



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00488

(22) Data de depozit: 10.08.2022

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. 2/2024

(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:
• NIȚUICĂ MIHAELA, ȘOS. BERCEI
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;
• STELESCU DANIELA MARIA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI, NR.128 A, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU MIHAI, STR.TURDA,
NR.106, BL.32, SC.2, AP.61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT POLIMERIC PE BAZĂ DE POLIURETAN
TERMOPLASTIC, DEȘEU PROTEIC ȘI ELASTOMERIC
ÎN AMESTEC FUNCȚIONALIZAT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric destinat a fi utilizat în industria încălțăminte. Compozitul polimeric, conform invenției, este un amestec de 1-100 părți în greutate poliuretan termoplastic (TPU) virgin, 0-100 părți în greutate deșeu de poliuretan termoplastic reciclat, 0-40 părți în greutate deșeu de piele și de cauciuc butadien-stirenici (SBR) în amestec măcinat

criogenic și funcționalizat cu poldimetilsiloxan (PDMS), 5-7 părți în greutate compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA) raportat la 100 părți elastomer termoplastic.

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 PE BAZĂ DE POLIURETAN TERMOLASTIC, DEȘEU PROTEIC ȘI ELASTOMERIC ÎN AMESTEC FUNCȚIONALIZAT

Invenția se referă la un compozit polimeric pe bază de poliuretan termoplast (TPU virgin), deșeu de poliuretan termoplast reciclat, deșeu proteic (piele) și elastomeric (cauciuc SBR – cauciuc butadien-stiren) în amestec, funcționalizat cu polidimetilsiloxan (PDMS) și compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA).

Compozitul polimeric pe bază de poliuretan termoplast (virgin), deșeu de TPU reciclat, deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec (provenit din industria de încălțăminte), funcționalizat cu PDMS și compatibilizat cu PE-g-MA este destinat în realizarea de produse specifice industriei de încălțăminte precum tălpi de uz general, brânțuri, etc.

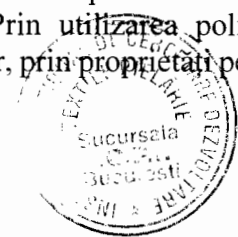
Reciclarea și re folosirea deșeurilor (deșeu tehnologic și post-consum) atât la nivel european, cât și în țara noastră este deficitară, astfel că au fost emise o serie de legi și normative ce se referă la gestionarea deșeurilor provenite din orice domeniu. Prin aplicarea acestor legi și normative (reutilizarea și reciclarea deșeurilor), a tehnologiilor moderne și performante putem contribui la protecția mediului, bineînțeles la protecția sănătății umane și nu în ultimul rând la creșterea cifrei de afaceri a agenților economici.

Materialul ce apare în urma unui proces tehnologic sau biologic, ce nu poate fi folosit ca atare este cunoscut sub denumirea de deșeu. În Hotărârea de guvern nr. 856/2002 - "Introducerea evidenței gestiunii deșeurilor și a catalogului European al Deșeurilor", se regasesc articole și anexe referitoare la gestionarea deșeurilor provenite din diferite domenii de activitate: lemn, cauciuc și mase plastice, încălțăminte, industria textilă și cea de pilărie, etc. Potențialul de reciclare și re folosire al deșeurilor elastomerice, dar și a celor proteice este slab exploatat. Atât deșeu proteic cât și cel elastomeric aduc o serie de avantaje în obținerea compozitului polimeric. Deșeu proteic datorită proprietăților sale prezintă avantaje: este ușor de reciclat, are o higroscopicitate de până la 37%, fibrele naturale de piele nu întrețin arderea și au capacitatea de autostingere. Prin reducerea cantității de deșuri elastomerice (de cauciuc) prin reciclarea și reutilizarea acestora impactul asupra mediului este mult diminuat. Deșeu de cauciuc aduce și o îmbunătățire asupra durității, elasticității, rezistenței la rupere etc.

