

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00516**

(22) Data de depozit: **25/08/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2023** BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR (INCDFM),  
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,  
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU  
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GRIGOROȘCUTĂ MIHAI - ALEXANDRU,  
STR.VALEA OLTULUI, NR.24, BL.D31,  
SC.B, ET.1, AP.20, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BURDUȘEL MIHAIL, BD.UNIRII, NR.64,  
BL.K4, SC.2, ET.2, AP.39, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **COSTESCU MARIA RUXANDRA,  
STR.DUZILOR, NR.1A, MĂGURELE, IF, RO**

*Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin. (20) din HG nr. 547/2008*

## (54) COMPOZITE STRATIFICATE PE BAZĂ DE FOLII DE PLASTIC RECICLATE DIN AMBALAJE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale compozite stratificate prin lipire directă fără adezivi, pe bază de folii de plastic reciclate din ambalaje cum sunt PET - urile, între care sunt introduse straturi intermediare de folii, de Al sau de grafit, pulberi ca de exemplu de  $MgB_2$  sau fibre din materiale organice sau anorganice cum sunt fibrele textile sau de lemn. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) decuparea foliilor de PET din sticle de apă minerală sub forma geometrică (cerc, triunghi, pătrat, hexagon, etc) a matriței din grafit în care se va avea loc procesarea, cu grosimea de 0,35 mm, urmată de curățarea acestora cu alcool etilic,

b) foliile și straturile de ranforsare de pulberi sau fibre, dispersate liber sau compactate, se plasează succesiv în matriță în ordinea dorită,

c) matrița încărcată se etanșează cu două poansoane din grafit, iar proba este separată de matriță de o folie de grafit care ajută la extragerea ușoară a compozitului după procesare,

d) matrița este introdusă într-o presă hidraulică unde se presează la 5 kN câteva zeci de secunde,

e) după depresare se plasează ansamblul matriță/probă/poansoane într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric intens (SPS) unde proba se încălzește cu viteza de  $100^\circ C/min.$ , durata de sinterizare pe palierul de  $200^\circ C$  fiind de 1 min. Pentru două folii sau 3 min. Pentru mai multe folii, în timpul încălzirii aplicându-se o presiune crescătoare care atinge o valoare maximă de 16MPa care este menținută și pe palierul cu temperatura maximă de procesare iar la răcire presiunea este scăzută treptat până aproape de zero în 5 min.,

f) atmosfera de sinterizare este vidată între 35...60 Pa cu protecție de argon care a fost introdus la temperatura camerei iar încălzirea se realizează cu curenți de peste 1300 A care au o componentă continuă peste care se suprapune o componentă pulsată formată din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms cu o pauză de 2 ms între ele.

Revendicări inițiale: 1  
Revendicări amendate: 2  
Figuri: 6

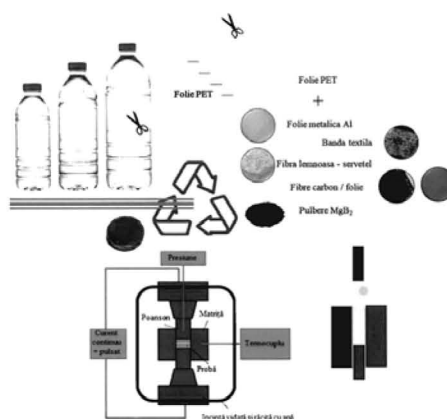


Fig. 1

*Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).*



## Descrierea brevetului de invenție

BUREAU DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
a 22 00 516	
Data depozit ..... 25-08-2022	

**Titlu: Compozite stratificate pe bază de folii de plastic reciclate din ambalaje**

elaborat de

BADICĂ Petre, BURDUȘEL Mihail, GRIGOROȘCUȚĂ Mihai Alexandru, COSTESCU Ruxandra

### 1. Stadiul și domeniul cunoscut al tehnicii

Prezenta invenție se referă la compozite stratificate formate din folii de plastic reciclate din ambalaje între care sunt straturi intermediare care pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice.

Materialele compozite [A. Kelly și C. Zweben, Comprehensive Composite Materials, Pergamon Press, Elsevier Science (2000) ISBN 978-0-08-042993-9], [M. Kutz, Mechanical engineers' handbook - 3rd ed., Materials and Mechanical Design, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006) ISBN-13 978-0-471-44990-4] presupun existența a cel puțin două componente. Materiale constitutive au proprietăți chimice sau fizice foarte diferite și sunt combinate pentru a crea un material cu proprietăți care diferă de cele ale elementelor individuale. Astfel, compozitul este proiectat și fabricat ca un material specializat pentru un anumit scop adesea cu proprietăți fizice sau chimice speciale. În ciuda avantajelor prezentate, în practică, în multe cazuri, datorită naturii foarte diferite a materialelor constitutive, compozitele prezintă o serie de provocări. Acestea derivă din aspectele de compatibilitate a materialelor componente și se reflectă în problemele tehnologice întâmpinate în procesul de fabricare al compozitelor sau în atingerea caracteristicilor funcționale dorite. Adesea, procedeul tehnologic prin procesele fizico-chimice pe care acesta le presupune își va pune amprenta asupra calității compozitului.

Compozitele cu matrice polimerică sunt o clasă de compozite foarte răspândite, folosite în nenumarate aplicații. Deși s-au înregistrat progrese remarcabile, multe din compozitele cu matrice polimerică nu prezintă o legătură chimică între materialul matricii și cel al ranforsării datorită compatibilității scăzute a materialelor componente, menționată în paragraful anterior. Prin urmare, de exemplu la ruperea compozitului, odată ce matricea a cedat, ranforsarea nu va contribui la păstrarea integrității compozitului și chiar va favoriza separarea în bucăți mai mici a acestuia. Acest inconvenient poate fi depășit prin modificarea stărilor de suprafață a materialelor componente astfel încât între matrice și ranforsare să se formeze legături chimice puternice. Problema nu este trivială având în vedere că:

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

(i) polimerii tehnici precum (PET, PMMA, ABS, PVC, PE, PI, PA, PP, PPS, PEEK, PLA, etc) cât și materialele pentru ranforsare precum metalele, ceramică, compuși intermetalici, materialele carbonice sunt stabile chimic în diferite medii;

(ii) chiar dacă modificarea starilor de suprafață este realizată, această activare este de scurtă durată pentru a permite 'sudarea/lipirea' directă prin legături chimice la interfața dintre matrice și ranforsare. Lipirea directă fără topire între două materiale diferite (de exemplu între matricea polimerică și ranforsare) este o provocare. Vom nota că și 'lipirea' directă a două bucăți din același polimer tehnic (de. ex. PET cu PET), fără a-l topi este dificilă, iar în cazul topirii în zona de contact, zona respectivă poate avea alte caracteristici/proprietăți comparativ cu materialul inițial (în volum).

(iii) deși se pot folosi adezivi, utilizarea acestora implică o serie de probleme precum toxicitatea, poluarea sau modificarea compozitelor.

(iv) în metodele convenționale (injecția sau extrudarea la cald) ce presupun topirea completă a polimerului, datorită temperaturilor ridicate de procesare și a timpilor mai lungi necesari procesării, pot apărea procese nedorite de oxidare-degradare a polimerului, iar la răcire datorită densității diferite a fazei amorfe și a celei cristaline contracția poate fi neuniformă și poate induce tensiuni care vor promova formarea crăpăturilor.

Modificarea suprafeței materialelor (cu activarea speciilor chimice de suprafață) se poate realiza prin metode chimice sau fizice. În metodele chimice [ P. Fabbri și M. Messori, Modification of Polymer Properties 109-130 (2017)] se folosesc medii chimice de obicei lichide care interacționează cu suprafața materialului. Extragerea lichidului, uscarea și reintegrarea materialului în mediul ambiant este adesea complex și dificil de controlat astfel încât timpul de viață al speciilor active este prea scurt obținându-se pasivarea suprafeței înaintea realizării legăturilor chimice de 'lipire' dorite dintre suprafețele care se lipesc. Pe de altă parte, metodele fizice de iradiere a suprafeței cum ar fi cu IR, ultrasunete, laser, microunde [C. Worrall, Joining of Fibre-Reinforced Polymer Composites, A Good Practice Guide, Composites UK Ltd (2020)], UV [M. Gonda și colab., International Journal of Adhesion and Adhesives 100 102604 (2020)], ioni [A. Kondyurin și M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space, Elsevier (2010) ISBN 0080556744] sau plasmă [J. M. Grace și L.J. Gerenser, Plasma treatment of polymers, Journal of Dispersion Science and Technology 24 305-341 (2003)], [E. M. Liston și colab., Journal of Adhesion Science and Technology 7 1091-1127 (1993)] prezintă interes. Aceste metode pot genera radicali activi pe suprafață cu un timp de viață rezonabil de lung. Materialul supus iradierii nu este afectat în volum, se poate evita topirea materialului la interfața de lipire și lipirea este directă fără adezivi. După iradiere, materialele de obicei sunt presate la cald și în atmosfere controlate pentru a forma legăturile chimice dorite la interfața dintre ele. Acest proces este în doi pași. Un proces într-un singur pas ar fi util și eficient.

Aplicarea tehnicii de sinterizare în câmp electric intens (cunoscută în engleză ca field assisted sintering, spark plasma sintering (SPS), etc) pe pulberi de polimeri (PI, PEEK, PTFE,

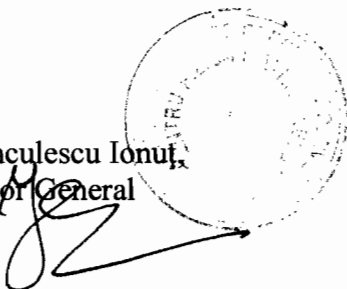
Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

PLA) sau pe amestecuri de pulberi de polimeri și pulberi metalice (PI/nanotuburi de carbon, PI/diamant, PEDOT:PSS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/nanotuburi de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/CuSnSe<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>, PI/AlN, PI/Al, PI/Cu, PLA/grafene) a produs corpuri masive sinterizate [O. T. Adesina și colab., The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 116 759–775 (2021)]. Procesele de sinterizare presupun procese de transfer de masă prin difuzie și curgere vâscoasă. În cazul SPS, literatura de specialitate indică posibilitatea unor acumulări de sarcină pe suprafața a două particule vecine care prin descărcare în gazul dintre ele poate genera o plasmă și va contribui la transferul de masă în special prin evaporare-condensare având în vedere temperaturile foarte ridicate ale plasmei. Prin acest proces, de exemplu, se consideră că este posibilă curățarea suprafeței particulelor astfel încât difuzia între particule devine facilă și astfel sinterizarea poate fi inițiată/activată. Din cele arătate rezultă că densitatea de interfețe de contact care depinde de dimensiunea particulelor va influența eficiența sinterizării prin SPS. Dimensiunile mari de particule sau utilizarea unor corpuri solide (de exemplu folii sau plăci) care să fie lipite va necesita timpi mari sau prea mari de sinterizare pentru a fi utile practic. Desigur că o soluție ar fi ridicarea temperaturii de procesare sau introducerea unor adaosuri care să faciliteze formarea unei faze lichide pentru accelerarea proceselor de transfer de masă. În cazul polimerilor o astfel de soluție nu este de dorit așa cum a fost deja prezentat.

În acest brevet se arată posibilitatea utilizării SPS pentru a produce 'lipirea' directă (fără adezivi) a unor materiale de același fel (polimer-polimer) sau diferite (polimer-metale; polimer-hârtie, polimer-fibre de carbon, polimer-textile, etc). Prin această abordare a 'lipirii' directe sunt obținute compozite stratificate cu două sau mai multe straturi. În cazul compozitelor multistrat această abordare permite proiectarea compozitului și fabricarea acestuia cu secvența de straturi dorită. Pentru polimeri s-au folosit folii reciclate din ambalaje (de ex. folie de PET reciclată din sticlele de apă), iar pentru celelalte materiale de ranforsare a matricii polimerice s-au folosit folii, pulberi sau fibre. Exceptând o curățare cu alcool a foliilor reciclate, materiile prime nu au suferit nici un fel de proces de pregătire/prelucrare adică procesarea SPS a fost într-un singur pas și s-a reușit în timp scurt (câteva minute), fără topire și prin activarea speciilor de suprafață ce duc la realizarea lipirii directe a straturilor componente ale compozitelor într-un corp masiv dens.

