



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00728**

(22) Data de depozit: **12/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(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:
• **ALEXANDRESCU LAURENȚIA,
CALEA VICTORIEI, NR.128 A, AP.10,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESCU DANIELA MARIA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.42, BL.B2,
SC.C, AP.96, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **NITUICA MIHAELA, ȘOS.BERCENI,
NR.39, BL.107, SC.A, AP.31, ET.5,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZIT POLIMER BIODEGRADABIL PE BAZĂ
DE POLIURETAN RECICLAT ȘI DEȘEU DE CAUCIUC
FUNCȚIONALIZAT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit polimeric biodegradabil pe bază de poliuretan reciclat și deșeurile de cauciuc post - consum măcinat și funcționalizat cu polidimetilsiloxan, utilizat în industria producătoare de încălțăminte pentru realizarea tălpilor, subtălpilor, branșurilor și a altor produse specifice. Compozitul polimeric conform invenției este un amestec de 100...70 părți în greutate deșeu de poliuretan termoplastic, 0...30 părți

deșeu de cauciuc funcționalizat cu polidimetilsiloxan și 10 părți compatibilizator polietilenă grefată cu anhidridă maleică PE - g - MA raportată la 100 părți polimer, realizat într-un extruder granulator cu dublu șneac, corotație și L/D - 25, la turație cuprinsă între 80...200 rot/min și temperatura de 175°C.

Revendicări: 2

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 INVENTA SI MARCI Cerere de brevet de inventie Nr. a 2020 0728 Data depozit 12.11.2020
--

COMPOZIT POLIMER BIODEGRADABIL PE BAZA DE POLIURETAN RECICLAT SI DESEU DE CAUCIUC FUNCTIONALIZAT

Descriere

Inventia se refera la un compozit polimeric biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de cauciuc post-consum macinat si functionalizat cu polidimetilsiloxan si compatibilizator – polietilena grefata cu anhidrida maleica destinat industriei de incaltaminte si bunuri de larg consum. Compozitul polimeric biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de cauciuc post-consum functionalizat se utilizeaza pentru fabricarea, prin tehnici de extrudare prin topire, prelucrate prin termoformare, injectie, presare de produse destinate incaltamintei, talpi, subtalpa, branturi etc. Aceste produse vor avea caracteristici conform standardelor de produs specifice si vor fi realizate din deseuri polimerice reciclate, compatibilizate si functionalizate.

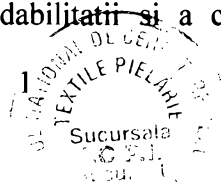
Prin deseuri se intelege un material aparut in urma unui proces biologic sau tehnologic ce nu mai poate fi utilizat ca atare. Guvernul Romaniei a emis Hotararea de Guvern nr. 155 din 03.08.1999, abrogata si inlocuita cu Hotararea de Guvern nr. 856/2002, ce se refera la: Introducerea evidentei gestiunii deseurilor si a catalogului European al Deseurilor. Acest act normativ sta la baza conceptelor de protectie a mediului inconjurator, este format din mai multe articole si doua anexe importante.

Anexa 2, si cea mai importanta, prezinta Catalogul European al deseurilor, unde domeniile de activitate incaltaminte, lemn, cauciuc si mase plastice se regasesc la pct. 03 - Deseuri de la prelucrarea lemnului si producerea placilor si mobilei, pastei de hartie, hartiei si cartonului, la pct. 04 – Deseuri din industria textila si a pielariei si la pct. 07 – Deseuri din procese chimice organice.

Materialele polimerice reprezinta o resursa prea valoroasa pentru a fi trimisa la groapa de gunoieri la sfarsitul ciclului de utilizare. Deseurile polimerice provin din: productia de polimeri, transformarea acestora in produse finite si cele rezultate la finalul ciclului de utilizare, ceea ce presupune consum tot mai mare de produse cu o durata de utilizare scurta si de viata lunga. Reutilizarea si reciclarea deseurilor polimerice reprezinta optiuni veridice de a reduce cantitatea de deseuri si implicit impactul asupra mediului, cum prevede Directiva 2008/98/EC. O posibila alternativa este transformarea deseurilor polimerice cu durata de viata mare in compozite polimerice biodegradabile (deci micșorarea considerabila a duratei de viata).

