 150

Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m):	1.10 ²	
Dispersie:	FB	
Rezistență la șoc Izod (kJ/m ²):	7,6	155
Rezistență la tracțiune (MPa):	28,7	

Exemplele 17 și 18. Se lucrează ca la exemplul 8, cu deosebirea că firele de cupru de 30 μ m se trec printr-o soluție cu agent de tratare, cu un raport SAN/ADCA/CH₂Cl₂ = 3/0/97 și, respectiv, 25/5/70.

Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici: 160

Rezistivitate de volum (Ω m):	9.10 ³	1.10 ²
Dispersie:	B	FB

Exemplul 19. Se lucrează ca la exemplul 8, cu deosebirea că soluția de tratare conține un sortiment de ABS cu indice de fluiditate de 3 g/10 min (determinat în condițiile: 200°C, 5kg), ADCA și CH₂Cl₂. Se lucrează cu o soluție de tratare a firelor de cupru cu un raport ABS/ADCA/CH₂Cl₂: 4,8/0,2/95. 165

Compozitul obținut prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m):	7.10 ³
Dispersie:	FB

Exemplele 20 și 21. Se lucrează ca la exemplul 1, cu deosebirea că firele de cupru tratate se taie la o lungime de 2 mm și respectiv, 10 mm. Se lucrează cu o soluție de tratare a firelor de cupru cu un raport SAN/ADCA/CH₂Cl₂: 4,8/0,2/95. 170

Compozitele obținute prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m):	8.10 ⁴	10
Rezistență la șoc Izod (kJ/m ²):	13,2	12,2

Exemplul 22. Se lucrează ca la exemplul 4, cu deosebirea că amestecul pe bază de ABS conține și policlorură de vinil stabilizată – 20 părți la 100 părți amestec de ABS – iar ca agent de dispersie, un ester al acidului ftalic cu alcoolii C₈ – C₁₀. Se lucrează cu o soluție de tratare a firelor de cupru cu un raport SAN/ADCA/CH₂Cl₂: 4,8/0,2/95. 180

Compozitul obținut prezintă următoarele caracteristici:

Rezistivitate de volum (Ω m):	0,6.10 ²
Rezistență la șoc Izod (kJ/m ²):	14

Exemple de comparație. S-au realizat 4 probe comparative (M1...M4–tabelul

1) din care se observă performanțele superioare ale compozitelor realizate, conform invenției, față de cele ale compozitelor realizate prin metode cunoscute. Astfel, s-au pregătit amestecuri de ABS și fire de cupru cu diametrul de 30 μm și, respectiv, 50 μm, netratate (probele M1, M2 – tabelul 1) și tratate cu o soluție de ABS în clorură de metilen (probele M3, M4 – tabelul 1). Granulele de ABS de uz general și fibrele de cupru tocate la o lungime de 4 mm s-au amestecat într-un amestecător rotativ și au alimentat o mașină de injecție tip Engel ES 40/25 în condițiile standard:

Temperatura de injecție (pe zonele cilindrului): 180°, 190°, 200°C;

Presiunea de injecție: 1,5 N/m²;

Viteza de injecție: medie.

Pe epruvete injectate în aceste condiții se obțin caracteristicile prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

Nr. crt.	Compoziție		Probe comparative			
			M1	M2	M3	M4
1	Matrice polimerică ABS, (părți în greutate)		60	60	60	50
2	Concentrat de fire de cupru (părți în greutate)	φ 30μm	40	-	40	-
		φ 50μm	-	40	-	40
		Lungime fire (mm)	5	5	5	5
3	Raport componenți soluție de tratare ABS/CH ₂ Cl ₂		-	-	5/95	5/95
4	Timp de amestecare (min)		15	15	15	15

Tabelul 2

Nr. crt.	Carateristici compozit	Probe comparative			
		M1	M2	M3	M4
1	Rezistivitate de volum (Ω m):	10 ⁶ ...10 ¹⁴	10 ⁶ ...10 ¹⁴	10 ⁵ ...10 ¹⁰	10 ⁵ ...10 ¹⁰
2	Dispersie:	FS*	FS	S	S
3	Rezistență la tracțiune (MPa):	266	235	279	268

FS* =foarte slabă;

S =slabă

Revendicări

1. Compozite polimerice cu fibre metalice care conțin un concentrat de fibre metalice și o matrice polimerică în prezență sau absență de lubrifianti, antioxidanți, pigmenti, coloranți, stabilizatori UV și ignifuganți, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din 20...90 părți granule sau macinătură matrice polimerică modificată care cuprinde 2...20 părți agent de dispersie și 98...80 părți, raportate la total granule sau macinătură, matrice polimerică modificată formată din copolimeri stirenici, aliaje de copolimeri stirenici cu alți polimeri sau compozite ale acestora cu pulberi, fibre metalice, negru de fum, oxizi metalici, carbonat de calciu, carbura de siliciu, mică, talc pe de o parte și pe de altă parte 10...80 părți concentrat de fibre metalice care cuprinde 60...95 părți raportate la total concentrat, fibre metalice și 5...40 părți, raportate la total concentrat, agent de tratare alcătuit dintr-un polimer compatibil cu polimerul matrice, de tipul copolimer stiren-acrilonitril cu indice de fluiditate de 2...5 ori mai mare față de matrice și 0,2...20 părți, raportate la 100 părți agent de tratare, agent porofor ales dintre azoderivați, de preferință azodicarbonamida, părțile fiind raportate la 100 părți compozit. 225
2. Compozite polimerice, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** agentul de dispersie este ales dintre poliesteri de acid ftalic sau adipic cu un alcool, glicol sau poliol cu masă moleculară cuprinsă, între 1000 și 6000. 230
3. Compozite polimerice, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** fibrele metalice pot fi din cupru, nichel sau oțel, cu o lungime medie, de 2...10 mm, un diametru de 20...50 μm și un factor de formă lungime/diametru, de 40...500. 235
4. Procedeu de obținere a compozitului, definit în revendicările 1...3, **caracterizat prin aceea că** firele metalice se tratează superficial cu o soluție de agent de tratare în solvent clorurat de tipul clorură de metilen, clorură de etilen sau cloroform, la un raport polimer de acoperire/agent porofor/derivat clorurat cuprins, între 2/0/98 și 25/5/70, apoi firele tratate se usucă la temperaturi ce nu depășesc 160°C, se toacă, astfel, încît raportul lungime/diametru fir, să fie de 40...500 și concentratul de fibre metalice este amestecat cu matricea polimerică și agentul de dispersie, timp, de 15...30 min. 240

Președintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**

Examinator: **ing. Ioanițescu Cezarina**