*Procesul inventiv din acest brevet constă (conform art 9b din regulamentul de aplicare a Legii 64/1991) într-o nouă utilizare a unui dispozitiv (și anume SPS) ori a unui material cunoscut (polimeri tehnici reciclați precum foliile de PET, PMMA, ABS, PVC, PE, Nylon, PA, PP, PPS, PEEK, etc și alte materiale) care elimină dificultăți tehnice imposibil de depășit în mod cunoscut și anume realizarea prin lipire directă fără adezivi sau topire într-un singur pas cu formarea unor legături chimice a unor compozite multistratificate cu matrice polimerică de folii reciclate din ambalaje și diferite straturi de ranforsare.*

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



## 2. Problema tehnică rezolvată de invenție

Polimerii tehnici din ambalaje, în special cei cu timp de degradare foarte mari trebuie reciclați. O soluție o reprezintă folosirea acestora în materiale compozite pentru diferite aplicații. Brevetul vine în întâmpinarea acestei probleme și oferă noi posibilități în realizarea unor compozite noi cu matrice din folii polimerice, multistratificați în care secvența straturilor poate fi proiectată în funcție de necesitățile aplicației țintă prin realizarea unei 'lipiri' directe cu formarea unor legături chimice la interfața dintre straturi și fără a folosi adezivi.

## 3. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii decurg din:

- Se realizează 'lipirea' directă fără topire cu formarea unor legături chimice la interfața dintre două materiale într-un singur pas de procesare;
- Prin procedeul propus se obțin compozite cu matrice polimerică multistratificate și fără a modifica în volum proprietățile materialelor componente ale compozitelor;
- Nu se folosesc adezivi care adesea prezintă probleme de toxicitate ridicată și poluare și care pot modifica proprietățile compozitului.
- Materiile prime de folii polimerice reciclate din ambalaje nu necesită o pregătire/procesare specială pentru a fi folosite la fabricarea compozitelor.
- Compozitele stratificate obținute prin procedeul propus se pot proiecta asamblând straturile în ordinea dorită funcție de necesitățile aplicațiilor.

## 4. Prezentarea pe scurt a figurilor

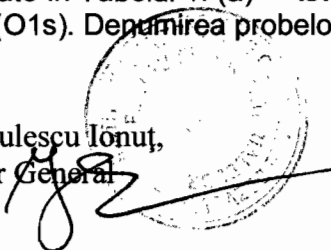
Se dau în continuare câteva exemple de ilustrare a invenției pe baza Fig. 1-6 și Tabelele 1, 2 în care:

- Fig. 1 prezintă Reciclarea plasticului de tip PET pentru fabricarea unor compozite stratificate formate din folii de plastic tăiate/decupate din ambalaje, și între care sunt introduse straturi intermediare ce pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice. Aceste folii/materii prime sunt introduse în ordinea dorită într-o matriță de grafit și ansamblul este procesat prin metoda SPS.

- Fig. 2 prezintă Condițiile de procesare SPS (forța de presare și temperatura în funcție de timp) pentru: (i)- (curbele cu roșu) probele PET-PET (A-C, Tabelul 1) și probele compozite cu trei straturi I-VIII (Tablul 2); (ii)- (curbele cu albastru) pentru probele de PET cu trei (proba VIII, Tabelul 2) sau zece (proba IX, Tabelul 2) straturi (folii de PET). Toate probele sunt discuri/cilindrii cu diametrul de 20 mm.

- Fig. 3 prezintă Spectrele de fotoemisie la iradierea cu raze X (XPS) măsurate pe probele de PET prezentate în Tabelul 1: (a) – tot spectrul; (b) – detaliu pentru carbon (C1s); (c) – detaliu pentru oxigen (O1s). Denumirea probelor este ca în Tabelul 1.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



- Tabelul 1 prezintă Rezultatele XPS pe probele de: PET (albastru, materie primă reciclată din sticlele de apă) (proba A); PET după SPS și exfoliere (proba B); PET după SPS, exfoliere și stocare în aer 30 zile (proba C). Măsurările B și C au fost efectuate pe suprafața de lipire a unei folii obținute prin exfoliere din materialul procesat prin SPS și compus din două folii PET. Spectrele XPS sunt prezentate în Fig. 3.

- Fig. 4 prezintă Spectrele de difracție de raze X măsurate pe foliile de PET înainte și după SPS (probele A și B, Tabelul 1).

- Tabelul 2 prezintă Compozite stratificate cu matrice de PET folii reciclate și cu diferite ranforsări. Notațiile probelor sunt ca în Fig. 4 și Fig. 5.

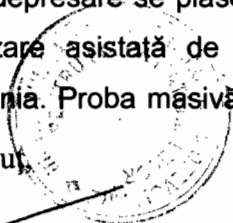
- Fig. 5 prezintă Exemple ale unor compozite stratificate (discuri de 20 mm în diametru) obținute prin SPS: vedere de ansamblu și în secțiune transversală. Notațiile probelor corespund celor din Tabelul 2.

- Fig. 6 prezintă Probele de PET multistrat fără ranforsare obținute prin SPS. Notațiile probelor sunt ca în Tabelul 2.

## 5. Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției cu referire la figuri

Potrivit invenției, se obțin materiale compozite stratificate formate din folii de plastic reciclate (PET  $\Delta$ ) prelevat din ambalaje. Între foliile de PET, compozitele au straturi intermediare care pot fi folii (Al, grafit) pulberi ( $MgB_2$ ) sau fibre (textile, lemn) din materiale organice sau anorganice (Fig. 1). Procesarea constă în următoarele etape:

- (1) Foliile de PET sunt decupate din sticlele de apă minerală Dorna (transparent/alb) sau Borsec (transparent/albastru) sub formă de discuri cu diametrul de 20 mm și grosimea de 0,35 mm. (Se curăță cu alcool etilic dacă este necesar). Diametrul foliilor a fost ales să se potrivească specificațiilor geometrice ale matriței de grafit pentru procesarea SPS. Matrița/poansoanele utilizate sunt cilindrice, dar se pot folosi matrițe la care lăcașul în care se încarcă foliile pot avea diverse forme (triunghi, pătrat, hexagon, etc).
- (2) Foliile și straturile de ranforsare (pulbere/fibre dispersate liber sau compactate în prealabil, folii, sau straturi din diferite materiale se plasează succesiv în matriță în ordinea dorită.
- (3) Matrița încărcată cu folii se etanșează cu două poansoane din grafit, iar în jurul probei (foliile de PET cu straturile de ranforsare) și a poansoanelor există o folie de grafit separatoare față de matrița din grafit care ajută la extragerea ușoară a compozitului după procesarea SPS.
- (4) Se introduce matrița într-o presă hidraulică și se presează la 5 kN, câteva zeci de secunde.
- (5) După depesare se plasează ansamblul matrița/probă/poansoane într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric (SPS) produsă de FCT Systeme GmbH, Germania. Proba masivă se obține urmând un ciclu de încălzire-răcire (Fig. 2) după

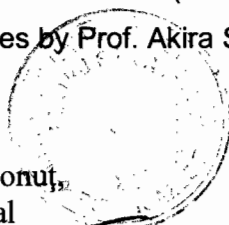


cum urmează: viteza de încălzire este de 100 °C /min, durata de sinterizare pe palierul de 200 °C este de 1 min. pentru 2 folii sau 3 min. pentru mai multe folii. Răcirea se face exponențial prin oprirea bruscă a alimentării electrice. În timpul încălzirii se aplică o presiune crescătoare ce atinge o valoare maximă de 16 MPa (forța de presare maximă 5 KN în Fig. 2) care este menținută și pe palierul de la temperatura maximă de procesare. În continuare, la răcire presiunea este scăzută treptat aproape de zero, în 5 min.. Atmosfera de sinterizare este vid (ce variază în timpul procesului între ~35 și ~60 Pa) realizată dintr-o atmosferă de argon, gaz ce a fost introdus în cuptorul SPS la temperatura camerei și înainte de a porni încălzirea. Încălzirea se realizează folosind curenți electrici foarte intensi (peste 1300 A), ce au o componentă continuă peste care se suprapune o componentă pulsată, formată din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms. cu o pauză de 2 ms. între ele. Intensitatea trenurilor pulsate este comparabilă cu intensitatea componentei continue.

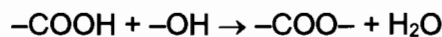
(6) La temperatura camerei se extrage proba procesată din matrița de grafit.

Temperatura de procesare SPS a fost aleasă să fie sub temperatura de topire a PET (~260 °C). O temperatură între 180 și 210 °C a condus la rezultate pozitive realizându-se lipirea componentelor compozitului. Temperatura optimă de procesare SPS a compozitelor cu folii de PET reciclat este de 200 °C. Spectrele de fotoemisie la radiație cu raze X (XPS) generale și detaliile pentru carbon (C1s) și oxigen (O1s) sunt prezentate în Fig. 3. Rezultatele cantitative estimate din aria picurilor sunt în Tabelul 1. Proba A s-a măsurat pe o folie extrasă dintr-o sticlă de apă înainte de procesarea SPS (proba A). Două folii sunt lipite prin SPS și după aceea sunt exfoliate mecanic. Pe suprafața de lipire proaspăt obținută s-a măsurat spectrul XPS (proba B). Această probă a fost remăsurată după 30 de zile de stocare în aer (și într-un exicator pregătit să absorbă umiditatea) și a fost denumită proba C. Analiza comparativă între proba A și B pune în evidență modificarea spectrelor de carbon și oxigen în urma procesării SPS ceea ce indică modificarea stării de suprafață a PET. Rezultatele XPS pentru proba C arată că stocarea în aer a PET modificat după SPS (proba B) produce o revenire (parțială) la o stare a suprafeței asemănătoare celei pentru proba A inițială (Tabelul 2, Fig. 3 b, c). Modificarea spectrelor între proba inițială A și proba B procesată prin SPS este asemănătoare modificării spectrelor măsurate pe PET înainte și după procesarea în plasma [E. Gonzalez si colab., Langmuir **24** 12636–12643 (2008)], [J. Wang si colab., Surface & Coatings Technology **186** 299–304 (2004)], [L. Yang si colab., Applied Surface Science **255** 4446–4451 (2009)], [K. J. Pratt si colab., Journal of Biomedical Materials Research **23** 1131-1147 (1989)], [N.L. Singh si colab., Radiation Measurements **40** 746 – 749 (2005)], [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)]

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



Ca și în cazul tratamentelor cu plasma a foliei de PET, sub acțiunea SPS se produc radicali (grupări polare) –COOH și –OH (%at. de C scad și %at. de O cresc, Tabelul 1). Prin recombinarea acestora și urmând reacția chimică:



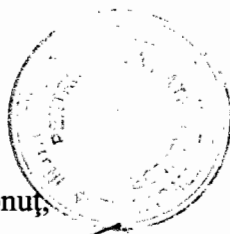
se realizează legăturile chimice ce asigură lipirea foliilor de PET [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)] [T. S. Salem, PET Surface Properties affected by low temperature plasma modification (doczz.net)] [F. Leroux si colab., Journal of Adhesion Science and Technology **20** 939–957 (2006)]

Difracția de raze X din Fig. 4 realizată înainte (proba A) și după SPS (proba B) arată că nu s-au produs modificări structurale majore. Materialul este cristalin și singurele diferențe sunt legate de gradul de cristalinitate care crește (liniile de difracție se îngustează) ca urmare a încălzirii PET la 200 °C în timpul procesării SPS. Nu se observă faze amorfă în spectrele de difracție de raze X, ceea ce indică lipsa topirii. Observarea prin microscopie optică (Fig. 5) sau electronică de baleiaj a zonelor de lipire confirmă lipsa topirii materialelor. Acest rezultat este susținut și de faptul că materialele cu folii PET fără ranforsare își mențin transparența (proba I din Fig. 5, 6). Materialele compuse din folii de PET în număr mai mare de trei (probele VIII și IX, Tabelul 2, Fig. 5) își pierd treptat transparența odată cu creșterea grosimii totale. Din cele arătate, condițiile alese de procesare SPS sunt și produc efecte asemănătoare metodelor de lipire în doi pași ce constau în iradierea cu plasmă a suprafeței și presarea la cald [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)] și nu se bazează pe procese de transfer de masă specifice sinterizării.