Materialele polimerice sunt materiale alcătuite, în principiu, dintr-un compus macromolecular și un agent de ranforsare sau de umplutura. Scopul acestei asocieri constă în obținerea unor materiale cu rezistențe mecanice îmbunătățite, capabile să înlocuiască diferite aliaje și metale. Compusul macromolecular utilizat în acest scop poate fi un polimer termoplast și este denumit matrice polimerică. Agentul de ranforsare sau de umplutura este dispersat omogen în matricea polimerică. Materialele termoplastice au numeroase aplicații în industriile de proces, precum cea de încălțăminte, astfel încât încălțăminte de calitate să aibă proprietăți în funcție de zona de utilizare: elongație, rezistență la rupere, abraziune, flexibilitate la temperaturi joase sub 0°C sau chiar ridicate.

În mediul actual competitiv adaptarea materialelor poliuretanic (TPU) la procesul de producție automatizat, conferă producătorului avantajul unei producții sporite cu costuri reduse ale forței de muncă.

Poliuretanul termoplast este des utilizat în industria de încălțăminte. Încălțăminte din TPU este ușor de prelucrat și procesat. Aceasta are nevoie de costuri relativ scăzute, pentru echipamente, deasemenea oferă flexibilitate pentru serii de producție și respectă standardele actuale de protecție a mediului. Proprietățile poliuretanului termoplast (TPU) oferă producătorilor de încălțăminte libertatea de a crea și procesa modele inovative și unice, conform modei actuale sau cu schimbările tehnologice moderne. În procesul de producție actual, tălpile pot fi turnate direct pe fețele încălțăminte. Prin utilizarea poliuretanului termoplast procesatorul se poate adapta la cerințele utilizatorilor, prin proprietăți performante



precum: flexibilitate la temperaturi joase, activitate anti-microbiană, protecție UV, proprietate anti-statică, rezistență crescută la abraziune, iar cea mai important fiind considerată cea care ține de confort.

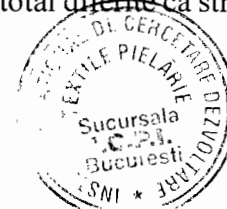
În brevetul WO/2015/054685 - "*Filler-natural rubber composites*", (2015), inventatorii: Katrina Cornish, Cindy Barrera, Jessica Lauren Slutzky, Griffin Michael Bates descriu compozitele elastomerice obținute din cauciuc natural (cauciuc SMR-20 Hevea) și cauciuc Guayle, plastificate și reticulate cu unul mai multe tipuri de acceleratori și activatori. Ca material de umplutură s-a folosit deșeu provenit din industria alimentară și cea agricolă (deșeu mineral și deșeu vegetal). Deșeurile utilizate au fost măcinate sau cernute la dimensiuni dorite pentru a putea fi utilizate în diverse combinații de dimensiuni și nu sunt funcționalizate. Compozitele astfel obținute se pot realiza prin presare, injecție etc și sunt utilizate la obținerea unei varietăți de produse precum: garnituri, componente medicale, furtunuri, benzi transportoare, ștergătoare de parbriz, izolatoare de vibrații etc..

Articolul – „Biodegradable polymer composite based on recycled polyurethane and finished leather waste”, autori: Alexandrescu Laurenția, Deselnicu Viorica, Sonmez Maria, Georgescu Mihai, Nituica Mihaela, Zainescu Gabriel, Deselnicu Dana Corina, Pang Xioyan, publicat în proceedingul conferinței - 3rd International Conference on Environmental, Industrial and Energy Engineering (EIEE) 2019, prezintă compozite polimerice biodegradabile pe bază de deșeuri de poliuretan termoplastice (TPU) post-consum, compoundate cu deșeuri de piele finite după consum. Deșeurile de piele au fost macinate până la 5 mm pentru a fi introduse în compusul polimeric biodegradabil.

