



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00080

(22) Data de depozit: 17/02/2020

(41) Data publicării cererii:
30/08/2021 BOPI nr. 8/2021

(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,
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;

• 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;
• DAVID MĂDĂLINA ELENA,
ȘOS. BERCEI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANDREI ELENA RAMONA,
SAT MĂLDĂREȘTI,
COMUNA MĂLDĂREȘTI, VL, RO;
• FILIPESCU MIRCEA IOAN,
STR.MACEDONĂ NR.1, BL.F1, SC.1, ET.3,
AP.15, GALAȚI, GL, RO;
• SPURCACIU BOGDAN NOROCEL,
ALEEA ARINIȘ, NR.2A, BL.A39, SC.4,
AP.59, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE RECICLARE A DEȘEURILOR NEMETALICE
DE PLĂCI DE CIRCUIT IMPRIMAT ȘI POLIPROPILENĂ
RECUPERATĂ SUB FORMĂ DE COMPOZITE ANTIȘOC**

(57) Rezumat:

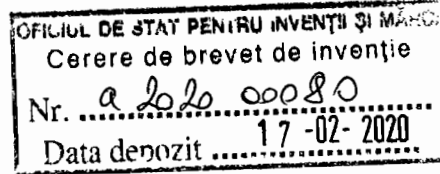
Invenția se referă la un procedeu de reciclare concomitentă a deșeurilor nemetalice de plăci de circuit imprimat și a deșeurilor de polipropilenă recuperate sub formă de compozite antișoc. Procedeu conform invenției constă în formarea unui amestec din 80% polipropilenă recuperată, 15% bloc - copolimer stiren - butadienic cu masă moleculară de 198000 g/mol și conținut în polistiren de 32%, și 5% bloc - copolimer stiren - butadienic hidrogenat și maleinizat cu 1,4% anhidridă maleică legată chimic, cu masa moleculară de 60000 g/mol și conținut în polistiren de 30%, cu pulbere de deșeu nemetalic de la plăcile de circuite imprimate cu

dimensiunile < 0,8 mm în concentrație cuprinsă între 5...30% raportat la masa amestecului polimeric, nefiind depășit dozajul de 30% deșeuri de plăci de circuite imprimate pentru a menține polipropilena ca fază continuă predominantă, întreg amestecul se aliază în topitură la o temperatură de 185°C, la o turație de 60 rot/min. timp de 7 minute, urmată de presare cu o presiune de 18 MPa timp de 15 minute la o temperatură de 190°C, rezultând un compozit antișoc.

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





PROCEDEU DE RECICLARE A DEȘEURILOR NEMETALICE DE PLĂCI DE CIRCUIT IMPRIMAT ȘI POLIPROPILENĂ RECUPERATĂ SUB FORMĂ DE COMPOZITE ANTIȘOC

Invenția se referă la un procedeu dereciclare concomitentă a fracției nemetalice a deșeurilor de plăci de circuite imprimate (DPCI) și a polipropilenei recuperate (PPr) sub formă de compozite cu proprietăți antișoc obținute prin compoundarea în topitură a acestora cu un amestec format dintr-un bloc-copolimer stiren-butadienic radial (SBS) și un bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat (SEBS-MA).

Reciclarea acestor polimeri prezintă o cerință stringentă atât pentru protecția mediului, cât și pentru reducerea utilizării materialelor fosile de exemplu petrol, cărbune, gaz metan care constituie materia primă din care se obțin monomerii utilizați la producerea acestora. Extracția și prelucrarea acestor resurse fosile sunt costisitoare și poluante la rândul lor.

Este cunoscut faptul că majoritatea sorturilor de polipropilenă prezintă o rezistență la șoc scăzută, proprietate care în cazul PPr devine și mai deficitară datorită degradării produselor în timpul exploatarea lor. Procedul conform invenției înlătură acest dezavantaj, de rezistența la șoc scăzută, prin modificarea în topitură a polipropilenei recuperate împreună cu pulberea fracției nemetalice a plăcilor de circuite imprimate și cu un amestec format din doi bloc-copolimeri stiren-butadienici în scopul obținerii de compozite polipropilenice antișoc.

În descrierea invenției CN104804331A, **Recycling method of FRP waste, PVC-based wood-plastic composite and preparation method of PVC-based wood-plastic composite**, se dezvăluie o metodă de reciclare a deșeurilor (DPCI), un compozit lemn-plastic pe bază de PVC și o metodă de preparare a compozitului lemn-plastic pe bază de PVC. Conform metodei de reciclare a deșeurilor DPCI, deșeurile DPCI sunt măcinate în particule cu diametrul de 100-120 ochiuri sau 140-200 ochiuri, iar deșeurile DPCI măcinate sunt utilizate ca materii prime pentru pregătirea compozitului lemn-PVC. Deșeurile DPCI conțin o cantitate mare de fibre de sticlă, fibrele de sticlă și fibrele de lemn pot forma o rețea cu structură de interblocare, astfel pot fi îmbunătățite simultan atât rezistența mecanică, cât și cea termică a compozitului polimer-lemn. Conform metodei de reciclare dezvăluite de invenție, deșeurile DPCI sunt utilizate pentru prepararea compozitului din lemn-plastic pe bază de PVC, astfel încât se găsește o nouă cale pentru utilizarea deșeurilor DPCI, de reciclarea cantității mari de deșeurii DPCI și a reziduurilor forestiere și agricole, iar compozitul lemn-plastic preparat pe bază de PVC are beneficii mai



bune pentru mediu și beneficii sociale. Dezavantajul acestei invenții îl reprezintă realizarea unui material compozit pe baza de PVC cu rezistență scăzută.

