



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01070

(22) Data de depozit: 08/12/2017

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;
• FICAI DENISA, STR. GHEORGHE POLIZU
NR.1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• CONSTANTINESCU DOINA, STR.UZINEI
NR.1, SĂVINEȘTI, NT, RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FICAI ANTON, STR.GHEORGHE POLIZU
NR.1-7, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• STELESCU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC HIBRID PE BAZĂ DE POLIETILEN
TEREFTALAT RECICLAT, ARMAT CU FIBRE NATURALE
FUNCȚIONALIZATE

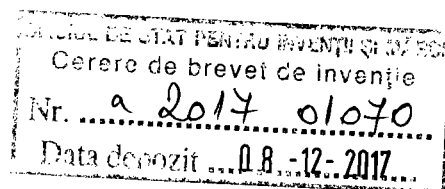
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric hibrid pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre naturale funcționalizate, pentru realizarea unor produse prelucrabile prin injecție în matrițe. Procedeu, conform invenției, constă în pre-amestecarea într-un mixer a 87...97 părți în greutate granule din polietilen tereftalat (PET) reciclat, 1...5 părți ceruri pe bază de polietilenă, raportat la cantitatea de fibre, 2...10 părți fibre de in scurte funcționalizate, cu 1...5 părți butoxid sau izopropoxid de titan, și 1...5 părți agent de adsorbție a volatilor-CaO raportat la

cantitatea de PET, la o viteză de 475...950 rpm, rezultând granule/filme cu densități peste 1 g/cm³, preamestecul este uscat la temperatura de 140°C, este descărcat într-un sistem de dozare primar, urmat de compoundingul amestecului pe un extruder-granulator cu dublu șnecc, răcirea bruscă în baie cu apă, uscare cu aer cald și granulare, rezultând un compozit sub formă de granule.

Revendicări: 2





COMPOZIT POLIMERIC HIBRID PE BAZĂ DE POLIETILEN TEREF TALAT RECICLAT ARMAT CU FIBRE NATURALE FUNCȚIONALIZATE

Descriere

Invenția se referă la un material compozit hibrid pe bază de polietilen tereftalat reciclat (PET_r) armat cu fibră naturală de în funcționalizată la suprafață cu izopropoxid sau butoxid de titan. Materialul compozit hibrid pe bază de PET_r armat cu fibră naturală funcționalizată este destinat realizării unor produse de uz nealimentar precum, filme pentru obținerea de caserole/cutii, recipiente pentru stocare solvenți chimici (alcool etilic, acetona, vopseluri, pesticide etc.), diverse elemente de paletizare în vederea înlocuirii totale sau parțiale a reperelor din lemn sau plastic, diverse componente pentru industria auto.

Cu toate că, materialele plastice ranforsate cu fibre sintetice (fibre de carbon, sticlă, alumină) dețin o rezistență specifică mult mai ridicată, domeniile lor de aplicare sunt mult mai limitate, datorită costului inerent mai ridicat al procedurii de fabricație. Mai mult decât atât, în timpul obținerii sau utilizării lor, acestea pot fi dăunătoare pentru mediu.

Din acest punct de vedere, în scopul evitării poluării mediului, biodegradabilității, abundenței, numeroase cercetări s-au axat pe utilizarea fibrelor naturale, pentru armarea diverselor tipuri de matrici polimerice termoplastice și/sau termorigide.

Un astfel de material este abordat în, *United States Patent No 9296155 B2 (2016) - Efficient polymer composites based on natural wool*, unde este descris procedeul de obținere a compozitelor pe bază de polimer/deșeurii din fibre de lână. Drept polimeri termoplastici s-au utilizat, polistirenul (PS), polietilena (PE), polipropilena (PP), poliesterii, polietilen tereftalatul (PET), policarbonatul, acrilonitril-butadien-stirenul (ABS), elastomeri termoplastici, etilen-propilen-diena (EPDM), poli clorura de vinil (PVC), etc. Dintre polimeri termoreactivii s-au utilizat, rășinile epoxi, esterii vinilici și poliimidele. Fibrele de lână scurte cu lungimea de aproximativ 0.1-1 mm, au fost introduse în topitura de polimer termoplastic sau în soluție de polimer termorigid în procent de 1-15wt. Pe lângă fibrele scurte de lână au fost utilizate și fibre continue de lână, care au fost introduse într-o matriță împreună cu polimerul și topite sub presiune, prin presare la cald. Cu toate că, compozitele obținute au fost testate din punct de vedere mecanic, nu sunt prezentate alte caracteristici importante precum, gradul de întrepătrundere a fibrelor cu matricea polimerică și nici comportamentul unor astfel de materiale la temperatură. Mai mult decât atât, compatibilitatea la interfață a unor astfel de materiale este de asemenea foarte scăzută în lipsa unui agent de compatibilizare.