## 6. Modul în care invenția este susceptibilă de a fi aplicată industrial

Materialele compozite stratificate (cu folii reciclate din ambalaje de PET sau din alte plastice industriale) pot fi proiectate conform cerințelor și pot fi astfel utilizate în aplicații din industria electronică (de ex. protecția la umiditate/electromagnetică a circuitelor electronice; conectori, conductori și izolatori acoperiți/înglobați, dispozitive și senzori), industria de putere și auto (protecția/izolarea termică și/sau electromagnetică a motoarelor electrice, protecție împotriva coroziunii), industria ambalajelor avansate pentru păstrarea alimentelor (prin protecția la oxigen sau stocarea unor gaze inerte), aplicații biomedicale ce necesită funcții speciale (de exemplu antimicrobiene, autocurățare), industria energetică la fabricarea celulelor solare (având în vedere că se păstrează transparența foliilor de PET procesate prin SPS) și a bateriilor, în construcții, industria aerospațială, industria mobilei și textila.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



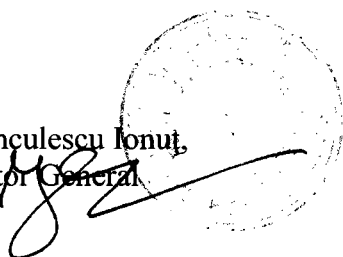


**Revendicările invenției**

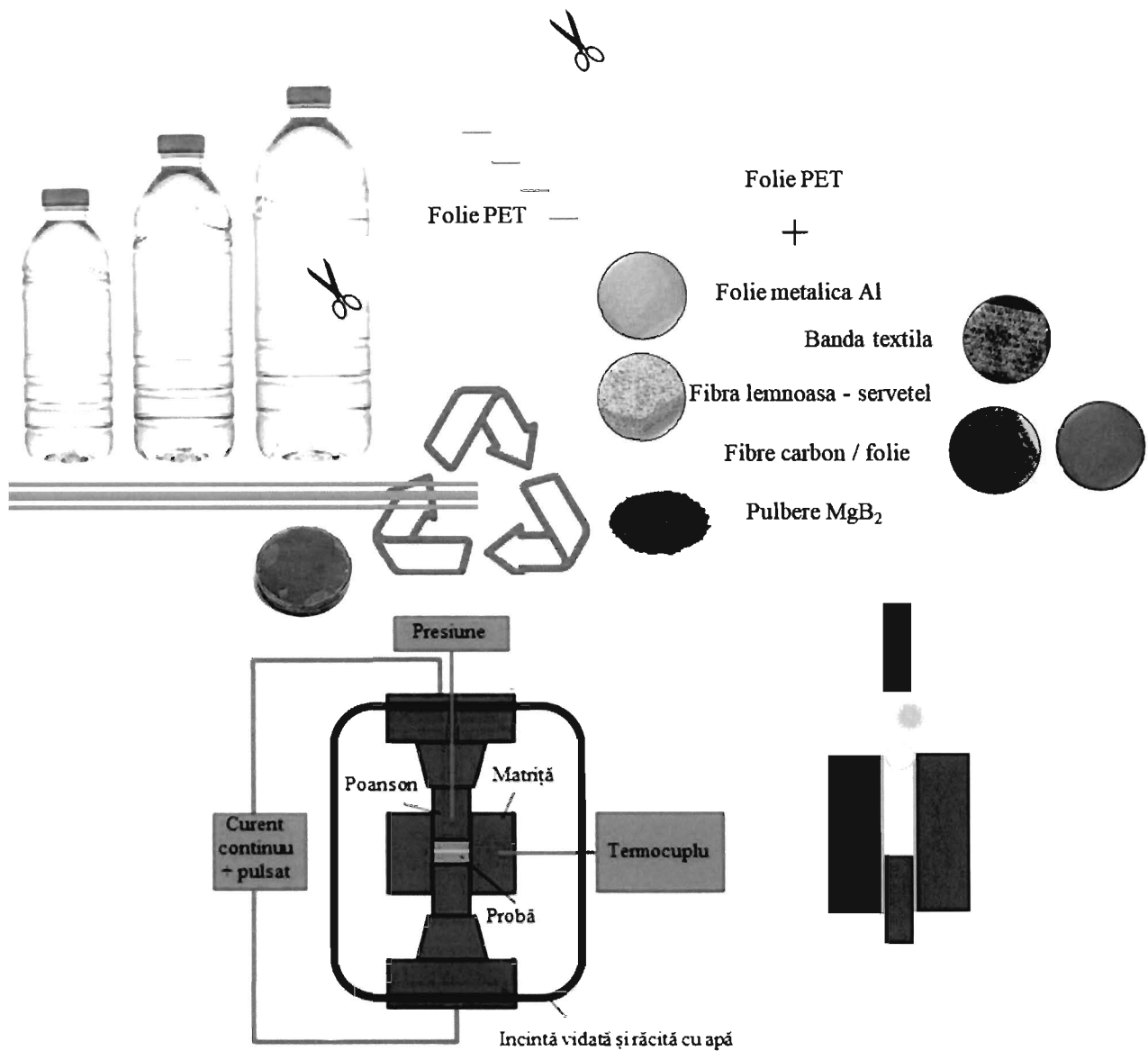
Obiecte sub formă de compozite stratificate compuse din folii reciclate de plastic din ambalaje (PET, etc) și straturi de fibre, pulbere, folii (metalice, ceramice, lemnoase, textile, carbonice) ca elemente de ranforsare obținute prin lipirea directă fără topire și fără adezivi cu ajutorul tehnicii SPS aplicată într-un regim care asigură modificarea stării de suprafață a materialelor componente ale compozitului astfel încât să se realizeze legături chimice între acestea ce asigură lipirea componentelor cu formarea compozitului.

București / Măgurele, 01 Iulie, 2022

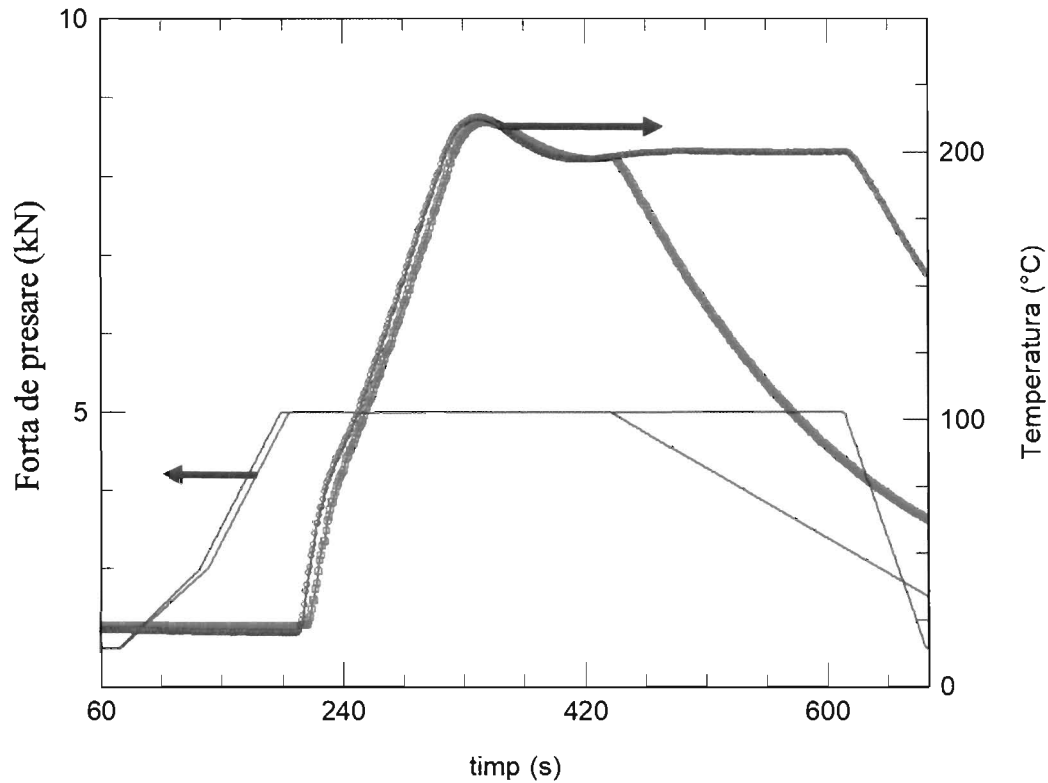
Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



## Figuri și Tabele explicative pentru invenție

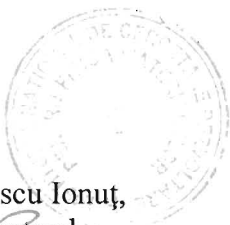


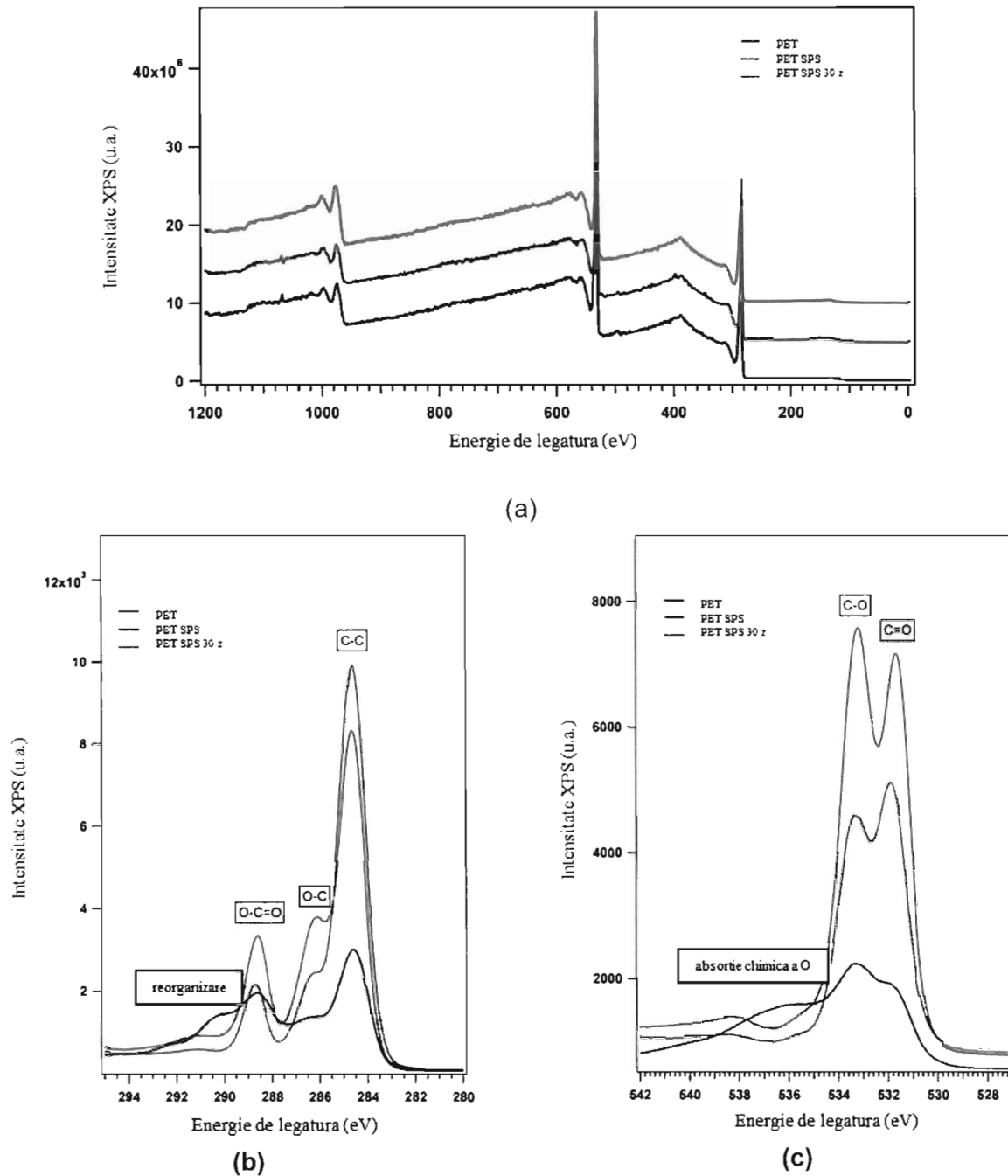
**Fig. 1** Reciclarea plasticului de tip PET pentru fabricarea unor compozite stratificate formate din folii de plastic tăiate/decupate din ambalaje, și între care sunt introduse straturi intermediare ce pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice. Aceste folii/materii prime sunt introduse în ordinea dorită într-o matriță de grafit și ansamblul este procesat prin metoda SPS.



