



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00609**

(22) Data de depozit: **05/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CEPROCIM S.A., BD.PRECIZIEI NR.6, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **VULUGA ZINA, ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34, SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PACEAGIU JENICA, STR. BĂRNOVA NR.2, BL.M111A, SC.A, ET.1, AP.7, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5, BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TEODORESCU GEORGE-MIHAIL, ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.126, BL.D25, SC.A, ET.1, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IONIȚĂ ANDREEA, STR.CIUCEA, NR.8, BL.L18, SC.1, ET.5, AP.27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEȘLIU-AVRAM MĂLINA, STR. GÂRLENI NR.4, BL.C85, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MUNTEANU CARMEN, STR. FRIGULUI, NR.6, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STANCU CRISTINA, STR.REZERVEI, NR.89, BL.5, ET.2, AP.17, SAT ROȘU, CHIAJNA, IF, RO**

(54) **COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI DEȘEU SILICO-ALUMINOS ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit pe bază de deșeuri de mase plastice/cenuși de termocentrală și respectiv, de electrofiltru utilizat în construcții sau industria auto. Procedeul, conform invenției, constă în etapele: uscarea cenușii până la o umiditate de 0,1%, măcinare particule până la dimensiuni mai mici de 90 μm, formarea unui amestec într-un amestecător rotativ din 20,9...90,8% polipropilenă, homopolimer virgină sau reciclată, respectiv, copolimer, ca atare sau în combinație cu 33,3...50% concentrat cu 60% fibră de sticlă, 2,5% agent de compatibilizare, 0,1...0,2% antioxidant fenolic,

până la 20% elastomer termoplastice, timp de 10 min, adăugare a 6,5...19,5% cenușă tratată cu 30% agent de dispersie, sub amestecare continuă în condiții dinamice, la 80°C, 60 min și 100 rpm, omogenizarea amestecului în topitură într-un extruder dublu șneac la o temperatură la capul de extrudare de 165...175°C, prelucrarea firelor extrudate la granule de compozit prelucrabile prin injecție, materialul compozit polimeric rezultat având proprietăți mecanice și de comportament îmbunătățite.

Revendicări: 3

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a. 2022 sc 609
Data depozit	05-10-2022

RO 138107 A2

COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI DEȘEU SILICO-ALUMINOS ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTEIA

36

Invenția se referă la o compoziție pe bază de polipropilenă și deșeu silico-aluminos cu proprietăți îmbunătățite, utilizabilă în construcții sau în industria auto și la un procedeu de obținere a acesteia.

Polipropilena (PP) este un polimer termoplastic utilizat pe scară largă în industria bunurilor de larg consum și în industria de ambalaje, datorită raportului avantajos proprietăți /preț. Mai mult, PP poate fi reutilizată prin reciclare și reutilizată la obținerea unor produse cu valoare adăugată mare, costuri reduse și impact redus asupra mediului. Pentru utilizări în construcții sau industria auto se solicită îmbunătățirea rezistenței mecanice și a rigidității polipropilenei. Acest lucru se obține de obicei prin adaosul de (nano)umpluturi minerale (carbonat de calciu, talc, mică, silicați stratificați, etc.) și/sau fibră de sticlă.

În ultimii 10 ani a crescut interesul pentru utilizarea cenușii zburătoare (de termocentrală). Cenușa zburătoare este o pulbere fină care rezultă prin depunerea mecanică sau electrostatică a particulelor pulverulente conținute în gazele de ardere de la focarele cazanelor alimentate cu praf de cărbune și este principalul deșeu solid evacuat din centralele electrice pe cărbune. Principalele componente chimice ale cenușii zburătoare, indiferent de conținutul chimic al cărbunelui ars, sunt: bioxidul de siliciu (SiO_2), oxidul de aluminiu (Al_2O_3), trioxidul de fier (Fe_2O_3) și oxidul de calciu (CaO), cenușile fiind considerate silicice sau calcice, în funcție de conținutul lor în oxizii predominanți. Cenușa zburătoare este un material reciclat silico-aluminos, rezistent la abraziune, cu o bună stabilitate termică și mult mai ieftin față de umpluturile utilizate frecvent în compozitele polimerice. Adăugată în materialele compozite polimerice, cenușa zburătoare nu modifică proprietățile materialului polimeric virgin ba chiar le îmbunătățește, în multe situații.

