



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00075**

(22) Data de depozit: **06/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:

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

(72) Inventatori:

• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GHIOCA PAUL NICULAE,
SOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.B,
AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCU LORENA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5,
SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VULUGA ZINA,
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• IORGĂ MICHAELA DOINA,
STR. AGATHA BÂRSESCU NR. 10, BL. V19,
AP. 8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET. 1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORE MĂDĂLINA ELENA,
STR.VICTORIEI, BL.L21, SC. C, ET.2, AP.4,
COSTEŞTI, AG, RO;
• ANDREI RAMONA ELENA,
SAT MĂLDĂREŞTI, COMUNA
MĂLDĂREŞTI, VL, RO;
• FILIPESCU MIRCEA IOAN,
STR.MACEDONĂ NR.1, BL.F1, SC. 1, ET.3,
AP.15, GALAȚI, GL, RO;
• RADU GEORGE IONUȚ, SAT BEUCA,
COMUNA BEUCA, TR, RO;
• SPURCACIU BOGDAN NOROCEL,
ALEEA ARINIȘ NR.2 A, BL.A 39 C, SC.4,
AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

PROCEDEU DE RECICLARE A FRACȚIEI POLISTIRENICE DIN DEȘEURI DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE SUB FORMĂ DE COMPOZIT POLISTIRENIC ANTIȘOC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de reciclare a fracției polistirenice din deșeuri de echipamente electrice și electronice, sub formă de compozit polistirenic antișoc. Procedeul conform invenției constă în aceea că amestecul format din 80% fracție polistirenică este modificat prin aliere în topitură la temperatura de 180...200°C, la o viteză de amestecare de 60 rpm, timp de 6 min, cu 20% amestec de polimeri termoplastici,

format dintr-un bloc- copolimer stiren-butadienic stelat cu un conținut de 30% polistiren și o masă moleculară de 270000 g/mol, și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat, cu un conținut de 30% polistiren, o masă moleculară de 60000 g/mol și 1,4% anhidridă maleică legată chimic, în proporție de 3:1.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARC.
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 000 75
Data depozit ... 06 -02- 2019

PROCEDEU DE RECICLARE A FRACȚIEI POLISTIRENICE DIN DEȘEURIL DE ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE SUB FORMĂ DE COMPOZIT POLISTIRENIC ANTIȘOC

Invenția se referă la reciclarea fracției polistirenice separate din deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE) sub formă de compozit polistiren antișoc, obținut prin alierea în topitură a acestei fracții cu un amestec constituit dintr-un bloc-copolimer stiren-butadienic (SBS) și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-MAH) utilizat în industria constructoare auto, construcții civile.

Procedeul de reciclare mecanică prin aliere în topitură a fost ales deoarece acesta este cel mai rentabil datorită ușurinței de prelucrare și a costurilor reduse.

Reciclarea acestor polimeri polistirenici este importantă nu numai pentru protecția mediului de acești poluanți, dar și pentru reducerea utilizării materialelor fosile (petrol, cărbune, CH₄) care stau la baza obținerii monomerilor utilizați în producerea lor, extractia și prelucrarea acestor resurse fosile fiind costisitoare și poluantă la rândul ei asupra mediului.

S. Tostar, **Mechanical and thermal properties of recycled WEEE plastic blends**, 2016, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweeden prezintă analiza compozițională a materialelor plastice rezultate din deșeurile de echipamente electrice și electronice colectate de la mai mulți producători din statele europene indică o compoziție asemănătoare constituită din următorii polimeri:

- Polistiren și polistiren antișoc (PS și HIPS): cca. 42 %
- Copolimeri acrilonitril-butadien-stirenic (ABS) și modificat cu PC (ABS+PC):cca. 38 %
- Poliolefine (în principal polipropilenă): cca. 10 %
- Restul de cca. 10 % este constituit din alte materiale plastice, lemn, hârtie și resturi de materiale termorigide.

Brevetul EP. 1036641A1 **ABS recycling process** prezintă cea mai utilizată de reciclare a DEEE constă în separarea prin diferite metode (densimetrice, electrostatice, solventare selectivă) în special a fracțiilor polistirenice și reutilizarea lor preponderent în amestec cu polimeri virgini din care provin, într-o proporție cuprinsă cel mai frecvent în intervalul 10 – 20 %.