**Fig. 2** Condițiile de procesare SPS (forța de presare și temperatura în funcție de timp) pentru: (i)- (curbele cu roșu) probele PET-PET (A-C, Tabelul 1) și probele compozite cu trei straturi I-VIII (Tablul 2); (ii)- (curbele cu albastru) pentru probele de PET cu trei (proba VIII, Tabelul 2) sau zece (proba IX, Tabelul 2) straturi (folii de PET). Toate probele sunt discuri/cilindrii cu diametrul de 20 mm.

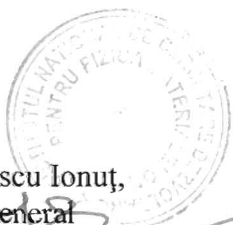
Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General





**Fig. 3** Spectrele XPS măsurate pe probele de PET prezentate în Tabelul 1: (a) – tot spectrul; (b) – detaliu pentru carbon (C1s); (c) – detaliu pentru oxigen (O1s). Denumirea probelor este ca în Tabelul 1.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

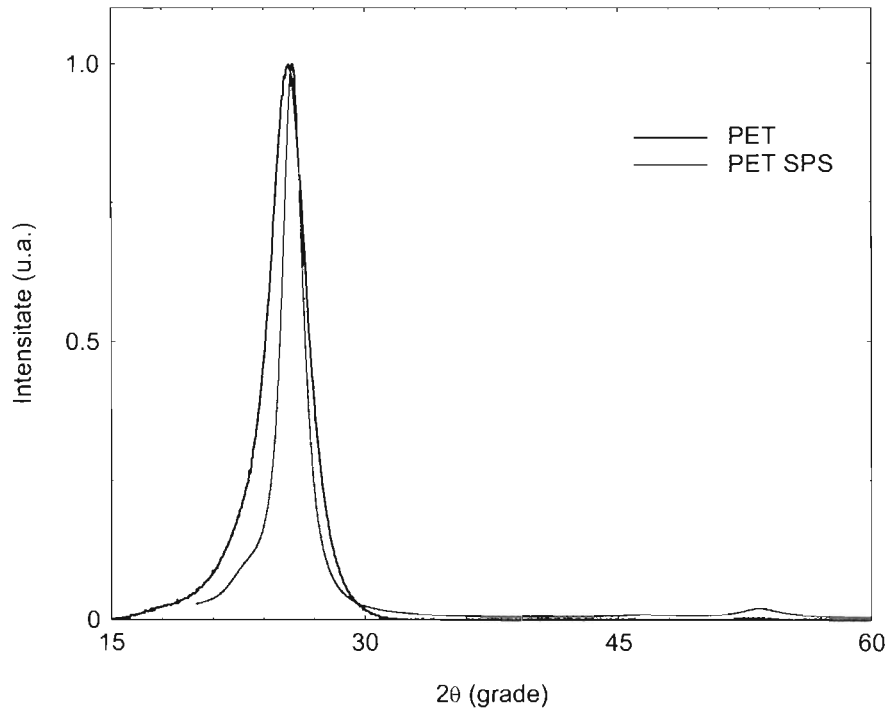


**Tabelul 1** Rezultatele XPS pe probele de: PET (albastru, materie primă reciclată din sticlele de apă) (proba A); PET după SPS și exfoliere (proba B); PET după SPS, exfoliere și stocare în aer 30 zile (proba C). Măsurările B și C au fost efectuate pe suprafața de lipire a unei folii obținute prin exfoliere din materialul procesat prin SPS și compus din două folii PET. Spectrele XPS sunt prezentate în Fig. 2.

<b>Material</b>	<b>Proba</b>	<b>C (1s) %at.</b>	<b>O (1s) %at.</b>
<b>PET</b> (materie primă)	<b>A</b>	78.8	21.2
<b>PET SPS</b> (2 folii exfoliate imediat după SPS)	<b>B</b>	73.0	27.0
<b>PET SPS 30z</b> (2 folii exfoliate și stocate în aer 30 zile după SPS)	<b>C</b>	80.3	19.7

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General







**Fig. 4** Spectrele de difracție de raze X măsurate pe foliile de PET înainte și după SPS (probele A și B, Tabelul 1).

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

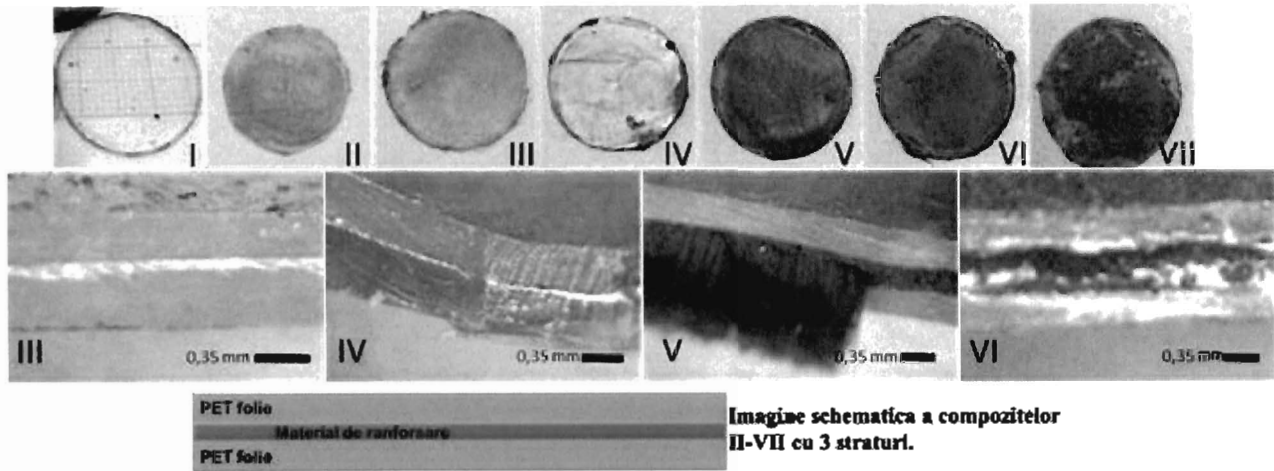


**Tabelul 2** Compozite stratificate cu matrice de PET folii reciclate și cu diferite ranforsări. Notațiile probelor sunt ca în Fig. 4 și 5.

Material	Proba Nr.	Nr. Straturi în compozit	Detalii material matrice	Detalii material ranforsare
PET-PET	I (Fig. 4, 5)	2	PET (tereftalatul de polietilenă  ) transparent/alb reciclat din sticlele pentru apă minerală Dorna; folie de ~0.35 μm grosime; temperatură topire ~260 °C	-
PET-Textil (tiv)-PET	II (Fig. 4)	3		bandă textilă - grosime ~0,15 mm/ Stoklasa textilni galanterie s.r.o.
PET-Șervețel-PET	III (Fig. 4)	3		fibră de lemn - șervețele de curățat / grosime ~0,08 mm/ Kimtech Kimwipes Science
PET- Folie Al-PET	IV (Fig. 4)	3		folie aluminiu – grosime 11 μm / Delhaize Le Lion
PET - Fibră C - PET	V (Fig. 4)	3		fibră carbon – grosime 0,2 mm /Spania ClipCarbono
PET - Folie C - PET	VI (Fig. 4)	3		folie carbon – grosime 0,4 mm / FCT Systeme GmbH
PET- pulbere MgB <sub>2</sub> - PET	VII (Fig. 4)	3		pulbere MgB <sub>2</sub> / LTS Research Laboratories Inc / grosimea stratului in compozit ~40μm
PET- PET - PET	VIII (Fig. 5)	3	PET (tereftalatul de polietilenă  ) transparent/ albastru reciclat din sticlele pentru apă minerală Borsec; - grosime 0,35 mm; temperatură topire ~260 °C	-
PET-multistrat	IX (Fig. 5)	10		

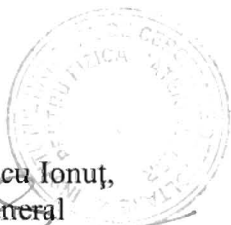
Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



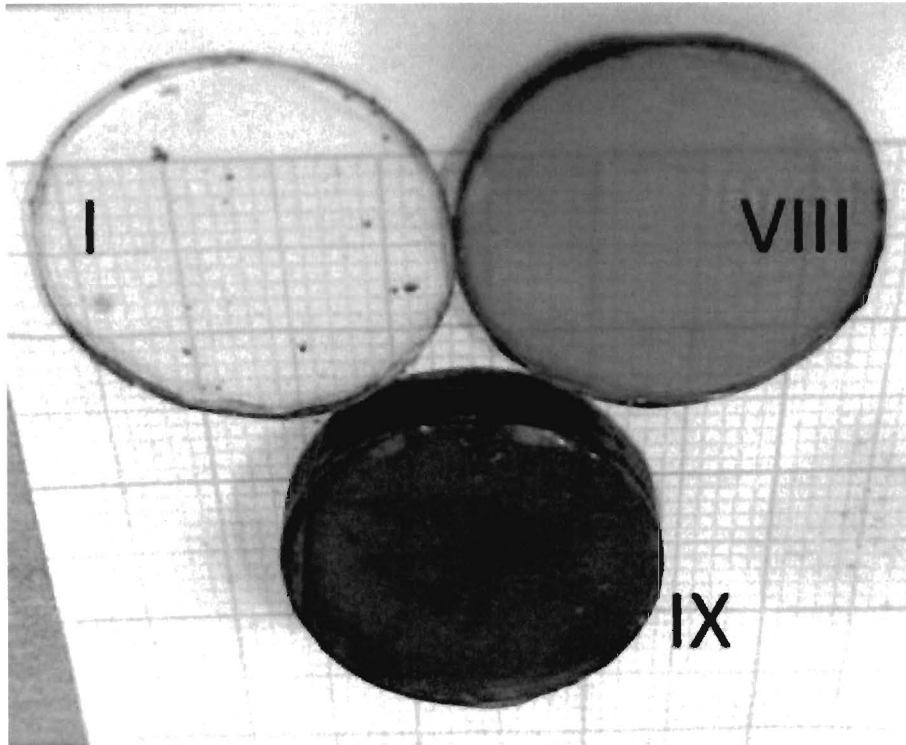


**Fig. 5** Exemple ale unor compozite stratificate (discuri de 20 mm în diametru) obținute prin SPS: vedere de ansamblu și în secțiune transversală. Notațiile probelor corespund celor din Tabelul 2.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General







**Fig. 6** Probele de PET multistrat fără ranforsare obținute prin SPS. Notatiile probelor sunt ca în Tabelul 2.



Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

Descrierea brevetului de invenție

**Titlu: Procedeu de obtinere a unor materiale compozite stratificate pe baza de folii de plastic reciclate din ambalaje**

elaborat de

BADICĂ Petre, BURDUȘEL Mihail, GRIGOROȘCUȚĂ Mihai Alexandru, COSTESCU Ruxandra

**1. Stadiul și domeniul cunoscut al tehnicii**

Prezenta invenție se referă la compozite stratificate formate din folii de plastic reciclate din ambalaje între care sunt straturi intermediare care pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice.