Un alt material pe bază de compozite termoplastice reciclate (polietilenă, polipropilenă, poliamidă, PET, etc) ranforsate cu fibre cu modul înalt (fibre de sticlă, naturale, de carbon și aramidice) au fost studiate în *United States Patent, No 6271270 B1 (2001)*, cu titlul - *Fiber-reinforced recycled thermoplastic composite*. Pentru îmbunătățirea compatibilității polimerilor termoplastici reciclați cu fibrele cu modul înalt (lungimea minimă ~ 183 cm) s-a utilizat un copolimer pe bază de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică în procent de 10%. Fibrele naturale utilizate pentru ranforsarea polimerilor reciclați conțin cel puțin una dintre următoarele categorii: bumbac, sisal, fibre de cânepă, etc., în procent de max. 20%. Dezavantajul acestui brevet, constă în faptul că, utilizarea doar a agentului de compatibilizare pe bază de polipropilenă grefată cu anhidridă maleică fără modificarea și a suprafeței fibrelor naturale, poate ridica serioase probleme atât de compatibilitate-dispersabilitate precum și de degradare a fibrelor naturale sub influența temperaturilor și presiunilor ridicate de procesabilitate și în special a celor pe bază de PET (temperaturi $\geq 250^{\circ}\text{C}$).

Brevetul US 8318835 B2 (2012) - *Material to be injection molded, process thereof, and use thereof*, se referă la procedeul de obținere a unui material compozit ce cuprinde un polimer termoplastic reciclat sau virgin ranforsat cu fibre naturale, prin extrudare granulare. Materialul conform invenției, este obținut în mai multe etape și anume: (1) amestecarea fibrelor de celuloză sau a unor altor tipuri de fibre naturale/reziduri lignocelulozice și introducerea acestora în procent de 10-60% în materialul compozit; (2) Tratarea fibrelor naturale și a rezidurilor lignocelulozice în procent de 1% raportat la cantitatea de fibre cu un agent de tratare (silani, zirconiți, acid stearic sau un amestec a acestora); (3) Uscarea fibrelor naturale și a rezidului lignocelulozic, în vederea reducerii conținutului de umiditate, sub 1000ppm; (4) Adăugarea polietilen tereftalatului reciclat în procent de 30-90%, a polimerului termoplastic virgin până la 1-70% precum și a unui copolimer de polipropilenă cu un conținut mediu de etilenă în proporție de aproximativ 0,01% până la aproximativ 20% raportat la greutatea totală a compozitului; (5) Extrudarea și granulara materialului compozit; (6) Formarea prin injecție a materialului compozit pentru obținerea diverselor componente pentru automobile. Dezavantajul acestui brevet constă în faptul că, nu sunt prezentate rezultate morfologice/compoziționale nici ale fibrelor tratate nici ale materialelor compozite obținute. Prin urmare, este foarte dificil de cuantificat gradul de funcționalizare respectiv gradul de dispersare a fibrelor naturale în masa de polimer topit, ținând cont că, fibrele sunt introduse în cantități ridicate.

