



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00873**

(22) Data de depozit: **06.09.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2015** BOPI nr. **10/2015**

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

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

(72) Inventatori:  
• **PANAITESCU DENIS MIHAELA,  
PIAȚA MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.8,  
SC.B, AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **FRONE ADRIANA NICOLETA,  
STR.UJOARA NR.4, BL.50, SC.3, AP.60,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IORGA MICHAELA DOINA,  
STR.AGATHA BĂRSESCU NR.10, BL.V 19,  
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2010240806 (A1); US 6103790**

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



1           Invenția se referă la compozite polimerice cu nanofibre celulozice și la procedee de  
obținere a acestora. Nanofibrele celulozice și compozitele din polimeri conținând aceste  
3 nanofibre aparțin noii generații de produse prietenoase mediului, care se încadrează în  
efortul de aliniere a României la legislația UE în privința mediului. Ele pot fi folosite ca înlocui-  
5 tori ai compozitelor tradiționale, cu fibre de sticlă, negru de fum sau alte umpluturi dăună-  
toare mediului, în aplicațiile tehnice în care aceste compozite polimerice se folosesc în pre-  
7 zent, fiind o soluție tehnică ecologică. Se menționează doar câteva dintre acestea: repere  
pentru industria auto (panouri, elemente de bord, carcase, mânere, apărători și altele), elec-  
9 trotehnică (carcase, rame, casete, plachete și altele), transporturi, construcții, articole spor-  
tive și bunuri de larg consum. În plus, ele pot fi folosite la obținerea de repere IT și ambalaje.

11           Compozitele polimerice cu diverse tipuri de umpluturi sunt folosite în aproape toate  
domeniile industriale, datorită proprietăților superioare comparativ cu cele ale polimerilor ca  
13 atare. Problemele actuale legate de mediu au condus la înlocuirea parțială a umpluturilor  
sintetice cu cele provenite din resurse naturale. Fibrele celulozice, de dimensiuni microne,  
15 originare din lemn sau din diferite plante anuale, sunt utilizate de mai mulți ani pentru ranfor-  
sarea polimerilor, dar nanofibrele celulozice prezintă avantaje nete comparativ cu fibrele  
17 microne. Rezistența înaltă a nanofibrelor celulozice, împreună cu celelalte avantaje eco-  
nomice și ecologice, le recomandă ca agenți eficienți de ranforsare a polimerilor. În concen-  
19 trație mult mai mică decât fibrele microne ele induc modificări ale proprietăților mecanice,  
termice și a altor proprietăți ale polimerilor matrice. Interesul actual este direcționat către utili-  
21 zarea acestor nanofibre în realizarea de nanocompozite și nanomateriale în care nanoumplu-  
tura celulozică să înlocuiască agenții de ranforsare tradiționali, dar periculoși pentru mediu,  
23 precum fibrele de sticlă, negru de fum și altele asemenea.

25           Se cunosc câteva procedee de obținere a compozitelor polimerice, folosind nanofibri-  
lele celulozice ca agenți de ranforsare. În brevetul **US 6103790**, sunt descrise mai multe pro-  
cedee de folosire a microfibrilelor celulozice cu factor mare de formă (preferabil microfibrile  
27 din tunicate) pentru ranforsarea latexurilor polimerice. Unul dintre aceste procedee descrie  
obținerea latexurilor ranforsate prin amestecarea directă a unei suspensii apoase de polimer  
29 termoplastice amorf (latex de poliacrilat de butil, polistiren și copolimeri ai acestora) și a  
suspensiei de microfibrile celulozice preparate prin dezintegrare mecanică (procedeul  
31 Weibel), astfel încât concentrația de microfibrile celulozice în suspensia de material compozit  
să nu depășească 10%. Materialul compozit, obținut prin evaporarea latexului, prezintă pro-  
33 prietăți mecanice mai bune, de exemplu, rezistență la limita superioară de curgere a matricei  
(80 MPa) crește cu 50% (120 MPa) în cazul folosirii a 6% microfibrile celulozice. De aseme-  
35 nea, produsele obținute prin evaporarea latexului prezintă o stabilitate mărită la temperaturi  
înalte, de peste 200°C, fiind utile pentru vopsele, lacuri, cerneluri, adezivi și grunduri cu pro-  
37 prietăți îmbunătățite.