Materialele compozite [A. Kelly și C. Zweben, Comprehensive Composite Materials, Pergamon Press, Elsevier Science (2000) ISBN 978-0-08-042993-9], [M. Kutz, Mechanical engineers' handbook - 3rd ed., Materials and Mechanical Design, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006) ISBN-13 978-0-471-44990-4] presupun existența a cel puțin două componente. Materiale constitutive au proprietăți chimice sau fizice foarte diferite și sunt combinate pentru a crea un material cu proprietăți care diferă de cele ale elementelor individuale. Astfel, compozitul este proiectat și fabricat ca un material specializat pentru un anumit scop adesea cu proprietăți fizice sau chimice speciale. În ciuda avantajelor prezentate, în practică, în multe cazuri, datorită naturii foarte diferite a materialelor constitutive, compozitele prezintă o serie de provocări. Acestea derivă din aspectele de compatibilitate a materialelor componente și se reflectă în problemele tehnologice întâmpinate în procesul de fabricare al compozitelor sau în atingerea caracteristicilor funcționale dorite. Adesea, procedeul tehnologic prin procesele fizico-chimice pe care acesta le presupune își va pune amprenta asupra calității compozitului.

Compozitele cu matrice polimerică sunt o clasă de compozite foarte răspândite, folosite în nenumarate aplicații. Deși s-au înregistrat progrese remarcabile, multe din compozitele cu matrice polimerică nu prezintă o legătură chimică între materialul matricii și cel al ranforsării datorită compatibilității scăzute a materialelor componente, menționată în paragraful anterior. Prin urmare, de exemplu la ruperea compozitului, odată ce matricea a cedat, ranforsarea nu va contribui la păstrarea integrității compozitului și chiar va favoriza separarea în bucăți mai mici a acestuia. Acest inconvenient poate fi depășit prin modificarea stărilor de suprafață a materialelor

Dr. Enculescu Ionel  
Director General



componente astfel încât între matrice și ranforsare să se formeze legături chimice puternice. Problema nu este trivială având în vedere că:

(i) polimerii tehnici precum (PET, PMMA, ABS, PVC, PE, PI, PA, PP, PPS, PEEK, PLA, etc) cât și materialele pentru ranforsare precum metalele, ceramică, compuși intermetalici, materialele carbonice sunt stabile chimic în diferite medii;

(ii) chiar dacă modificarea stărilor de suprafață este realizată, această activare este de scurtă durată pentru a permite 'sudarea/lipirea' directă prin legături chimice la interfața dintre matrice și ranforsare. Lipirea directă fără topire între două materiale diferite (de exemplu între matricea polimerică și ranforsare) este o provocare. Vom nota că și 'lipirea' directă a două bucăți din același polimer tehnic (de. ex. PET cu PET), fără a-l topi este dificilă, iar în cazul topirii în zona de contact, zona respectivă poate avea alte caracteristici/prorietăți comparativ cu materialul inițial (în volum).

(iii) deși se pot folosi adezivi, utilizarea acestora implică o serie de probleme precum toxicitatea, poluarea sau modificarea compozitelor.

(iv) în metodele convenționale (injecția sau extrudarea la cald) ce presupun topirea completă a polimerului, datorită temperaturilor ridicate de procesare și a timpilor mai lungi necesari procesării, pot apărea procese nedorite de oxidare-degradare a polimerului, iar la răcire datorită densității diferite a fazei amorphe și a celei cristaline contracția poate fi neuniformă și poate induce tensiuni care vor promova formarea crăpăturilor.

Modificarea suprafeței materialelor (cu activarea speciilor chimice de suprafață) se poate realiza prin metode chimice sau fizice. În metodele chimice [ P. Fabbri și M. Messori, Modification of Polymer Properties 109-130 (2017)] se folosesc medii chimice de obicei lichide care interacționează cu suprafața materialului. Extragerea lichidului, uscarea și reintegrarea materialului în mediul ambiant este adesea complex și dificil de controlat astfel încât timpul de viață al speciilor active este prea scurt obținându-se pasivarea suprafeței înaintea realizării legăturilor chimice de 'lipire' dorite dintre suprafețele care se lipesc. Pe de altă parte, metodele fizice de iradiere a suprafeței cum ar fi cu IR, ultrasunete, laser, microunde [C. Worrall, Joining of Fibre-Reinforced Polymer Composites, A Good Practice Guide, Composites UK Ltd (2020)], UV [M. Gonda și colab., International Journal of Adhesion and Adhesives 100 102604 (2020)], ioni [A. Kondyurin și M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space, Elsevier (2010) ISBN 0080556744] sau plasmă [J. M. Grace și L.J. Gerenser, Plasma treatment of polymers, Journal of Dispersion Science and Technology 24 305-341 (2003)], [E. M. Liston și colab., Journal of Adhesion Science and Technology 7 1091-1127 (1993)] prezintă interes. Aceste metode pot genera radicali activi pe suprafață cu un timp de viață rezonabil de lung. Materialul supus iradierii nu este afectat în volum, se poate evita topirea materialului la interfața de lipire și lipirea este directă fără adezivi. După iradiere, materialele de obicei sunt presate la cald și în atmosfere controlate pentru a forma legăturile chimice dorite la interfața dintre ele. Acest proces este în doi pași. Un proces într-un singur pas ar fi util și eficient.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



Aplicarea tehnicii de sinterizare în câmp electric intens (cunoscută în engleză ca field assisted sintering, spark plasma sintering (SPS), etc) pe pulberi de polimeri (PI, PEEK, PTFE, PLA) sau pe amestecuri de pulberi de polimeri și pulberi metalice (PI/nanotuburi de carbon, PI/diamant, PEDOT:PSS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/nanotuburi de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/CuSnSe<sub>3</sub>, PEDOT:PSS/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>, PI/AIN, PI/Al, PI/Cu, PLA/grafene) a produs corpuri masive sinterizate [O. T. Adesina și colab., The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 116 759–775 (2021)]. Procesele de sinterizare presupun procese de transfer de masă prin difuzie și curgere vâscoasă. În cazul SPS, literatura de specialitate indică posibilitatea unor acumulări de sarcină pe suprafața a două particule vecine care prin descărcare în gazul dintre ele poate genera o plasmă și va contribui la transferul de masă în special prin evaporare-condensare având în vedere temperaturile foarte ridicate ale plasmei. Prin acest proces, de exemplu, se consideră că este posibilă curățarea suprafeței particulelor astfel încât difuzia între particule devine facilă și astfel sinterizarea poate fi inițiată/activată. Din cele arătate rezultă că densitatea de interfețe de contact care depinde de dimensiunea particulelor va influența eficiența sinterizării prin SPS. Dimensiunile mari de particule sau utilizarea unor corpuri solide (de exemplu folii sau plăci) care să fie lipite va necesita timpi mari sau prea mari de sinterizare pentru a fi utile practic. Desigur că o soluție ar fi ridicarea temperaturii de procesare sau introducerea unor adaosuri care să faciliteze formarea unei faze lichide pentru accelerarea proceselor de transfer de masă. În cazul polimerilor o astfel de soluție nu este de dorit așa cum a fost deja prezentat.

În acest brevet se arată posibilitatea utilizării SPS pentru a produce 'lipirea' directă (fără adezivi) a unor materiale de același fel (polimer-polimer) sau diferite (polimer-metale; polimer-hârtie, polimer-fibre de carbon, polimer-textile, etc). Prin această abordare a 'lipirii' directe sunt obținute compozite stratificate cu două sau mai multe straturi. În cazul compozitelor multistrat această abordare permite proiectarea compozitului și fabricarea acestuia cu secvența de straturi dorită. Pentru polimeri s-au folosit folii reciclate din ambalaje (de ex. folie de PET reciclată din sticlele de apă), iar pentru celelalte materiale de ranforsare a matricii polimerice s-au folosit folii, pulberi sau fibre. Exceptând o curățare cu alcool a foliilor reciclate, materiile prime nu au suferit nici un fel de proces de pregătire/prelucrare adică procesarea SPS a fost într-un singur pas și s-a reușit în timp scurt (câteva minute), fără topire și prin activarea speciilor de suprafață ce duc la realizarea lipirii directe a straturilor componente ale compozitelor într-un corp masiv dens.

*Procesul inventiv din acest brevet constă (conform art 9b din regulamentul de aplicare a Legii 64/1991) într-o nouă utilizare a unui dispozitiv (și anume SPS) ori a unui material cunoscut (polimeri tehnici reciclați precum foliile de PET, PMMA, ABS, PVC, PE, Nylon, PA, PP, PPS, PEEK, etc și alte materiale) care elimină dificultăți tehnice imposibil de depășit în mod cunoscut și anume realizarea prin lipire directă fără adezivi sau topire într-un singur pas cu formarea unor legături chimice a unor compozite multistratificate cu matrice polimerică de folii reciclate din ambalaje și diferite straturi de ranforsare.*

Dr. Enculescu Ionuț  
 Director General



## 2. Problema tehnică rezolvată de invenție

Polimerii tehnici din ambalaje, în special cei cu timp de degradare foarte mari trebuie reciclați. O soluție o reprezintă folosirea acestora în materiale compozite pentru diferite aplicații. Brevetul vine în întâmpinarea acestei probleme și oferă noi posibilități în realizarea unor compozite noi cu matrice din folii polimerice, multistratificați în care secvența straturilor poate fi proiectată în funcție de necesitățile aplicației țintă prin realizarea unei 'lipiri' directe cu formarea unor legături chimice la interfața dintre straturi și fără a folosi adezivi.

## 3. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii decurg din:

- Se realizează 'lipirea' directă fără topire cu formarea unor legături chimice la interfața dintre două materiale într-un singur pas de procesare;
- Prin procedeul propus se obțin compozite cu matrice polimerică multistratificate și fără a modifica în volum proprietățile materialelor componente ale compozitelor;
- Nu se folosesc adezivi care adesea prezintă probleme de toxicitate ridicată și poluare și care pot modifica proprietățile compozitului.
- Materiile prime de folii polimerice reciclate din ambalaje nu necesită o pregătire/procesare specială pentru a fi folosite la fabricarea compozitelor.
- Compozitele stratificate obținute prin procedeul propus se pot proiecta asamblând straturile în ordinea dorită funcție de necesitățile aplicațiilor.

## 4. Prezentarea pe scurt a figurilor

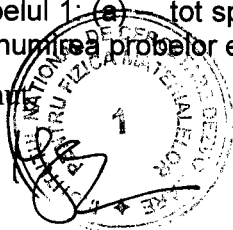
Se dau în continuare câteva exemple de ilustrare a invenției pe baza Fig. 1-6 și Tabelele 1, 2 în care:

- Fig. 1 prezintă Reciclarea plasticului de tip PET pentru fabricarea unor compozite stratificate formate din folii de plastic tăiate/decupate din ambalaje, și între care sunt introduse straturi intermediare ce pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice. Aceste folii/materii prime sunt introduse în ordinea dorită într-o matrită de grafit și ansamblul este procesat prin metoda SPS.

- Fig. 2 prezintă Condițiile de procesare SPS (forța de presare și temperatura în funcție de timp) pentru: (i)- (curbele cu roșu) probele PET-PET (A-C, Tabelul 1) și probele compozite cu trei straturi I-VIII (Tablul 2); (ii)- (curbele cu albastru) pentru probele de PET cu trei (proba VIII, Tabelul 2) sau zece (proba IX, Tabelul 2) straturi (folii de PET). Toate probele sunt discuri/cilindrii cu diametrul de 20 mm.