În prezent, materialele utilizate pe scară largă în construcții civile și industriale sunt din beton. Principalele dezavantaje ale acestora constau în consumul foarte mare de materii prime naturale necesare obținerii (amprentă negativă asupra mediului înconjurător) și în rezistența scăzută la impact.

Reutilizarea materialelor reciclate este din ce în ce mai mult solicitată în construcții. Cenușa zburătoare alături de deșeurile de materialele termoplastice reciclate constituie o piață puternică și viabilă pentru dezvoltarea unor agregate granulare, materiale utilizate în mod obișnuit în construcții. Majoritatea agregatelor sunt produse din resurse naturale (nisip, pietriș), care, pe lângă faptul că se epuizează în timp, prezintă și implicații grave asupra

mediului (perturbarea habitatelor naturale). Brevetul **US2003041782A1** descrie o metodă de obținere a compoziției unui agregat sintetic, ușor, pe bază de cenușă zburătoare cu conținut de carbon > 6% și un amestec de doi sau mai mulți componenți polimerici, de preferință deșeuri de plastic post-consum (polietilentereftalat, polietilenă, polipropilenă, polistiren, policlorură de vinil). Cenușa zburătoare și componenții polimerici, în rapoarte care variază de la 10/90 la 90/10, se prelucrează în topitură, pe un extruder dublu-șnec, echisens și se obțin extrudate care după răcire și granulare se utilizează în compoziția unui beton asfaltic în raport asfalt/agregat variabil de la 0,1 la 0,9. Compoziția rezultată prezintă greutate specifică redusă și proprietăți mecanice (rezistență la compresie și o ductilitate „post-failure” benefică) potrivite pentru aplicații structurale.

În combinație cu PP, cenușa zburătoare îmbunătățește stabilitatea dimensională și proprietățile mecanice și tribologice ale polipropilenei. Printre factorii importanți pentru dispersia uniformă a cenușii în matricea polimerică se numără forma, dimensiunea și distribuția particulelor.

În brevetul **US2008114112A1** este descrisă o metodă de obținere a unor compozite polimerice, utilizabile ca material suport pentru covoare, prin amestecarea unui polimer ales de exemplu dintre polietilenă, polipropilenă, bitum, copolimer stiren butadienic, copolimer ABS și amestecuri ale acestora cu o cenușă zburătoare ale cărei particule sferice prezintă cel puțin trei moduri de distribuție granulometrică. Metoda de obținere a compozitului polimeric constă din selecția cenușii (rezultată din cărbunele de lignit și din cărbune sub-bituminos) sau modificarea acesteia (de ex. cu carbonat de calciu- CaCO_3 , cu particule neregulate și grosiere) pentru a avea cel puțin trei moduri de distribuție granulometrică (11-17% particule cu dimensiuni 0,1-0,3 microni, 56-74% particule cu dimensiuni 10-25 microni și 12-31% particule cu dimensiuni 40-80 microni) și selecția tipului de polimer care să fie compatibil cu cenușa. Amestecul de polimer și o concentrație de umplură >60% este prelucrat sub formă de peleți care, la temperatură ridicată (100-260 °C, în funcție de matricea polimerică), se depun sub formă de topitură ca suport de covor. În brevet nu sunt precizate performanțele mecanice ale noilor compozite polimerice. Pe baza unor brevete anterioare, se presupune că materialul polimeric compozit prezintă proprietăți mecanice îmbunătățite (de ex. rezistența la rupere).

