



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00825

(22) Data de depozit: 29/11/2019

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

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

(72) Inventatori:
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI NR. 128A, AP. 10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DESELCU VIORICA,
STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• DESELCU DANA CORINA,
STR. DOAMNA CHIAJNA NR. 25,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• NITUICA MIHAELA, ȘOS.BERCENI,
NR.39, BL.107, SC.A, AP.31, ET.5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC BIODEGRADABIL PE BAZĂ
DE POLIURETAN RECICLAT ȘI FIBRE PROTEICE
FUNCȚIONALIZATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric biodegradabil utilizat pentru fabricarea de tălpi pentru încălțăminte. Procedeu, conform invenției, constă în prelucrarea pe un extruder-granulator cu dublu șneac, corotație și L/D-25, a unui amestec în părți în greutate a 80...95 părți deșeu de polimer termoplastice, 5...20 părți fibre proteice măcinate criogenic la dimensiuni 100-500 μm, funcționalizate și 10 părți compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă

maleică, la o turație de 80 ...200 rot/min și temperatura de 175°C, timp de 7 min, rezultând granule cilindrice cu dimensiuni de 2...3 mm înălțime și 2 mm grosime, având o duritate de 37...65°Sh D, rezistență la rupere 24...32 N/mm² și rezistență la flexiuni repetate < 11000 cicluri.

Revendicări: 2



**COMPOZIT POLIMERIC BIODEGRADABIL PE BAZA DE POLIURETAN RECICLAT SI
FIBRE PROTEICE FUNCTIONALIZATE**

Descriere

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI Cerere de brevet de inventie Nr. a 2019 00825 Data depozit ...2.9.-11.-2019...
--

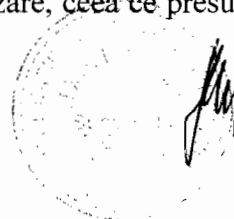
Invenția se referă la un compozit polimeric biodegradabil pe bază de poliuretan reciclat și fibre proteice funcționalizate, compatibilizator – polietilenă grefată cu anhidridă maleică și fibre proteice (deșeu de piele finită colectată din produse utilizate) măcinată și funcționalizată cu polidimetilsiloxan, destinat industriei de incaltaminte si bunuri de larg consum. Compozitul polimeric biodegradabil pe bază de poliuretan reciclat și fibre proteice funcționalizate se utilizează pentru fabricarea, prin tehnici de extrudare prin topire, prelucrate prin termoformare, injecție, presare de produse pentru încălțăminte, tălpi, subtalpă, branțuri etc. Aceste produse vor avea caracteristici conform standardelor de produs specifice și vor fi realizate din deșeuri reciclate atât din polimer cât și piele finită funcționalizată cu polidimetilsiloxan.

Prin deșeu se înțelege un material apărut în urma unui proces biologic sau tehnologic ce nu mai poate fi utilizat ca atare. Guvernul României a emis Hotărârea de Guvern nr. 155 din 03.08.1999, abrogată și înlocuită cu Hotărârea de Guvern nr. 856/2002, ce se referă la: Introducerea evidentei gestiunii deșeurilor și a catalogului European al Deșeurilor. Acest act normativ stă la baza conceptelor de protecție a mediului înconjurător, este format din mai multe articole și două anexe importante.

Anexa 2, și cea mai importantă, prezintă Catalogul European al deșeurilor, unde domeniile de activitate incaltaminte, lemn, cauciuc și mase plastice se regăsește la pct. 03 - Deșeuri de la prelucrarea lemnului și producerea plăcilor și mobilei, pastei de hârtie, hârtiei și cartonului, la pct. 04 – Deșeuri din industria textilă și a pielăriei și la pct. 07 – Deșeuri din procese chimice organice.

Industria de pielărie este o industrie tradițională și foarte veche în România. Ca produs finit al tăbăcăriilor, pielea tăbăcită reprezintă materia primă pentru alte industrii ca: industria de încălțăminte (aprox. 62 %), îmbrăcăminte (aprox. 15 %), marochinărie (aprox. 12 %), tapițerie și tapițerie auto (aprox. 11 %). Prelucrarea pielii generează în același timp subproduse aplicabile în alte domenii de activitate: surse de proteine pentru produse alimentare, chimice, cosmetice sau de uz medical, piele și talpă artificială etc. Aceste produse fiind intens utilizate generează cantități mari de deșeuri post-consum, care sunt gestionate impropriu și tratate neadecvat comparativ cu cele industriale.

