



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00995**

(22) Data de depozit: **05/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI,**
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **AVRAM DORIN,** *STR. SF. LAZĂR NR. 49, BL. A3, AP. 17, IAȘI, IS, RO;*
• **DĂRĂNGĂ MIHAI,** *STR. VASILE LUPU NR. 102, BL. C5, SC. C, AP. 6, IAȘI, IS, RO;*
• **RACU CRISTINA,** *STR.A.PANU NR.23, BLOC MUNTENIA, SC.B, ET.8, AP.23, IAȘI, IS, RO;*
• **BUHU LILIANA,** *STR. CIURCHI NR. 109A, Bl. S4, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS, RO;*

• **IACOB IOAN,** *STR.OANCEA NR.36, BL.D 1, SC.B, ET.3, AP.12, IAȘI, IS, RO;*
• **MIHĂILESCU CAMELIA,**
STR. PICTOR RAFAEL NR. 2, IAȘI, IS, RO;
• **MAREȘ MARIAN,** *ȘOS. NICOLINA NR. 46, BL. 971B, SC. B, AP. 26, IAȘI, IS, RO;*
• **BUHU ADRIAN,** *STR. CIURCHI NR. 109A, BL. S4, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 114416 (A);
<http://www.profiart.ro/catalog/product/cleide-oase>, 1995; **GB 414576 (A);**
PAVLA TESINOVA, "ADVANCES IN COMPOSITE MATERIALS - ANALYSIS OF NATURAL AND MAN-MADE MATERIALS", PUBLISHER INTECH, 2011

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR COMPOZITE STRATIFICATE (BIO)DEGRADABILE, PE BAZĂ DE MATERIAL PROTEIC ȘI ȚESĂTURI DIN FIRE NATURALE**



RO 128507 B1

1 Invenția aparține domeniului textil și se referă la un procedeu de obținere a unor com-
2 pozite (bio)degradabile cu matrice pe bază de material proteic și ranfort textil din țesătură
3 obținută din fire naturale liberiene.

4 Un compozit biodegradabil presupune folosirea de materiale de ranforsare și de
5 umplutură biodegradabile, de matrice susceptibile la biodegradare și, eventual, introducerea
6 de constituenți auxiliari ce declanșează, întrețin și stimulează biodegradarea componentelor
7 stabile. Principalele avantaje ale acestor materiale sunt legate de utilizarea resurselor rege-
8 nerabile și re folosibile, greutatea specifică mică, rezistența relativ bună la solicitări mecanice,
9 aplicarea de tehnologii eco-prietenoase și economice energetic atât în faza de fabricație, cât
10 și în cea de prelucrare. În plus, eliminarea deșeurilor materialelor de acest tip nu necesită
11 aplicarea unor procedee costisitoare (piroliză, incinerare), structura lor recomandându-le ca
12 materiale ușor compostabile. Principalele dezavantaje constau în faptul că nu rezistă la
13 temperaturi înalte, și sunt relativ neuniforme din punctul de vedere al proprietăților [Wool R.,
14 Sun XS., *“Bio-based Polymers and Composites”*, Academic Press, 2005, ISBN 0-12-
15 763952; Baillie C., *“Green Composites and the Environment”*, Ed. Woodhead,
16 Cambridge, 2004, ISBN 1-85573-739-6; Koncsag C., Stanciu G., Martin M., *“The
17 manufacture of composite materials by adding value to a waste”*, 12th European
18 Conference on Composite Materials, August 29th-September 1st, 2006, Biarritz, France,
19 full paper on CD:ECCM 12 Proceedings, Paper 805; Mareș M., *“Biodegradable
20 Composite Materials: A View, (2008)”*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, publicat
21 de Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași, Tomul LIV (LVIII), Fasc. 1, secția
22 Construcției de Mașini, pp. 393-398; Racu C., Iacob I., Mareș M., *“Utilization of Bast
23 Fibers as Biodegradable Composites Reinforcements (2008)”*, International Scientific
24 Conference Unitech '08, 21-22 November 2008, Gabrovo, ISSN 1313-230X, pp. II-346-II-
25 351; Buhu A., Buhu L., Racu C., *“Theoretically Analysis and Modeling of Textile
26 Reinforced Composites”* - Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Tomul LV (LIX),
27 Fasc. 4, 2009, pp. 357-362, ISSN 1454-3265; Buhu L., Avram D., *“Biodegradable
28 polymers and their influence on adherence between textile products and wood”* -
29 Bulletin of the Polytechnic Institute of Iași, Tomul LV (LIX), Fasc. 4, 2009, pp. 349-356,
30 ISSN 1454-3265].