Prezenta invenție descrie metoda de obținere a unui material compozit hibrid pe bază de polietilen tereftalat armat cu fibre naturale funcționalizate cu titanati, în prezența unui agent de adsorbție a volatilelor reprezentat de CaO. Pentru îmbunătățirea dispersabilității fibrelor naturale și distribuției lor uniforme pe suprafața granulelor de PET_r s-a utilizat o ceara pe bază de polietilenă. Compozitul obținut conform invenției este obținut în totalitate din material polimeric reciclat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material compozit hibrid, cu valoarea adăugată pe bază de PET_r armat cu fibre de in funcționalizate cu titanati în prezența aditivilor de procesare (CaO și ceară pe bază de polietilenă), pe un extruder-granulator dublu șnec urmată de realizarea unor produse finite prelucrabile prin injecție în matrițe la temperaturi și presiuni controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în aplicații specifice precum, rezistența la impact, deformare prin încovoiere, temperatură, rezistență chimică, contracție redusă la formare, densitate mică, absorbție scăzută de umiditate, compatibilitate la limita de separație fibra-matrice polimerică, obținute la un preț de cost mult mai scăzut comparativ cu compozitele ce utilizează fibre minerale, contribuind de asemenea în egală măsură la eliminarea/reducerea deșeurilor din materiale plastice depozitate la groapa de gunoi în vederea protejării mediului înconjurător.

Datorită numărului ridicat de produse ce utilizează PET în compoziția lor și în special industria ambalajelor, echipamente electrice și electronice, automobile, volumul acestor deșeuri este foarte ridicat și este necesară găsirea unei căi avantajoase de eliminare a acestora. Prelucrarea sau depozitarea materialelor plastice industriale este extrem de dificilă și a devenit o problemă socială în ultimii ani, la nivel global. Reciclarea produselor utilizate este considerată ca fiind una dintre cele mai bune moduri de a economisi și de a proteja mediul, cu toate că, tehnologiile aplicate trebuie astfel proiectate și gestionate încât să se evite poluarea mediului. Mai mult decât atât, încălzirea globală și diminuarea rezervelor de petrol au propulsat oamenii de știință, să se concentreze mai mult pe utilizarea fibrelor naturale din resurse regenerabile cum ar fi, iută, cânepă, bumbac, in, fibre din nuca de cocos, fibre din frunze de ananas și banane etc., pentru armarea materialelor compozite polimerice.

Datorită biodisponibilității, costului redus, densității scăzute, proprietăților specifice acceptabile, ușurinței de separare, biodegradabilității și reciclabilității, fibrele naturale sunt din ce în ce mai des utilizate în compozitele pe bază de materiale plastice. Cu toate că, materialele plastice ranforsate cu fibre sintetice (fibre de carbon, sticlă, alumină) dețin o rezistență specifică mult mai ridicată, domeniile lor de aplicare sunt mult mai limitate datorită costului inerent mai ridicat al procesului de producție. Cu toate că, materialele compozite armate cu fibre naturale prezintă numeroase avantaje, există totuși un număr foarte ridicat de factori care pot cauza, probleme și anume: (1) degradarea termică a fibrelor naturale în timpul procesării; (2) conținutul ridicat de umiditate, datorat structurii chimice a fibrelor naturale (celuloză, hemiceluloză, lignină, pectină și alte substanțe ceroase) care permit adsorbția unor cantități ridicate de apă, ceea ce ar putea conduce la o stabilitate dimensională slabă, la porozități ridicate și la temperaturi de procesare scăzute limitând în acest fel, opțiunile pentru matrici; (3) materialele compozite armate cu fibre expuse în aer liber pot să se biodegradeze sub influența luminii ultraviolete; (4) dispersia fibrelor naturale este puternic afectată de interfața dezvoltată între fibre și matricea polimerică; (5) incompatibilitatea dintre matricea polimerică hidrofobă și fibre naturale hidrofile etc. Aceste probleme pot fi în mare parte remediate prin modificarea suprafeței fibrelor utilizând metode, fizice, chimice, mecanice sau prin modificarea compoziției chimice a matricei polimerice. Tratamentele chimice cele mai des utilizate pentru modificarea suprafeței fibrelor naturale includ tratamentul cu alcali (NaOH), tratamentul cu silani, acetilare (sau metoda esterificării cu anhidrida acetică), tratamentul cu peroxid, tratarea cu anhidridă (utilizând anhidrida maleică sau PP-g-AM, PE-g-AM), deparafinare, acoperire și impregnare cu rășini epoxi diluate, tratamente enzimatice – combinate cu tratamente chimice sau mecanice (utilizând enzime oxidative precum, lacaze și peroxidaze), etc. Numeroase alte tipuri de tratamente au fost investigate pentru modificarea hidrofiliei fibrelor utilizând, permanganăți, zirconați, izocianați, clorură de sodiu, acid stearic, acrilonitril și metode de eterificare etc. Legătura interfacială între fibre și matrice are un rol vital în determinarea proprietăților mecanice ale compozitelor. Legătura interfacială poate fi realizată prin mai multe mecanisme, interblocare mecanică, legătură electrostatică, legătură chimică și interdifuzie. Metodele fizice cele mai frecvent utilizate pentru îmbunătățirea interfeței includ: corona, tratamentul în plasmă, UV, tratamente termice, radiații cu electroni și presarea fibrelor. Cu toate acestea, metodele fizice utilizate pentru modificarea hidrofiliei suprafețelor fibrelor necesită precursori și echipamente de ultimă generație, care sunt scumpe.