39           Un alt procedeu descris în brevetul **US 6103790** constă în obținerea de repere din  
compozit cu microfibrile celulozice prin liofilizarea latexurilor ranforsante, urmată de presare  
la cald a produsului liofilizat. Prin acest procedeu, se obțin materiale cu proprietăți mai slabe,  
41 decât în cazul procedeeului de evaporare. Prin folosirea procedeeului de extrudare a produsului  
liofilizat, se pot obține repere pentru electrotehnică (de exemplu, conectori) cu proprietăți  
43 mecanice mai bune, în cazul în care se lucrează cu concentrații mari de microfibrile celulo-  
zice. Latexurile ranforsate și liofilizate pot fi folosite și la obținerea de plăci, filme și alte  
45 repere prin presare sau injecție la temperatură înaltă. Principalul dezavantaj al materialelor  
obținute în cadrul acestui brevet este limitarea matricei polimerice la acei polimeri care pot  
47 forma dispersii coloidale în apă, și anume, latexurile polimerice care se obțin prin polimeri-  
zare în emulsie. În plus, acestea trebuie să prezinte o temperatură de tranziție vitroasă (T<sub>g</sub>)  
49 între -40 și 90°C. Cu excepția poliacrilatului de butil, a polistirenului și copolimerii acestora,  
precum și a unor sorturi de poliacetat de vinil nici un alt polimer termoplastice, nu poate fi  
51 folosit pentru obținerea compozitelor ranforsate, folosind procedeele descrise în acest brevet.

# RO 128508 B1

Un procedeu brevetat de Tetsuo Kondo (**US 2010/0240806 A1**) permite obținerea unui material compozit aproape 100% biodegradabil, pornind de la acidul polilactic și nanofibre celulozice. Materialul compozit este obținut, conform brevetului, prin amestecarea pulberii de acid polilactic cu nanofibrele celulozice și cu apă, materialul obținut fiind uscat la 105°C, pentru îndepărtarea apei și prelucrat prin topire la 200°C prin oricare dintre procedeele de injecție, presare, calandrare. Deși se stipulează în brevet obținerea unor proprietăți mecanice mult mai bune în cazul materialului, cu 1 sau 10% nanofibre, decât în cazul matorului de acid polilactic (care nu conține nanofibre), este posibil ca aceste modificări să se datoreze mai mult recristalizării acidului polilactic, PLA, decât adaosului de nanofibre, din cauza conținutului mare de umiditate care intervine în proces, prin folosirea apei ca agent de dispersie. Oricum, metoda nu se poate aplica decât în cazul unei matrice de acid polilactic.

În brevetul **US 7691473 B2**, este descris un procedeu de obținere a compozitelor polimerice din rășini termoreactive de tip poliesteri aromatici sau alifatici, poliesteri nesaturați și celuloză bacteriană sau microfibrilară. Procedeu constă în impregnarea unui substrat sub forma unei plăci din nanofibre aglomerate cu rășini acrilice sau fenolice. Procedeu este aplicabil numai rășinilor termoreactive.

Pentru folosirea nanofibrelor celulozice la obținerea materialelor compozite cu matrice din polimeri termoplastici prin procedeele uzuale de prelucrare (malaxare, extrudare sau injecție), este necesar ca celuloza microfibrilară să fie livrată ca gel uscat sau ca pulbere care să poată fi amestecată cu granulele sau pulberea de polimer folosind mijloacele convenționale de amestecare. Un procedeu de uscarea a suspensiei celulozice este descris în **WO 2010/102802** și constă în trecerea suspensiei de microfibrele celulozice peste o suprafață rece (nu mai mult de -100°C, de preferință, între -40 și -80°C) care să permită înghețarea suspensiei și uscarea particulelor înghețate în curent de aer rece (în pat fluidizat).