In lucrarea Perrin, D., Mantaux, O., Ienny, P., Léger, R., Dumon, M., & Lopez-Cuesta, J. M. **Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE)**. *Waste Management*, 56, 438-445, (2016) s-a constatat faptul că, pentru obținerea unui material reciclat de calitate superioară, este necesară reducerea drastică a gradului de contaminare interpolimerică, cerință dificil de realizat prin metodele fizice uzuale, cele mai puțin costisitoare: flotație densimetrică și electrostatică. În acest caz caracteristicile sunt mai reduse decat cele ale polimerului virgin.

O altă metodă de reintroducere în circuitul economic constă este prezentată de Adam, A.P., Rebecchi-Valle-Goncalves, J.V., Robinson, L.G., Conde-D.A.-Rosa. L., Schneider E.L., **Recycling and Mechanical Characterization of Polymer Blends Present in Printers**, *Materials Research*, 20 (Suppl. 2), 2017, p. 202 care constă în modificarea prin aliere în topitură a diverselor tipuri de polimeri polistirenici cu modificatori de soc pentru a obține materiale compozite cu proprietăți mecanice apropriate de ale polimerului din clasa respectivă, având astfel asigurat domeniul de utilizare. De mentionat faptul ca în acest caz caracteristicile sunt mai reduse decat cele ale polimerului virgin.

Aceste metode de reciclare au dezavantajul separării dificile a componenților polistirenici datorită prezenței în polimeri a umpluturilor minerale în proporții aleatorii, fapt ce modifică proprietățile densimetrice și electrostatice ale polimerilor din DEEE, proprietăți pe care se bazează metodele de separare.

În consecință, fracțiile polimerice polistirenice separate sunt contaminate într-o proporție semnificativă între ele, fapt ce conduce la o aliere în topitură cu diferiți modificatori de soc, mai puțin performanță și cu costuri ridicate de materiale și de manoperă, rezultând compozite cu proprietăți mecanice inferioare în comparație cu cele ale polimerilor virgini inițiali.

Modificarea prin aliere în topitură a fracțiilor polistirenice neseparate cu un amestec polimeric termoplastic constituit dintr-un bloc-copolimer stiren-butadienic (SBS) și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-MAH) înălătură dezavantajele de separare avansată a fracțiilor cu polimeri polistirenici (PS, ABS, HIPS) și conduce la obținerea unui compozit polistirenic cu proprietăți performante, comparabile cu cele ale unor compozite polistirenice virgine. În lucrarea prezentată de Lee, Y. K., Lee, J. B., Park, D. H., & Kim, W. N. **Effects of Accelerated Aging and Compatibilizers on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) Blends**, *Journal of*

Applied Polymer Science, 127(2), 2013, p. 1032 și lucrarea publicată de Guinault, A., Sollogoub, C., **Thermomechanical properties of ABS/PA and ABS/PC blends**, *International Journal of Material Forming*, 2009, p. 701 se arată cum bloc-copolimerul stiren-butadienic acționează în principal ca modifier de soc, dar și ca agent compatibilizator pentru copolimerii care conțin secvențe polibutadienice în catena principală sau grefate pe aceasta. Bloc-copolimerul stiren-butadienic, în timpul alierii în topitură, se dispersează sub formă de domenii elastice în faza polistirenică continuă a componenței, elasticizând-o prin absorbția și dispersarea eficientă a energiei cinetice produsă când materialul este supus șocurilor mecanice, efectul manifestându-se prin creșterea rezistenței la soc a componenței polistirenice. Bloc-copolimerul stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-MAH) acționează în special drept compatibilizator al impurităților poliolefinice (majoritar PP) și a altor compuși polari (PC, PET, PA) cu faza continuă polistirenică, conducând la omogenizarea acesteia (prin disparitia sau reducerea semnificativă a incluziunilor distințe ale acestor polimeri contaminatori). Efectul, în acest caz se manifestă prin creșterea rezistenței la tracțiune și alungirii la rupere.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în refolosirea deșeului polistirenic din DEEE în obținerea unui componență polistirenic antișoc care se realizează cu costuri minime prin utilizarea procedeului de modificare prin aliere în topitură a fracției polistirenice recuperate cu amestecul celor doi bloc-copolimeri.

