



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00511

(22) Data de depozit: 26/08/2021

(41) Data publicării cererii:
28/02/2023 BOPI nr. 2/2023

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

(72) Inventatori:
• NITUICA MIHAELA, ȘOS.BERCENI,
NR.39, BL.107, SC.A, AP.31, ET.5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI, NR.128 A, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• STELESCU DANIELA MARIA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR.TURDA,
NR.106, BL.32, SC.2, AP.61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC BIODEGRADABIL PE BAZĂ
DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL ȘI DEȘEU
DE PIELE FUNCȚIONALIZAT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit polimeric biodegradabil pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) și deșeu de piele, utilizat în industria de încălțăminte. Procedeul, conform invenției, constă în etapele de: amestecare utilizând un amestecător de tip Brabender, la temperatură inițială de lucru de 36°C a 100 părți în greutate cauciuc NBR, 2 părți plastifiant-stearină, 8 părți șarjă activă-oxid de zinc microparticule, 40 părți șarjă minerală-calcită, 30 părți deșeu de piele măcinat și funcționalizat cu oleat de potasiu, 3 părți ulei mineral, respectiv, antioxidant, omogenizarea amestecului timp de 2 min, la temperaturi între 60...100°C, 80...100 rot/min, adăugare

acceleratori de vulcanizare: 1,5 părți sulf, 1 parte disulfură de tetrametiltiuram, raportați la 100 părți elastomer, pe un valț electric fără încălzire, presarea receptorilor sub formă de foi de 3...4 mm grosime în matrițe din care rezultă un compozit care este supus unui proces de îmbătrânire accelerată de 7 zile, având următoarele caracteristici fizico-chimice: o duritate de 66...70 Sh[°]A, elasticitate de 22...26%, rezistență la rupere de 1,51...9,41 N/mmp și rezistență la sfâșiere de 12,1...52,3 N/mm.

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).



COMPOZIT POLIMERIC BIODEGRADABIL PE BAZĂ DE CAUCIUC BUDADIEN-co-ACRILONITRIL ȘI DEȘEU DE PIELE FUNCTIONALIZAT

Invenția se referă la un compozit polimeric biodegradabil pe bază de elastomer (cauciuc butadien-co-acrilonitril: NBR) și deșeu proteic (piele post consum, provenită din domeniul marochinării și al încălțămintei) măcinat până la dimensiuni micrometrice și funcționalizat cu oleat de potasiu, șarjă minerală (caolină), șarjă activă (oxid de zinc), ulei mineral, antioxidant (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilen diamina-IPPD), bioxid de siliciu, material ignifug/plastifiant (stearina) în prezența acceleratoarelor de vulcanizare (sufl și disulfura de tetrametiluram).

Compozitul polimeric biodegradabil, pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) și deșeu de piele post conum este destinat realizării unor produse pentru industria de încălțămintă și bunuri de larg consum, precum: plăci pentru tălpi pentru uz general, apă și noroi, dar și pentru cele utilizate în industria alimentară, covoare auto, garnituri și repere utilizate în condiții normale de lucru, plăci tehnice, branțuri, etc.

Deșeul este un material ce apare în urma unui proces tehnologic sau biologic, ce nu mai poate fi utilizat în forma ca atare. Astfel că atât în Uniunea Europeană, cât și în țara noastră au fost emise o serie de legi și normative ce se referă la gestionarea deșeurilor de orice natură (biologică sau tehnologică). La nivel european potențialul de reciclare a deșeurilor proteice, a celor polimerice tehnologice și post-consum este foarte puțin exploatat, iar reciclarea și refolosirea acestora este la un nivel scăzut, în comparație cu deșeul de sticlă sau hartie, ori alt tip de deșeu.

Prin utilizarea de noi tehnologii avansate și performante, dar și prin reutilizarea deșeurilor, și reciclarea acestora, se poate contribui atât la protecția mediului, protejarea sănătății umane prin eliminarea toxinelor din timpul incinerării acestora și creșterea cifrei de afaceri a agenților economici la nivel global.

Deșeul proteic (piele) aduce o serie de avantaje în obținerea compozitului polimeric biodegradabil pentru industria de încălțămintă și bunuri de larg conum precum: este ușor de reciclat, are o higroscopicitate de până la 37%, fibrele naturale de piele nu întrețin arderea, acestea au capacitatea de autostingere, micșorează greutatea produsului finit etc.