31 Invenția a urmărit posibilitățile de obținere a unor compozite biodegradabile, folosind
32 materii prime disponibile și din producția internă, respectiv, matricea de natură polimerică,
33 având ca principală componentă cleiul de oase, și armarea cu țesături din materii prime
34 naturale (în, cânepă sau iută) [Mihăilescu C., Dărăngă M., Ivănoiu M., Iacob L.,
35 *“Compozite armate cu materiale textile (2008)”*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică
36 și Protecția Mediului, ediția a V-a, „Materiale și procese inovative” Iași, 19-21 nov.
37 2008; Iacob I., Mareș M., Racu C., Buhu L., Buhu A., Leițoiu B., *“Mechanical Properties
38 of Biodegradable Composites Reinforced with Bast Woven Textiles”*, International
39 Scientific Conference, UNITECH 2010, Gabrovo, Proceedings, Volume 2, II-312-II-317,
40 ISSN 1313-230X, Bulgaria; Mareș M., Dărăngă M., Mihăilescu C., Racu C., Buhu L., *“On
41 the methodology of obtaining some biodegradable polymer matrix composite
42 materials”*, a 2-a ediție a Conferinței Internaționale *“Știința și tehnologia în contextul
43 dezvoltării durabile”*, Universitatea de Petrol și Gaze, Ploiești, noiembrie 2010]. Există
44 o metodă de preparare a cleiului de iepure în vederea obținerii grundului și a lianților în
45 pictură, care presupune un raport clei:apă de 1:10, 1% sulfat de aluminiu sau formaldehidă,
46 5% glicerină, 5...10% uree, și încălzirea pe baie de apă, după 24 h [[http://www.lucas-
47 impex.ro/auritura/cleiuri-si-rasini/clei-de-iepure-vrac-bormawachs.html](http://www.lucas-impex.ro/auritura/cleiuri-si-rasini/clei-de-iepure-vrac-bormawachs.html)]. Este cunoscută

RO 128507 B1

o metodă de obținere a unui compozit pe bază de rășină termostabilă, având ca ranfort deșeuri de in în valoare de 10...80%, din care cel mult 30% sunt fibre liberiene cu o lungime medie mai mică de 2 mm [US 6114416 (A), 5.09.2000, Cargill Ltd, Kolla, F., Balatinecz, J., **Flax shives reinforced thermosetting resin composition**]. De asemenea, există un procedeu de obținere a unei compoziții de clei de oase utilizată ca adeziv pentru pânza de pictură și lipirea obiectelor artizanale [<http://www.profiart.ro/catalog/product/clei-de-oase>]. Este cunoscut un procedeu de finisare a țesăturilor de in, bumbac și mătase artificială [GB414576(A), 9.08.1934, IG Farbenindustrie AG, **Improvements in finishing textiles**], care utilizează o pastă din amidon de cartofi tratată cu formaldehidă, în prezența oxalatului de amoniu. În cazul țesăturilor din mătase artificială, tratarea cu oxalat de amoniu și dioxid de titan se face la temperaturi de 60...70°C, urmată de uscare timp de 15 min la temperatura de 100°C. Se face referire la amestecul aceton-formaldehidă, cunoscut pentru solubilitatea acestuia în apă, și conversia în forme insolubile pe fibre, prin acțiunea agenților alcalini de condensare [GB414576(A), 9.08.1934, IG Farbenindustrie AG, **Improvements in finishing textiles**]. Se pot obține materiale compozite prin utilizarea de fibre naturale (bumbac, iută, in, ramie, sisal și cânepă) și sintetice, pentru ranforsarea olefinelor, poliuretanului și a altor matrice tradiționale [Tessinova P., **“Advances in Composite Materials - Analysis of natural and Man-Made Materials”**, Publisher InTech, 09/09/2011]. Aceste documente care descriu stadiul tehnicii în domeniu nu oferă suficiente informații pentru ca un specialist să obțină un material compozit biodegradabil cu proprietăți superioare celor deja cunoscute, folosind țesături de in și o matrice din material proteic, cum ar fi desimea firelor în urzeală și în bătătură, modul de dispunere a straturilor de țesătură și raportul de masă dintre materialul textil și materialul proteic. Metodele prezentate anterior sunt utilizate pentru tratarea suprafeței țesăturilor, neconducând la obținerea unui compozit unitar, rezistent, durabil, ce poate fi folosit la realizarea unor produse finite.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de preparare a matricei (bio)degradabile, în vederea obținerii unui material compozit, armat cu țesături din fibre liberiene.