Există multe procedee de obținere a compozitelor polimerice din polimeri termoplastici și umpluturi celulozice de dimensiuni micronice atât în literatura de brevete, cât și în articole, dar foarte puține se referă la obținerea de nanocompozite din polimeri termoplastici și nanofibre de celuloză, acestea referindu-se doar la obținerea de pelicule sau de compozite stratificate și fiind limitate doar la polimeri pelicologeni sau rășini termoreactive. Acest fapt se datorează dificultății dispersării în polimeri insolubili în apă a nanofibrelor celulozice care rezultă sub formă de suspensii diluate în apă. De asemenea, diferența mare dintre hidrofilicitatea fibrelor celulozice și hidrofobicitatea celor mai mulți polimeri uzuali face ca dispersia la nanoscară a nanoumpluturii celulozice în topitura de polimer să nu poată fi atinsă, rezultând de regulă aglomerări micronice de nanofibre în matricele polimerice. Introducerea unor agenți de cuplare sau modificarea superficială a nanofibrelor a condus doar la puține rezultate remarcabile, conform datelor publicate.

Din analiza literaturii de brevete și a articolelor publicate, a reieșit că nu există procedee de obținere a compozitelor din polimeri termoplastici și nanofibre de celuloză care să se poată aplica pe instalațiile de prelucrare de mare productivitate, specifice acestor polimeri.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit polimeric cu conținut de nanofibre celulozice, printr-un procedeu de obținere având parametrii adecvați de prelucrare, astfel încât produsul final să îndeplinească toate caracteristicile tehnice necesare reperelor realizate și să se poată aplica pe instalații de prelucrare de mare productivitate.

Invenția de față rezolvă problema obținerii unor materiale compozite, folosind polimeri termoplastici și materiale de ranforsare din resurse naturale regenerabile, nanofibrele celulozice, care să înlocuiască materialele compozite cu fibre de sticlă, negru de fum și alte umpluturi nocive mediului, utilizate în prezent, folosind pentru obținerea materialelor compozite instalații de prelucrare în topitură, specifice polimerilor.

# RO 128508 B1

1 Compozitul polimeric cu nanofibre celulozice, conform invenției, este constituit din  
0,5...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul cuprins între 10 și  
3 50 nm, factor de formă cuprins între 10 și 50, și un grad de cristalinitate de peste 80%,  
40...99,5 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, polipropi-  
5 lenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12 și, opțional, până  
7 la 30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat, selectat dintre polietilenă sau polipropi-  
8 lenă grefată cu 0,1...3 părți anhidridă maleică, respectiv, policlorură de vinil grefată cu  
9 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și până la 3 părți stabilizator de tip fenol  
împiedicat steric, sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici, alchil fosfiți, părțile fiind  
exprimate în părți gravimetrice.

11 Compozitul polimeric cu nanofibre celulozice, conform celor specificate în prezenta  
invenție, este constituit din 1...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu dia-  
13 metrul între 10 și 50 nm, factor de formă între 10 și 50 și un grad de cristalinitate de peste  
80% și 70...99 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia,  
15 polipropilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12, părțile  
fiind exprimate în părți gravimetrice.

17 Compozitul polimeric cu nanofibre celulozice, conform celor specificate în prezenta  
invenție, mai este constituit din 5...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu  
19 diametrul cuprins între 10 și 50 nm, factor de formă cuprins între 10 și 50, și un grad de  
cristalinitate de peste 80%, 40...90 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și  
21 copolimeri ai acesteia, polipropilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau  
poliamidă 12 și, 5...30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat, selectat dintre polietilenă  
23 sau polipropilenă grefată cu 0,1...3% părți anhidridă maleică, respectiv, policlorură de vinil  
grefată cu 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și până la 3 părți stabilizator de  
25 tip fenol împiedicat steric, sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici, alchil fosfiți, părțile  
fiind exprimate în părți gravimetrice.