In articolul – “Biodegradable polymer composite based on NBR and protein waste”, autori: Mihaela Nițuică, Maria Sonmez, Mihai Georgescu, Maria Daniela Stelescu, Laurenția Alexandrescu, Dana Gurău, publicat în Leather and footwear Journal, vol 21, nr 4, 2021, se descrie obținerea compozitelor polimerice biodegradabile pe bază de cauciuc NBR (cauciuc butadien-co-acrilonitril), deșeu proteic (piele) funcționalizat cu oleat de potasiu, stearină, oxid de zinc microparticule, caolină, dioxid de siliciu, IPPD, pe un amestecator Brabender, iar apoi pe un valț electric (fără încălzire) amestecul este completat cu activatori de vulcanizare sulf și accelerator Th, raportate la 100 părți elastomer plastifiat, obținându-se recepturi sub formă de foi de 3-4 mm grosime, cu respectarea strictă a rețetei tehnologice. Compozitele polimerice biodegradabile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și deșeu de piele (provenit din industria de încălțăminte și marochinărie) au fost efectuate la parametrii de lucru optimi,

In articolul – “Biodegradable polymer composite based on recycled polyurethane and rubber waste: material for green shoe manufacturing”, autori: Alexandrescu Laurenția, Georgescu Mihai, Sonmez Maria și Nituica Mihaela, se prezintă procedeul de obținere a compozitelor polimerice biodegradabile pe bază de poliuretan termoplastice post-consum și deșeuri de cauciuc vulcanizate (măcinat criogenic la dimensiuni de 100 nm), în proporții diferite și apoi compatibilizat cu polietilena grefată cu anhidrida maleică. Acest compozit va fi utilizat la realizarea unui produs cu densitate scăzută, cu cost redus, cu recuperarea și reutilizarea deșeurilor, cu conținut de polimeri post-consum, și nu în ultimul rând, biodegradabil.

În brevetul de invenție RO125306 B1 - "*Compozit polimeric pe bază de policlorură de vinil și deșeu proteic tratat*", (2011), inventatori: Alexandrescu Laurenția și Albu Luminița Florica) descriu un compozit polimeric pe bază de policlorură de vinil (PVC) și deșeu proteic tratat, utilizat pentru obținerea de produse injectabile precum încălțăminte, placi pentru tălpi, covoare auto, pardoseli pentru medii dure etc. Deșeurile de piele finite pot fi folosite în obținerea compozitelor polimerice cu rol de umplutură. Deșeurile de piele tratate superficial sunt compatibile cu cauciucul natural sau cu polimerii cu fază continuă și formează legături de tip van der Waals, realizând astfel compatibilizare între două faze total diferite ca structură



și compoziție. Astfel se poate utiliza un procent mai mare de deșeu de pile. 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. Compozitele polimerice se realizează pe un valț de laborator cu încălzire electrică și apoi într-un amestecător cu mantă de încălzire. După amestecare compozitele polimerice se trec pe un valț electric cu încălzire și se trage în foi, pentru granulare într-un extruder-granulator la parametrii tehnologici presabiliți.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în realizarea unui compozit polimeric pe bază de poliuretan termoplastice (TPU virgin), deșeu de TPU reciclat, deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec (provenit din industria de încălțăminte), deșeul este măcinat la dimensiuni de 0.3 mm într-o moară criogenică la 10.000 rpm, funcționalizat cu polidimetilsiloxan (PDMS) cu rol de plastifiant și compatibilizat cu PE-g-MA (polietilenă grefată cu anhidridă maleică) prelucrat prin tehnica amestecării într-un amestecator Brabender, testat apoi din punct de vedere reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare pentru presare în presa electrică, în matrițe specifice compozitelor polimerice, la parametrii bine stabiliți, pentru obținerea de produse cu caracteristici necesare utilizării în industria de încălțăminte precum tălpi de uz general, branțuri etc.