Pentru obținerea unor proprietăți îmbunătățite, solicitate de diferite domenii de aplicație este necesară realizarea unei adeziuni puternice la interfața polimer-(nano)umpluturi. Acest lucru se realizează prin tratarea suprafeței (nano)umpluturii cu diferiți agenți de cuplare (silani, titași, zircoși, acizi organici).

34

In brevetul **WO9937592A1** este descrisă o metodă de acoperire a cenușii zburătoare cu agent de cuplare silanic și amestecarea în diferite concentrații (de preferință 10-20%) cu polipropilena și polietilena de joasă sau de înaltă densitate. Compozitul rezultat se folosește la obținerea de piese injectate. Metoda de obținere a compozitului constă într-o etapă de curățare a cenușii de cărbunele nears, până la un conținut de carbon < de 6% (de preferință prin flotare cu spumă), îndepărtarea particulelor magnetice, în câmp magnetic și a cenosferelor, prin separare gravitațională în apă, măcinarea și selectarea fracțiilor cu dimensiuni de particule < 30 μm, acoperirea cenușii fine cu 0,5% față de cenușă, agent de cuplare silanic (silan oragnofuncțional, produs furnizat în metanol) și compoundarea cu polietilenă sau polipropilenă și prelucrarea în piese auto prin injecție, extrudare sau compresie. Metoda descrisă este destul de laborioasă, implicând costuri suplimentare și în plus agentul de cuplare este toxic pentru organism și cu impact ridicat asupra mediului. Piesele obținute prezintă un aspect al suprafeței de calitate similară celor obținute cu umpluturi comerciale (de ex. cu CaCO₃). Compozitele pe bază de PP și 10% cenușă zburătoare prezintă o valoare scăzută cu aprox. 30% a rezistenței maxime la tracțiune, dar modulul de elasticitate și alungirea la rupere rămân neschimbate și comparabile cu valorile obținute cu 10% CaCO₃.

In funcție de solicitările impuse de domeniul de aplicație, alături de cenușă, în compoziția polimerică pot fi adăugați diverși alți aditivi cu diferite funcții.

In brevetul **CN104356488A** este descrisă o metodă de obținere a unor materiale compozite, cu utilizări în domeniul materialelor de construcție, țevilor și plăcilor, pe bază de deșeu de material plastic reciclat (polietilena de joasă și de înaltă densitate, polietilenă de masă moleculară ultraînaltă și polipropilenă, separat sau în amestec), stabilizator UV, lubrifiant, liant, fibră de sticlă și cenușă zburătoare, în următoarele rapoarte: 60: (0.001-0.003): (1-10): (5-20): (10-25): (120-180). In loc de tratarea cenușii zburătoare cu agent de cuplare, pentru îmbunătățirea capacității de legare a tuturor componentelor, se utilizează ca liant o poliamidă. Cenușa zburătoare cu dimensiuni de particule de 50-75 μm se amestecă cu deșeurile polimerice și cu ceilalți aditivi, în rapoartele menționate, în topitură pe valț la aprox. 170-210 °C, timp de 25-45 minute, după care se presează plăci, la aprox. 200 °C, timp de 5 minute, din care se ștanțează epruvete pentru caracterizarea mecanică. Cele mai bune rezultate privind rezistența la încovoire și rezistența la tracțiune (142 MPa și respectiv 116 MPa) s-au obținut pentru un conținut de cenușă mai mare de 60%, aprox. 5% fibră de sticlă, aprox. 4% poliamidă și aprox. 3% lubrifiant. Proprietățile obținute nu sunt comparate cu un material de referință. Metoda permite obținerea unor compozite polimerice cu costuri mai mici cu 45-60% față de costul polimerilor virgini (polietilena sau polipropilena) și cu impact scăzut asupra mediului, urmare

a înlocuirii agentului de cuplare silanic cu poliamida ca liant. Totuși, datorită conținutului mare de umplutură (peste 60% cenușă și peste 5% fibră de sticlă), metoda nu poate fi aplicată la obținerea unor compozite polimerice prelucrabile prin extrudare-injecție.