Materialele polimerice reprezintă o resursă prea valoroasă pentru a fi trimisă la groapa de gunoie la sfârșitul ciclului de utilizare. Deșeurile polimerice provin din: producția de polimeri, transformarea acestora în produse finite și cele rezultate la finalul ciclului de utilizare, ceea ce presupune consum tot



mai mare de produse cu o durată de utilizare scurtă și de viață lungă. Reutilizarea și reciclarea deșeurilor polimerice reprezintă opțiuni veridice de a reduce cantitatea de deșuri și implicit impactul asupra mediului, cum prevede Directiva 2008/98/EC. O posibilă alternativă este transformarea deșeurilor polimerice cu durată de viață mare în compozite polimerice biodegradabile (deci micșorarea considerabilă a duratei de viață).

Reprocesarea deșeurilor polimerice implică decontaminare, măcinare, densificare, precum și depozitarea fulgilor, fibrelor sau granulelor de deșuri și reutilizarea lor.

Pe de altă parte, datorită non-biodegradabilității și a consumului în creștere, eliminarea deșeurilor polimerice crează preocupări serioase economice și de mediu, managementul deșeurilor devenind o problemă socială importantă. Având în vedere gradul de conștientizare a protecției mediului în societate, cea mai viabilă opțiune pentru tratarea deșeurilor polimerice rămâne reciclarea. Descompunerea termică a deșeurilor polimerice într-un incinerator cauzează probleme de mediu, prin degajare de acizi carbonici, oxizi de sulf, oxizi de carbon etc.

Materialele compozite polimerice sunt sisteme care constau din una sau mai multe faze discontinue, dispersate într-o fază continuă. Astfel, cel puțin două materiale diferite, care sunt complet nemiscibile, sunt amestecate pentru a forma un compozit. Faza continuă este denumită matrice și faza discontinuă poate fi un alt tip de elastomer sau un agent de umplere. De asemenea, sunt adăugați frecvent aditivi de tipul compatibilizatori, plastifianți, pigmenți, stabilizatori de temperatură și radiații UV, în scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți. Tipul și geometria fazei discontinue conferă compozitului proprietăți optimizate, cum ar fi rezistența specifică mare, rigiditate, densitate mică și duritate etc. Materialele polimerice convenționale sunt ne-biodegradabile. Pentru a obține compozite biodegradabile, tendințele actuale sunt de utilizare a materialelor naturale (lemn, fibre proteice etc.) și cauciuc vulcanizat, ca material de ranforsare.

WO 2016/138593 A1 - Biodegradable polymer-based biocomposites with tailored properties and method of making those, se refera la un compozit biodegradabil care include: (a) o matrice polimerică având un polimer biodegradabil (PLA); (b) un material de umplere; și un compatibilizator grefat pe bază de unul sau mai mulți polimeri biodegradabili modificați cu o grupare anhidridă. Compozitul poate include, (d) aditivi polimerici, cum ar fi extensorii cu lanțuri de polimeri sau plastifianții. Se descrie o metodă in-situ de fabricație a compozitului biodegradabil, incluzând etapele următoare: (a) topirea unuia sau mai multor polimeri biodegradabili pentru apariția unui monomer funcțional și a unui inițiator radical liber pentru a forma un amestec; și (b) adăugarea unui amestec de aditivi polimerici - fabricând astfel compozitul biodegradabil. Autorii folosesc polimeri biodegradabili nativi de tipul acid polilactic și polihidroxibutirat compoundați cu deseuri de cafea, ierburi perene și reziduri agricole, rezultând biomasa cu utilizare în agricultura.

US 5624619A - Moulded articles with leather-like surface properties for use in the automobile industry, se refera la realizare de articole injectate cu proprietăți de suprafață asemănătoare pielii din industria auto, precum și procese pentru producerea acestora. Acestea pot fi preparate astfel încât materialele termoplastice sau duroplastele elastice să fie adăugate la deșeurile de piele, într-o cantitate de până la 95% în greutate. Astfel, în materialele termoplastice se poate obtine un produs moale și flexibil, precum și o anumită capacitate de absorbție a apei. Materialele utilizate sunt diferite în prezenta cerere de brevet, iar procesul de realizare al materialului diferă prin proces și parametrii de realizare.