27 Procedul de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, definit în pre-  
zenta descriere, constă din amestecarea nanofibrelor celulozice sub formă pulverulentă  
29 uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate, cu polimerul matrice,  
selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, polipropilenă și copolimeri ai acesteia,  
31 poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12 și opțional, cu agentul de tratare de tip copolimer  
grefat, selectat dintre polietilenă sau polipropilenă grefată cu 0,1...3 părți anhidridă maleică,  
33 respectiv, policlorură de vinil grefată cu 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și  
stabilizatorul de tip fenol împiedicat steric sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici,  
35 alchil fosfiți, într-un malaxor prevăzut cu rotorii sigma, cu rotire în contrasens, cu viteză  
cuprinsă între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5...15 min, la o temperatură cuprinsă între 150 și  
37 300°C, în funcție de tipul matricei polimerice, amestecul rezultat fiind apoi profilat în foaie pe  
valț, care se mărunțește într-o moară cu cuțite rotative sau, într-o altă variantă, într-un ames-  
39 tecător rotativ, timp de 20...60 min, preferabil între 25 și 40 min, la o temperatură cuprinsă  
între 20 și 35°C, și apoi într-un extruder dublu șnecc cu raportul lungime/diametru L/D =  
41 20...30, la o temperatură variind între 150 și 300°C, în funcție de polimerul folosit ca matrice,  
din care rezultă un amestec final care este supus granulării, părțile fiind exprimate în părți  
43 gravimetrice.

45 Procedul de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice mai constă  
din aceea că se amestecă 1...30 părți nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată,  
având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate cu 70...99 părți polimer matrice,  
47 într-o primă etapă, într-un amestecător rotativ timp de 20...60 min, preferabil între 25 și 40 min,  
la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, iar în a doua etapă, într-un extruder dublu șnecc,  
49 cu raportul lungime/diametru L/D = 20...30, la o temperatură cuprinsă între 150 și 300°C, în  
funcție de tipul polimerului matrice folosit, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice.

# RO 128508 B1

Procedeul de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, conform invenției, mai constă din aceea că se amestecă 5...30 părți nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate, cu 5...30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat și 40...90 părți polimer matrice se amestecă într-un malaxor dotat cu rotorii sigma, cu rotire în contrasens, cu viteza cuprinsă între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5...15 min, la o temperatură cuprinsă între 150 și 300°C, în funcție de tipul matricei polimerice, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice.

Compozitul polimeric cu nanofibre celulozice, conform invenției, se utilizează pentru obținerea unor repere prin extrudare, injecție sau presare, ca atare sau sub formă de concentrate, prin amestecare cu polimerul matrice în proporții concentrat/polimer matrice variind între 1,5/98,5 și 70/30, prin malaxare sau extrudare, folosind malaxor cu rotorii sigma sau de alt tip sau un extruder mono sau dublu șnec, cu sau fără sistem de profilare, cuplate sau nu la un sistem de granulare, rezultând, după caz, granule de material compozit cu nanofibre de celuloză sau direct în reperul extrus sau prin injecție, folosind o mașină de injecție cu șnec piston sau cu piston, orizontală sau verticală, rezultând direct repere din material compozit polimer cu nanofibre de celuloză.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

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

- evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri, care pun probleme de separare, recuperare sau distrugere;

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

- materialele din polimeri și nanofibre de celuloză, conform invenției, pot fi folosite ca înlocuitori ai compozitelor tradiționale, cu fibre de sticlă, dăunătoare mediului, în aplicațiile tehnice în care aceste compozite polimerice se folosesc în prezent, fiind o soluție ecologică care protejează mediul înconjurător;

- compozitele din polimeri termoplastice și nanofibre celulozice pot fi recuperate și preelucrate pe aceleași instalații de mai multe ori într-un ciclu de viață, ca atare sau în amestec cu material virgin.

Alte avantaje ale aplicării prezentei invenții constau din următoarele: prin amestecarea polimerilor termoplastici sub orice formă (pulberi, granule, fibre, latexuri) cu nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, în proporție mică (de la 1%), folosind oricare dintre procedeele de malaxare, extrudare, presare sau injecție, cu sau fără adaos de agenți de tratare/cuplare, se obțin materiale compozite ranforsate, caracterizate prin creșterea rezistenței la rupere cu cel puțin 20% și a modulului de elasticitate cu cel puțin 10%.

