



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00873

(22) Data de depozit: 06.09.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

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

(72) Inventatori:
• PANAITESCU DENIS MIHAELA,
STR. PIAȚA M. KOGĂLNICEANU NR 8,
SC. B, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• FRONE ADRIANA NICOLETA,
STR. UIOARA NR. 4, BL. 50, SC. 3, AP. 60,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• IORGA MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BARSESCU NR.10, BL.V19,
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZITE POLIMERICE CU NANOFIBRE CELULOZICE ȘI
PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA

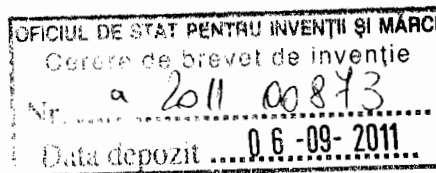
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric cu nanofibre celulozice, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Compozitul conform invenției este constituit din 1...30 părți nanofibre celulozice cu un diametru de 10...60 nm, factor de formă de 10...50 și grad de cristalinitate de minimum 80%, până la 30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat, 40...99 părți matrice polimerică și până la 3 părți stabilizator. Procedeu conform invenției constă, într-o primă variantă, din amestecarea componentelor într-un malaxor dotat cu rotorii σ și o rotire contrasens, la o temperatură în funcție de tipul matricei

polimerice, urmată de mărunțire, sau, într-o altă variantă, din amestecarea componentelor la temperatura camerei și apoi într-un extruder dublu șneac, la o temperatură în funcție de tipul matricei polimerice, urmată de granulare, în ambele variante, materialul poate fi folosit ca atare sau drept concentrat în proporție de până la 30%.

Revendicări: 5
Figuri: 1





COMPOZITE POLIMERICE CU NANOFIBRE CELULOZICE SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTORA

Domeniul tehnic

Inventia se refera la compozite din polimeri si nanofibre celulozice si la procedeele de obtinere a acestora. Nanofibrele celulozice si compozitele din polimeri si aceste nanofibre apartin noii generatii de produse prietenoase mediului care se incadreaza in efortul de aliniere a României la legislația UE în privința mediului. Procedeele care fac obiectul inventiei se incadreaza in noile directii de cercetare care impun dezvoltarea unor tehnologii noi, cu impact minim asupra mediului, fără emisii toxice și produse secundare, folosind în proporție cât mai mare resurse naturale regenerabile. Nanofibrele celulozice folosite in aceasta inventie sunt sub forma pulverulenta, uscata si prezinta dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate.

Compozitele din polimeri si 0,5 – 30% nanofibre celulozice se obtin pe instalatiile de prelucrare in topitura specifice polimerilor termoplastici si prezinta proprietati mecanice mai bune decat polimerii folositi ca matrice. Ele pot fi folosite ca inlocuitori ai compozitelor traditionale, cu fibre de sticla, negru de fum sau alte umpluturi daunatoare mediului, in aplicatiile tehnice in care aceste compozite polimerice se folosesc in prezent, fiind o solutie tehnica ecologica. Se mentioneaza doar cateva dintre acestea: repere pentru industria auto (panouri, elemente de bord, carcase, manere, aparatori si altele), electrotehnica (carcase, rame, casete, plachete si altele), transporturi, constructii, articole sportive si bunuri de larg consum. In plus ele pot fi folosite la obtinerea de repere IT si ambalaje.

Stadiul tehnicii

Compozitele polimerice cu diverse tipuri de umpluturi sunt folosite in aproape toate domeniile industriale datorita proprietatilor superioare comparativ cu cele ale polimerilor ca atare. Problemele actuale legate de mediu au condus la inlocuirea partiala a umpluturilor sintetice cu cele provenite din resurse naturale. Fibrele celulozice, de dimensiuni micronice, originare din lemn sau din diferite plante anuale, sunt utilizate de mai mulți ani pentru ranforsarea polimerilor, dar nanofibrele celulozice prezinta avantaje nete comparativ cu fibrele micronice. Rezistența înaltă a nanofibrelor celulozice, împreună cu celelalte avantaje economice și ecologice, le recomanda ca agenti eficienti de ranforsare a polimerilor. In concentratie mult mai mica decat fibrele micronice ele induc modificari ale proprietatilor

mecanice, termice si a altor proprietati ale polimerilor matrice. Interesul actual este direcționat către utilizarea acestor nanofibre în realizarea de nanocompozite și nanomateriale in care nanoumplutura celulozica sa inlocuiasca agenti de ranforsare traditionali dar periculosi pentru mediu, precum fibrele de sticla, negru de fum si altele.