Materialele poliuretanică – TPU – au un avantaj competitiv prin capacitatea lor unică de a fi formulați pentru a îndeplini exact cerințele fiecărui domeniu de utilizare, iar aceste cerințe pot fi îmbunătățite prin utilizarea unor agenți de compatibilizare. Poliuretanul termoplastice (TPU) este ideal pentru componente de încălțăminte, tocuri și inserții pentru încălțăminte de piele, tălpi pentru industria de încălțăminte, etc.

Compatibilizarea este un proces ce transformă un amestec de polimeri cu faze nemiscibile, într-un aliaj polimeric ce prezintă proprietăți prestabilite. Deci, prin compatibilizare se modifică proprietățile interfaciale în blendurile de polimeri nemiscibili și totodată are loc și stabilizarea morfologiei compoziției. În general, agentul de compatibilizare este un copolimer grefat.

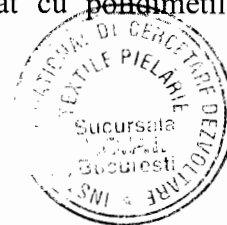
Polietilena grefată cu anhidrida maleică (PE-g-MA) este sub formă granulară de culoare galben-miere, vâscozitatea 330000 cps și indicele de aciditate- 43,1 mg KOH/g și are rolul să reducă tensiunea interfacială, realizând astfel o dispersare fină; să stabilizeze morfologia efectelor termice sau de forfecare în timpul prelucrării; să ofere adeziune între faze în stare solidă. Totodată PE-g-MA îmbunătățește proprietăți precum rezistența la rupere, rezistența la sfășiere, rezistența la agenți chimici, etc.

Funcționalizarea deșeurilor de piele și cauciuc SBR în amestec cu polidimetilsiloxan (PSMD) s-a efectuat 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 utilizată la obținerea compozitului dorit. Totodată polidimetilsiloxanul are și rol de plastifiant în amestec.

Spectroscopia FT-IR a deșeurilor provenit din industria de încălțăminte evidențiază prezența atât a fibrelor proteice, cât și a cauciucului SBR pe baza benzilor caracteristice provenite din acesta.

Procedul de obținere a compozitului polimeric pe bază de poliuretan termoplastice (TPU virgin), deșeu de TPU reciclat, deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec, funcționalizat cu polidimetilsiloxan (PDMS) și compatibilizat cu polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA) cuprinde următoarele operații: caracterizarea materiilor prime utilizate, dozare, compundarea compozitului polimeric pe amestecator Brabender, testat reologic pentru stabilirea timpilor optimi de vulcanizare, formarea de plăci prin presare în matrițe de formare în presa electrică, caracterizare fizico-mecanică, chimică și morfo-structurală.

Compoziția polimerică pe bază de poliuretan termoplastice și deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec măcinat criogenic la 10000 rpm, funcționalizat cu polidimetilsiloxan



reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 1-100 părți în greutate poliuretan termoplastice virgin, 0-100 părți deșeu de poliuretan termoplastice reciclat, 0-40 părți deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec, măcinat și funcționalizat cu PDMS, 5-7 părți compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică raportat la 100 părți elastomer termoplastice.

Produsele conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că sunt compozite polimerice pe bază de poliuretan termoplastice (TPU virgin), deșeu de poliuretan termoplastice reciclat, deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec, măcinat și funcționalizat cu polidimetilsiloxan (PDMS), compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA), realizate prin tehnica amestecării într-un amestecător Brabender cu capacitate de 350 cm³, prelucrate apoi în presa electrică prin metoda compresiei între platanele acesteia în matrițe de formare, pentru realizarea de produse utilizate în industria de încălțăminte: pentru componente de încălțăminte, tocuri și inserții pentru încălțăminte de piele, brânțuri, plăci pentru tălpi, etc.