Reprocesarea deseurilor polimerice implica decontaminare, macinare, densificare, precum si depozitarea fulgilor, fibrelor sau granulelor de deseuri si reutilizarea lor.

Pe de alta parte, datorita non-biodegradabilitatii si a consumului in crestere, eliminarea



deseurilor polimerice creaza preocupari serioase economice si de mediu, managementul deseurilor devenind o problema sociala importanta. Avand in vedere gradul de constientizare a mediului in societate, cea mai viabila optiune pentru tratarea deseurilor polimerice ramane reciclarea. Descompunerea termica a deseurilor polimerice intr-un incinerator cauzeaza probleme de mediu, prin degajare de acizi carbonici, oxizi de sulf, oxizi de carbon etc.

Materialele compozite polimerice sunt sisteme care constau din una sau mai multe faze discontinue, dispersate intr-o faza continua. Astfel, cel putin doua materiale diferite, care sunt complet nemiscibile, sunt amestecate pentru a forma un compozit. Faza continua este denumita matrice si faza discontinua poate fi un alt tip de elastomer sau un agent de umplere. De asemenea, sunt adaugati frecvent aditivi de tipul compatibilizatori, plastifianti, pigmenti, stabilizatori de temperatura si radiatii UV, in scopul imbunatatirii anumitor proprietati. Tipul si geometria fazei discontinue confera compozitului proprietati optimizate, cum ar fi rezistenta specifica mare, rigiditate, densitate mica si duritate etc. Materialele polimerice conventionale sunt ne-biodegradabile. Pentru a obtine compozite biodegradabile, tendintele actuale sunt de utilizare a materialelor naturale (lemn, fibre proteice etc.) si cauciuc vulcanizat, ca material de ranforsare.

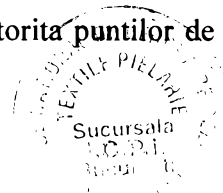
WO 2016/138593 A1 - biodegradable polymer-based biocomposites with tailored properties and method of making those, se refera la un compozit biodegradabil care include: (a) o matrice polimerica avand un polimer biodegradabil; (b) un material de umplere; si un compatibilizator grefat pe baza de unul sau mai multi polimeri biodegradabili modificati cu o grupare anhidrida. Compozitul poate include, (d) aditivi polimerici, cum ar fi extensorii cu lanturi de polimeri sau plastifiantii. Se descrie o metoda in situ de fabricatie a compozitului biodegradabil, incluzand etapele urmatoare: (a) topirea unuia sau mai multor polimeri biodegradabili pentru aparitia unui monomer functional si a unui initiator radical liber pentru a forma un amestec; si (b) adaugarea unui amestec de aditivi si aditivi polimerici -fabricand astfel compozitul biodegradabil. Autorii folosesc polimeri biodegradabili de tipul acid polilactic si polihidroxitirat compoundati cu deseuri de cafea, ierburi perene si reziduri agricole, rezultand biomasa cu utilizare in agricultura.

US 2004/6821623B2 - RECYCLED RUBBER PRODUCTS, se refera la un produs din cauciuc reciclat realizat printr-un proces in doi pasi. In primul pas, cauciucul macinat este tratat cu un liant poliuretanic pentru a realiza un cauciuc tratat. In al doilea pas, cauciucul tratat este amestecat cu liant poliuretanic suplimentar 3,6% si transformat in produse finite. Aceasta metoda foloseste mai putin liant obtinut din poliuretan decat procedeul conventional, dar produsele au rezistente la tractiune mai mari. Timpul de turnare este, de asemenea, redus din cauza cantitatii reduse de liant poliuretanic utilizat. Comparativ cu metoda propusa de brevet, deseul de cauciuc este macinat si amestecat cu un liant poliuretanic care se reticuleaza in timp, produsele se obtin prin

termoplastic, nu poate fi reutilizat. In metoda propusa, compozitul este termoplastic, se utilizeaza atat deseul de poliuretan cat si deseul de cauciuc functionalizat si compatibilizat, se prelucreaza prin injectie, se recicleaza si are durata de viata mai mica.