Procedeu conform invenției urmărește pentru prima dată obținerea unei matrice din material proteic aderent la ranfortul textil. Deoarece utilizarea materialului proteic ca atare conduce la compozite casante și cu rezistență slabă, a fost necesară reticularea acestuia folosind o rășină hidrosolubilă, pe bază de prepolimer aceton-formaldehidic.

La scară industrială, procedeu este utilizat pentru obținerea de compozite stratificate, din materiale textile, cu următoarele aplicații potențiale: obiecte de uz ambiental, materiale fono și termoizolante, materiale ce înlocuiesc placajul din lemn, care este foarte scump. Totodată, prin intermediul aceluiași procedeu, se pot obține piese curbate în forme complicate, dacă uscarea materialului compozit se realizează pe un suport care conferă forma dorită.

Procedeu conform invenției prezintă avantajul că, prin introducerea țesăturilor de ranforsare în sistemul de polimerizare/reticulare al matricei, s-au obținut plăci compozite dure și rigide, cu o bună stabilitate în timp. În același timp, folosirea agentului de reticulare în adezivul pe bază de material proteic conduce la o creștere a viscozității matricei, și la reducerea consumului energetic din timpul uscării, datorită temperaturilor coborâte, necesare pregătirii matricei reticulate (30...40°C), și datorită faptului că, simultan cu reacția de reticulare, începe faza de uscare și consolidare a compozitului. Prepararea matricei reticulate și procesul de uscare se desfășoară într-o fază unică a tehnologiei de realizare a compozitului.

RO 128507 B1

1 Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

3 Procedeele utilizate au condus la realizarea de materiale compozite din țesătură de în
5 100%, din fire de urzeală Nm 5/2 și fire de bătătură Nm 5, cu desimea în urzeală de
7 72 fire/10 cm, și desimea în bătătură de 62 fire/10 cm, și matrice din material proteic (CO₄)
9 pe bază de clei de oase (CO), rășină aceton-formaldehidică (RAF1) și glicerină (plastifiant)
11 (G1). La prepararea CO₄ se folosesc următoarele proporții: CO - 100 părți, G1 - 10 părți,
RAF1 - 4 părți, apă - 150 părți. Se calculează cantitatea de matrice pe bază de CO necesară,
în funcție de masa materialului de armare luat în lucru, și de raportul matrice/material de
armare ce are valorile optime cuprinse în intervalul 7/5...8/5. Spre exemplu, pentru un raport
3/2 și o cantitate Q_T de material textil, cantitatea de matrice Q_m se calculează conform
relației (1):

$$13 \quad Q_m = \frac{3}{2} \cdot Q_T \quad g \quad (1)$$

15 Cantitatea de material proteic Q_{CO} necesară se calculează conform relației (2):

$$17 \quad Q_{CO} = \frac{110}{114} \cdot Q_m \quad g \quad (2)$$

19 Cantitățile de glicerină Q_{G1} și agent de reticulare Q_{RAF} necesare se calculează conform
21 relațiilor (3) și (4):

$$23 \quad Q_{G1} = 0,1 \cdot Q_{CO} \quad g \quad (3)$$

$$25 \quad Q_{RAF} = 0,04 \cdot Q_{CO} \quad g \quad (4)$$

27 RAF1 se introduce în compoziția CO₄ sub formă de soluție apoasă, cu o concentrație
de 10...60%. Viteza de reticulare/întărire, determinantă pentru procesarea (depunerea)
matricei, poate fi controlată atât prin temperatura de lucru, cât și prin concentrația de agent
29 de reticulare. Valorile corespunzătoare sunt: maximum 55°C, concentrația de 40%.
Cantitatea de soluție 40% de RAF1, M_{solRAF1}, necesară se calculează conform relației (5):

$$31 \quad M_{solRAF} = 2,5 \cdot Q_{RAF} \quad g \quad (5)$$

33 Cantitatea de apă W_{RAF} din M_{solRAF} g de soluție RAF1 se calculează conform
relației (6):

$$35 \quad W_{RAF} = 0,6 \cdot M_{solRAF} \quad g \quad (6)$$

Cantitatea de apă W_{CO4} ce intră în compoziția CO₄ se calculează conform relației (7):