US 009437866 B2-2.05.2017 - Repulpable and recyclable composite packaging articles and related methods, se refera la structuri din material compozit polimeric, printre care poliuretan și ecologic și articole de depozitare fabricate din acestea și metode conexe. Structura compozită include cel puțin unul sau mai multe straturi care conțin fibre, cum ar fi placa de fibre sau alte straturi care au fibre din surse naturale și / sau sintetice și unul sau mai multe straturi care conțin minerale. Stratul (straturile) conținând minerale cuprinde un agent de legătură termoplastic care fixează particulele minerale. Stratul (straturile) conținând fibre și stratul (straturile) conținând minerale pot fi modelate, dimensionate și fabricate astfel încât structura compozită formată din acesta să poată fi prelucrată pentru a forma articolul de ambalare. Structura compozită poate fi repulsată și reciclată fără utilizarea dispersiilor, emulsiilor sau soluțiilor apoase. Mai mult, compozitul reduce cerințele de masă a stratului pentru etanșare, barieră și aderență de fibre în comparație cu straturile de polimer. Structura compozită are în plus rezistență la tracțiune și alte caracteristici structurale care îi permit să fie ușor prelucrată în formele dorite ale articolelor de ambalare. Materialele utilizate sunt noi nu deșeuri, cum se prevede în prezenta cerere de brevet.

Articolul: Biodegradable polymer composite based on recycled polyurethane and finished leather waste, Alexandrescu Laurentia, Deselnicu Viorica, Sonmez Maria, Georgescu Mihai, Nituica Mihaela, Zainescu Gabriel, Deselnicu Dana Corina, Pang Xiuyan, publicat în *proceedingul conferinței - 3rd International Conference on Environmental, Industrial and Energy Engineering (EI2E 2019)- în curs de publicare*, se referă la recuperarea deșeurilor de încălțăminte după utilizare: polimer și piele finită, realizând noi compozite polimerice biodegradabile. Deșeurile sunt măcinate până la 1-5 mm și compuse prin extrudare-granulare de topitură, procesabile prin injectare în noi produse (tâmpi de încălțăminte) cu caracteristici avansate prestabilite. Compozitul polimeric biodegradabil pe bază de deșeuri de poliuretan termoplastic (TPU) post-consum, compoundate cu deșeuri de piele finite după consum, măcinate. Acest compozit va fi transformat într-un produs cu densitate scăzută, cu costuri reduse, recuperare și reutilizare a deșeurilor, care conține atât polimer cât și proteine și nu în ultimul rând biodegradabil. Metodologia realizării noilor materiale implică următoarele etape: sortarea

deșeurilor, măcinarea și compoundare. Aceste operațiuni sunt ușor de gestionat și nu implică echipamente noi. Compoundarea, cea mai importantă operație, va fi efectuată pe un extruder-granulator cu două șnecuri corotative, cu posibilitatea adaptării lungimii șurubului în funcție de material (L / D-35). Transformarea deșeurilor în noi produse cu valoare adăugată va duce la îmbunătățiri remarcabile ale ciclului de viață a materiilor prime și la utilizarea durabilă a acestor deșeuri, contribuind la sustenabilitate, la îmbunătățirea eficienței ecologice și a eficienței economice și la reducerea „presiunii” a deșeurilor din mediu. Diferența între articol și prezenta cerere de brevet este faptul că în cerere se utilizează deșeu de piele post-consum functionalizat. S-au utilizat fibre functionalizate cu polidimetilsilan pentru o mai bună compatibilizare polimer/fibra.

Compozitele sunt compounduri ale căror componente sunt polimeri sau copolimeri în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracteristicilor inițiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistență la abraziune, agenți chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de elasticitate, la tracțiune și sfâșiere etc.