US 009437866 B2-2.05.2017 - Repulpable and recyclable composite packaging articles and related methods, se refera la structuri din material compozit polimeric, printre care poliuretan ecologic si articole de depozitare fabricate din acestea si metode conexe. Structura compozita include cel putin unul sau mai multe straturi care contin fibre, cum ar fi placa de fibre sau alte straturi care au fibre din surse naturale si / sau sintetice si unul sau mai multe straturi care contin minerale. Stratul (straturile) continand minerale cuprinde un agent de legatura termoplastic care fixeaza particulele minerale la locul lor. Stratul (straturile) continand fibre si stratul (straturile) continand minerale pot fi modelate, dimensionate si fabricate astfel incat structura compozita formata din acesta sa poata fi prelucrata pentru a forma articolul de depozitare. Structura compozita poate fi repulsata si reciclata fara utilizarea dispersiilor, emulsiilor sau solutiilor apoase. Mai mult, compozitul reduce cerintele de masa a stratului pentru etansare, bariera si aderența de fibre in comparatie cu straturile de polimer. Structura compozita are in plus rezistenta la tractiune si alte caracteristici structurale care ii permit sa fie usor prelucrata in formele dorite ale articolelor de depozitare. Materialele utilizate sunt noi si nu deseuri, cum se prevede in prezenta cerere de brevet.

Articolul: Biodegradable polymer composite based on recycled polyurethane and finished leather waste, Alexandrescu Laurentia, Deselnicu Viorica, Sonmez Maria, Georgescu Mihai, Nituica Mihaela, Zainescu Gabriel, Deselnicu Dana Corina, Pang Xioyan, publicat in *proceedingul conferintei - 3rd International Conference on Environmental, Industrial and Energy Engineering (EI2E 2019)*, se refera la recuperarea deseurilor de incaltaminte dupa utilizare: polimer si piele finita, realizand noi compozite polimerice biodegradabile. Deseurile sunt macinate pana la 1-5 mm si compuse prin extrudare-granulare de topitura, procesabile prin injectare in noi produse (talpi de incaltaminte) cu caracteristici avansate prestabilite. Compozitul polimeric biodegradabil pe baza de deseuri de poliuretan termoplastic (TPU) post-consum, compoundate cu deseuri de piele finite dupa consum, macinate. Acest compozit va fi transformat intr-un produs cu densitate scazuta, cu costuri reduce, recuperare si reutilizare a deseurilor, care contine atat polimer cat si proteine si nu in ultimul rand biodegradabil. Metodologia realizarii noilor materiale implica urmatoarele etape: sortarea
Cerere de brevet - A 00825/28.11.2019, Compozit polimeric biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si fibre proteice functionalizate, Alexandrescu Laurentia, Sonmez Maria, Georgescu Mihai, Deselnicu Viorica, Deselnicu Dana Corina, Nituica Mihaela, se refera la acelasi produs ca cel de mai sus, cu deosebirea ca s-a functionalizat deseul de piele cu polidimetilsiloxan -PDMS. Functionalizarea contribuie substantial la optimizarea caracteristicilor datorita **puntilor de silan** si legaturi de tip Van



der Wals formate între suprafețele deseului de piele și poliuretan.

Compozitele sunt compounduri ale caror componente sunt polimeri sau copolimeri în care se dispersează uniform particule cu diferite proprietăți pentru optimizarea caracteristicilor inițiale ale polimerilor, precum: compatibilitate cât mai bună, posibilitatea de compoundare la temperaturi normale folosind utilaje convenționale, rezistență la abraziune, agenți chimici agresivi temperatura și intervalul de înmuiere, indicele de curgere, modulul de elasticitate, la tracțiune și sfâșiere etc.

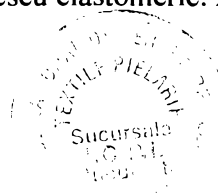
Deși în ultimele decenii au fost sintetizați numeroși noi polimeri, unii cu proprietăți remarcabile, producerea lor pe scară industrială este restrânsă, atât datorită costului ridicat al monomerilor cât și dificultăților tehnologice ale proceselor de sinteză. Diversificarea producției de polimeri se face pe baza modificării prin diferite procedee (chimice, fizice sau fizico-chimice) a polimerilor de mare tonaj (poliuretan, poliamida, polietilena de joasă și înaltă densitate, polipropilena, policlorura de vinil, polistirenul). Obținerea de compozite ce au la bază unul sau mai mulți dintre acești polimeri este procedeul principal de obținere de noi materiale plastice cu proprietăți speciale.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă din realizarea unui compozit polimeric biodegradabil pe bază de poliuretan reciclat și deseuri de cauciuc macinate și funcționalizate cu polidimetilsiloxan și compatibilizator - polietilena grefată cu anhidrida maleică, destinat industriei de încălțăminte și bunuri de larg consum, obținut pe un extruder-granulator cu dublu șneț și L/D-25 (lungime/diametru) și prelucrat în produse finite prin injecție în matrite la temperatura și presiune controlate, care să îndeplinească acele caracteristici necesare utilizării în domeniul încălțămintei, precum: rezistență la uzură sub 200 mm³, densitate scăzută și flexibilitate etc.