Materialul compozit se poate obține sub formă de plăci, fire sau granule, fiind posibilă folosirea lui la obținerea, prin termoformare, injecție, extrudare-profilare, a unui număr mare de repere pentru industrie. Materialul compozit poate fi obținut și direct sub formă de reper, eliminându-se astfel fazele intermediare de amestecare și granulare.

Procedeele care fac obiectul invenției se încadrează în noile direcții 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 în această invenție sunt sub formă pulverulentă, uscată și prezintă dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate.

# RO 128508 B1

1 Compozitele din polimeri și 0,5...30% nanofibre celulozice se obțin pe instalațiile de  
prelucrare în topitură specifice polimerilor termoplastici și prezintă proprietăți mecanice mai  
3 bune decât polimerii folosiți ca matrice.

Conform celor prezentate mai sus, nu există procedee care să asigure o bună disper-  
5 sie a nanofibrelor celulozice în matrice polimerice precum polietilenă și copolimeri ai ace-  
steia, polipropilenă și copolimeri ai acesteia, poliamide, polistiren și copolimeri, policarbonat  
7 și alții, care să folosească utilajele de prelucrare în topitură specifice polimerilor termoplastici.

Procedeele de obținere a compozitelor polimerice cu nanofibre celulozice permit obți-  
9 nerea unor nanocompozite cu caracteristici controlate, caracterizate printr-o distribuție  
uniformă a nanofibrelor în matricea de polimer și proprietăți mecanice mult superioare  
11 matricei de la care s-a plecat chiar în cazul utilizării unei concentrații reduse de nanofibre.

Primul procedeu de obținere a compozitelor polimerice cu nanofibre celulozice,  
13 conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că 1...30 părți nanofibrele  
celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cris-  
15 talinitate și 70...99 părți polimer matrice se amestecă: 1) direct într-un malaxor dotat cu rotori  
sigma, cu rotire în contrasens, cu viteza cuprinsă între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5...15 min,  
17 la o temperatură cuprinsă între 150 și 300°C, în funcție de tipul matricei polimerice, fiind apoi  
profilat pe valț în foaie, care se mărunțește într-o moară cu cuțite rotative, rezultând  
19 materialul compozit MC1, sau 2) mai întâi, într-un amestecător rotativ timp de 20...60 min,  
preferabil între 25 și 40 min, la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, și apoi într-un  
21 extruder dublu șnec, cu L/D = 20...30, la o temperatură variind între 150 și 300°C, în funcție  
de polimerul folosit ca matrice, fiind granulat și rezultând granule de material compozit MC2.

Al doilea procedeu de obținere a compozitelor polimerice cu nanofibre celulozice,  
23 conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că 5...35 părți nanofibre  
celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de  
25 cristalinitate, 5...45 părți agent de tratare de tip copolimer grefat și 20 până la 90 părți polimer  
matrice, se amestecă: 1) direct într-un malaxor dotat cu rotori sigma, cu rotire în contrasens,  
27 cu viteză cuprinsă între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5...15 min, la o temperatură cuprinsă între  
29 150 și 300°C, în funcție de tipul matricei polimerice, concentratul obținut profilându-se pe valț  
în foaie, care se mărunțește într-o moară cu cuțite rotative, rezultând concentratul C1 sub  
31 formă de măcinătură, sau 2) mai întâi, într-un amestecător rotativ timp de 20...60 min, pre-  
ferabil între 25 și 40 min, la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C și apoi, într-un extruder  
33 dublu șnec, cu L/D = 20...30, la o temperatură variind între 150 și 300°C, în funcție de  
polimerul folosit ca matrice, rezultând după granulare concentratul C2 sub formă de granule,  
35 compozitele C1 sau C2 putând fi folosite ca atare la obținerea de repere prin extrudare,  
injecție, presare etc., sau folosite drept concentrate și amestecate cu polimerul matrice în  
37 proporție variind între 1,5/98,5 și 70/30 prin oricare dintre procedeele de malaxare sau  
extrudare, folosind malaxor cu rotori sigma sau de alt tip, extruder mono sau dublu șnec, cu  
39 sau fără sistem de profilare, cuplate sau nu la un sistem de granulare, rezultând, după caz,  
granule de material compozit cu nanofibre de celuloză (MC3) sau direct reperul extrus, sau  
41 prin injecție, folosind o mașină de injecție cu șnec piston sau cu piston, orizontală sau  
verticală, rezultând direct repere din material compozit polimer - nanofibre de celuloză.

