



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00854**

(22) Data de depozit: **31.08.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2015** BOPI nr. **3/2015**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2013 BOPI nr. **4/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **JECU MARIA-LUIZA,
STR.PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR.8,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GROSU ELENA, STR.ALMAȘUL MARE
NR.13, BL.57, SC.2, ET.2, AP.24,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RĂUȚ IULIANA,
ALEEĂ BARAJUL BISTRIȚEI NR.12, BL.4,
ET.4, AP.54, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **RÂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR.3,
BL.52, SC.A, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STOICA PETRUȚA, STR.I.C.BRĂȚIANU
NR.9, SAT GĂLBINAȘI, CL, RO;**
• **SAVU NELIDA SANDA,
INTRAREA SOLDAT DUMITRU DRĂGAN
NR.2, BL.8 A2, SC.2, ET.3, AP.25,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTIN MARIANA, STR.SCHITULUI
NR.9, BL.40, AP.122, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 121692 B1; RO 110824 B1;
CN 102219935 A**

(54) **COMPOZITE POLIMERICE BIODEGRADABILE DESTINATE
AMBALAJELOR ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**



RO 128294 B1

1 Invenția se referă la compozite polimerice, biodegradabile, pe bază de alcool polivinilic (APV), pentru ambalaje, care să poată fi utilizate la producerea de ambalaje alimentare,
3 cosmetice sau pentru agricultură, și la un procedeu de obținere a acestora.

5 Utilizarea excesivă de materiale termoplastice, nebiodegradabile, obținute din resurse petrochimice, a condus la acumularea unor cantități mari de deșeuri, ce poluează mediul înconjurător, ceea ce a determinat orientarea cercetărilor către obținerea de materiale polimerice, biodegradabile, prietenoase față de mediu. Pentru a răspunde unor nevoi specifice ale diferitelor domenii și industriei, dar și pentru a reduce contaminarea mediului, s-au dezvoltat cu succes numeroase materiale biodegradabile, obținute prin sinteză chimică sau prin fermentație bacteriană precum alcoolul polivinilic, polihidroxiclcanoți, polilactide, poliesteri alifatici, polizaharide și copolimeri sau amestecuri ale acestora. Aceste materiale reprezintă soluții viabile pentru un management eficient al deșeurilor, iar în unele cazuri, sunt substituenți buni pentru plasticele convenționale, având aceleași proprietăți mecanice deosebit de necesare în domeniile de aplicație. Printre candidații la plasticele biodegradabile, alcoolul polivinilic (APV) este de remarcat, datorită proprietăților sale similare cu plasticele convenționale, și totodată, datorită biodegradabilității.

17 Alcoolul polivinilic este cel mai utilizat polimer sintetic, biodegradabil. Compusul se esterifică și se eterifică cu ușurință, este solubil în apă, iar solubilitatea este corelată cu gradul de hidroliză și gradul de polimerizare. În ciuda acestor proprietăți, s-a constatat că procesul de degradare a APV în apă și sol este lent, în condiții neadecvate. O soluție pentru accelerarea degradării și reducerea poluării mediului înconjurător este prepararea unor compozite pe bază de APV și polimeri naturali precum amidon, chitină, collagen, chitosan, fibre lignocelulozice. Compozitele prezintă o serie de proprietăți care le conferă hidrofilicitate mărită și facilitează degradarea, în condițiile unor costuri mai reduse (**Tudorachi et al., 2000; Corti et al., 2002 ; Chiellini et al., 2001**).

27 Se cunosc, din literatura de specialitate, compozite pe bază de alcool polivinilic și deșeuri lemnoase, prelucrate sub formă de făină de lemn (**Alexy et al., 2003**). Făina de lemn este un material ieftin, regenerabil și accesibil în cantități mari. Proprietățile fizice și mecanice ale lemnului îl recomandă ca un material potrivit pentru prepararea de compozite cu diferiți monomeri (**Cheng et al., 2007; Ozaki et al., 2005; Satyanarayana et al., 2009**).

31 Se cunosc, din brevetul **RO 121692 B1/2004**, compozite biodegradabile pe bază de alcool polivinilic, amidon, plastifianți și alți adjuvanți, cu utilizări ca ambalaje pentru produse nealimentare.

35 Se mai cunosc, din brevetul **RO 112033 B/1991**, polimeri biodegradabili pe bază de copolimeri ai policarbonat-dimetacrilatului. Aceste materiale se utilizează ca implanturi chirurgicale, proteze pentru țesuturi moi, pansamente pentru răni etc.

37 Din brevetul **RO 112877 B1/1994**, se cunosc polimeri biodegradabili pe bază de acizi monoetilen carboxilici nesaturați și sărurile acestora, utilizați drept componenți ai agenților de spălare și curățare în tratarea bumbacului sau stabilizatori de înălbire.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea de materiale polimerice, biodegradabile, pe bază de alcool polivinilic, care prezintă caracteristici fizico-mecanice adecvate utilizării lor ca ambalaje.