Se cunosc cateva procedee de obtinere a compozitelor polimerice folosind nanofibrilele celulozice ca agenti de ranforsare. In patentul US 6103790 sunt descrise mai multe procedee de folosire a microfibrilelor celulozice cu factor mare de forma (preferabil microfibrile din tunicate) pentru ranforsarea latexurilor polimerice. Unul din aceste procedee descrie obtinerea latexurilor ranforsate prin amestecarea directa a unei suspensii apoase de polimer termoplastic amorf (latex de poliacrilat de butil, polistiren si copolimeri ai acestora) si a suspensiei de microfibrile celulozice preparate prin dezintegrare mecanica (procedeu Weibel) astfel incat concentratia de microfibrile celulozice in suspensia de material compozit sa nu depaseasca 10%. Materialul compozit obtinut prin evaporarea latexului prezinta proprietati mecanicemai bune, de exemplu rezistenta la limita superioara de curgere a matricei (80 MPa) creste cu 50% (120 MPa) in cazul folosirii a 6% microfibrile celulozice. De asemenea, produsele obtinute prin evaporarea latexului prezinta o stabilitate marita la temperaturi inalte, de peste 200°C fiind utile pentru vopsele, lacuri, cerneluri, adezivi si grunduri cu proprietati imbunatatite. Un alt procedeu descris in patentul US 6103790 consta in obtinerea de repere din compozit cu microfibrile celulozice prin liofilizarea latexurilor ranforsante urmata de presarea la cald a produsului liofilizat. Prin acest procedeu se obtin materiale cu proprietati mai slabe decat in cazul procedeuului de evaporare. Prin folosirea procedeuului de extrudare a produsului liofilizat se pot obtine repere pentru electrotehnica (de exemplu conectori) cu proprietati mecanice mai bune in cazul in care se lucreaza cu concentratii mari de microfibrile celulozice. Latexurile ranforsate si liofilizate pot fi folosite si la obtinerea de placi, filme si alte repere prin presare sau injectie la temperatura inalta. Principalul dezavantaj al materialelor obtinute in cadrul acestui brevet este limitarea matricei polimerice la acei polimeri care pot forma dispersii coloidale in apa si anume latexurile polimerice care se obtin prin polimerizare in emulsie. In plus, acestea trebuie sa prezinte o temperatura de trazitie vitroasa (Tg) intre -40°C si 90°C. Cu exceptia poliacrilatului de butil, a polistirenului si copolimeri ai acestora precum si a unor sorturi de poliacetat de vinil nici un alt polimer termoplastic nu poate fi folosit pentru obtinerea compozitelor ranforsate folosind procedeele descrise in acest brevet.

Un procedeu brevetat de Tetsuo Kondo (US 2010/0240806 A1) permite obtinerea unui material compozit aproape 100% biodegradabil pornind de la acid polilactic si nanofibre

celulozice. Materialul compozit este obtinut, conform inventiei, prin amestecarea pulberii de acid polilactic cu nanofibrele celulozice si cu apa, materialul obtinut fiind uscat la 105°C pentru indepartarea apei si prelucrat prin topire la 200°C prin oricare din procedeele (injectie, presare, calandrare). Desi se stipuleaza in brevet obtinerea unor proprietati mecanice mult mai bune in cazul materialului cu 1 sau 10% nanofibre decat in cazul martorului de acid polilactic (care nu contine nanofibre), este posibil ca aceste modificari sa se datoreze mai mult recristalizarii PLA decat adaosului de nanofibre din cauza continutului mare de umiditate care intervine in proces prin folosirea apei ca agent de dispersie. Oricum, metoda nu se poate aplica decat in cazul unei matrici de acid polilactic.

In patentul US 7691473 B2 este descris un procedeu de obtinere a compozitelor polimerice din rasini termoreactive de tip poliesteri aromatici sau alifatici, poliesteri nesaturati si celuloza bacteriala sau microfibrilara. Procedeu consta in impregnarea unui substrat sub forma unei placi din nanofibre aglomerate cu rasini acrilice sau fenolice. Procedeu este aplicabil numai rasinilor termoreactive.