În prezenta invenție, s-a dezvoltat o metodă simplă și fezabilă de îmbunătățire a interfeței fază continuă/discontinuu prin modificarea suprafeței fibrelor de in cu precursori de titan (izopropoxidul de titan sau $TiCl_4$) capabili să se lege selectiv atât pe suprafața fibrelor naturale (prin legături -OH), iar rețeaua oxidică care se formează să permită o mai bună aderență și compatibilitate cu suprafața matricei polimerice. De asemenea, modificarea suprafețelor fibrelor de in utilizând precursori de titan va îmbunătăți compatibilitatea dintre faze și implicit rezistența mecanică, termică, rezistența la atacul bacteriilor și la atacul mușgaiului (polimerii sunt foarte sensibili la atacul mușgaiului și scad proprietățile mecanice).

Procedeele de obținere a materialelor compozite hibride cuprind operațiile de caracterizare materii prime, dozare, realizare amestec polietilen terftalat reciclat/fibre de in funcționalizate cu titați, agent de adsorbție a volatilor, agent de dispersare fibre naturale, prin extrudare, obținere produse finite prin injecție, extrudare sau termoformare, caracterizare produse finite și ambalare.

Produsele obținute sunt sub formă de granule respectiv filme cu proprietăți fizico-mecanice performante, densități peste $1g/cm^3$, preț de cost scăzut, rezistență la acțiunea agenților chimici

agresivi (acetonă, alcool etilic, toluen), rezistență la temperaturi ridicate, la atacul mucegaiului, etc.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, **prin aceea că** sunt structuri polimerice pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre de in funcționalizate la suprafață cu titanati și în prezența aditivilor de procesare (CaO, ceară pe bază de polietilenă), prelucrabile prin extrudare, termoformare, injecție, pentru realizarea de produse utilizate în diverse domenii. Aceste tipuri de materiale, prezintă compatibilitate maximă la interfață datorită utilizării unor oxizi metalici, iar datorită stabilității acestor tipuri de oxizi la temperaturi ridicate se previne și degradarea fibrelor de in în timpul procesării (~ 254⁰C). Adaosul unor astfel de compuși oxidici precum și prezența aditivilor de procesare (CaO și ceară pe bază de polietilenă) în masa de PET_r, îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice, termice și de procesabilitate comparativ cu amestecurile necompatibilizate.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:

- Rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;
- Îmbunătățirea rezistenței fibrelor la degradarea termică în timpul procesării;
- Con tracție redusă la formare;
- Rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;
- Consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a pieselor;
- Rezistență chimică;
- Vascozitate redusă;
- Compatibilitate, dispersabilitate și aderență bună cu matricea polimerică;
- Reducerea volumului de deșeuri provenite din materiale plastice;
- Protejarea mediului înconjurător.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit hibrid pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre de in funcționalizate cu titanati.