Deși în ultimele decenii au fost sintetizați numeroși noi polimeri, unii cu proprietăți remarcabile, producerea lor pe scară industrială este restrânsă, atât datorită costului ridicat al monomerilor cât și dificultăților tehnologice ale proceselor de sinteză. Diversificarea producției de polimeri se face pe baza modificării prin diferite procedee (chimice, fizice sau fizico-chimice) a polimerilor de mare tonaj (poliuretan, poliamida, polietilena de joasă și înaltă densitate, polipropilena, policlorura de vinil, polistirenul). Obținerea de compozite ce au la bază unul sau mai mulți dintre acești polimeri este procedeul principal de obținere de noi materiale plastice cu proprietăți speciale.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric biodegradabil pe bază de poliuretan reciclat și fibre proteice funcționalizate, compatibilizator – polietilenă grefată cu anhidridă maleică și fibre proteice (deșeu de piele finită colectată din produse utilizate) măcinată și funcționalizată cu polidimetilsiloxan, destinat industriei de încălțăminte și bunuri de larg consum, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șnec și L/D-25 (lungime/diametru) și prelucrat în produse finite prin injecție în matrițe la temperatură și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul încălțăminte, precum: rezistență la uzură sub 200 mm³, densitate scăzută și flexibilitate etc.

Compozitele realizate în această invenție prezintă importanță prin recuperare materiale polimerice post-consum, utilizare de fibre proteice funcționalizate obținute din produse utilizate, proprietățile mecanice asemănătoare cu materiile prime polimerice ca atare (poliuretan) și micșorarea duratei de viață a compozitului polimeric (biodegradare).

Funcționalizarea suprafeței fibrelor proteice în vederea activării ei reprezintă o metodă întrebuințată adesea pentru îmbunătățirea capacității de umectare și legarea prin interacții chimice cu fibrele a matricilor utilizate în compozite.

Procedeul de obținere a compozitului cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe extruder-granulator, procesare în produse finite prin injecție în matrițe, caracterizare produse finite și ambalare. Noul produs realizat printr-o tehnologie simplă și eficientă propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unui compozit pe bază de deseu post-consum de poliuretan și fibre proteice post-consum funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței elastomeri/fibra. Aceste fibre de ordin micrometric funcționalizate realizează „punctele moleculare” între agenții de compoundare dispersați individual și elastomeri sau matricea polimerică în fază continuă, având ca rezultat o performanță maximizată a materialului compoundat prin compatibilitatea și legătura interfacială optimizate.

Produsul obținut este sub formă de granule cilindrice cu înălțime și diametru de cca. 2 mm, utilizează în compoziția sa substanțe de ordin micrometric, iar caracteristicile fizico – mecanice și chimice se încadrează în cerințele impuse de domeniul industriei de incaltaminte.

Produsul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Compoziția lui este formată din materiale reciclate, respectiv: deseu de poliuretan și deseu proteic, ambele post-consum;
- Densitate mică;
- Fibre proteice funcționalizate cu polidimetil silan;
- Prelucrabilitate optimă a ingredientelor la amestecare datorită funcționalizării fibrelor proteice și a utilizării polietilenei grefate cu anhidrida maleică;
- Rezistența la flexiuni repetate <11.000 cicluri;
- Rezistență la uzură sub 200 mm³.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit compozit polimer biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat și fibre proteice funcționalizate:

Exemplu: *Deseurile proteice* au fost colectate din fabricile de incaltaminte, respectiv resturile de la croit și produse utilizate precum fete de incaltaminte, posete și confecții uzate. Acestea au fost maruntite cu ajutorul unei mori cu cutite prevăzută cu o sită metalică cu ochiuri cu diametrul de 6-9 mm, de unde au rezultat bucăți cu o suprafață de max. 0,5cm². Totodată, nu se poate macina criogenic direct, prin urmare probele trebuie maruntite grosier și apoi macinate criogenic cu o viteză de 12000 rotații/min și sitate printr-o sită cu ochiuri de 500 μm la dimensiuni de 100-500 μm.