Compozitele realizate în această invenție prezintă importanță prin recuperare materiale polimerice post-consum, utilizare de deseuri de cauciuc funcționalizate obținute din produse utilizate, proprietățile mecanice asemănătoare cu materiile prime polimerice ca atare (poliuretan) și micșorarea duratei de viață a compozitului polimeric (biodegradare).

Funcționalizarea suprafeței deșeurilor de cauciuc în vederea activării ei reprezintă o metodă întrebuintată adesea pentru îmbunătățirea capacității de umectare și legarea prin interacții chimice cu matricea utilizată în compozite.

Procedeul de obținere a compozitului cuprinde operațiile de caracterizare materii prime, dozare, compoundare pe extruder-granulator, procesare în produse finite prin injecție în matrite, caracterizare produse finite și ambalare. Noul produs realizat printr-o tehnologie simplă și eficientă propusă în cadrul prezentei invenții de realizare a unui compozit pe bază de deșeu post-consum de poliuretan și deseuri de cauciuc post-consum funcționalizate oferă flexibilitate în adaptarea chimiei superficiale și a structurii moleculare la nivelul interfeței plastomer/deșeu elastomeric. Aceste fibre de ordin nanometric



functionalizate realizeaza „*punctile moleculare*” intre agentii de compundare dispersati individual si matricea polimerica in faza continua, avand ca rezultat o performanta maximizata a materialului compundat prin compatibilitatea si legatura interfaciala optimizate.

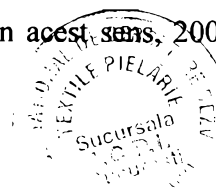
Produsul obtinut este sub forma de granule cilindrice cu inaltime si diametru de cea. 2 mm, utilizeaza in compozitia sa substante de ordin micrometric, iar caracteristicile fizico - mecanice si chimice se incadreaza in cerintele impuse de domeniul industriei de incaltaminte. Produsul obtinut conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Compozitia lui este formata din materiale reciclate, respectiv: deseuri de poliuretan si deseuri de cauciuc, ambele post-consum;
- Densitate mica;
- Deseuri de cauciuc functionalizate cu polidimetil silan;
- Prelucrabilitate optima a ingredientelor la amestecare datorita functionalizarii fibrelor proteice si a utilizarii polietilenei grefate cu anhidrida maleica;
- Rezistenta la flexiuni repetate <30.000 cicluri;
- Rezistenta la uzura sub 200 mm.

In cele ce urmeaza se prezinta un exemplu de compozit compozit polimer biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de cauciuc functionalizate:

Exemplu: *Deseurile de cauciuc* au fost colectate din fabricile de incaltaminte, bavurile de la vulcanizare si talpi de incaltaminte uzate. Se mai pot utiliza garnituri, piese auto, anvelope etc. Colectate astfel incat sa aiba acelasi tip de cauciuc. Acestea au fost maruntite cu ajutorul unei mori cu cutite prevazuta cu o sita metalica cu ochiuri cu diametrul de 6-9 mm, de unde au rezultat bucati cu o suprafata de max. 0,5cm . Tododata, nu se poate macina criogenic direct, prin urmare probele trebuie maruntite grosier si apoi macinate criogenic cu o viteza de 12000 rotatii/min si sitate printr-o sita cu ochiuri de 500 μm la dimensiuni de 100-500 um.