Produsele obținute conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- protecția mediului prin reciclarea, reutilizarea și transformarea deșeurilor din industria de încălțăminte, în noi produse cu valoare adăugată;
- protecția factorului uman prin scăderea toxicității mediului de lucru;
- produse finite mai puțin toxice;
- reducerea poluării datorită funcționalizării deșeurilor;
- prelucrabilitate optimă datorită compatibilizării cu polietilenă grefată cu anhidridă maleică;
- proprietățile fizico-mecanice sunt conform standardelor în vigoare: rezistența la abraziune, elasticitatea, duritatea, etc.
- creșterea cifrei de afaceri a operatorului economic.

În cele ce urmează se prezintă un exemplu de compozit polimeric pe bază de poliuretan termoplastice/deșeu de poliuretan termoplastice reciclat/deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec (funcționalizat cu polidimetil siloxan)/compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică (PE-g-MA).

Exemplu:

Se realizează un compozit polimeric prin tehnica amestecării pe un malaxor Brabender, capacitate 350 cm³. După dozarea fiecărui component conform recepturii, are loc amestecarea pe malaxorul Plasti-Corder Brabender. Temperatura de lucru este de 160°C. Se introduc 70 părți în greutate poliuretan termoplastice (virgin) pentru plastifiere timp de 2' la 30 rot/min, apoi 10 părți deșeu de poliuretan termoplastice reciclat, 20 părți deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec, funcționalizat cu polidimetilsiloxan și 5 părți compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică, cu respectarea strictă a ordinii de introducere a ingredientelor timp de 4', la 30 rot/min, continuându-se amestecarea până la omogenizare 3', la aceeași temperatură de 160°C la 80 rot/min. Deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec a fost măcinat la dimensiuni de 0,3 mm cu ajutorul unei mori criogenice la viteza de 10.000 rot/min. Apoi acesta a fost funcționalizat cu polidimetilsiloxan 5%, la temperatură de 60°C. Pentru caracterizările aferente compozitelor polimerice în presa electrică, la parametrii specifici bine stabiliți, prin metoda compresiei între platanele acesteia s-au obținut plăci standardizate de 15x15x2 cm. Parametrii optimi pentru obținerea epruvetelor prin presare în presa electrică sunt: temperatura 170°C; preîncălzire – 3 minute, timp de presare – 3 minute; timp de răcire – 10 minute (răcire cu apă); presiune – 300 kN. După condiționare timp de 24 h la temperatura ambiantă, epruvetele sunt supuse determinărilor aferente standardelor în vigoare.

Caracteristicile fizico-mecanice în stare normală sunt următoarele: duritate: 83-91 Sh°A; elasticitate: 22-24 %; rezistența la rupere: 6,34-9,34 N/mm²; alungirea la rupere: 100-



17

360 %; alungirea remanentă: 20-64 %; rezistența la sfâșiere: 47,7-66,1 N/mm; iar după ce au fost supuse procesului de îmbătrânire accelerată timp de 7 zile la 70°C se obțin: duritate: 91-93 Sh°A; elasticitate: 24-26 %; rezistența la rupere: 6,15-9.63 N/mm²; alungirea la rupere: 100-300 %; alungirea remanentă: 20-24 %; rezistența la sfâșiere: 53-62,75 N/mm. Caracteristicile fizico-mecanice prezintă valori în funcție de procentul de deșeu de poliuretan teroplatic rciclat și de deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec utilizat în amestecurile termoplastice.



A handwritten signature or mark.

Revendicări:

1. Compozit polimeric pe bază de poliuretan termoplastic și amestec de deșeu de piele și cauciuc SBR, măcinat criogenic și funcționalizat cu PDMS realizat conform invenției **caracterizat prin aceea că**, reprezintă un amestec cu următoarea compoziție: 1-100 părți în greutate poliuretan termoplastic virgin, 0-100 părți deșeu de poliuretan termoplastic reciclat, 0-40 părți deșeu de piele și cauciuc SBR în amestec măcinat și funcționalizat cu PDMS, 5-7 părți compatibilizator polietilenaă grefată cu anhidridă maleică raportă la 100 părți elastomer termoplastic.