Compozitele polimerice sunt materiale alcătuite din matrice polimerică (faza continuă), faza discontinuă (material de umplură) și agent de vulcanizare (de reticulare). Proprietățile mecanice specifice foarte ridicate (raportul rezistență/greutate, duritate, etc) reprezintă o caracteristică de bază a compozitelor polimerice. Pentru obținerea de compozite polimerice biodegradabile sunt utilizate în prealabil elastomer (cauciuc), materiale reciclate (deșeu natural: piele, lemn) și materii prime specifice vulcanizării elastomerului utilizat – cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) etc.

Produsele vulcanizate ce au la bază cauciuc butadien-co-acrilonitril sunt rezistente la uleiuri minerale, la produse petroliere, prezintă rezistență la îmbătrânire, rezistență la abraziune, permeabilitate scăzută la gaze, etc.

Brevetul de invenție RO125306B1 (2011), (*“Compozit polimeric pe bază de policlorură de vinil și deșeu proteic tratat”*, inventatori: Alexandrescu Lautenția și Albu Luminița Florica) se referă la un compozit polimeric pe bază de policlorură de vinil și deșeu proteic tratat superficial, utilizat pentru obținerea de produse injectabile. Deșeurile de piele finită pot fi folosite în obținerea compozitelor polimerice cu rol de umplură. Procedul de obținere a compozitului polimeric cuprinde operații de colectare și măcinare a deșeurilor de piele finită, tratarea superficială a acestora cu metacrilat de metil și etilen-vinil-acetat, în raport greutate de 2/10/1, pentru a îmbunătăți proprietatea de compundare a deșeurilor de piele. Procedul de modificare superficială constă în tratarea chimică a suprafeței deșeurilor de piele finită, fapt ce transformă deșeul de piele dintr-un agent inert într-un ingredient reactiv.

Amestecurile se realizează pe un valț de laborator cu încălzire electrică și apoi într-un amestecător cu mantă de încălzire, iar după malaxare amestecul obținut se trece pe un valț electric cu încălzire și se trage în foi, pentru granulare într-un extruder-granulator la parametri tehnologici presabiliti.

În brevetul de invenție RO 125712B1 (2013), („Compound din cauciuc și fibre de piele”, inventatori: Coară Gheorghe, Alexandrescu Laurenția, Florescu Margareta Stela, Trandafir Viorica, Dumitru Gabriel) este descris un compound din cauciuc și fibre de piele naturală, utilizat pentru obținerea de produse vulcanizate în presă precum: plăci pentru tălpi, flecuri, covoare auto, apărătoare auto pentru noroi, plăci antiderapante, furtun etc. Elastomerul utilizat este cauciucul butadien-stirenic și deșeu de piele macinat la dimensiuni micrometrice, în 8 -10 cicluri de măcinare. Deșeu de piele utilizat nu este funcționalizat. Compoundul este realizat prin amestecare pe valț și transformat în produs finit prin presare în matriță, la parametri prestabiliți. Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, mai sus menționată este aceea de obținere a unui compound de cauciuc (butadien-stirenic) și fibre de piele provenite din două tipuri de deșeu, (deșeu de piele bovină, tabăcită în crom, acest tip de deșeu este uscat pînă ce umiditatea devine 30-40% și deșeu de piele finită provenit de la croit confecții din piele, acesta nu se mai usucă deoarece umiditatea materialului este în limitele cerute de proces), care să asigure scăderea greutatei specifice a produselor, prin valorificarea deșeurilor de piele, ce au preț de cost scăzut și prezintă proprietăți îmbunătățite, dar și o diversificare sortimentală.

Brevetul WO 2015/ 054685 (2015), („Filler-natural rubber composites”, inventatori: Katrina Cornish, Cindy Barrera, Jessica Lauren Slutzky, Griffin Michael Bates) se referă la compozite de cauciuc obținute din cauciuc natural de tipul SMR-20 Hevea și cauciuc Guayle, reticulate cu unul sau mai multe tipuri de acceleratori, activatori, plastifiant, material de umplură de tip deșeu provenit din procesarea alimentelor și industria agricolă: deșeu vegetal, deșeu mineral, etc utilizate la obținerea unei varietăți de produse precum: garnituri, componente medicale, furtunuri, benzi transportoare, ștergătoare de parbriz, izolatoare de vibrații etc. Deșeurile sunt macinate și/sau cernute la dimensiuni dorite pentru a putea fi utilizate în diverse combinații de dimensiuni și combinații de deșeu. Deșeurile utilizate nu sunt funcționalizate. Aceste compozite pot fi realizate prin presare, injecție, etc.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui compozit polimeric biodegradabil pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic (NBR), deșeu de piele post consum (măcinat la dimensiuni de 0.35 mm într-o moară criogenica, 12000 rpm) funcționalizat cu oleat de potasiu, plastifiant – stearină, șarjă activă – oxid de zinc, umplură – bioxid de siliciu, șarjă minerală – caolină, ulei mineral, antioxidant - N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), în prezența acceleratoarelor de vulcanizare – sulf (S) și accelerator Th (disulfura de tetrametiluram) prelucrat prin tehnica amestecării într-un amestecator Brabender, apoi pe un valț electric prevăzut cu răcire cu apă, testat apoi din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pentru presare în presa electrică (în matrițe specifice compozitelor polimerice elastomerice) la timpi, temperaturi și presiuni controlate, pentru obținerea de produse cu caracteristici necesare utilizării în industria de încălțăminte și bunuri de larg consum precum plăci pentru tălpi pentru uz general, apă și noroi, dar și pentru cele utilizate în industria alimentară, covoare auto, garnituri și reperi utilizate în condiții normale de lucru, plăci tehnice, branțuri, etc