Pentru obținerea unor compozite polimerice cu proprietăți mecanice îmbunătățite în special rezistența la șoc, utilizabile la obținerea unor piese auto injectate, se recomandă ca deșeurile polimerice reciclate să nu se utilizeze singure, ci în amestec (20-40%) cu polimer virgin. În compozițiile pe bază de polipropilenă, care conțin elastomer termoplastic pentru îmbunătățirea rezistenței la șoc și a alungirii la rupere, adaosul de 30% talc contribuie la menținerea rigidității și a rezistenței, spre deosebire de cenușa zburătoare care îmbunătățește doar ductilitatea polipropilenei (Ayorloo M. et al. in **Journal of Polymers and the Environment (2021) 29:1298–1309**, <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01961-y>).

O creștere importantă a rezistenței la șoc se poate obține în condițiile în care se utilizează un agent de cuplare nesaturat polifuncțional grefat pe lanțul unui elastomer. În brevetul **US2014316024A1** este descrisă o metodă de obținere a unor compozite polimerice pe bază de poliolefine (polietilenă de înaltă densitate și copolimer etilenă-butenă, separat sau în amestec), 20% cenușa zburătoare cu dimensiuni de particule < 850 μm (85% sunt în domeniu 0,2-280 μm) și 40% un concentrat pe bază de viniltrimetoxisilan (VTMS) grefat (prin extrudare reactivă în prezența de dicumil peroxid-DCP) pe un copolimer etilena-butenă. Compoziția finală conține 20% cenușă și 40% elastomer grefat cu silan (0,54% silan, 39,26% elastomer și 0,2% DCP). Rezistența la șoc a acestei compoziții este de aprox. 7ori mai mare ca cea care conține o polietilenă maleinizată în loc de elastomerul grefat cu silan, în schimb, rezistența la tracțiune și modulul de elasticitate scad cu aprox. 20%, respectiv cu 80%.

Avantajul invenției noastre este că în compoziție se utilizează un deșeu industrial silico-aluminos în așa fel încât materialul compozit rezultat prezintă proprietăți îmbunătățite și poate fi utilizat ca material de construcție sau la obținerea unor piese auto injectate. În compoziție, matricea polimerică poate fi 100% polimer reciclat din deșeu, ceea ce are ca avantaj reducerea acumulărilor de deșeuri de materiale plastice și transformarea lor în materiale compozite valoroase.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în realizarea unei compoziții cu proprietăți îmbunătățite pe bază de polipropilenă homopolimer, copolimer, concentrat cu 60% fibră de sticlă sau reciclată din măști faciale folosite și deșeu industrial silico-aluminos sub forma de cenușă de termocentrală – depozitată în haldă și cenușă de la electrofiltru, rezultată în procesul de obținere a vatei bazaltice și a procedurii pentru obținerea acestei compoziții.

32

Compoziția pe bază de polipropilenă și deșeu industrial silico-aluminos, conform invenției, este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice: a) 20,9% ... 90,8% polipropilenă homopolimer virgină sau reciclată din măști faciale folosite sau copolimer, utilizate separat sau în amestec cu 33,3% ... 50% concentrat cu 60% fibră de sticlă lungă, b) 2,5% agent de compatibilizare, polipropilenă grefată cu 1,5% anhidridă maleică c) 6,5% ... 19,5% cenușă tratată cu 30% agent de dispersie ales dintre o sare metalică a unui acid gras, amidă de acid gras și poliesterdiol cu Mw 1800 – 2200, d) 0% ... 20% elastomer termoplastic ales dintre dibloc copolimer liniar stiren-butadien-stiren cu 30-32% unități stirenice și tribloc copolimer liniar poli[stiren-b-(etilenă-co-butilenă)-b-stiren], cu 29-30% unități stirenice, și e) 0,1% ... 0,2 antioxidant fenolic împiedicat steric.