Pentru folosirea nanofibrelor celulozice la obtinerea materialelor compozite cu matrice polimeri termoplastici prin procedeele uzuale de prelucrare (malaxare, extrudare sau injectie) este necesar ca celuloza microfibrilara sa fie livrata ca gel uscat sau ca pulbere care sa poata fi amestecata cu granulele sau pulberea de polimer folosind mijloacele conventionale de amestecare. Un procedeu de uscare a suspensiei celulozice este descris in WO 2010/102802 si consta in trecerea suspensiei de microfibrile celulozice peste o suprafata rece (nu mai mult de -100°C, de preferinta intre -40 si -80°C) care sa permita inghetarea suspensiei si uscarea particulelor inghetate in curent de aer rece (in pat fluidizat).

Din analiza literaturii de brevete si a articolelor publicate a reiesit ca nu exista procedee de obtinere a compozitelor din polimeri termoplastici si nanofibre de celuloza care sa se poata aplica pe instalatiile de prelucrare de mare productivitate specifice acestor polimeri.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia

Exista multe procedee de obtinere a compozitelor polimerice din polimeri termoplastici si umpluturi celulozice de dimensiuni *micronice* atat in literatura de brevete cat si in articole, dar foarte putine se refera la obtinerea de nanocompozite din polimeri termoplastici si *nanofibre de celuloza*, acestea referindu-se doar la obtinerea de pelicule sau compozite stratificate si fiind limitate doar la polimeri pelicologeni sau rasini termoreactive. Acest fapt se datoreaza dificultatii dispersarii in polimeri, insolubili in apa, a nanofibrelor

celulozice care rezulta sub forma de suspensii diluate in apa. De asemenea, diferenta mare dintre hidrofilicitatea fibrelor celulozice si hidrofobicitatea celor mai multi polimeri uzuali face ca dispersia la nanoscala a nanoumpluturii celulozice in topitura de polimer sa nu poata fi atinsa, rezultand de regula aglomerari micronice de nanofibre in matricile polimerice. Introducerea unor agenti de cuplare sau modificarea superficiala a nanofibrelor a condus doar la putine rezultate remarcabile conform datelor publicate.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia se refera la obtinerea unor materiale compozite folosind polimeri termoplastici si materiale de ranforsare din resurse naturale regenerabile, nanofibrele celulozice, care sa inlocuiasca materialele compozite cu fibre de sticla, negru de fum si alte umpluturi nocive mediului utilizate in prezent, folosind pentru obtinerea materialelor compozite instalatii de prelucrare in topitura, specifice polimerilor termoplastici. Prin amestecarea polimerilor termoplastici sub orice forma (pulberi, granule, fibre, latexuri) cu nanofibre celulozice sub forma pulverulenta, uscata, in proportie mica (de la 1%), folosind oricare din procedeele de malaxare, extrudare, presare sau injectie, cu sau fara adaos de agenti de tratare/cuplare, se obtin materiale compozite ranforsate, caracterizate prin cresterea rezistentei la rupere cu cel putin 20% si a modulului de elasticitate cu cel putin 10%. Materialul compozit se poate obtine sub forma de placi, fire sau granule fiind posibila folosirea lui la obtinerea prin termoformare, injectie, extrudare-profilare a unui numar mare de reperi pentru industrie. Materialul compozit poate fi obtinut si direct sub forma de reper, eliminandu-se astfel fazele intermediare de amestecare si granulare.

Descrierea inventiei

Conform celor prezentate mai sus, nu exista procedee care sa asigure o buna dispersie a nanofibrelor celulozice in matrici polimerice precum polietilena si copolimeri ai acesteia, polipropilena si copolimeri ai acesteia, poliamide, polistiren si copolimeri, policarbonat si altii, care sa foloseasca utilajele de prelucrare in topitura specifice polimerilor termoplastici.

Procedeele de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrelor celulozice permit obtinerea unor nanocompozite cu caracteristici controlate, caracterizate printr-o distributie uniforma a nanofibrelor in matricea de polimer si proprietati mecanice mult superioare matricei de la care s-a plecat chiar in cazul utilizarii a unei concentratii reduse de nanofibre.

Primul procedeu de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrele celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca 1.....30 parti nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme si un grad inalt de cristalinitate si 70.....99 parti polimer matrice se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu

rotori sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 30 si 120 min^{-1} timp de 5...15 min, la o temperatura cuprinsa intre 150 si 300 $^{\circ}\text{C}$, in functie de tipul matricei polimerice fiind apoi profilat pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand materialul compozit MC1 sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 20-60 minute, preferabil intre 25 si 40 de minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35 $^{\circ}\text{C}$ si apoi intr-un extruder dublusnec cu $L/D = 20 - 30$ la o temperatura variind intre 150 si 300 $^{\circ}\text{C}$ in functie de polimerul folosit ca matrice fiind granulat si rezultand granule de material compozit MC2.