În lucrarea A. Kumar, V. Choudhary, R. Khanna, S.N. Tripathi, M. Ikram-UI-Haq, V. Sahajwalla, **Structural, thermal, morphological and dynamic mechanical characteristics of waste-reinforced polypropylene composites: A novel approach for recycling electronic waste**, Journal of Applied Polymer Science, 2016, DOI 10.1002/APP.43389, se demonstrează că prezența pulberii DPCI în matricea polipropilenică conduce la creșterea gradului de cristalinitate al acesteia, ceea ce are efect favorabil prin îmbunătățirea rezistenței și tenacității compozitelor, manifestate prin creșterea modulului la tracțiune, a modulului și rezistenței la flexiune. Creșterea cristalinității conduce la rigidizarea compozitelor, producând scăderea rezistenței la șoc și a rezistenței la tracțiune, în special la doze mai mari a DPCI (20-30%), așa cum s-a constatat și în A. Kumar, V. Choudhari, R. Khana, R. Cayumil, M. Ikram-ur-Haq, V. Sahajwalla, S. Kumar, I. Angadi, G.E. Paruthy, P.S. Mukherjee, M. Park, **Recycling polymeric waste from electronic and automotive sector into value added products**, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 11, 2017, doi: 10.1007/s11783-017-0991-x.

Pulberea de DPCI dispersată în matricea polipropilenică produce o scădere mai puțin accentuată a rezistenței la șoc și a rezistenței la tracțiune deoarece se produc multiple micro-fisuri în locul unei crăpături accentuate când materialul este supus la efort mecanic, așa cum a fost constatat și în lucrarea Y. Zheng, Z. Shen, C. C, S. Ma, Y. Xing, **Materials and Design, Influence of nonmetals recycled from waste printed circuit boards on flexural properties and fracture behavior of polypropylene composites**, 30, 2009, p. 958.

Descrierea invenției CN102294345A, **Method for processing discarded PCBs (printed circuit boards) into composite municipal products**, se referă la o metodă de prelucrare a DPCI cuprinzând următoarele etape: zdrobirea produselor termoplastice în bucăți mici sau granulare; cântărirea pulberilor nemetalice ale DPCI și a bucăților mici sau granulelor deșeurilor termoplastice în proporție dată în greutate; introducerea pulberilor nemetalice cântărite și a bucăților mici sau a granulelor din plastic într-un mixer intern pentru a fi încălzit și amestecat; atunci când bucățile sau granulele mici de plastic sunt topite complet, agitând complet pentru a face pudra nemetalică și bucățile mici de plastic sau granule în stare topită să fie amestecate uniform și turnând materialele topite; și cântărirea materialelor topite amestecate în funcție de greutatea desemnată și plasarea materialelor topite amestecate într-o matriță pentru a fi presată în produse municipale compuse și apoi scoaterea produselor din materialul compozit. Invenția are dezavantajul că nu se obțin compozite cu rezistență ridicată la șoc



Bloc-copolimerul stiren-butadienic radial, în timpul alierii în topitură, se dispersează în matricea polipropilenică sub formă de domenii elastice, datorită incompatibilității dintre aceste două faze polimerice, care vor absorbi și dispersa mai uniform energia prin egalizarea tensiunilor mecanice ce apar când materialul compozit este supus șocurilor mecanice. Acest efect de elasticizare al SBS-ului (specific modificărilor de șoc) contracarează efectul de rigidizare produs de DPCI și conduce la creșterea substanțială a rezistenței la șoc a materialului compozit.

Bloc-copolimerul stiren-butadienichidrogenat și maleinizat acționează în mică măsură ca modificator de șoc al PPr, acesta acționând în principal drept compatibilizator al DPCI cu matricea poliolefinică datorită interacțiunii structurale dintre grupările polare-MA pendante cu particulele DPCI care prezintă polaritate datorită conținutului ridicat de rășină epoxidică. Efectul de compatibilizare care duce la creșterea aderenței particulelor DPCI la matricea polipropilenică, are ca rezultat creșterea rezistenței mecanice în ansamblu a compozitului, în special a rezistenței la șoc a acesteia.