Procedeeul pentru obținerea compoziției constă în aceea că, cenușa rezultată ca deșeu, pe de o parte de la arderea cărbunilor-cenușă de termocentrală depozitată în haldă (CT) și pe de altă parte în urma procesului de obținere a vatei minerale, prin procesarea bazaltului, o rocă vulcanică naturală-cenușa de la electrofiltru (CE), se usucă până la umiditate < 0,1% după care se macină, pentru obținerea unor particule cu dimensiuni < 90 μm.

Într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă, la temperatura camerei, polipropilena homopolimer virgină sau reciclată din măști faciale folosite sau copolimer, separat sau în amestec cu concentratul cu 60% fibră de sticlă lungă (FSL), cu agentul de compatibilizare, cu antioxidantul fenolic și cu elastomerul termoplastic, timp de 5-10 minute și se continuă încă 5-10 minute cu cenușa tratată în prealabil cu agent de dispersie, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm. Amestecul obținut se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 220 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 170 ± 5 °C, firele extruse fiind preluate de o bandă transportoare, răcite cu aer și apoi granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul, rezultând granule de compozit care, după uscare 2 ore la 80 °C, se prelucrează prin injecție, la temperatura de 190 ± 5 °C și temperatura matriței de 50-60 °C.

Pentru dispersia uniformă a cenușii se utilizează agenți de dispersie de tip poliester diol sau săruri/amide de acizi grași și de compatibilizare de tip poliolefină maleinizată. Pentru aplicații în sectorul auto unde sunt necesare valori ridicate atât pentru rezistența la tracțiune și modulul de elasticitate, cât și pentru rezistența la șoc, alături de fibra de sticlă se utilizează și un elastomer termoplastic. Forma, raportul dintre componenți, ordinea de amestecare și condițiile de compoundare sunt stabilite astfel încât compoziția rezultată să poată fi prelucrată ușor prin procedee de injecție sau presare iar materialele compozite rezultate să prezinte o rigiditate îmbunătățită cu 15-30%, rezistență la tracțiune îmbunătățită cu 175%, alungire la rupere

îmbunătățită cu 100%, rezistență la șoc îmbunătățită cu 30-50%, rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 15%, stabilitate termică și proprietăți termoizolante mai bune cu 5%, utilizabilă în construcții și cu rezistență la șoc îmbunătățită cu 160%, alungire la rupere îmbunătățită cu 117% și rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 5%, utilizabilă în industria auto.

Aplicarea invenției conduce la următoarele avantaje:

- reducerea acumulărilor de deșeuri de materiale plastice/ reziduuri de la arderea cărbunilor sau rezultate în procesul de fabricație a vatei bazaltice și a impactului asupra mediului prin oferirea unei soluții de valorificare a polipropilenei reciclate din măștile faciale folosite și a cenușilor de termocentrală și respectiv de electrofiltru;

- reducerea consumului de produse chimice cu amprentă de carbon mare;

- obținerea unor compozite pe bază de polipropilenă și deșeu silico-aluminos cu proprietăți îmbunătățite, similare unor compozite comerciale pe bază de polipropilenă, utilizate la obținerea unor materiale de construcție sau a unor piese injectate pentru industria auto;

- în funcție de tipul, proprietățile matricei polimerice și a deșeurii silico-aluminos, precum și a raportului și a gradului de interacțiune dintre componenți se obțin compozite cu proprietăți îmbunătățite, specifice utilizării acestora ca materiale de construcții (rigiditate îmbunătățită cu 15-30%, rezistență la tracțiune îmbunătățită cu 175%, rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 15%, stabilitate termică și proprietăți termoizolante mai bune cu 5%);

- adaosul de elastomer termoplastic în compozitele pe bază de polipropilenă și cenușă contribuie la îmbunătățirea rezistenței la șoc cu 30-50% și a alungirii la rupere cu 100%, rezistența la zgâriere, proprietățile termoizolante, luciul și stabilitatea termică rămânând neschimbate;

- în compozitele comerciale pe bază de polipropilenă copolimer și fibră de sticlă, utilizate la obținerea de piese auto injectate, cenușa poate înlocui min. 5% din concentrația de fibră de sticlă, compozitul final cu 5% cenușă, 25% FSL și 20% elastomer termoplastic se caracterizează prin rezistență la șoc îmbunătățită cu 160%, alungire la rupere îmbunătățită cu 117% și rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 5%, față de PPC cu 30% FS;

- procedeul conform invenției este simplu și se aplică pe utilaje tipice de compoundare mase plastice, similare celor din dotarea producătorilor de profil.