Al doilea procedeu de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrele celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca 5.....35 parti nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme si un grad inalt de cristalinitate, 5.....45 parti agent de tratare de tip copolimer grefat si 20 pana la 90 parti polimer matrice se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu rotori sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 30 si 120 min^{-1} timp de 5...15 min, la o temperatura cuprinsa intre 150 si 300 $^{\circ}\text{C}$, in functie de tipul matricei polimerice, concentratul obtinut profilandu-se pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand concentratul C1 sub forma de macinatura sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 20-60 minute, preferabil intre 25 si 40 de minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35 $^{\circ}\text{C}$ si apoi, intr-un extruder dublusnec cu $L/D = 20 - 30$ la o temperatura variind intre 150 si 300 $^{\circ}\text{C}$ in functie de polimerul folosit ca matrice, rezultand dupa granulare concentratul C2 sub forma de granule, compozitele C1 sau C2 putand fi folosite ca atare la obtinerea de repere prin extrudare, injectie, presare, etc sau folosite drept concentrate si amestecate cu polimerul matrice in proportie variind intre 1,5/98,5 – 70/30 prin oricare din procedeele malaxare sau extrudare, folosind malaxor cu rotori sigma sau de alt tip, extruder mono sau dublusnec cu sau fara sistem de profilare, cuplate sau nu la un sistem de granulare, rezultand, dupa caz, granule de material compozit cu nanofibre de celuloza (MC3) sau direct reperul extrus sau prin injectie folosind o masina de injectie cu snec piston sau cu piston, orizontala sau verticala rezultand direct repere din material compozit polimer –nanofibre de celuloza.

Compozitele polimerice cu nanofibre celulozice conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca sunt constituite fie din 1.....30 parti nanofibrele celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul intre 10 si 50 nm, factorul de forma intre 10 si 50 si un grad inalt de cristalinitate si 70.....99 parti polimer matrice, fie din 0,5.....30 parti nanofibre celulozice cu proprietatile prezentate mai sus, 0.....30 parti agent de tratare de tip copolimer grefat, de tipul polietilena sau polipropilena grefata cu 0,1.....5% gravimetric anhidrida maleica, policlorura de vinil grefata cu 3.....30% metacrilat de metil sau acrilat de

butil, 99,5.....40 parti matrice polimerica polietilena si copolimeri ai acesteia, polipropilena si copolimeri ai acesteia, poliamida 6 sau poliamida 11 sau poliamida 12 sau aliaje din poliamida si alti polimeri si 0.....3 parti stabilizator de tip fenol impiedicat steric sau derivati de alchil staniu, carboxilati metalici, alchil fosfiti in cazul folosirii unui copolimer al clorurii de vinil ca agent de compatibilizare.

Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- reducerea consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului, prin utilizarea ca umpluturi ecologice in compozitele polimerice a nanofibrelor celulozice provenind din resurse regenerabile;

- evitarea obtinerii de produse secundare si deseuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere

- realizarea prin operatii de prelucrare pe instalatii de mare productivitate, specifice polimerilor termoplastici, a unor materiale cu caracteristici noi care largesc semnificativ domeniile de aplicare ale polimerilor;

- materialele din polimeri si nanofibre de celuloza conform inventiei pot fi folosite ca inlocuitori ai compozitelor traditionale, cu fibre de sticla, daunatoare mediului, in aplicatiile tehnice in care aceste compozite polimerice se folosesc in prezent, fiind o solutie ecologica care protejeaza mediul inconjurator;

- compozitele din polimeri termoplastice si nanofibre celulozice pot fi recuperate si reutilizate pe aceleasi instalatii de mai multe ori intr-un ciclu de viata, ca atare sau in amestec cu material virgin.

Compozitele polimerice cu nanofibre de celuloza s-au obtinut prin amestecare in topitura urmata de granulare folosind sau nu un concentrat de nanofibre. Compozitele obtinute au fost caracterizate prin:

- incercari mecanice la tractiune, modul de elasticitate, rezistenta maxima la tractiune si alungire la rupere utilizand o masina universala Instron 3382 cu extensiometru video, celula de forta de 1KN, viteza de incercare de 2 mm/min, epruvete tip 5A conform SR EN ISO 527.
- microscopie de forta atomica AFM pentru determinarea dimensiunilor si dispersiei acestora folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz folosind un cantilever de siliciu netratat.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1

O cantitate de 2,5 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate de peste 80%, se amesteca cu 247,5 g poliamida 11 intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 180°C cu viteza de 100 rpm timp de 10 minute. Compozitul MC1-1 obtinut se profileaza pe valt. Pentru caracterizare se preseaza placi cu dimensiunile 150x150x2 mm din care se stanteaza epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 1 comparativ cu poliamida simpla, prelucrata in aceleasi conditii (M).