Înainte de a se obține pulberea de dimensiuni de 0,2 ...0,8 mm din DPCI prin diverse operații de măcinare, s-au efectuat operațiile de selectare, spălare, și de îndepărtare a metalelor depuse pe plăci prin diverse metode chimice, termochimice ș.a.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în reutilizarea concomitentă a deșeurilor de plăci de circuit imprimat și de polipropilenă cu un preț de cost redus, realizându-se un compozit polipropilenic cu proprietăți antișoc performante comparabile cu cele ale unor sortimente existente pe piață prin utilizarea polipropilenei recuperate (semnificativ mai ieftină decât poliolefina virgină) și a DPCI care are un preț mic. De asemenea, un alt avantaj al invenției constă în utilizarea unei pulberi DPCI cu dimensiuni 0,2 ...0,8 mm a cărei măcinare mai puțin avansată se realizează cu un consum redus de energie. Se reciclează conform invenției PPr și DPCI, împiedicând poluarea mediului cu polimeri greu degradabili, unii degradându-se în cca 50-100 de ani. Compozitul polipropilenic obținut conform invenției se poate utiliza în producerea de repere și ambalaje tehnice.

Procedeul de obținere, conform invenției, constă în alierea în topitură a componentelor unui amestec format din: 80% polipropilenă recuperată, 15% bloc-copolimer stiren-butadienic cu masa moleculară 198000 g/mol și conținut în polistiren de 32%, 5% bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat cu 1,4% anhidridă maleică legată chimic cu masa moleculară de 60000 g/mol și conținut în polistiren de 30%, aditivat cu pulbere DPCI cu dimensiuni mai mici de 0.8 mm în concentrație de 5-30% raportat la masa amestecului polimeric (nu s-a depășit doza de 30% DPCI pentru a menține polipropilena ca fază continuă predominantă) pe un plastometru Brabender la



turație de 60 rpm, timp de 7 minute. Compozitele obținute au fost presate la 190°C timp de 15 minute la presiunea de 18 MPa, obținându-se plăci groase de 1 mm din care s-au ștanțat epruvete pentru determinarea proprietăților mecanice la tracțiune și plăci groase de 4 mm din care s-au ștanțat epruvetele necesare determinării rezistenței la șoc (Izod crestă).

Exemplu de realizare:

22,5-36 g polipropilenă recuperată în principal din navele industriale de transport cu următoarele caracteristici: densitate: 0,97 g/cm³; indice de curgere în topitură (la 190°C, sub sarcina de 5 Kg): 5.8 g/10 min; rezistența la rupere: 18,1 MPa; alungirea la rupere: 3%; rezistența la șoc Izod (la 23°C): 7 kJ/m², 6,75 g SBS și 2,25 g SEBS-MA se introduc în cuva aparatului Brabender termostatat în prealabil la temperatura de 185° C, se adaugă 2,25-13,5 g pulbere DPCI și care se compoandeză la o viteză de amestecare de 60 rpm, timp de 6 minute obținând-se un compozit polistirenice antișoc.

Fracția nemetalică obținută după recuperarea cuprului măcinată la dimensiuni mai mici de 0,8 mm a avut următoarea compoziție:40% rășină epoxidică,38% fibră de sticlă, 22 % umpluturi minerale.

Proprietățile compozitelor polipropilenice obținute conform acestei rețete și a metodologiei menționate sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Proprietățile PP recuperate modificate cu 15% SBS și 5% SEBS-MA, aditivate cu DPCI

Dozaj DPCI (%)	Rezistența la șoc (KJ/m ²)	Rezistența la tracțiune (Mpa)	Alungirea la rupere (%)
0	36,7	13,7	384,6
5	31,6	13,1	381,6
10	26,3	13,4	236,5
15	22,4	12,9	144,6
20	15,1	12,3	51,8
25	12,8	12,0	41,1
30	12,0	11,6	25,5



PROCEDEU DE RECICLARE A DEȘEURILOR NEMETALICE DE PLĂCI DE CIRCUIT IMPRIMAT ȘI POLIPROPILENĂ RECUPERATĂ SUB FORMĂ DE COMPOZITE ANTIȘOC

Revendicare:

Procedeu de reciclare a deșeurilor nemetalice de plăci de circuit imprimat și polipropilenă recuperată sub formă de compozite antișoc caracterizat prin aceea că 80% polipropilenă recuperată, 15% bloc-copolimer stiren-butadienic cu masă moleculară: 198000 g/mol și conținut în polistiren: 32% și 5% bloc-copolimer stiren-butadienic hidrogenat și maleinizat cu 1,4% anhidridă maleică legată chimic, masă moleculară: 60000 g/mol și conținut în polistiren: 30%, cu pulbere de deșeu nemetalic de la plăcile de circuit imprimat cu dimensiuni mai mici de 0.8 mm în concentrație de 5-30% raportat la masa amestecului polimeric (nu a fost depășit dozajul de 30% DPCI pentru a menține polipropilena ca fază continuă predominantă) se aliază în topitură la temperatura de 185°C, la o turație de 60 rpm, timp de 7 minute, urmat de presare la o presiune de 18 MPa și la temperatura de 190°C timp de 15 minute rezultând un compozit antișoc.