Matricea polimerică utilizată în această invenție este fie o polipropilenă homopolimer (PPH) cu indice de curgere (ICT) 12 g/10 min (230 °C/2,16 kg), fie o polipropilenă copolimer (PPC) cu viscozitate scăzută, ICT 90 g/10 min (230 °C/2,16 kg), specială pentru amestecarea cu concentrația pe bază de polipropilenă cu 60% FSL și prelucrarea prin injecție, fie o

polipropilenă reciclată (PPr) din măști faciale de uz medical folosite, cu 3 pliuri și 3 straturi (compoziție 100% polipropilenă), cu ICT 35 g/10 min (200 °C/2,16 kg).

Cenușile folosite în această invenție au următoarea compoziție chimică oxidică (determinată conform SR EN 196-2):

CT: 7,85% P.C.; 50,76% SiO₂; 22,87% Al₂O₃; 6,49% Fe₂O₃; 4,49% CaO; 2,40% MgO; 0,40% Na₂O; 2,15% K₂O și 0,08% SO₃

CE: 12,35% P.C.; 40,19% SiO₂; 3,40% Al₂O₃; 6,00% Fe₂O₃; 1,50% CaO; 7,80% MgO; 8,92% Na₂O; 18,05% K₂O și 1,00% SO₃

Agentul de compatibilizare (PP-MA) utilizat în această invenție este o polipropilenă funcționalizată cu anhidridă maleică.

Agenții de dispersie utilizați în această invenție pentru tratarea suprafeței cenușii sunt: poly(propylene glycol adipate) (PAPG), stearat de calciu (StCa) și N,N'-etilenbis(stearamida) (EBS).

Antioxidantul fenolic împiedicat steric utilizat în această invenție este Pentaerythritol Tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (I1010).

Elastomerul termoplastic utilizat în această invenție este ales dintre un dibloc copolimer liniar stiren-butadien-stiren cu 31.8% unități stirenice, Mn 89000, ICT 6.46 g/10 min (190 °C/5 kg) (SBS) și un tribloccopolimer, liniar poli[stiren-b-(etilenă-co-butilenă)-b-stiren] cu 29-30% unități stirenice, Mn ~ 79.000, densitatea 0.91 g/cm³, și ICT 5.0 g/10 min (230 °C/5 kg) (SEBS).

Rezistența la zgâriere a compozitelor s-a evaluat prin măsurarea coeficientului de frecare cu ajutorul unui Hysitron Triboindenter.

Proprietățile la tracțiune ale compozitelor s-au determinat conform ISO 527, la 23°C și 50% umiditate relativă, cu 50 mm/min pentru rezistența la tracțiune și 2 mm/min pentru modulul de elasticitate.

Rezistența la șoc Izod, crestă s-a măsurat conform ISO180.

Conductivitatea termică s-a determinat utilizând sistemul de măsurare a conductivității termice tip λ-Meter EP500.

Luciul compozitelor s-a determinat conform ASTM D523, la 60°.