- Fig. 3 prezintă Spectrele de fotoemisie la iradierea cu raze X (XPS) măsurate pe probele de PET prezentate în Tabelul 1: (a) - tot spectrul; (b) - detaliu pentru carbon (C1s); (c) - detaliu pentru oxigen (O1s). Denumirea probelor este ca în Tabelul 1.

Dr. Enculescu Ion  
Director General



- Tabelul 1 prezintă Rezultatele XPS pe probele de: PET (albastru, materie primă reciclată din sticlele de apă) (proba A); PET după SPS și exfoliere (proba B); PET după SPS, exfoliere și stocare în aer 30 zile (proba C). Măsurările B și C au fost efectuate pe suprafața de lipire a unei folii obținute prin exfoliere din materialul procesat prin SPS și compus din două folii PET. Spectrele XPS sunt prezentate în Fig. 3.

- Fig. 4 prezintă Spectrele de difracție de raze X măsurate pe foliile de PET înainte și după SPS (probele A și B, Tabelul 1).

- Tabelul 2 prezintă Compozite stratificate cu matrice de PET folii reciclate și cu diferite ranforsări. Notațiile probelor sunt ca în Fig. 4 și Fig. 5.

- Fig. 5 prezintă Exemple ale unor compozite stratificate (discuri de 20 mm în diametru) obținute prin SPS: vedere de ansamblu și în secțiune transversală. Notațiile probelor corespund celor din Tabelul 2.

- Fig. 6 prezintă Probele de PET multistrat fără ranforsare obținute prin SPS. Notațiile probelor sunt ca în Tabelul 2.

## 5. Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției cu referire la figuri

Potrivit invenției, se obțin materiale compozite stratificate formate din folii de plastic reciclate (PET  $\Delta$ ) prelevat din ambalaje. Între foliile de PET, compozitele au straturi intermediare care pot fi folii (Al, grafit) pulberi ( $MgB_2$ ) sau fibre (textile, lemn) din materiale organice sau anorganice (Fig. 1). Procesarea constă în următoarele etape:

- (1) Foliile de PET sunt decupate din sticlele de apă minerală Dorna (transparent/alb) sau Borsec (transparent/albastru) sub formă de discuri cu diametrul de 20 mm și grosimea de 0,35 mm. (Se curăță cu alcool etilic dacă este necesar). Diametrul foliilor a fost ales să se potrivească specificațiilor geometrice ale matriței de grafit pentru procesarea SPS. Matrița/poansoanele utilizate sunt cilindrice, dar se pot folosi matrițe la care lăcașul în care se încarcă foliile pot avea diverse forme (triunghi, pătrat, hexagon, etc).
- (2) Foliile și straturile de ranforsare (pulbere/fibre dispersate liber sau compactate în prealabil, folii, sau straturi din diferite materiale se plasează succesiv în matriță în ordinea dorită.
- (3) Matrița încărcată cu folii se etanșează cu două poansoane din grafit, iar în jurul probei (foliile de PET cu straturile de ranforsare) și a poansoanelor există o folie de grafit separatoare față de matrița din grafit care ajută la extragerea ușoară a compozitului după procesarea SPS.
- (4) Se introduce matrița într-o presă hidraulică și se presează la 5 kN, câteva zeci de secunde.
- (5) După depresare se plasează ansamblul matrița/probă/poansoane într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric (SPS) produsă de FCT Systeme GmbH,

Dr. Enculescu Ion  
Director General

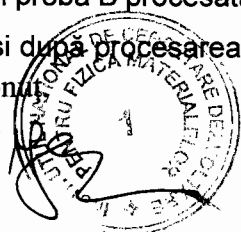


Germania. Proba masivă se obține urmând un ciclu de încălzire-răcire (Fig. 2) după cum urmează: viteza de încălzire este de 50-200 °C /min (viteza optima este 100 °C/min), durata de sinterizare pe palierul de 200 °C (temperatura optima) este de 1 min. pentru 2 folii sau 3 min. pentru mai multe folii. Temperaturile de procesare SPS pentru materialele cu folii de PET sunt in domeniul 0.6-0.8 din temperatura de topire a PET. Răcirea se face exponențial prin oprirea bruscă a alimentării electrice. În timpul încălzirii se aplică o presiune crescătoare ce atinge o valoare maximă de 16 MPa (forța de presare maximă 5 KN în Fig. 2) care este menținută și pe palierul de la temperatura maximă de procesare. În continuare, la răcire presiunea este scăzută treptat aproape de zero, în 5 min.. Atmosfera de sinterizare este vid (ce variază în timpul procesului între ~35 și ~60 Pa) realizată dintr-o atmosferă de argon, gaz ce a fost introdus în cuptorul SPS la temperatura camerei și înainte de a porni încălzirea. Încălzirea se realizează folosind curenți electrici foarte intensi (peste 1300 A), ce au o componentă continuă peste care se suprapune o componentă pulsată, formată din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms. cu o pauză de 2 ms. între ele. Intensitatea trenurilor pulsate este comparabilă cu intensitatea componentei continue.

- (6) La temperatura camerei se extrage proba procesată din matrița de grafit.
- (7) In cazul foliilor de plastic, altele decat PET, etapele sunt identice exceptand temperatura de procesare SPS care este in domeniul 0.3-0.8 din temperatura de topire si durata de mentinere pe tempertura de palier este intre 1 si 10 min.

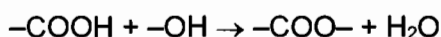
Temperatura de procesare SPS a fost aleasă să fie sub temperatura de topire a PET (~260 °C). O temperatură între 180 și 210 °C a condus la rezultate pozitive realizându-se lipirea componentelor compozitului. Temperatura optimă de procesare SPS a compozitelor cu folii de PET reciclat este de 200 °C. Spectrele de fotoemisie la radiație cu raze X (XPS) generale și detaliile pentru carbon (C1s) și oxigen (O1s) sunt prezentate în Fig. 3. Rezultatele cantitative estimate din aria picurilor sunt în Tabelul 1. Proba A s-a măsurat pe o folie extrasă dintr-o sticlă de apă înainte de procesarea SPS (proba A). Două folii sunt lipite prin SPS și după aceea sunt exfoliate mecanic. Pe suprafața de lipire proaspăt obținută s-a măsurat spectrul XPS (proba B). Această probă a fost remăsurată după 30 de zile de stocare în aer (și într-un exicator pregătit să absorbe umiditatea) și a fost denumită proba C. Analiza comparativă între proba A și B pune în evidență modificarea spectrelor de carbon și oxigen în urma procesării SPS ceea indică modificarea stării de suprafață a PET. Rezultatele XPS pentru proba C arată că stocarea în aer a PET modificat după SPS (proba B) produce o revenire (parțială) la o stare a suprafeței asemanatoare celei pentru proba A inițială (Tabelul 2, Fig. 3 b, c). Modificarea spectrelor între proba inițială A și proba B procesată prin SPS este asemănătoare modificării spectrelor măsurate pe PET înainte și după procesarea în plasma [E. Gonzalez si colab., Langmuir 24 12636–12643

Dr. Enculescu Ionut  
Director General



(2008)], [J. Wang si colab., Surface & Coatings Technology **186** 299–304 (2004)], [L. Yang si colab., Applied Surface Science **255** 4446–4451 (2009)], [K. J. Pratt si colab., Journal of Biomedical Materials Research **23** 1131-1147 (1989)], [N.L. Singh si colab., Radiation Measurements **40** 746 – 749 (2005)], [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)]

Ca și în cazul tratamentelor cu plasma a foliei de PET, sub acțiunea SPS se produc radicali (grupări polare) –COOH și –OH (%at. de C scad și %at. de O cresc, Tabelul 1). Prin recombinarea acestora și urmând reacția chimică:



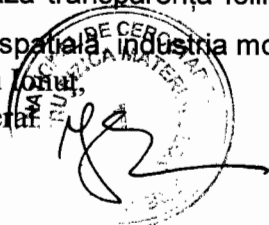
se realizează legăturile chimice ce asigură lipirea foliilor de PET [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)] [T. S. Salem, PET Surface Properties affected by low temperature plasma modification (doczz.net)] [F. Leroux si colab., Journal of Adhesion Science and Technology **20** 939–957 (2006)]

Difracția de raze X din Fig. 4 realizată înainte (proba A) și după SPS (proba B) arată că nu s-au produs modificări structurale majore. Materialul este cristalin și singurele diferențe sunt legate de gradul de cristalinitate care crește (liniile de difracție se îngustează) ca urmare a încălzirii PET la 200 °C în timpul procesării SPS. Nu se observă faze amorfe în spectrele de difracție de raze X, ceea ce indică lipsa topirii. Observarea prin microscopie optică (Fig. 5) sau electronică de baleiaj a zonelor de lipire confirmă lipsa topirii materialelor. Acest rezultat este susținut și de faptul că materialele cu folii PET fără ranforsare își mențin transparența (proba I din Fig. 5, 6). Materialele compuse din folii de PET în număr mai mare de trei (probele VIII și IX, Tabelul 2, Fig. 5) își pierd treptat transparența odată cu creșterea grosimii totale. Din cele arătate, condițiile alese de procesare SPS sunt și produc efecte asemănătoare metodelor de lipire în doi pași ce constau în iradierea cu plasmă a suprafeței și presarea la cald [K. Uehara si colab., Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE 391-418 (2017)] și nu se bazează pe procese de transfer de masă specifice sinterizării.

## 6. Modul în care invenția este susceptibilă de a fi aplicată industrial

Materialele compozite stratificate (cu folii reciclate din ambalaje de PET sau din alte plastice industriale) pot fi proiectate conform cerințelor și pot fi astfel utilizate în aplicații din industria electronică (de ex. protecția la umiditate/electromagnetică a circuitelor electronice; conectori, conductori și izolatori acoperiți/înglobați, dispozitive și senzori), industria de putere și auto (protecția/izolarea termică și/sau electromagnetică a motoarelor electrice, protecție împotriva coroziunii), industria ambalajelor avansate pentru păstrarea alimentelor (prin protecția la oxigen sau stocarea unor gaze inerte), aplicații biomedicale ce necesită funcții speciale (de exemplu antimicrobiene, autocurățare), industria energetică la fabricarea celulelor solare (având în vedere că se păstrează transparența foliilor de PET procesate prin SPS) și a bateriilor, în construcții, industria aerospațială, industria mobilei și textila.

Dr. Enculescu Ionuț,  
 Director General





## Revendicările invenției

### Revendicarea 1.

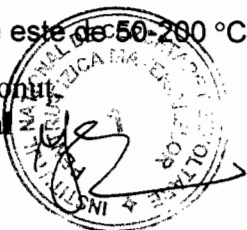
Produs caracterizat prin aceea ca este sub formă de compozite stratificate compuse din folii reciclate de plastic din ambalaje (tereftalatul de polietilena (PET), polietilena (PE), policlorură de vinil (PVC), polipropilena (PP), polistiren (PS), acrilonitril butadien stiren (ABS), poliamida (PA sau nailon), policarbonat (PC)) și straturi de fibre, pulbere, folii (metalice, ceramice, lemnoase, textile, carbonice) ca elemente de ranforsare obținute prin procedeul de la revendicarea 2.