Acceleratorii de vulcanizare utilizați în compozitul polimeric biodegradabil ajută la accelerarea procesului de vulcanizare și îmbunătățește proprietățile fizico-mecanice, acceleratorul Th fiind un accelerator ultrarapid. Stearina are rolul de a mări viteza de vulcanizare și totodată joacă rol de plastifiant alături de uleiul mineral.

Funcționalizarea sufrăței deșeuului de piele post consum (provenit din domeniul marochinăriei și al industriei de încălțăminte) cu oleat de potasiu se realizează în vederea

activării acesteia, în același timp fiind și o metodă de îmbunătățire a capacității de umectare, dar și de legare prin interacții chimice cu matricea polimerică (cauciuc) utilizată la obținerea compozitului.

Procedeul de obținere a compozitului polimeric biodegradabil pe bază de elastomer – cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR), deșeu de pielepost consum (macinat la dimensiuni micrometrice) funcționalizat cu oleat de potasiu, stearină, oxid de zinc (microparticule), bioxid de siliciu, caolină, unei mineral, antioxidant IPPD, în prezența acceleratorilor de vulcanizare – Sulf și accelerator Th cuprinde următoarele operații: caracterizarea materiilor prime utilizate, dozarea acestora, realizarea compozitului polimeric biodegradabil într-un amestecator Brabender, apoi pe un valț electric sub formă de foi de diferite dimensiuni și cu grosimea de 3 - 4 mm, testat apoi din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pe un Rheometru Monsanto, formarea de plăci prin presare în matrițe de formare în presa electrică prin metoda compresiei între platanele acesteia, pentru caracterizare fizico-mecanică, chimică, morfo-structurală și metode de determinare a gradului de biodegradabilitate. Compozitul polimeric biodegradabil pe bază de cauciuc butadiene-co-acrilonitril și deșeu de piele post consum măcinat criogenic și funcționalizat cu oleat de potasiu reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 1-100 părți în greutate cauciuc butadien-co-acrilonitril; 1-2 părți de stearină (plastifiant), 1 până la 8 părți în greutate șarjă activă - oxid de zinc microparticulă, 0-40 părți șarjă minerală (calcită), 0-50 părți deșeu de piele măcinat și funcționalizat, 1-3 părți ulei mineral, 1-3 părți în greutate antioxidant IPPD, 1-1,5 părți sulf și 0,1-1 părți accelerator Th, raportat la 100 părți polimer plastifiat.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că sunt compozite polimerice biodegradabile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR), deșeu de piele măcinat și funcționalizat cu oleat de potasiu, plastifiant - stearină, șarjă activă - oxid de zinc (ZnO -microparticule), șarjă mineral (caolină), ulei mineral, antioxidant IPPD, în prezența acceleratorilor de vulcanizare (sulf și accelerator Th), realizate prin tehnica amestecării într-un amestecător Brabender cu capacitate de 350 cm³, apoi pe un valț electric prevăzut cu răcire cu apă, iar apoi prelucrate în presa electrică prin metoda compresiei între platanele acesteia în matrițe de formare, pentru realizarea de produse utilizate în industria de încălțăminte și bunuri de larg consum precum: plăci pentru tălpi, covoare auto, garnituri, plăci tehnice, branțuri, etc.

Produsele obținute prin aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje: protecția factorului uman prin scăderea toxicității mediului de lucru; produse finite non-toxice; protecția mediului prin transformarea deșeurilor de piele din domeniul marochinării și cel din industria de încălțăminte, în noi produse cu valoare adăugată; reducerea poluării; datorită funcționalizării deșeurilor cu oleat de potasiu prelucrabilitatea ingredientelor la amestecare este bună; se mențin proprietățile fizico-mecanice în parametrii standardizați: elasticitatea, rezistența la rupere, rezistența la sfâșiere, rezistența la îmbătrânire termo-oxidativă crește, etc; creșterea cifrei de afaceri a operatorului economic.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric biodegradabil pe bază de cauciuc butadiene-co-acrilonitril/deșeu de piele (funcționalizat cu oleat de potasiu)/plastifiant (stearină) microparticulă de ZnO/șarjă minerală (caolină)/ulei mineral/antioxidant (IPPD)/ agenți de vulcanizare (Sulf și Th).