43 Compozitele polimerice, biodegradabile, prezentate în invenție, înlătură dezavantajele produselor cunoscute, prin aceea că sunt constituite dintr-un amestec format din: 20...90% alcool polivinilic, 10...30% amidon, 10...30% făină de lemn, funcționalizată cu o soluție alcoolică cu un conținut de 7% anhidridă maleică, 5...25% policlorură de vinil, PVC, și 10...40% glicerol, ca plastifiant, procentele fiind exprimate în procente în greutate.

RO 128294 B1

Procedeul de obținere a unor compozite polimerice, biodegradabile, conform invenției,	1
constă în aceea că, într-o primă etapă, făina de lemn este tratată cu o soluție alcoolică cu	
un conținut de 7% anhidridă maleică, în raport cu făina de lemn, pentru funcționalizarea	3
acesteia, fiind astfel necesară cuplării cu polimerii din compoziție, respectiv, alcoolul polivinilic	
și policlorura de vinil, după care are loc amestecarea componentelor cu amidonul și glicerolul	5
în topitură, într-un utilaj cu extrudare reactivă, la o temperatură de 170...230°C, la o turație	
de 40...150 rot/min.	7
Compozitele polimerice, biodegradabile, obținute prin procedeul conform invenției,	
prezintă următoarele avantaje:	9
- gradul de distrugere în mediu al materialelor polimerice pe bază de APV și făină de	
lemn este foarte mare, datorită faptului că APV este solubil în apă caldă, iar amidonul, plastifiantii	11
și făina de lemn sunt biodegradabile de asemenea;	
- caracteristici fizico-mecanice convenabile utilizărilor propuse, și anume, rezistență	13
la tracțiune, alungire la rupere și durtate Shore;	
- durata de viață este dirijată;	15
- reducerea/înlocuirea unor materiale polimerice mai puțin biodegradabile sau	
nebiodegradabile, care prezintă aceeași sferă de aplicare;	17
- reducerea poluării mediului înconjurător;	
- utilizarea unor deșeuri de material lemnos;	19
- utilizarea PVC-ului sub formă de deșeuri tehnologice de la prelucrarea industrială a	
unor reperi injectate sau extrudate;	21
- procedeul de obținere este simplu și nu necesită aparatură foarte complexă.	
Selectarea materialelor și cantitățile acestora au o influență deosebită asupra proprietăților	23
fizico-mecanice și a biodegradabilității acestora.	
Alcoolul polivinilic (APV, denumire comercială Elvanol 71-30), furnizat de duPont, prezintă	25
un conținut de polivinil acetat rezidual de 0,5...1,8%), grad de hidroliză 99%, viscozitate 27...38	
MPa, căldură specifică 1674 J/kg K, temperatura de tranziție vitroasă 82°C, temperatura de	27
topire 255°C și grad de cristalinitate >30,6%.	
Amidonul din porumb, AMYZET 100 tip (S) produs de AMYLUM - România, aciditate:	29
22%, pH 4,9, conținut de apă 10...13,5% și grad de cristalinitate 32%. Amidonul prezintă	
proprietăți corespunzătoare realizării de amestecuri optime: stabilitate la forfecare, comportare	31
vâsco-elastică optimă.	
Făina de lemn este constituită din fibre de lemn naturale (virgine), netratate chimic și	33
prezintă următoarele caracteristici:	
- diametrul 150...200 μm;	35
- metoda de obținere: tratamente pur mecanice;	
- proveniența: material fibros, resurse secundare lemnoase, regenerabile, ecologice,	37
defibrate industrial prin procedeul uscat;	
- conținut umiditate (la compounding): maximum 8%.	39
Policlorura de vinil, aditivată cu stabilizatori și plastifiant, sort RB3, produs de firma	
MODEM PLAST, Italia, poate fi sub formă de granule sau peleți obținuți din deșeuri tehnologice,	41
rezultate de la prelucrarea unor reperi injectate sau extrudate.	
Agentul de cuplare, anhidridă maleică, furnizată de Sigma-Aldrich, are masă moleculară	43
98,06.	
Plastifiantul este glicerol cu densitate 1,261 g/cm ³ și temperatură de topire 17,8°C.	45
Procedeul de obținere a materialelor compozite pe bază de alcool polivinilic pentru	
ambalaje, definit în invenție, se bazează pe aducerea materialelor în stare topită și amestecarea	47
acestora prin extrudare reactivă într-un utilaj cu două șnecuri, în care au loc mai multe operații:	

RO 128294 B1

- 1 - transportul materiei prime;
- încălzirea și plastifierea materialului;
3 - omogenizarea topiturii;
- generarea presiunii necesare pentru curgerea topiturii prin duză.

5 Amestecarea polimerilor în topitură este urmată de granulare și presare la cald, pentru
obținerea de plăci cu grosimea de 1 mm. Din acestea s-au prelevat epruvete standard, pentru
7 efectuarea testelor privind proprietățile fizico-mecanice.

Se are în vedere aplicarea unor noi soluții privind rezolvarea problemei deșeurilor din
9 materiale plastice și totodată diversificarea ofertei de către producătorii de ambalaje, la un
raport calitate/preț convenabil.

