



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01070**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**M. SONMEZ, L. ALEXANDRESCU, M.
NITUICA, M. GEORGESCU, F. GURĂU,
D. FICAI, R. TRUSCA, D.
CONSTANTINESCU, "LAYERED
COMPOSITES BASED ON RECYCLED
PET/FUNCTIONALIZED WOVEN FLAX
FIBRES", 2nd WORLD CONGRES ON
RECENT ADVANCED IN
NANOTECHNOLOGY, BARCELONA, 2017;
US 2009118398 (A1)**

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



RO 133422 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit hibrid pe bază
de polietilen tereftalat reciclat (PETr) armat cu fibră naturală de in funcționalizată la suprafață
3 cu izopropoxid sau butoxid de titan destinat realizării unor produse de uz nealimentar pre-
cum, filme pentru obținerea de caserole/cutii, recipienti pentru stocare solvenți chimici (alcool
5 etilic, acetonă, vopseluri, pesticide etc.), diverse elemente de paletizare în vederea înlocuirii
totale sau parțiale a reperelor din lemn sau plastic.

7 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
9 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.

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

15 Un astfel de material se cunoaște din **US 9296155 B2**, unde este descris procedeu
de obținere a compozitelor pe bază de polimer/deșeuri din fibre de lână. Drept polimeri ter-
moplastici s-au utilizat, polistirenul PS, polietilena PE, polipropilena PP, poliesterii, polietilen
17 tereftalatul PET, policarbonatul, acrilonitril-butadien-stirenul ABS, elastomeri termoplastici,
etilen-propilen-diena EPDM, policlorura de vinil PVC, etc. Dintre polimeri termoreactivii s-au
19 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
21 de polimer termorigid în procent de 1-15 wt. Pe lângă fibrele scurte de lână au fost utilizate
și fibre continue de lână, care au fost introduse într-o matrită împreună cu polimerul și topite
23 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 între-
25 pătrundere 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
27 este de asemenea foarte scăzută în lipsa unui agent de compatibilizare.

29 Un alt material pe bază de compozite termoplastice reciclate (polietilenă, polipro-
pilena, poliamidă, PET, etc.) ranforsate cu fibre cu modul înalt (fibre de sticlă, naturale, de
carbon și aramidice) au fost studiate în **US 6271270 B1**. Pentru îmbunătățirea compatibilității
31 polimerilor termoplastici reciclați cu fibrele cu modul înalt (lungimea minimă ~ 183 cm) s-a
utilizat un copolimer pe bază de polipropilena grefată cu anhidridă maleică în procent de
33 10%. Fibrele naturale utilizate pentru ranforsarea polimerilor reciclați conțin cel puțin una
dintre următoarele categorii: bumbac, sisal, fibre de cânepă, etc, în procent de maxim 20%.
35 Dezavantajul acestui brevet, constă în faptul că, utilizarea doar a agentului de compati-
bilizare pe bază de polipropilena grefată cu anhidridă maleică fără modificarea și a suprafeței
37 fibrelor naturale, poate ridica serioase probleme atât de compatibilitate-dispersabilitate
precum și de degradare a fibrelor naturale sub influența temperaturilor și presiunilor ridicate
39 de procesabilitate și în special a celor pe bază de PET (temperaturi $\geq 250^{\circ}\text{C}$).

41 Brevetul **US 8318835 B2** se referă la procedeu 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:
43 amestecarea fibrelor de celuloză sau a unor altor tipuri de fibre naturale/reziduuri ligno-
celulozice și introducerea acestora în procent de 10...60% în materialul compozit; tratarea
45 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); uscarea
47 fibrelor naturale și a rezidului lignocelulozic, în vederea reducerii conținutului de umiditate,
sub 1000 ppm; adăugarea polietilen tereftalatului reciclat în procent de 30...90%, a

RO 133422 B1

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; extrudarea și granulara materialului compozit; 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 dispersibilității fibrelor naturale și distribuției lor uniforme pe suprafața granulelor de PET s-a utilizat o ceară 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 obținerea unui material compozit din material polimeric reciclat cu proprietăți fizico-chimice performante, preț de cost scăzut, rezistență la temperaturi ridicate și la mușcături.