43 Compozitele polimerice cu nanofibre de celuloză s-au obținut prin amestecare în  
topitură, urmată de granulare, folosind sau nu un concentrat de nanofibre.

45 Compozitele obținute au fost caracterizate prin:

- încercări mecanice la tracțiune, modul de elasticitate, rezistență maximă la tracțiune  
47 și alungire la rupere, utilizând o mașină universală Instron 3382 cu extensiometru video,  
celulă de forță de 1 KN, viteză de încercare de 2 mm/min, epruvete tip 5A, conform SR EN  
49 ISO 527;

# RO 128508 B1

- microscopie de forță atomică AFM, pentru determinarea dimensiunilor și 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 în continuare șapte exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** O cantitate de 2,5 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate de peste 80%, se amestecă cu 247,5 g poliamidă 11 într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 180°C cu viteza de 100 rpm, timp de 10 min. Compozitul MC 1-1 obținut se profilează pe valț. Pentru caracterizare, se presează plăci cu dimensiunile 150x150x2 mm, din care se ștanțează epruvete pentru încercări mecanice la tracțiune, având dimensiuni conform SR EN ISO 527. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabel, comparativ cu poliamida simplă, prelucrată în aceleași condiții (M).

**Exemplul 2.** Se lucrează ca la exemplul 1, cu deosebirea că 7,5 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate de peste 80% se amestecă cu 242,5 g poliamidă 11, obținându-se compozitul MC 1-2 cu caracteristicile mecanice din tabel.

**Exemplul 3.** Se lucrează ca la exemplul 1, cu deosebirea că 20 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate de peste 80%, se amestecă cu 230 g poliamidă 11, obținându-se compozitul MC 1-3 cu caracteristicile mecanice din tabel. Nanofibrele celulozice nu prezintă aglomerări în materialul compozit, dispersându-se în sensul curgerii în faza de prelucrare, așa cum se observă în imaginea AFM din Fig. 1.

**Exemplul 4.** O cantitate de 12,5 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate de peste 80%, se amestecă cu 237,5 g poliamidă 11 într-un amestecător rotativ timp de 40 min, la temperatura camerei și apoi într-un extruder dublu șnec, cu L/D = 20, la o temperatură variind între 170 și 230°C de la alimentare la capul de extrudare, firele obținute fiind granulate și rezultând granule de material compozit MC2. Din acest material, se obțin epruvete pentru încercări mecanice la tracțiune, având dimensiuni conform SR EN ISO 527. Caracteristicile mecanice obținute sunt prezentate în tabel.

**Exemplul 5.** O cantitate de 30 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme (diametrul între 10 și 60 nm), factor de formă mare (între 10 și 50) și un grad înalt de cristalinitate de peste 80% se amestecă cu 110 g copolimer clorură de vinil grefată cu 6% metacrilat de metil și cu 110 g poliamidă 11 într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 175°C, cu viteza de 80 rpm, timp de 8 min. Materialul obținut se profilează pe valț și se macină într-o moară cu cuțite, rezultând concentratul C1.

**Exemplul 6.** O cantitate de 30,5 g concentrat C1 de nanofibre celulozice, obținut conform exemplului 5, se amestecă cu 219,5 g poliamidă 11 într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 175°C, cu viteză de 80 rpm, timp de 5 min. Materialul obținut se profilează pe valț și se macină într-o moară cu cuțite, rezultând compozitul MC3-1, cu caracteristicile mecanice din tabel.