11 Procedul de obținere a compozitelor biodegradabile, definite în invenție, constă în
selectarea și pregătirea materiilor prime, părți componente pentru obținerea unor recepturi
13 biodegradabile. Făina de lemn se tratează în prealabil cu o soluție alcoolică de anhidridă
maleică (anhidridă maleică 7% față de cantitatea de făină de lemn) și se usucă în etuvă la
15 50°C, timp de opt ore. Această tratare este necesară pentru funcționalizarea făinei de lemn
cu anhidridă maleică, în vederea cuplării catenelor alcoolului polivinilic și fibrelor făinii de
17 lemn. Într-un extruder cu amestecare reactivă, se introduc materialele dozate, pentru a fi
prelucrate la o temperatură de 170...230 °C și la o turație de 40...150 rot/min. În aceste
19 condiții tehnologice, se realizează amestecarea și omogenizarea componentelor (polimeri
naturali și sintetici), rezultând recepturi polimerice biodegradabile.

21 În continuare, se prezintă două exemple de compozite biodegradabile și procedeul
de realizare a acestora, conform invenției.

23 **Exemplul 1.** Compoziția biodegradabilă este compusă din alcool polivinilic, făină de
lemn, PVC și glicerol, conform tabelului 1.

Tabelul 1

Cod compoziție (receptură)	Compoziție (%)			
	APV, % gr	Făină de lemn,% gr	Glicerol, % gr	PVC, % gr
VACW1	55	10	25	10

31 Materiile prime, dozate, alcoolul polivinilic, făina de lemn, PVC-ul și glicerolul se
33 introduc în pâlnia de alimentare a utilajului, se amestecă și se omogenizează în topitură, în
extruder. Extrudarea se efectuează la o temperatură de 170...230°C și o turație de
35 40...150 rot/min, după care urmează granulara amestecului obținut.

37 **Exemplul 2.** Compoziția biodegradabilă (VACW2) este compusă din alcool polivinilic,
făină de lemn, PVC și glicerol, conform tabelului 2.

Tabelul 2

Cod compoziție (receptură)	Compoziție (%)			
	PVA, % gr	Făină de lemn,% gr	Glicerol, % gr	PVC, % gr
VACW2	55	15	20	10

45 Se dozează materiile prime și se introduc în pâlnia de alimentare a utilajului de
extrudare reactivă. Materiile prime se amestecă și se omogenizează în topitură, în extruder.
47 Extrudarea se efectuează la o temperatură de 170...230°C și la o turație de 40...150 rot/min,
urmând granulara amestecului obținut.

RO 128294 B1

Pentru obținerea de plăci, granulele obținute în exemplele 1 și 2 au fost presate la temperatura de 180...240 °C, timp de 5...15 min. Din plăcile obținute prin presare la cald, s-au prelevat epruvete, care ulterior au fost testate din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice și de biodegradabilitate.

În continuare, se prezintă rezultatele testelor.

Materialele compozite, biodegradabile, obținute conform procedurii prezentat în descriere, au fost testate din punctul de vedere al unor proprietăți fizico-mecanice, și anume, rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și duritatea Shore. În tabelul 3, se prezintă rezultatele obținute.

Tabelul 3

Cod compoziție (receptură)	Rezistență la tracțiune, daN/mm ²	Alungire la rupere, %	Duritate Shore, °Sh _A
VACW1	67	80	64,3
VACW2	74	67	58

S-au realizat două compoziții (recepturi) biodegradabile pe bază de polimeri vinilici tip alcool polivinilic și PVC, făină de lemn și plastifiant glicerol. Recepturile au fost testate din punct de vedere al proprietăților mecanice. Receptura VACW1 are proprietăți elastice mai mari decât VACW2, întrucât prezintă rezistență la tracțiune și duritate mai mici. În schimb, alungirea la rupere este mai mare decât VACW2. Valorile prezentate în tabelul 3 se situează în limitele admisibile, necesare aplicabilității la produse tip ambalaje biodegradabile.

Revendicări

1

3

5

7

1. Compozite polimerice, biodegradabile, pentru ambalaje, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite dintr-un amestec format din: 20...90% alcool polivinilic, 10...30% amidon, 10...30% făină de lemn funcționalizată cu o soluție alcoolică cu un conținut de 7% anhidridă maleică, 5...25% policlorură de vinil, PVC, și 10...40% glicerol, ca plastifiant, procentele fiind exprimate în procente în greutate.

9

11

13

2. Procedeu de obținere a unor compozite polimerice, biodegradabile, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, făina de lemn este tratată cu o soluție alcoolică cu un conținut de 7% anhidridă maleică în raport cu făina de lemn, pentru funcționalizarea acesteia, fiind astfel necesară cuplării cu polimerii din compoziție, respectiv, alcoolul polivinilic și policlorura de vinil, după care are loc amestecarea componentelor cu amidonul și glicerolul în topitură, într-un utilaj cu extrudare reactivă, la o temperatură de 170...230°C, la o turație de 40...150 rot/min.

