



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2022** BOPI nr. **10/2022**

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

(73) Titular:  
• **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,  
ȘOS.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;**  
• **IORGA MICHAELA DOINA,  
STR. AGATHA BĂRSESCU 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,  
COSTEȘTI, AG, RO;**  
• **ANDREI RAMONA ELENA,  
SAT MĂLDĂREȘTI,  
COMUNA MĂLDĂREȘTI, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**ERIK STENVALL Ș.A., "MECHANICAL AND  
THERMAL CHARACTERIZATION OF  
MELT-FILTERED, BLENDED AND  
REPROCESSED POST-CONSUMER WEEE  
THERMOPLASTICS", RECYCLING, VOL. 1,  
PP. 89-100, 2016; FELIPE BIER DE MELLO  
Ș.A., "COMPATIBILIZATION AND  
MECHANICAL PROPERTIES OF  
COMPRESSION-MOLDED  
POLYPROPYLENE/HIGH-IMPACT  
POLYSTYRENE BLENDS", PROGRESS IN  
RUBBER PLASTICS AND RECYCLING  
TECHNOLOGY, VOL. 34(3), PP. 117-127,  
2018**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPOZIT POLIMERIC  
ANTIȘOC PRIN RECICLAREA FRAȚIEI POLISTIRENICE  
DIN DEȘEURILE ECHIPAMENTELOR ELECTRICE  
ȘI ELECTRONICE**



1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polistirenice antișoc prin  
2           reciclarea fracției polistirenice din deșeurile echipamentelor electrice și electronice (DEEE),  
3           prin alierea în topitură a acestei fracții cu un amestec constituit dintr-un bloc-copolimer stiren-  
4           butadienic (SBS) și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-  
5           MAH) utilizat în industria constructoare auto, construcții civile.

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

8           Reciclarea acestor polimeri polistirenici este importantă nu numai pentru protecția  
9           mediului de acești poluanți, dar și pentru reducerea utilizării materialelor fosile (petrol,  
10          cărbune, CH<sub>4</sub>) care stau la baza obținerii monomerilor utilizați în producerea lor, extracția și  
11          prelucrarea acestor resurse fosile fiind costisitoare și poluantă la rândul ei asupra mediului.

12          **S. Tostar, Mechanical and thermal properties of recycled WEEE plastic blends,**  
13          **2016, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweeden** prezintă analiza  
14          compozițională a materialelor plastice rezultate din deșeurile de echipamente electrice și  
15          electronice colectate de la mai mulți producători din statele europene indică o compoziție  
16          asemănătoare constituită din următorii polimeri:

- 17           - polistiren și polistiren antișoc (PS și HIPS): circa 42%;
- 18           - copolimeri acrilonitril-butadien-stirenice (ABS) și modificat cu PC (ABS+PC): circa  
19          38%;
- 20           - poliolefine (în principal polipropilenă): circa 10%;
- 21           - restul de circa 10% este constituit din alte materiale plastice, lemn, hârtie și resturi  
22          de materiale termorigide.

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

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

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

43          Acele metode de reciclare au dezavantajul separării dificile a componentilor  
44          polistirenici datorită prezenței în polimeri a umpluturilor minerale în proporții aleatorii, fapt ce  
45          modifică proprietățile densimetrice și electrostatice ale polimerilor din DEEE, proprietăți pe  
46          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 șoc, mai puțin performantă 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 neseperate cu un amestec polimeric termoplastice constituit dintr-un bloc-copolimer stiren-butadienic (SBS) și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-MAH) înlătură dezavantajele de separare avansată a fracțiilor cu polimeri polistirenici (PS, ABS, HIPS) și conduce la obținerea unui compozit polistirenice 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 modificator de șoc, 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 polistirenice continuă a compozitului, elasticizând-o prin absorbția și dispersarea eficientă a energiei cinetice produsă când materialul este supus șocurilor mecanice, efectul manifestându-se prin creșterea rezistenței la șoc a compozitului polistirenice. Bloc-copolimerul stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBSg-MAH) acționează în special drept compatibilizator al impurităților poliiolefinice (majoritar PP) și a altor compuși polari (PC, PET, PA) cu faza continuă polistirenice, conducând la omogenizarea acestora (prin dispariția sau reducerea semnificativă a incluziunilor distincte 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 re folosirea deșeurii polistirenice din DEEE în obținerea unui compozit polistirenice antișoc care se realizează cu costuri minime prin utilizarea procedurii de modificare prin aliere în topitură a fracției polistirenice recuperate cu amestecul celor doi bloc-copolimeri.

Procedura de obținere a unui compozit polistirenice antișoc prin reciclarea fracției polistirenice din deșeurile echipamentelor electrice și electronice conform invenției, constă în faptul că, amestecul format din 80% fracție polistirenice cu un conținut de minimum 95% PS, ABS și 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 min, 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 maleică legată chimic, în proporție SBS/SEBSg-MA de 3:1.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- înlăturarea dezavantajului cheltuielilor ridicate necesare separării avansate a copolimerilor polistirenici;

- obținerea unui compozit polistirenice cu proprietăți antișoc comparabile cu cele ale unor sortimente existente pe piață la un preț de cost redus în comparație cu sortimentul virgin;

# RO 134375 B1

1 - compozitul polistirenice antișoc se realizează cu costuri minime prin utilizarea proce-  
deului de modificare prin aliere în topitură a fracției polistirenice recuperate cu amestecul  
3 celor doi bloc-copolimeri.

Invenția constă în utilizarea unei fracții polistirenice separată din DEEE granulată,  
5 sfărâmată cu dimensiuni mai mici de 6 mm, cu compoziția: PS: 10%, ABS: 70%, HIPS 15%,  
PP și alte impurități polare (PET, PC, PA) 5%, un bloc-copolimer stiren-butadienic stelat tip  
7 SBS Kraton D1184CM, cu un conținut de 30% polistiren,  $\rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$ , masă moleculară  
9 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 %  
11 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  
13 de 6 min produce modificarea fracției polistirenice cu bloc-copolimeri. Amestecurile obținute  
au fost presate la temperatura de 190°C, timp de 15 min cu două dezaerări, obținându-se  
15 plăci groase de 1 mm din care s-au stanțat epruvete pentru determinările mecanice la  
tracțiune și plăci de 4 mm din care s-au uzinat epruvete mecanice necesare determinării  
17 rezistenței la șoc (Izod crestă).

Exemplu de realizare: 36 g 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  
19 și care se compoandază la o viteză de amestecare de 60 rpm, timp de 6 min obținându-se  
un compozit polistirenice antișoc.

21 Caracterizarea fizico-mecanică a compozitului polistirenice antișoc prezintă  
următoarele proprietăți:

- 23 - rezistența la tracțiune: 12,6 MPa;
- alungirea la rupere: 2,3%;
- 25 - rezistența la șoc: 6,7 kJ/m<sup>2</sup>.

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

# RO 134375 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a unui compozit polistirenice antișoc prin reciclarea fracției polistirenice din deșeurile echipamentelor electrice și electronice, <b>caracterizat prin aceea</b>	3
<b>că</b> , amestecul format din 80% fracție polistirenică cu un conținut de minimum 95% PS, ABS și 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 min, 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 maleică legată chimic, în proporție SBS/SEBSg-MA de 3:1.	5
	7
	9
	11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 478/2022