### Revendicarea 2.

Procedeu de obtinere a unor material compozite stratificate pe baza de folii de plastic reciclate din ambalaje, caracterizat prin aceea ca realizeaza lipirea directă fără topire și fără adezivi cu ajutorul tehnicii SPS aplicată într-un regim care asigură modificarea stării de suprafață a materialelor componente ale compozitului astfel încât să se obtina legături chimice între acestea cu lipirea componentelor si formarea compozitului si are urmatoarele etape:

- (a) Foliile de PET sunt decupate din sticlele de apă minerală Dorna (transparent/alb) sau Borsec (transparent/albastru) sub formă de discuri cu diametrul de 20 mm și grosimea de 0,35 mm. (Se curăță cu alcool etilic dacă este necesar). Diametrul foliilor a fost ales să se potrivească specificațiilor geometrice ale matriței de grafit pentru procesarea SPS. Matrița/poansoanele utilizate sunt cilindrice, dar se pot folosi matrițe la care lăcașul în care se încarcă foliile pot avea diverse forme (triunghi, pătrat, hexagon, etc).
- (b) Foliile și straturile de ranforsare (pulbere/fibre dispersate liber sau compactate în prealabil, folii, sau straturi din diferite materiale se plasează succesiv în matriță în ordinea dorită.
- (c) Matrița încărcată cu folii se etanșeizează cu două poansoane din grafit, iar în jurul probei (foliile de PET cu straturile de ranforsare) și a poansoanelor există o folie de grafit separatoare față de matrița din grafit care ajută la extragerea ușoară a compozitului după procesarea SPS.
- (d) Se introduce matrița într-o presă hidraulică și se presează la 5 kN, câteva zeci de secunde.
- (e) După depresare se plasează ansamblul matrița/probă/poansoane într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric (SPS) produsă de FCT Systeme GmbH, Germania. Proba masivă se obține urmând un ciclu de încălzire-răcire după cum urmează: viteza de încălzire este de 50-200 °C /min (viteza optima este 100 °C/min), durata de sinterizare pe

Dr. Enculescu Ionuț  
Director General



palierul de 200 °C (temperatura optima) este de 1 min. pentru 2 folii sau 3 min. pentru mai multe folii. Temperaturile de procesare SPS pentru materialele cu folii de PET sunt in domeniul 0.6-0.8 din temperatura de topire a PET. Răcirea se face exponențial prin oprirea bruscă a alimentării electrice. În timpul încălzirii se aplică o presiune crescătoare ce atinge o valoare maximă de 16 MPa (forța de presare maximă 5 KN) care este menținută și pe palierul de la temperatura maximă de procesare. În continuare, la răcire presiunea este scăzută treptat aproape de zero, în 5 min. Atmosfera de sinterizare este vid (ce variază în timpul procesului între ~35 și ~60 Pa) realizată dintr-o atmosferă de argon, gaz ce a fost introdus în cuptorul SPS la temperatura camerei și înainte de a porni încălzirea. Încălzirea se realizează folosind curenți electrici foarte intenși (peste 1300 A), ce au o componentă continuă peste care se suprapune o componentă pulsată, formată din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms. cu o pauză de 2 ms. între ele. Intensitatea trenurilor pulsate este comparabilă cu intensitatea componentei continue.

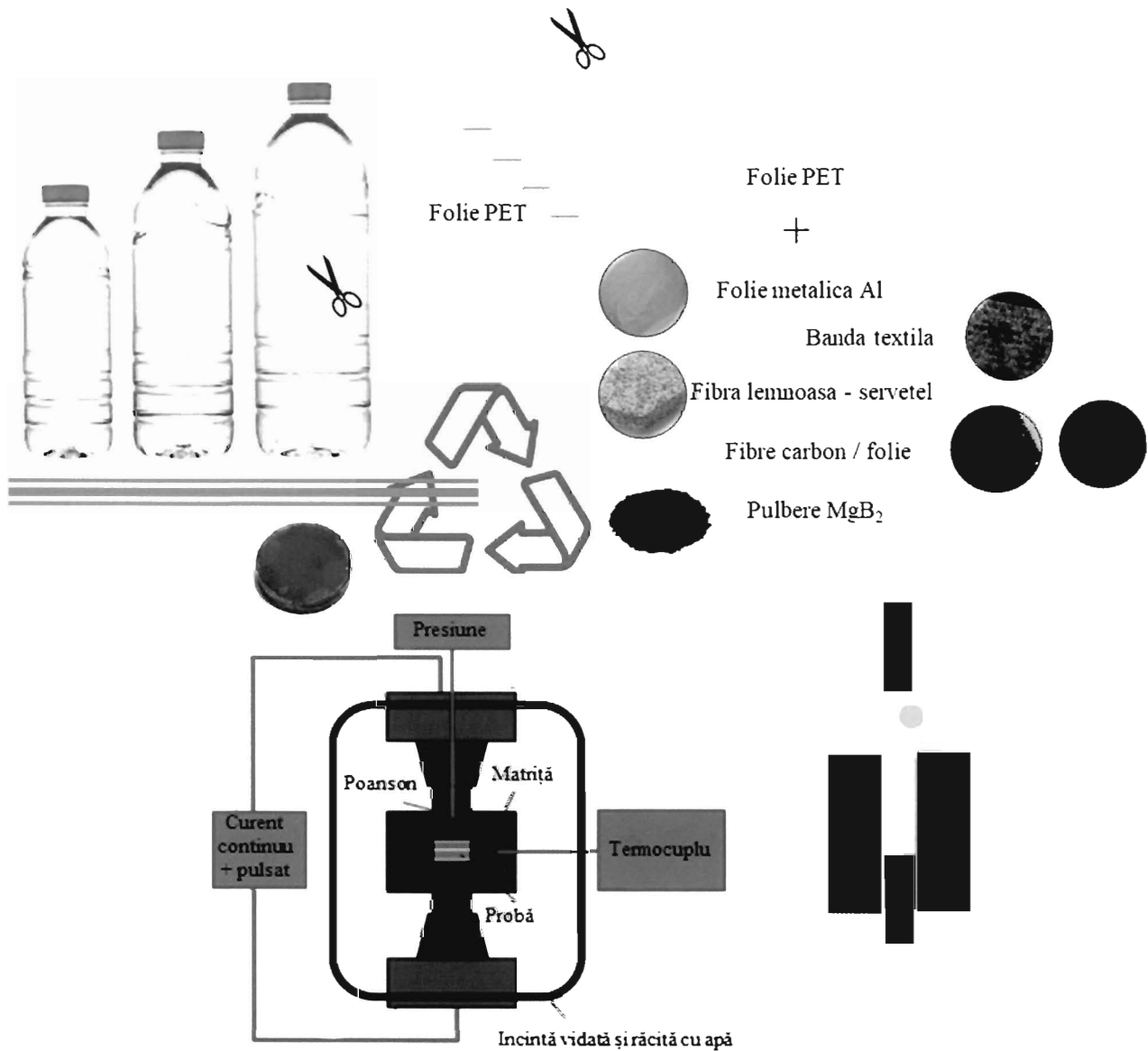
- (f) La temperatura camerei se extrage proba procesată din matrița de grafit.
- (g) In cazul foliilor de plastic, altele decat PET, etapele sunt identice exceptand temperatura de procesare SPS care este in domeniul 0.3-0.8 din temperatura de topire si durata de mentinere pe tempertura de palier este intre 1 si 10 min.

București / Măgurele, 23 noiembrie, 2022

Dr. Enculescu Ionut  
Director General



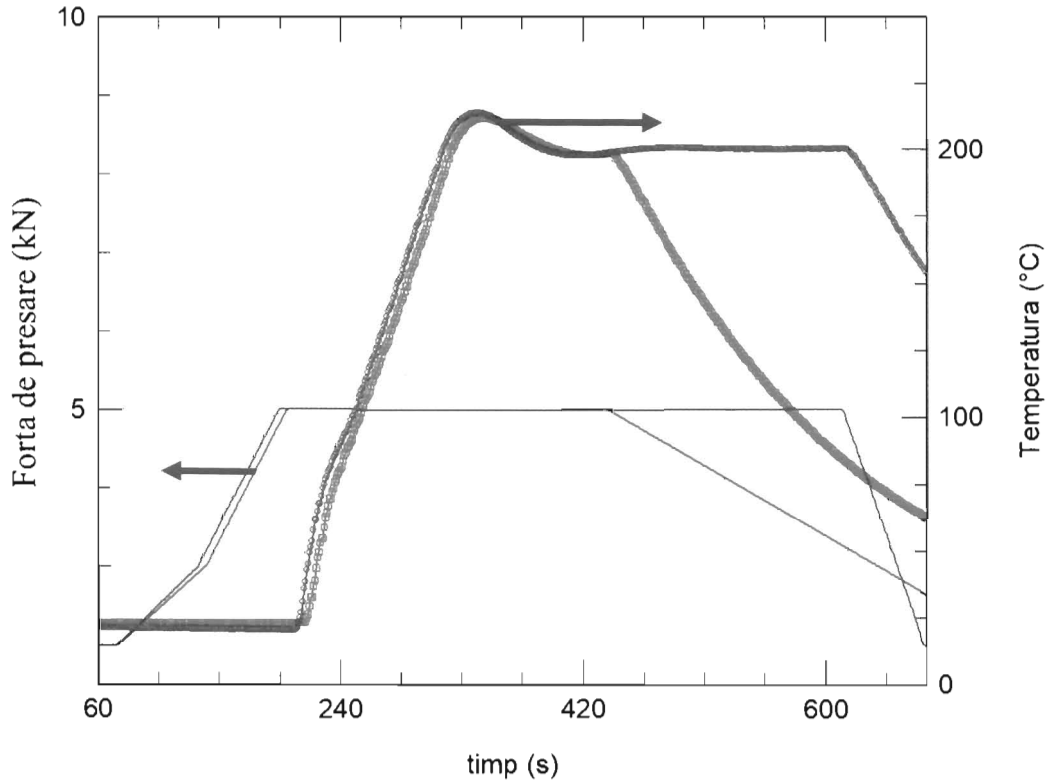
Figuri și Tabele explicative pentru invenție



**Fig. 1** Reciclarea plasticului de tip PET pentru fabricarea unor compozite stratificate formate din folii de plastic tăiate/decupate din ambalaje, și între care sunt introduse straturi intermediare ce pot fi folii, pulberi sau fibre din materiale organice sau anorganice. Aceste folii/materii prime sunt introduse în ordinea dorită într-o matriță de grafit și ansamblul este procesat prin metoda SPS.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