Invenția va fi explicată mai în detaliu prin următoarele 7 exemple:

Exemplul 1

Cenușa CT s-a uscat într-o etuvă cu circulație de aer, la temperatura de 60°C, până la umiditate < 0,1% după care s-a măcinat, într-o moară cu bile de oțel, obținându-se particule cu dimensiuni sub 90 μm (reziduu pe sita cu ochiuri de 90 microni, R₀₀₉ =0%). Intr-un

29

amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat, la temperatura camerei, 77,8% PPH cu 2,5% PP-MA și cu 0,2% I1010, timp de 5 minute, după care s-a continuat amestecarea încă 5 minute cu 19,5% cenușă CTP, obținută în prealabil prin tratarea cenușii CT cu PAPG, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm. Amestecul obținut s-a omogenizat în topitură într-un extruder dublu șnec, echisens, la o turație a melcilor principali de 220 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 170 ± 5 °C. Firele extruse au fost preluate de o bandă transportoare, răcite cu aer și apoi granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul. Au rezultat granule de compozit care, după uscare 2 ore la 80 °C, s-au utilizat la obținerea de epruvete injectate, la temperatura de 190 ± 5 °C și temperatura matriței de 50-60 °C. Materialul compozit final se caracterizează prin proprietăți îmbunătățite față de PPH și anume rigiditate îmbunătățită cu 15%, rezistență la tracțiune îmbunătățită cu 175%, rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 15%, stabilitate termică și proprietăți termoizolante mai bune cu 5%.

Exemplul 2

Procedeeul de obținere a compoziției a fost similar celui descris în exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat la temperatura camerei 57,8% PPH cu 2,5% PP-MA, cu 0,2% I1010 și cu 20% SBS timp de 10 minute și apoi încă 10 minute cu 19,5% CTP. Materialul compozit final se caracterizează prin rezistență la șoc îmbunătățită cu 30% și rezistență la zgâriere, proprietăți termoizolante, luciuși stabilitate termică similare PPH.

Exemplul 3

Procedeeul de obținere a compoziției a fost similar cu cel descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat la temperatura camerei 84,3% PPC cu 2,5% PP-MA și cu 0,2% I1010, timp de 5 minute, după care s-a continuat amestecarea încă 5 minute cu 13% cenușă CTE, obținută în prealabil prin tratarea cenușii CT cu EBS, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm. Materialul compozit final se caracterizează prin rigiditate îmbunătățită cu 30%, față de PPC, celelalte proprietăți rămânând neschimbate.

Exemplul 4

Procedeeul de obținere a compoziției a fost similar celui descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat la temperatura camerei 64,3% PPC cu 2,5% PP-MA, cu 0,2% I1010 și cu 20% SEBS timp de 10 minute și apoi încă 10 minute cu 13% CTP. Materialul compozit final se caracterizează prin rezistență la șoc îmbunătățită cu 50% și alungire la rupere îmbunătățită cu 100%, față de PPC.

Exemplul 5

Procedeul de obținere a compoziției a fost similar celui descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat la temperatura camerei 29,2% PPC cu 41,7% concentrat cu 60% FSL, 2,5% PP-MA, cu 0,1% I1010 și cu 20% SEBS timp de 10 minute și apoi încă 10 minute cu 6,5% CTP. Materialul compozit final conține 25% FS și se caracterizează prin rezistență la șoc îmbunătățită cu 160%, alungire la rupere îmbunătățită cu 117% și rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 5%, față de PPC cu 30% FS.

Exemplul 6

Procedeul de obținere a compoziției a fost similar celui descris în Exemplul 1 cu deosebirea că într-un amestecător rotativ gravitațional, s-au amestecat la temperatura camerei 90,8% PPr cu 2,5% PP-MA, cu 0,2% I1010 timp de 5 minute și apoi încă 5 minute cu 6,5% CTP. Materialul compozit final se caracterizează prin rigiditate îmbunătățită cu 15% și rezistență la șoc, rezistență la tracțiune, alungire la rupere, rezistență la zgâriere, proprietăți termoizolante și stabilitate termică similare unei PP homopolimer utilizată la obținere de fibre.

Exemplul 7

Procedeul de obținere a compoziției a fost similar celui descris în Exemplul 1 cu deosebirea că în loc de cenușa CT s-a utilizat cenușa CE, care nu a necesitat operația de uscare, și în amestecătorul rotativ gravitațional s-au amestecat la temperatura camerei 90,8% PPr cu 2,5% PP-MA, cu 0,2% I1010 timp de 5 minute și apoi încă 5 minute cu 6,5% CEP, obținută în prealabil prin tratarea cenușii CE cu PAPG, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm. Materialul compozit final se caracterizează prin rigiditate și rezistență la șoc îmbunătățite cu 10%, celelalte proprietăți rămânând neschimbate.

COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLIPROPILENĂ ȘI DEȘEU SILICO-ALUMINOS ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA

27

REVENDICĂRI

1. Compoziție pe bază de polipropilenă și deșeu industrial silico-aluminos **caracterizată prin aceea că** este constituită din următoarele componente, exprimate în procente gravimetrice:
 - a) 20,9% ... 90,8% polipropilenă homopolimer (virgină sau reciclată din măști faciale folosite) sau copolimer, utilizate separat sau în amestec cu 33,3% ... 50% concentrat cu 60% fibră de sticlă lungă, b) 2,5% agent de compatibilizare, polipropilenă grefată cu 1,5% anhidridă maleică c) 6,5% ... 19,5% cenușă tratată cu 30% agent de dispersie ales dintre o sare metalică a unui acid gras, amidă de acid gras și poliester diol cu Mw 1800 – 2200, d) 0% ... 20% elastomer termoplastice ales dintre dibloc copolimer liniar stiren-butadien-stiren cu 30-32% unități stirenice și tribloc copolimer liniar poli[stiren-b-(etilenă-co-butilenă)-b-stiren], cu 29-30% unități stirenice, și e) 0,1% ... 0,2 antioxidant fenolic împiedicat steric.
2. Procedeu pentru obținerea compoziției pe bază de polipropilenă și deșeu industrial silico-aluminos, conform revendicării 1, **caracterizat prin următoarele:** cenușa rezultată ca deșeu, pe de o parte de la arderea cărbunilor-cenușă de termocentrală depozitată în haldă (CT) și pe de altă parte în urma procesului de obținere a vatei minerale, prin procesarea bazaltului, o rocă vulcanică naturală-cenușa de la electrofiltru (CE), se usucă până la umiditate < 0,1% după care se macină, într-o moară cu bile de oțel, pentru obținerea unor particule cu dimensiuni sub 90 μm, apoi într-un amestecător rotativ gravitațional, se amestecă, la temperatura camerei, polipropilena homopolimer virgină sau reciclată din măști faciale folosite sau copolimer, separat sau în amestec cu concentratul cu 60% fibră de sticlă lungă (FSL), cu agentul de compatibilizare, cu antioxidantul fenolic și cu elastomerul termoplastice, timp de 5-10 minute și se continuă încă 5-10 minute cu cenușa tratată în prealabil cu agent de dispersie, în condiții dinamice, la 80 °C, 60 min și 100 rpm., amestecul obținut se omogenizează în topitură într-un extruder dublu șnecc, echisens, la o turație a melcilor principali de 220 rpm și o temperatură pe capul de extrudare de 170 ± 5 °C, firele extruse fiind preluate de o bandă transportoare, răcite cu aer și apoi granulate într-un granulator montat în flux cu extruderul, rezultând granule de compozit care, după uscare 2 ore la 80 °C, se prelucrează prin injecție, la temperatura de 190 ± 5 °C și temperatura matriței de 50-60 °C.
3. Material compozit obținut prin injecție pe bază de granule de compoziție pe bază de polipropilenă și deșeu industrial silico-aluminos, conform revendicării 1, caracterizat prin

îmbunătățirea rigidității cu 15-30%, rezistență la tracțiune îmbunătățită cu 175%, alungire la rupere îmbunătățită cu 100%, rezistență la șoc îmbunătățită cu 30-50%, rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 15%, stabilitate termică și proprietăți termoizolante mai bune cu 5%, utilizabilă în construcții și cu rezistență la șoc îmbunătățită cu 160%, alungire la rupere îmbunătățită cu 117% și rezistență la zgâriere îmbunătățită cu 5%, utilizabilă în industria auto.

26