Exemplu:

Fibrele de in scurte cu dimensiunea cuprinsă între 0,5-0,7 mm, au fost funcționalizate prin pulverizarea unei soluții ce conține precursorul de titan (butoxid sau izopropoxid de titan) în procent de 1-5 părți în greutate raportat la cantitatea de fibre de in luate în lucru, urmată de hidroliza/precipitarea precursorului pe suprafața fibrelor utilizând o soluție ce conține NaOH 1M/H₂O. Înainte de compoundarea propriu-zisă pe extruder-granulator, se va realiza un pre-amestec conținând 87-97 părți în greutate granule din polietilen tereftalat reciclat, 1 până la 5% părți în greutate ceruri pe bază de polietilenă raportat la cantitatea de fibre, 2 până la 10 părți în greutate fibre de in scurte și 1 până la 5 părți în greutate agent de adsorbție a volatilelor - CaO raportat la cantitatea de PET_r într-un mixer (amestecător de mare turatie), cu capacitatea de 200 L, viteză de mixare 475-950 rpm, prevăzut cu sistem de încălzire cu rezistențe electrice și decărcare pneumatică. Pre-amestecarea este o etapă foarte importantă deoarece fibrele de in scurte și PET_r au densități diferite, și necesită adaosul unor ceruri pe bază de polietilenă care la temperaturi cuprinse între 60-100⁰C devin lipicioase și permit aderarea fibrelor pe suprafața granulelor de PET_r asigurându-se în acest mod și o dispersare cât mai uniformă a fibrelor discontinue în masa de polimer topit. Pre-amestecul obținut este ulterior descărcat într-un buncăr

de uscare (post-policondensare) la temperatura de $\sim 140^{\circ}\text{C}$ iar dupa uscare este descărcat automat într-un sistem de dozare primar, urmată de compundare amestec pe un extruder-granulator cu dublu șneccu cu rotație simultană la următorii parametri tehnologici optimi, temperatura pe cele 9 zone: 150-180-200-230-260-230-190-160-140⁰ C și la o viteză de rotație a șneccurilor de 100 rpm, urmată de răcire bruscă a cablului de polimer compozit extrudat prin filieră într-o baie cu apă, uscare cu aer cald, granulare și sortare. Din granulele obținute se realizează epruvete cu dimensiunea de 10cmx1cmx4 mm și epruvete de tip halteră cu grosimea de 4 mm, într-o matriță de formare, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți: Temperatura platanelor = 254⁰C; Timp de preîncălzire – 1 minut; Timp de presare – 1 minut; Timp de răcire – 10 minute; Presiune – 100 kN. După condiționare, epruvetele sunt supuse determinărilor fizico-mecanice. Caracteristicile fizico-mecanice obținute sunt următoarele: duritate: 82 – 85⁰ShD; rezistența la rupere: 6,6 – 9,7 N/mm²; densitate: 1,02 - 1.4 g/cm², rezistența la șoc Izod 1,03 – 3,2 kJ/m², rezistența la încovoiere în 3 puncte 20-60 MPa, Indice de curgere, t=254⁰C, forța de apăsare 5 kg: 27,2 -52,9 g/10 min, temperatura de înmuiere Vicat: 77-115⁰C.

Microscopia electronică de baleiaj efectuată pe probele compozite și pe fibrele de in, demonstrează depunerea uniformă a oxidului de titan pe suprafața fibrelor și o dispersare bună a acestora în masa de PET. Analiza EDAX efectuată pe fibrele funcționalizate, pune în evidență prezența titanului, intensitatea acestuia fiind cu atât mai mare cu cât procentul de titan este mai ridicat.

Revendicări

1. Compozite polimerice hibride **caracterizate prin aceea că**, sunt realizate prin amestecarea a: 87-97 părți în greutate granule din polietilen tereftalat reciclat, 1 până la 5% părți în greutate ceruri pe bază de polietilenă raportat la cantitatea de fibre, 2 până la 10 părți în greutate fibre de in scurte funcționalizate cu 1-5 părți în greutate butoxid sau izopropoxid de titan și 1 până la 5 părți în greutate agent de adsorbție a volatilelor - CaO raportat la cantitatea de PET, prelucrabile în produse finite prin extrudare, termoformare, injecție, destinate realizării de produse cu uz nealimentar, folii/cutii, recipiente stocare solvenți, diverse elemente de paletizare, componente pentru industria auto etc.
2. Compozitele polimerice hibride obținute conform revendicării 1 **caracterizate prin aceea că** sunt structuri polimerice pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre de in funcționalizate la suprafață cu titați, în prezența agenților de procesare, care asigură compatibilitate maximă la interfață, previne degradarea fibrelor de in și proprietățile fizico-mecanice, termice și de procesabilitate.