Invenția constă în utilizarea unei fracții polistirenice separată din DEEE granulată, sfărâmături cu dimensiuni mai mici de 6mm, cu compoziția: PS: 10 %, ABS: 70 %, HIPS 15 %, PP și alte impurități polare (PET, PC, PA) 5 %, un bloc-copolimer stiren-butadienic stelat tip SBS Kraton D1184CM, cu un conținut de 30 % polistiren, $\rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$, masă moleculară 270000 g/mol, și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat prin grefare tip SEBS-MA Kraton FG1901X – 1,4 % anhidridă maleică legată chimic, cu un conținut de 30 % polistiren, $\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$, masă moleculară 60000 g/mol, care prin aliere în topitură realizată pe un plastometru Brabender la 180-200° C, la o viteză de amestecare de 50 - 75 rpm, timp de 6 minute produce modificarea fractiei polistirenice cu bloc-copolimeri. Amestecurile obținute au fost presate la temperatura de 190° C, timp de 15 minute cu două dezaerări, obținându-se plăci groase de 1 mm din care s-au ștanțat epruvete pentru determinările mecanice la tracțiune și plăci de 4 mm din care s-au uzinat epruvete mecanice necesare determinării rezistenței la soc (Izod crestăt).

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Înlăturarea dezavantajului cheltuielilor ridicate necesare separării avansate a copolimerilor polistirenici;
- Obținerea unui compozit polistirenic cu proprietăți antișoc comparabile cu cele ale unor sortimente existente pe piață la un preț de cost redus în comparație cu sortimentul virgin.
- Compozitul polistirenic antișoc se realizează cu costuri minime prin utilizarea procedeului de modificare prin aliere în topitură a fracției polistirenice recuperate cu amestecul celor doi bloc-copolimeri.

Exemplu de realizare: 36g de fracție polistirenică, 6,75 g SBS și 2,25 g SEBSg-MAH, se introduc în cuva aparatului Brabender termostatat în prealabil la temperatura de 185° C și care se compoudează la o viteză de amestecare de 60 rpm, timp de 6 minute obținându-se un compozit polistirenic antișoc.

Caracterizarea fizico-mecanică a compozitului polistirenic antișoc prezintă următoarele proprietăți:

- rezistență la tracțiune: 12,6 MPa;
- alungirea la rupere: 2,3 %;
- rezistență la soc: 6,7 kJ/m².

Acste caracteristici fizico-mecanice sunt comparabile cu proprietățile polistirenului antișoc obținut prin procedeul de polimerizare în masă/suspensie a stirenului în prezența a 7-10 % polibutadienă cu masa moleculară redusă. Compozitul polistirenic obținut conform invenției se poate utiliza în industria constructoare auto, construcții civile.

**PROCEDEU DE RECICLARE A FRACTIEI POLISTIRENICE DIN DEȘEURI DE
ECHIPAMENTE ELECTRICE ȘI ELECTRONICE SUB FORMĂ DE COMPOZIT
POLISTIRENIC ANTIȘOC**

Revendicare:

Procedeul de reciclare a fractiei polistirenice din deșeurile echipamentelor electrice și electronice sub formă de compozit polistirenic antișoc, **caracterizat prin aceea că** amestecul format din 80% fractie polistirenica cu un conținut de minim 95 % PS, ABS si HIPS este modificat prin aliere în topitură la o temperatură de 180° ... 200° C, preferabil la 185° C, la o viteză de amestecare de 60 rpm, timp de 6 minute, cu 20 % de amestec de polimeri termoplastici, format dintr-un bloc-copolimer stiren-butadienic stelat SBS, cu un conținut de 30 % polistiren și o masă moleculară de 270000 g/mol și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat SEBSg-MAH, cu un conținut de 30 % polistiren, 60000 g/mol și 1,4 % anhidridă maleica legată chimic, în proporție SBS/SEBSg-MA de 3:1.