Exemplul 2

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca 7,5 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate de peste 80% se amesteca cu 242,5 g poliamida 11, obtinandu-se compozitul MC1-2 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1.

Exemplul 3

Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca 20 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate de peste 80% se amesteca cu 230 g poliamida 11, obtinandu-se compozitul MC1-3 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1. Nanofibrele celulozice nu prezinta aglomerari in materialul compozit, dispersandu-se in sensul curgerii in faza de prelucrare, asa cum se observa in imaginea AFM din Fig. 1.

Exemplul 4

O cantitate de 12,5 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un grad inalt de cristalinitate de peste 80% se amesteca cu 237,5 g poliamida 11 intr-un amestecator rotativ timp de 40 minute la temperatura camerei si apoi intr-un extruder dublusnec cu $L/D = 20$ la o temperatura variind intre 170 si 230°C de la alimentare la capul de extrudere, firele obtinute fiind granulate si rezultand granule de material compozit MC2. Din acest material se obtin epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Caracteristicile mecanice obtinute sunt prezentate in Tabelul 1.

Exemplul 5

O cantitate de 30 g nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme (diametrul intre 10 si 60 nm), factor de forma mare (intre 10 si 50) si un

grad inalt de cristalinitate de peste 80% se amesteca cu 110 g copolimer clorura de vinil grefata cu 6% metacrilat de metil si cu 110 g poliamida 11 intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 175°C cu viteza de 80 rpm timp de 8 minute. Materialul obtinut se profileaza pe valt si se macina intr-o moara cu cutite rezultand concentratul C1.

Exemplul 6

O cantitate de 30,5 g concentrat C1 de nanofibrele celulozice obtinut conform exemplului 5 se amesteca cu 219,5 g poliamida 11 intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 175°C cu viteza de 80 rpm timp de 5 minute. Materialul obtinut se profileaza pe valt si se macina intr-o moara cu cutite rezultand compozitul MC3-1 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1.

Exemplul 7

O cantitate de 90 g concentrat C1 de nanofibrele celulozice obtinute conform exemplului 5 se amesteca cu 155 g poliamida 11 si 5 g di-n-octyltin-2-ethyl-n-hexyldithioglycollate intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 175°C cu viteza de 80 rpm timp de 8 minute. Materialul obtinut se profileaza pe valt si se macina intr-o moara cu cutite rezultand compozitul MC3-2 cu caracteristicile mecanice din Tabelul 1.

Tabelul nr. 1

Compozit	Alungire la rupere %	Rezistenta la rupere MPa	Rezistenta la limita de curgere MPa	Modulul de elasticitate secant MPa
M	17,4	20,8	29,6	1289
MC1-1	11,8	27,1	31,8	1351
MC1-2	10,5	29,2	34,8	1391
MC1-3	8,3	31,8	35,7	1565
MC2	7,6	26,8	31,7	1495
MC3-1	12,9	24,5	37,2	1449
MC3-1	6,8	27,7	31,6	1380

Revendicari

1. Un procedeu de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrele celulozice **caracterizat prin aceea ca** se obtin din 1.....30 parti nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme si un grad inalt de cristalinitate si 70.....99 parti polimer matrice care se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 30 si 120 min⁻¹ timp de 5....15 min, la o temperatura cuprinsa intre 150 si 300⁰C, in functie de tipul matricei polimerice, fiind apoi profilat pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand materialul compozit MC1 sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 20-60 minute, preferabil intre 25 si 40 de minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35⁰C si apoi intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 – 30 la o temperatura variind intre 150 si 300⁰C in functie de polimerul folosit ca matrice, fiind granulat si rezultand granule de material compozit MC2.