Deseurile de cauciuc au fost modificate pe suprafata prin amestecare, utilizand ca agent de functionalizare polidimetilsiloxanul (PDMS), iar cu rol de co-precursor tetraetilortosilicatul (TEOS). Deoarece deseurile de caucic contin grupari polare (-OH), acestea pot forma legaturi de hidrogen pe parcursul procesului sol-gel, cu gruparile silanol ale precursorilor formate in timpul procesului de functionalizare. Mai mult, reactiile de condensare care apar in urmatoarea etapa, pot promova grefarea legaturilor silanice cu gruparile polare existente pe suprafata deseurilor, imbunatatind aderența nanoparticulelor de siliciu pe suprafata lor. Atunci, cand TEOS, este utilizat ca si co-precursor, gruparile -O-Si(OH)₃ pot fi legate pe suprafata deseurilor de cauciuc si sunt capabile sa condenseze cu alte grupari =Si-OH sau =Si-O-CH₃ disponibile din PDMS. In acest sens, 200 g de deseuri elastomerice



macinate, au fost introduse in 2 pahare Berzelius de plastic (in vederea evitarii silanzarii TEOS-ului pe suprafata celor din sticla) avand un volum total de 2500 mL, urmata de adaosul a 1350 mL de alcool etilic cu rol de mediu de reactie/dispersie. Cele 2 pahare au fost introduse in cuibul de incalzite si adaptate la agitator mecanic, la 40°C. Dupa un timp de contact/amestecare a deseurilor cu etanolul de 20 minute, in fiecare pahar, s-a introdus cu ajutorul unei pipete automate, 30.6 mL de TEOS si s-a lasat sa reactioneze inca 30 minute. Ulterior s-au introdus, 20 mL de PDMS si 150 mL apa distilata si s-a lasat sa reactioneze timp de 24 de ore. Dupa cum se poate observa, raportul intre alcool etilic: apa distilata a fost de 9:1. Deseurile elastomerice functionalizate, au fost filtrate sub vid si spalate cu apa distilata din abundenta, in vederea eliminarii pulberii de SiO₂ nelegate pe suprafata particulelor de dese, operatie urmata de uscare intr-o etuva cu aer cald la temperatura de 80°C timp de 24 h urmata de mojarare si caracterizare. Realizarea compozitului polimeric nano structurat s-a efectuat pe un extruder-granulator cu dublu snec si L/D-25. Se introduc in bunarul de amestecare 100-80 parti in greutate dese de poliuretan termoplastic, 0-20 parti dese de caucic functionalizata cu PDMS si 10 parti compatibilizator polietilena grefata cu anhidrida maleica-PE-g-MA raportata la 100 parti polimer. Timpul total a fost de 9 min.

Se porneste amestecarea cu o turatie de 80 rotatii/min. si temperatura de 175°C timp de 2 min., se continua amestecarea cu o turatie de 200 rotatii/min. timp de 5 min. Timpul total a fost de 7 min. Se obtin granule cilindrice cu dimensiuni de 2-3 mm inaltime si 2 mm grosime racite in curent de aer la temperatura camerei pentru a nu se lipi intre ele. Placile pentru caracterizare fizico-mecanica se realizeaza in presa la temperatura de 175°C si presiune de 5 atm., preincalzire 2 min., presare 5 min. si racire 7 minute.

Caracteristicile fizico-mecanice sunt urmatoarele: duritate 76-82°Sh A; rezistenta la rupere 13-40 N/mm ; densitate 1,15-1,12 g/cm³ ; abraziune 84-193 mm³ ; rezistenta la flexiuni repetate <30.000 cicluri.

Din granule se proceseaza talpi pentru incaltaminte prin injectie in matrite



Revendicari

1. Compozit polimeric biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de cauciuc post-consum macinat si functionalizat cu polidimetilsiloxan, **caracterizat prin aceea ca** reprezinta un amestec de 100-70 parti in greutate deseuri de poliuretan termoplastice, 0-30 parti deseuri de cauciuc anhidrida maleica – PE-g-MA raportata la 100 parti polimer, realizat intr-un extruder-granulator cu dublu snec, corotatie si L/D-25, la turatie de 80-200 rotatii/min si temperatura de 175°C.
2. Compozit polimeric biodegradabil pe baza de poliuretan reciclat si deseuri de cauciuc post-consum macinat si functionalizat cu polidimetilsiloxan, *conform revendicarii 1*, **caracterizat prin aceea ca** datorita functionalizarii deseurilor de cauciuc cu polidimetilsiloxan si a compozitiei prezentate are prelucrabilitate, desi realizat din deseuri post-consum, prezinta caracteristici fizico-mecanice conform standardelor in vigoare si poate fi utilizat pentru fabricare de talpi pentru incaltaminte.



A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.