Procedeele de obținere a unui compozit polimeric hibrid, pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre naturale de in funcționalizate înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că are următoarele etape: 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 volatilelor-CaO raportat la cantitatea de PET, la o viteză de 475...950 rpm, uscarea granulelor/filmelor rezultate la temperatura de 140°C, într-un sistem de dozare primar, compoundarea amestecului pe un extruder-granulator cu dublu șnec, răcirea bruscă în baie cu apă, uscarea cu aer cald și granulare, rezultând un compozit sub formă de granule.

Compozitele polimerice hibride obținute prin procedeul menționat sunt structuri polimerice, pe bază de polietilen tereftalat armat cu fibre de in, funcționalizate la suprafață cu titanati, care asigură compatibilitate maximă la interfață și previn degradarea fibrelor de in.

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

RO 133422 B1

1 de factori care pot cauza, probleme și anume: (1) degradarea termică a fibrelor naturale în
2 timpul procesării; (2) conținutul ridicat de umiditate, datorat structurii chimice a fibrelor
3 naturale (celuloză, hemiceluloză, lignină, pectină și alte substanțe ceroase) care permit
4 adsorbția unor cantități ridicate de apă, ceea ce ar putea conduce la o stabilitate dimensio-
5 nală slabă, la porozității ridicate și la temperaturi de procesare scăzute limitând în acest fel,
6 opțiunile pentru matrici; (3) materialele compozite armate cu fibre expuse în aer liber pot să
7 se biodegradeze sub influența luminii ultraviolete; (4) dispersia fibrelor naturale este puternic
8 afectată de interfața dezvoltată între fibre și matricea polimerică; (5) incompatibilitatea dintre
9 matricea polimerică hidrofobă și fibre naturale hidrofile etc. Aceste probleme pot fi în mare
10 parte remediate prin modificarea suprafeței fibrelor utilizând metode, fizice, chimice, meca-
11 nice sau prin modificarea compoziției chimice a matricei polimerice. Tratamentele chimice
12 cele mai des utilizate pentru modificarea suprafeței fibrelor naturale includ tratamentul cu
13 alcalii (NaOH), tratamentul cu silani, acetilare (sau metoda esterificării cu anhidrida acetică),
14 tratamentul cu peroxid, tratarea cu anhidridă (utilizând anhidrida maleică sau PP-g-AM,
15 PE-g-AM), deparafinare, acoperire și impregnare cu rășini epoxi diluate, tratamente enzi-
16 matice - combinate cu tratamente chimice sau mecanice (utilizând enzime oxidative precum
17 peroxidaze), etc. Numeroase alte tipuri de tratamente au fost investigate pentru modificarea
18 hidrofiliei fibrelor utilizând, permanganat, zirconat, izocianat, clorură de sodiu, acid stearic,
19 acrilonitril și metode de eterificare etc. Legătura interfacială între fibre și matrice are un rol
20 vital în determinarea proprietăților mecanice ale compozitelor. Legătura interfacială poate fi
21 realizată prin mai multe mecanisme, interblocare mecanică, legătură electrostatică, legătură
22 chimică și interdifuzie. Metodele fizice cele mai frecvent utilizate pentru îmbunătățirea inter-
23 feței includ: tratamentul în plasmă UV, tratamente termice, radiații cu electroni și presarea
24 fibrelor. Cu toate acestea, metodele fizice utilizate pentru modificarea hidrofiliei suprafețelor
25 fibrelor necesită precursori și echipamente de ultimă generație, care sunt scumpe.

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

34 Procedul de obținere a materialelor compozite hibride cuprinde operațiile de
35 caracterizare materii prime, dozare, realizare amestec polietilen tereftalat reciclat/fibre de in
36 funcționalizate cu titanat, agent de adsorbție a volatilelor, agent de dispersare fibre naturale,
37 prin extrudare, obținere produse finite prin injecție, extrudare sau termoformare, caracterizare
38 produse finite și ambalare.