2. Un procedeu de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrele celulozice **caracterizat prin aceea ca** se obtin din 5.....35 parti nanofibrele celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand dimensiuni uniforme si un grad inalt de cristalinitate, 5.....45 parti agent de tratare de tip copolimer grefat si 20 pana la 90 parti polimer matrice se amesteca 1) direct intr-un malaxor dotat cu rotorii sigma, cu rotire in contrasens, cu viteza cuprinsa intre 30 si 120 min⁻¹ timp de 5....15 min, la o temperatura cuprinsa intre 150 si 300⁰C, in functie de tipul matricei polimerice, concentratul obtinut profilandu-se pe valt in foaie, care se marunteste intr-o moara cu cutite rotative, rezultand concentratul C1 sub forma de macinatura sau 2) mai intai intr-un amestecator rotativ timp de 20-60 minute, preferabil intre 25 si 40 de minute la o temperatura cuprinsa intre 20 si 35⁰C si apoi, intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 – 30 la o temperatura variind intre 150 si 300⁰C in functie de polimerul folosit ca matrice, rezultand dupa granulare concentratul C2 sub forma de granule.

3. Un procedeu de obtinere a compozitelor polimerice cu nanofibrele celulozice **caracterizat prin aceea ca**, concentratele conform revendicarii 2 se folosesc ca atare la obtinerea de repere prin extrudere, injectie, presare, etc sau sunt folosite drept concentrate si amestecate cu polimerul matrice in proportie variind intre 1,5/98,5 – 70/30 prin oricare din procedeele malaxare sau extrudere, folosind malaxor cu rotorii sigma sau de alt tip, extruder mono sau dublusnec cu sau fara sistem de profilare, cuplate sau nu la un sistem de granulare, rezultand, dupa caz, granule de material compozit cu nanofibre de celuloza (MC3) sau direct reperul extras sau prin injectie folosind o masina de injectie cu snec piston sau cu piston,

orizontala sau verticala rezultand direct repere din material compozit polimer –nanofibre de celuloza.

4. Compozitele polimerice cu nanofibre celulozice conform revendicarii 1 **caracterizate prin aceea ca** sunt constituite din 1.....30 parti nanofibrele celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul intre 10 si 50 nm, factorul de forma intre 10 si 50 si un grad de cristalinitate de peste 80% si 70.....99 parti polimer matrice.

5. Compozitele polimerice cu nanofibre celulozice conform revendicarii 9 **caracterizate prin aceea ca** sunt constituite din 0,5.....30 parti nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul intre 10 si 50 nm, factorul de forma intre 10 si 50 si un grad de cristalinitate de peste 80%, 0.....30 parti agent de tratare de tip copolimer grefat, de tipul polietilena sau polipropilena grefata cu 0,1.....3% gravimetric anhidrida maleica, policlorura de vinil grefata cu 3.....30% metacrilat de metil sau acrilat de butil, 99.5.....40 parti matrice polimerica polietilena si copolimeri ai acesteia, polipropilena si copolimeri ai acesteia, poliamida 6 sau poliamida 11 sau poliamida 12 sau aliaje din poliamida si alti polimeri si 0.....3 parti stabilizator de tip fenol impiedicat steric sau derivati de alchil staniu, carboxilati metalici, alchil fosfiti in cazul folosirii unui copolimer al clorurii de vinil ca agent de compatibilizare.

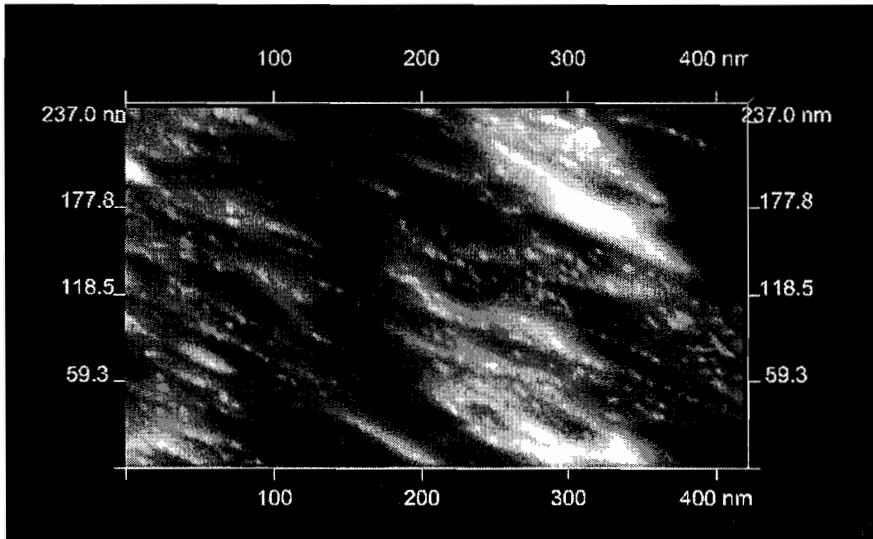


Fig. 1