Exemplu:

Se realizează un compozit polimeric biodegradabil prin tehnica amestecării pe un amestecător Brabender. După ce s-a efectuat dozarea fiecărui component conform recepturii, prin malaxare utilizând un amestecător de tip Plasti-Corder Brabender de capacitate 350 cm³, stabilind ca temperatură inițială de lucru 36°C, se introduce 100 părți în greutate cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) pentru plastifiere timp de 1'30", la 40 rot/min, apoi se adaugă restul ingredientelor (fără agenții de vulcanizare), 2 părți de stearină (plastifiant), 8 părți în

greutate șarjă activă - oxid de zinc microparticulă, 40 părți șarjă minerală (calcită), 30 părți deșeu de piele post consum măcinat și funcționalizat, 3 părți ulei mineral, 3 părți în greutate antioxidant IPPD, cu respectarea strictă a ordinii de introducere a ingredientelor timp de 4', la 20 rot/min, continuându-se amestecarea până la omogenizarea acestuia timp de 2', la temperaturi între 60-100°C, 80-100 rot/min. Înainte de a fi introdus în receptură deșeul proteic (piele post consum) colectat, a fost măcinat la dimensiuni de 0,35 mm cu ajutorul unei mori criogenice la o viteză de 12000 rot/min și funcționalizat cu oleat de potasiu în proporție de 20%, la temperatura de 65°C. Pe un valț electric fără încălzire amestecul se completează cu acceleratori de vulcanizare 1,5 părți sulf, 1 parte acceleratpr Th, raportat la 100 părți elastomer plastifiat, obținându-se recepturi sub forma unei foi de 3-4 mm grosime, testat apoi din punct de vedere reologic pe un Rheometru Monsanto, la 165°C, timp de 24', pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pentru presare în presa electrică, în matrițe, din care se vor obține epruvete la dimensiunea de 150x150x2 mm prin presare în matrițe specifice compozitelor polimerice elastomerice, prin metoda compresiei între platanele acesteia, pentru testările fizico-mecanice, chimice, morfo-structurale și metode de determinare a gradului de biodegradabilitate. Parametrii optimi pentru obținerea epruvetelor prin presare în presa electrică sunt următorii: temperatura 165°C; timp de presare – 5 minute; timp de răcire – 10 minute (răcire cu apă); presiune – 300 kN, obținându-se epruvete ce sunt lăsate timp de 24 de ore la temperatura ambiantă, iar apoi acestea sunt supuse caracterizărilor aferente conform standardelor în vigoare.

Caracteristicile fizico-mecanice stare normal sunt următoarele: duritate: 66-70 Sh°A; elasticitate: 18-20 %; rezistența la rupere: 1,75-9,54 N/mm²; alungirea la rupere: 420-960 %; alungirea remanentă: 26-56 %; rezistența la sfâșiere: 16,7-46,15 N/mm; densitate: 1,08-1,22 g/cm³, iar după ce au fost supuse procesului de îmbătrânire accelerată timp de 7 zile la 70°C se obțin: duritate: 66-70 Sh°A; elasticitate: 22-26 %; rezistența la rupere: 1,51-9,41 N/mm²; alungirea la rupere: 380-880 %; alungirea remanentă: 26-60 %; rezistența la sfâșiere: 15.1-52.3 N/mm. Caracteristicile fizico-mecanice prezintă valori în funcție de procentul de deșeu de piele post consum utilizat în amestecurile de cauciuc.

Revendicări:

1. Compozit polimeric biodegradabil pe bază de cauciuc butadiene-co-acrilonitril și deșeu de piele post consum măcinat criogenic și funcționalizat cu oleat de potasiu realizat conform invenției **caracterizat prin aceea că**, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 1-100 părți în greutate cauciuc butadien-co-acrilonitril; 1-2 părți de stearină (plastifiant), 1 până la 8 părți în greutate șarjă activă - oxid de zinc microparticulă, 0-40 părți șarjă minerală (calcită), 0-50 părți deșeu de piele post consum măcinat și funcționalizat, 1-3 părți ulei mineral, 1-3 părți în greutate antioxidant IPPD, 1-1,5 părți sulf și 0,1-1 părți accelerator Th, raportat la 100 părți polimer plastifiat.