39 Produsele obținute sunt sub formă de granule respectiv filme cu proprietăți
40 fizico-mecanice performante, densități peste 1 g/cm^3 , preț de cost scăzut, rezistență la
41 acțiunea agenților chimici agresivi (acetonă, alcool etilic, toluen), rezistență la temperaturi
42 ridicate, la atacul mucegaiului, etc.

43 Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că sunt
44 structuri polimerice pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre de in funcționalizate
45 la suprafață cu titanat și în prezența aditivilor de procesare (CaO, ceară pe bază de poli-
46 etilenă), prelucrabile prin extrudare, termoformare, injecție, pentru realizarea de produse utili-
47 zate în diverse domenii. Aceste tipuri de materiale, prezintă compatibilitate maximă la
48 interfază datorită utilizării unor oxizi metalici, iar datorită stabilității acestor tipuri de oxizi la
49 temperaturi ridicate se previne și degradarea fibrelor de in în timpul procesării ($\sim 254^\circ\text{C}$).

RO 133422 B1

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 incompatibilizate.	1 3
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje competitive:	
- rezistența la impact, temperatură și la deformare prin încovoiere;	5
- îmbunătățirea rezistenței fibrelor la degradarea termică în timpul procesării;	
- contracție redusă la formare;	7
- rezistență la acțiunea corozivă a factorilor de mediu;	
- consum redus de energie în ceea ce privește tehnologiile de formare a pieselor;	9
- rezistență chimică;	
- vâscozitate redusă;	11
- compatibilitate, dispersabilitate și aderență bună cu matricea polimerică;	
- reducerea volumului de deșeuri provenite din materiale plastice;	13
- protejarea mediului înconjurător.	
În cele ce urmează se prezintă un exemplu de realizare a invenției:	15
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/H ₂ O. 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...5% părți în greutate ceruri pe bază de polietilenă raportat la cantitatea de fibre, 2...10 părți în greutate fibre de in scurte și 1...5 părți în greutate agent de adsorbție a volatilor - CaO raportat la cantitatea de PET _r într-un mixer (amestecător de mare turație), 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...100°C 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 ~ 140°C iar după uscare este descărcat automat într-un sistem de dozare primar, urmată de compoundare amestec pe un extruder-granulator cu dublu șneccu cu rotație simultană la următorii parametri tehnologici optimi, temperatura pe cele 9 zone: 150-180-200-230-260-230-190-160-140°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 10cm x 1cm x 4mm și epruvete de tip halteră cu grosimea de 4 mm, într-o matrită de formare, prin metoda compresiei la următorii parametri optimi stabiliți: Temperatura platanelor - 254°C; Timp de preîncălzire - 1 min; Timp de presare - 1 min; Timp de răcire - 10 min; Presiune - 100 kN. După condiționare, epruvetele sunt supuse determinărilor fizico-mecanice. Caracteristicile fizico-mecanice obținute sunt următoarele: duritate: 82...85° ShD; rezistența la rupere: 6,6...9,7 N/mm ² ; densitate: 1,02...1,4 g/cm ³ ; rezistența la șoc Izod 1,03...3,2 kJ/m ² ; rezistența la încovoiere în 3 puncte 20...60 MPa, Indice de curgere, t = 254°C, forța de apăsare 5 kg: 27,2...52,9 g/10 min, temperatura de înmuiere Vicat: 77...115°C.	17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47
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 _r . 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.	49 51

1

Revendicări

3

1. Procedeu de obținere a unui compozit polimeric hibrid pe bază de polietilen tereftalat reciclat armat cu fibre naturale de in funcționalizate, pentru realizarea unor produse prelucrabile prin injecție în matrițe **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape:

5

7

- 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 volatilelor-CaO raportat la cantitatea de PET, la o viteză de 475...950 rpm,

11

- uscarea granulelor/filmelor rezultate la temperatura de 140°C, într-un sistem de dozare primar,

13

- compoundarea 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.

15

2. Compozite polimerice hibride obținute prin procedeul de la revendicarea 1 **caracterizate prin aceea că** sunt structuri polimerice pe bază de polietilen tereftalat armat

17

cu fibre de in funcționalizate la suprafață cu titañați, care asigură compatibilitate maximă la interfață și previn degradarea fibrelor de in.