$$37 \quad W_{CO4} = 1,5 \cdot Q_{CO} \quad g \quad (7)$$

Cantitatea de apă W_{CO} utilizată la umflarea CO se calculează conform relației (8):

$$39 \quad W_{CO4} - W_{RAF} = W_{CO} \quad g \quad (8)$$

41 Compoziția CO₄ se obține prin amestecarea, în proporțiile prestabilite, a soluțiilor de
CO, RAF1 și G1 la o temperatură ce nu trebuie să depășească 60°C. Înainte de aplicarea
43 compoziției CO₄ calde pe materialul textil, acesta din urmă se umețează fie cu apă, fie cu
o soluție diluată de RAF1. Se aplică CO₄ fluidă pe ambele fețe ale materialului textil umețat,
45 apoi materialul se usucă până la o masă constantă. Regimul termic al procesului de obținere
a materialului compozit trebuie astfel reglat încât formularea CO₄ să aibă o fluiditate
convenabilă aplicării pe materialul textil, iar întărirea matricei înainte și în timpul aplicării să
fie evitată.

RO 128507 B1

Procedeul de obținere a (bio)compozitului implică suprapunerea straturilor de material textil astfel încât dispunerea țesăturii să alterneze pe direcția urzelii, respectiv, a bătăturii alternativ cu matricea din material proteic, urmată de consolidare prin presare la cald, la o presiune cuprinsă între 0,1 și 0,6 MPa. Procedeul a condus la obținerea de materiale compozite cu patru straturi de țesături, cu rezistență la tracțiune cuprinsă între 11 și 25 MPa, alungirea la rupere între 17 și 25%, și modul de elasticitate cuprins între 315 și 496 MPa.

Exemplul 2

Procedeul utilizat a condus la realizarea de materiale compozite din țesătură de in 100%, din fire de urzeală Nm 5/2 și fire de bătătură Nm 5, cu desimea în urzeală de 34 fire/10 cm și desimea în bătătură de 45 fire/10 cm, și matrice din material proteic CO₄ pe bază de clei de oase (CO), rășină aceton-formaldehidică (RAF1) și glicerină (plastifiant) (G1).

Pentru prepararea matricei s-a folosit aceeași rețetă cu cea utilizată la exemplul 1. Înainte de aplicarea compoziției CO₄ calde pe materialul textil, acesta din urmă se supune operației de aburire timp de 15 min. Procedeul de obținere a materialului compozit stratificat a fost același ca cel utilizat în cadrul exemplului 1, obținându-se materiale compozite cu patru straturi de țesături, cu rezistența la tracțiune cuprinsă între 17 și 28 MPa, alungirea la rupere între 2 și 9%, și modul de elasticitate cuprins între 110 și 420 Mpa.

RO 128507 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui compozit biodegradabil, pe bază de țesătură de in, **caracterizat prin aceea că** se suprapun 4 straturi de armare, din țesătură de in 100%, în mod alternant pe direcția urzelii și a bătăturii, cu o matrice din material proteic, obținută prin amestecarea a 100 părți material proteic pe bază de clei de oase, 10 părți glicerină, 4 părți rășină aceton formaldehidică și 150 părți apă, și încălzirea amestecului astfel obținut pe baie de apă, la o temperatură de 60...65°C, astfel încât raportul între cantitatea de matrice proteică pe bază de clei de oase și materialul de armare să fie cuprins în intervalul 7/5...8/5, consolidarea compozitului realizându-se ulterior prin termopresare la o presiune de 0,1...0,6 MPa.

11

13

2. Procedeu de obținere a unui compozit biodegradabil, pe bază de țesătură de in, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** țesătura de in 100% este alcătuită fie din fire de urzeală 5/2 N/m cu desimea de 72 fire/10 cm, și fire de bătătură 5 Nm cu desimea de 62 fire/10 cm, fie din fire de urzeală 5/2 Nm cu desimea de 34 fire/10 cm, și fire de bătătură 5 Nm cu desimea de 45 fire/10 cm.

15

17

3. Procedeu de obținere a unui compozit biodegradabil, pe bază de țesătură de in, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** țesătura de in 100%, alcătuită din fire de urzeală 5/2 Nm cu desimea de 34 fire/10 cm, și fire de bătătură 5 Nm cu desimea de 45 fire/10 cm, se supune în prealabil unei operații de aburire timp de 15 min.

19



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 380/2017