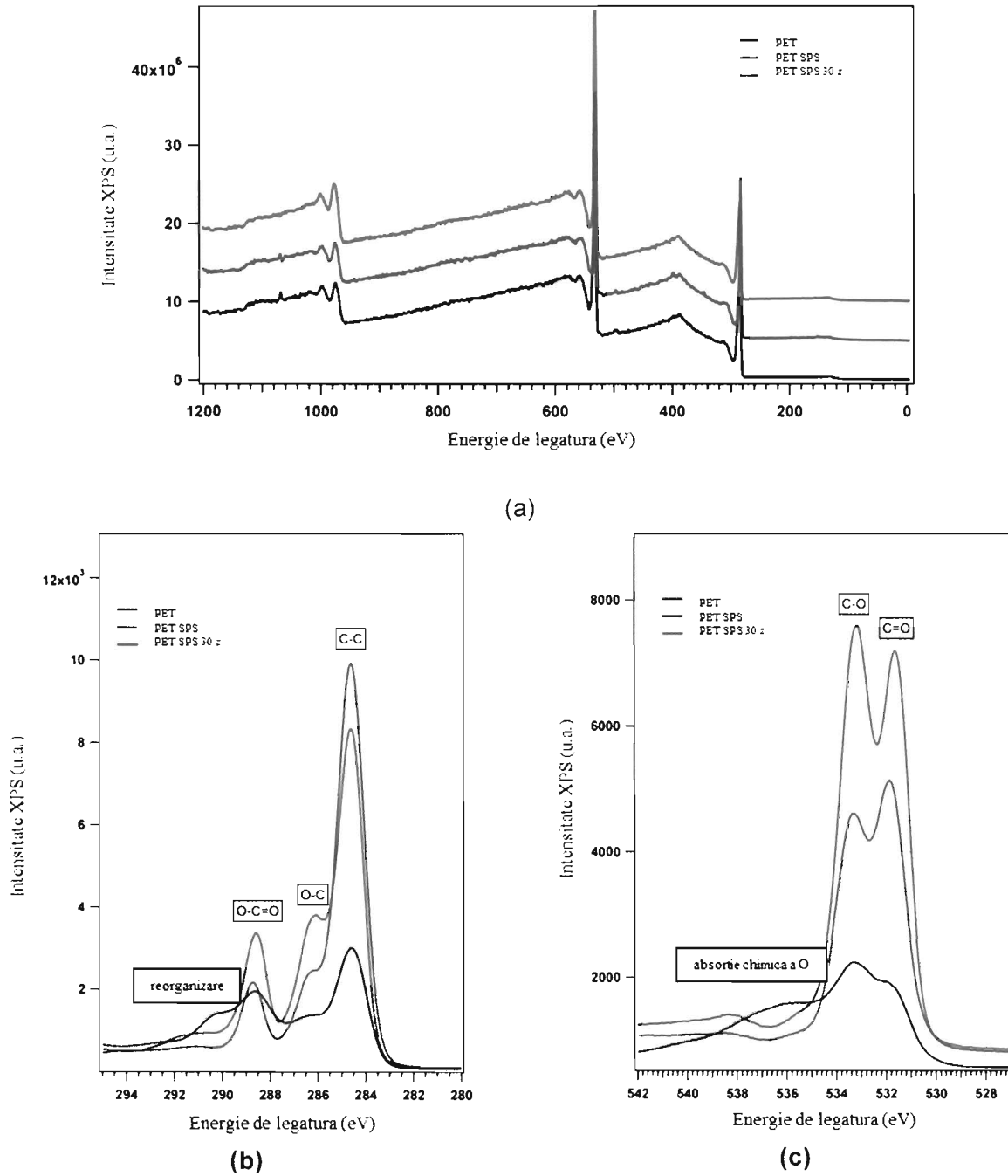




**Fig. 2** Condițiile de procesare SPS (forța de presare și temperatura în funcție de timp) pentru: (i)- (curbele cu roșu) probele PET-PET (A-C, Tabelul 1) și probele compozite cu trei straturi I-VIII (Tablul 2); (ii)- (curbele cu albastru) pentru probele de PET cu trei (proba VIII, Tabelul 2) sau zece (proba IX, Tabelul 2) straturi (folii de PET). Toate probele sunt discuri/cilindrii cu diametrul de 20 mm.

Dr. Enculescu Ionuț  
 Director General





**Fig. 3** Spectrele XPS măsurate pe probele de PET prezentate în Tabelul 1: (a) – tot spectrul; (b) – detaliu pentru carbon (C1s); (c) – detaliu pentru oxigen (O1s). Denumirea probelor este ca în Tabelul 1.

Dr. Enculescu Ionuț,  
 Director General

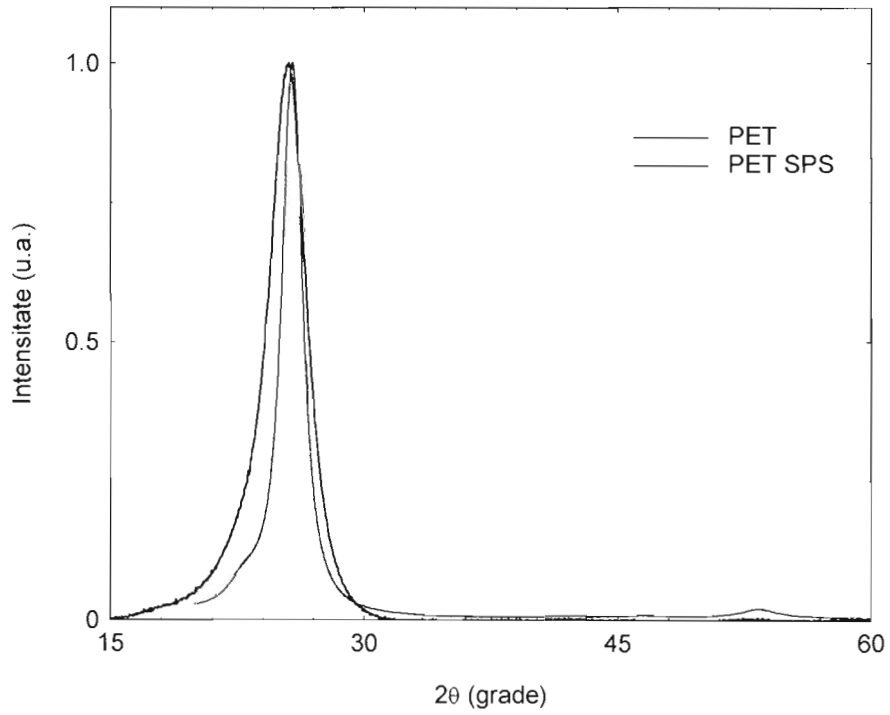


**Tabelul 1** Rezultatele XPS pe probele de: PET (albastru, materie primă reciclată din sticlele de apă) (proba A); PET după SPS și exfoliere (proba B); PET după SPS, exfoliere și stocare în aer 30 zile (proba C). Măsurările B și C au fost efectuate pe suprafața de lipire a unei folii obținute prin exfoliere din materialul procesat prin SPS și compus din două folii PET. Spectrele XPS sunt prezentate în Fig. 2.

Material	Proba	C (1s) %at.	O (1s) %at.
PET (materie primă)	A	78.8	21.2
PET SPS (2 folii exfoliate imediat după SPS)	B	73.0	27.0
PET SPS 30z (2 folii exfoliate și stocate în aer 30 zile după SPS)	C	80.3	19.7

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General







**Fig. 4** Spectrele de difracție de raze X măsurate pe foliile de PET înainte și după SPS (probele A și B, Tabelul 1).

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General



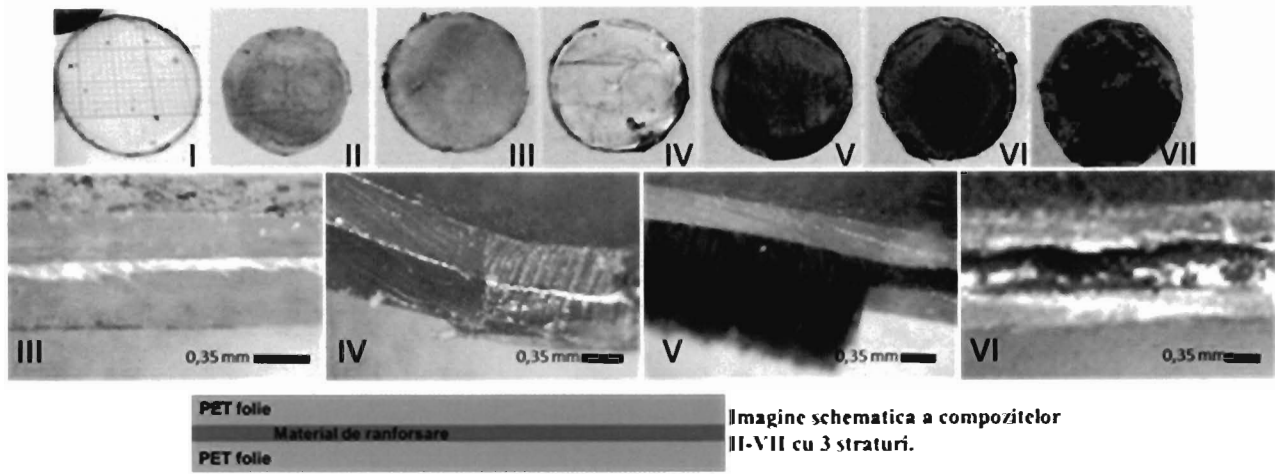
**Tabelul 2** Compozite stratificate cu matrice de PET folii reciclate și cu diferite ranforsări. Notațiile probelor sunt ca în Fig. 4 și 5.

Material	Proba Nr.	Nr. Straturi în compozit	Detalii material matrice	Detalii material ranforsare
PET-PET	I (Fig. 4, 5)	2	PET (tereftalatul de polietilenă  ) transparent/alb reciclat din sticlele pentru apă minerală Dorna; folie de ~0.35 μm grosime; temperatură topire ~260 °C	-
PET-Textil (tiv)-PET	II (Fig. 4)	3		bandă textilă - grosime ~0,15 mm/ Stoklasa textilni galanterie s.r.o.
PET-Șervețel-PET	III (Fig. 4)	3		fibră de lemn - șervețele de curățat / grosime ~0,08 mm/ Kimtech Kimwipes Science
PET- Folie Al-PET	IV (Fig. 4)	3		folie aluminiu – grosime 11 μm / Delhaize Le Lion
PET - Fibră C - PET	V (Fig. 4)	3		fibră carbon – grosime 0,2 mm /Spania ClipCarbono
PET - Folie C - PET	VI (Fig. 4)	3		folie carbon – grosime 0,4 mm / FCT Systeme GmbH
PET- pulbere MgB <sub>2</sub> - PET	VII (Fig. 4)	3		pulbere MgB <sub>2</sub> / LTS Research Laboratories Inc / grosimea stratului in compozit ~40μm
PET- PET - PET	VIII (Fig. 5)	3	PET (tereftalatul de polietilenă  ) transparent/ albastru reciclat din sticlele pentru apă minerală Borsec; - grosime 0,35 mm; temperatură topire ~260 °C	-
PET-multistrat	IX (Fig. 5)	10		

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General







**Fig. 5** Exemple ale unor compozite stratificate (discuri de 20 mm în diametru) obținute prin SPS: vedere de ansamblu și în secțiune transversală. Notațiile probelor corespund celor din Tabelul 2.

Dr. Enculescu Ionuț  
Director General



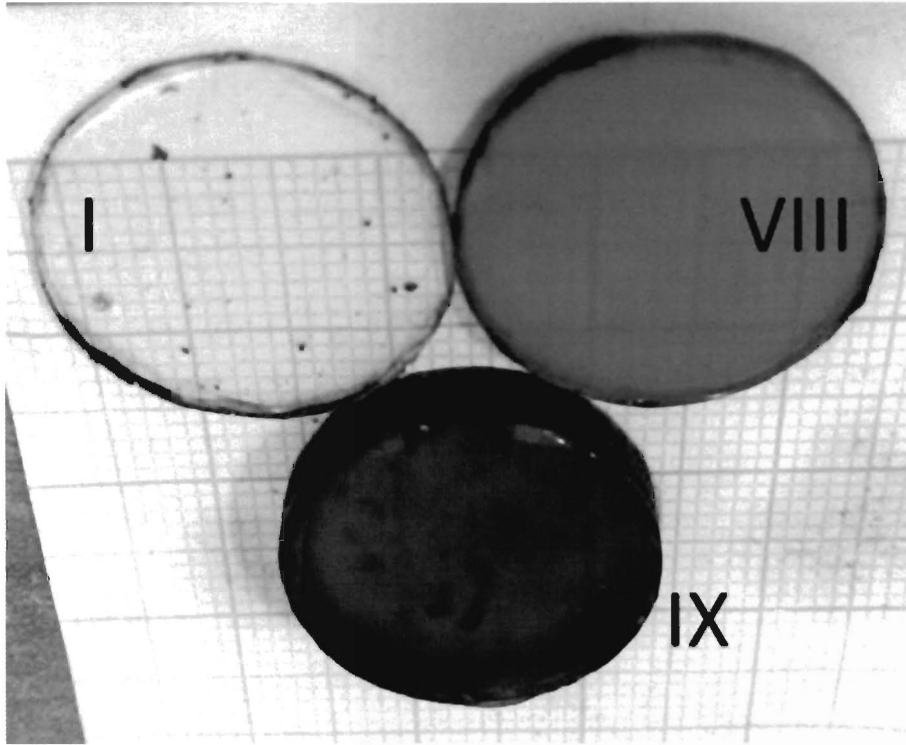


Fig. 6 Probele de PET multistrat fără ranforsare obținute prin SPS. Notatiile probelor sunt ca în Tabelul 2.

Dr. Enculescu Ionuț,  
Director General