Fibrele proteice au fost modificate pe suprafață prin ultrasonare, utilizând ca agent de funcționalizare polidimetilsiloxanul (PDMS), iar cu rol de co-precursor tetraetilortosilicatul (TEOS). Deoarece fibrele

proteice contin numeroase grupari polare (-OH, -NH-, =CO), acestea pot forma legaturi de hidrogen pe parcursul procesului sol-gel, cu gruparile silanol ale precursorilor formate in timpul procesul de functionalizare. Mai mult, reactiile de condensare care apar in urmatoarea etapa, pot promova grefarea legaturilor silanice cu gruparile polare existente pe suprafata fibrelor proteice sau de lemn, imbunatatind aderenza nanoparticulelor de siliciu pe suprafata lor. Atunci, cand TEOS, este utilizat ca co-precursor, gruparile $-O-Si(OH)_3$ pot fi legate pe suprafata fibrelor proteice si sunt capabile sa condenseze cu alte grupari $\equiv Si-OH$ sau $\equiv Si-O-CH_3$ disponibile din PDMS. In acest sens, 200 de g de fibre proteice, au fost introduse in 2 pahare Berzelius de plastic (in vederea evitarii silanizarii TEOS-ului pe suprafata celor din sticla) avand un volum total de 2500 mL, urmata de adaosul a 1350 mL de alcool etilic (in cazul fibrelor proteice) cu rol de mediu de reactie/dispersie. Cele 2 pahare au fost introduse in baia cu ultrasunete termostata in prealabil, la $25^{\circ}C$. Dupa un timp de contact/amestecare a fibrelor proteice si de lemn cu etanolul de 20 minute, in fiecare pahar, s-a introdus cu ajutorul unei pipete automate, 30.6 mL de TEOS si s-a lasat sa reactioneze inca 30 minute. Ulterior s-au introdus, 20 mL de PDMS si 150 mL apa distilata in cazul fibrelor proteice si s-a lasat sa reactioneze timp de 24 de ore. Dupa cum se poate observa, raportul intre alcool etilic: apa distilata a fost de 9:1, atat in cazul modificarii fibrelor proteice. Fibrele proteice functionalizate, au fost filtrate sub vid si spalate cu apa distilata din abundenta, in vederea eliminarii pulberii de SiO_2 nelegate pe suprafata fibrelor, operatie urmata de uscare intr-o etuva cu aer cald la temperatura de $80^{\circ}C$ timp de 24 h urmata de mojarare si caracterizare. Realizarea compozitului polimeric nanostructurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șnec și L/D-25. Se introduc în buncărul de amestecare 95-80 părți în greutate dese de poliuretan termoplastic, 5-20 părți fibra proteica functionalizata cu PDMS și 10 părți compatibilizator polietilena grefata cu anhidrida maleica-PE-g-MA raportata la 100 parti polimer. Timpul total a fost de 7 min.

Se pornește amestecarea cu o turație de 80 rotații/min. și temperatură de $175^{\circ}C$ timp de 2 min., se continua amestecarea cu o turatie de 200 rotatii/min. timp de 5 min. Timpul total a fost de 7 min. Se obțin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm înălțime și 2 mm grosime răcite în curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi între ele. Plăcile pentru caracterizare fizico-mecanică se realizează în presă la temperatură de $175^{\circ}C$ și presiune de 5 atm., preîncălzire 2 min., presare 5 min. și răcire 7 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt următoarele: duritate $37-65^{\circ}$ Sh D; rezistență la rupere $32-24 N/mm^2$; densitate $1,2-1,12 g/cm^3$; abraziune $130-200 mm^3$; rezistenta la flexiuni repetate <11.000 cicluri.

Din granule se procesează tapli pentru incaltaminte prin injecție în matrițe.

Revendicări

1. Compozit polimer biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si fibre proteice functionalizate, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un amestec de 95-80 părți în greutate deseuri de poliuretan termoplastic, 5-20 părți fibra proteica functionalizata cu polidimetil siloxan - PDMS și 10 părți compatibilizator polietilena grefata cu anhidrida maleica - PE-g-MA, MA raportata la 100 parti polimer, realizat într-un extruder-granulator cu dublu șnecc, corotație și L/D-25, la turație de 80-200 rotații/min și temperatură de 175°C.
2. Compozit polimer biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de fibre proteice macinate criogenic la dimensiuni micro-500 nm, functionalizate, *conform revendicării 1*, **caracterizat prin aceea că** datorită funcționării fibrelor proteice cu polidimetilsiloxan si a compoziției prezentate are prelucrabilitate, desi realizat din deseuri post-consum, prezinta caracterizari fizico-mecanice conform standardelor in vigoare și poate fi utilizat pentru fabricare de talpi pentru incaltaminte.