**Exemplul 7.** O cantitate de 90 g concentrat C1 de nanofibre celulozice, obținute conform exemplului 5, se amestecă cu 155 g poliamidă 11 și 5 g di-n-octiltin-2-etil-n-hexilditio-glicolat într-un malaxor dotat cu rotorii sigma, la temperatura de 175°C, cu viteza de 80 rpm, timp de 8 min. Materialul obținut se profilează pe valț și se macină într-o moară cu cuțite, rezultând compozitul MC3-2 cu caracteristicile mecanice din tabel.

# RO 128508 B1

*Tabel*

1  
3  
5  
7  
9  
11

Compozit	Alungire la rupere %	Rezistența la rupere MPa	Rezistența la limita de curgere MPa	Modul de elasticitate secant MPa
M	17,4	20,8	29,6	1289
MC1-1	11,8	27,1	31,8	1351
MC 1-2	10,5	29,2	34,8	1391
MC 1-3	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



1. Compozit polimeric cu nanofibre celulozice, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 0,5...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul cuprins între 10 și 50 nm, factor de formă cuprins între 10 și 50, și un grad de cristalinitate de peste 80%, 40...99,5 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, poli-propilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12 și, opțional, până la 30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat, selectat dintre polietilenă sau polipropilenă grefată cu 0,1...3 părți anhidridă maleică, respectiv, policlorură de vinil grefată cu 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și până la 3 părți stabilizator de tip fenol împiedicat steric, sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici, alchil fosfiți, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice. 3 5 7 9 11
2. Compozit polimeric cu nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 1...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul între 10 și 50 nm, factor de formă între 10 și 50, și un grad de cristalinitate de peste 80%, și 70...99 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, poli-propilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice. 13 15 17
3. Compozit polimeric cu nanofibre celulozice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 5...30 părți nanofibre celulozice cu dimensiuni uniforme, cu diametrul cuprins între 10 și 50 nm, factor de formă cuprins între 10 și 50, și un grad de cristalinitate de peste 80%, 40...90 părți polimer matrice, selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, polipropilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12, și 5...30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat, selectat dintre polietilenă sau polipropilenă grefată cu 0,1...3% părți anhidridă maleică, respectiv, policlorură de vinil grefată cu 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și până la 3 părți stabilizator de tip fenol împiedicat steric sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici, alchil fosfiți, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice. 19 21 23 25 27
4. Procedeu de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, definit în revendicările 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din amestecarea nanofibrelor celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate, cu polimerul matrice selectat dintre polietilenă și copolimeri ai acesteia, poli-propilenă și copolimeri ai acesteia, poliamidă 6, poliamidă 11 sau poliamidă 12 și, opțional, cu agentul de tratare de tip copolimer grefat, selectat dintre polietilenă sau polipropilenă grefată cu 0,1...3 părți anhidridă maleică, respectiv, policlorură de vinil grefată cu 3...30 părți metacrilat de metil sau acrilat de butil și stabilizatorul de tip fenol împiedicat steric sau derivați de alchil staniu, carboxilați metalici, alchil fosfiți, într-un malaxor prevăzut cu rotor sigma, cu rotire în contrasens, cu viteză cuprinsă între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5... 15 min, la o temperatură cuprinsă între 150 și 300°C, în funcție de tipul matricei polimerice, amestecul rezultat fiind apoi profilat în foaie pe valț, care se mărunțește într-o moară cu cuțite rotative sau, într-o altă variantă, într-un amestecător rotativ, timp de 20...60 min, preferabil, între 25 și 40 min, la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, și apoi într-un extruder dublu șnec, cu raportul lungime/diametru L/D = 20...30, la o temperatură variind între 150 și 300°C, în funcție de polimerul folosit ca matrice, din care rezultă un amestec final, care este supus granulării, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice. 29 31 33 35 37 39 41 43 45
5. Procedeu de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** se amestecă 1...30 părți nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate, cu 70...99 părți polimer matrice, într-o primă etapă, într-un amestecător rotativ, timp de 20 și 49

# RO 128508 B1

1 60 min, preferabil, între 25 și 40 min, la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, iar în a doua  
3 etapă, într-un extruder dublu șnec, cu raportul lungime/diametru L/D = 20...30, la o tempe-  
ratură cuprinsă între 150 și 300°C, în funcție de tipul polimerului matrice folosit, părțile fiind  
exprimate în părți gravimetrice.

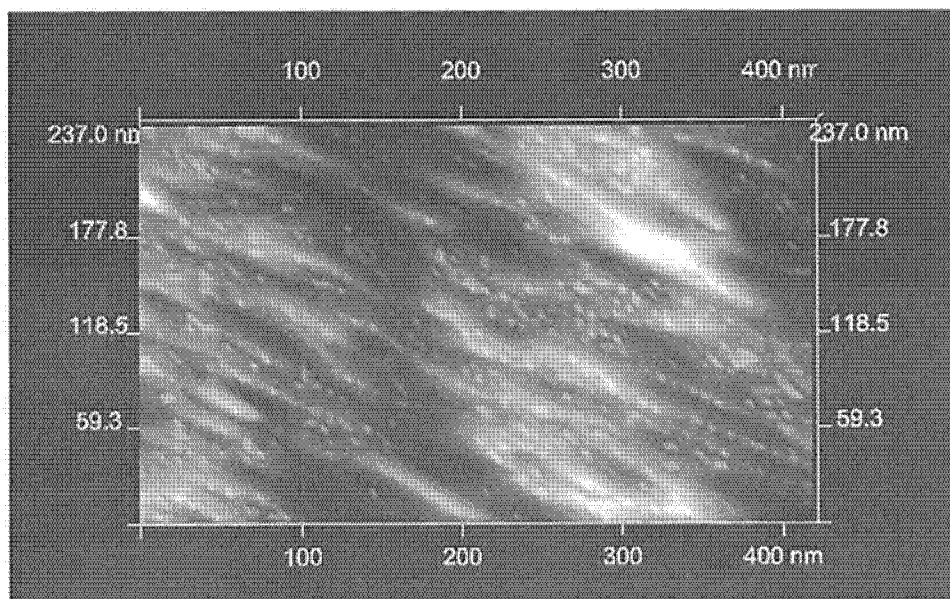
5 6. Procedeu de obținere a compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, conform  
7 revendicării 4, **caracterizat prin aceea că se amestecă 5...30 părți nanofibre celulozice sub**  
9 **formă pulverulentă, uscată, având dimensiuni uniforme și un grad înalt de cristalinitate, cu**  
11 **5...30 părți agent de tratare de tip copolimer grefat și 40...90 părți polimer matrice se**  
amestecă într-un malaxor dotat cu rotori sigma, cu rotire în contrasens, cu viteza cuprinsă  
între 30 și 120 min<sup>-1</sup>, timp de 5...15 min, la o temperatură cuprinsă între 150 și 300°C, în  
funcție de tipul matricei polimerice, părțile fiind exprimate în părți gravimetrice.

13 7. Utilizarea compozitului polimeric cu nanofibre celulozice, definit în revendicările 1  
până la 4, pentru obținerea unor repere prin extrudare, injecție sau presare, ca atare sau sub  
15 formă de concentrate, prin amestecare cu polimerul matrice în proporții concentrat/polimer  
matrice variind între 1,5/98,5 și 70/30, prin malaxare sau extrudare, folosind malaxor cu rotori  
17 sigma sau de alt tip sau un extruder mono sau dublu șnec, cu sau fără sistem de profilare,  
cuplate sau nu la un sistem de granulare, rezultând, după caz, granule de material compozit  
19 cu nanofibre de celuloză sau direct reperul extrus sau prin injecție, folosind o mașină de  
injecție cu șnec piston sau cu piston, orizontală sau verticală, rezultând direct repere din  
material compozit polimer cu nanofibre de celuloză.

(51) Int.Cl.

**C08J 5/04** (2006.01),

**C08L 67/04** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 601/2015