



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00560**

(22) Data de depozit: **21.07.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2011** BOPI nr. **12/2011**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:
• **ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **DIMONIE OLGA DOINA,
ALEEA BAIA DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CONSTANTIN VIRGIL, STR.TULNICI
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SPOITU CONSTANTIN,
STR.CAPORAL IVAN ANGHELACHE NR.8,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IONESCU MARIA,
STR.JOHANES CHEPUER NR.4, BL.1,
SC.1, ET.5, AP.20, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **EVI LUCREȚIA, CALEA DOROBANȚILOR
NR.61-63, SC.B, ET.5, AP.51, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IOVU HORIA, STR.MARIA TĂNASE NR.3,
BL.13, SC.2, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0595442 (B1); US 5352709

(54) **COMPOZIȚIE POLIMERICĂ DE TIP NANOCOMPOZIT CU
PROPRIETĂȚI DE BARIERĂ ȘI PROCEDEU DE REALIZARE
A ACESTEIA**



RO 125305 B1

1 Invenția se referă la o compoziție polimerică nanocompozită cu proprietăți de barieră,
prelucrabile prin tehnici din topitură în ambalaje alimentare și la un procedeu de realizare a
3 acesteia.

 Modificările de compoziție și însușiri ale alimentului (organoleptice, senzoriale),
5 apărute ca urmare a perisabilității sale, se produc sub acțiunea agenților biologici, biochimici
și fizico-chimici. Când produsul alimentar suferă modificări ale compoziției sau ale însușirilor
7 inițiale, indicatorii de calitate nu se mai încadrează în intervalele admise, iar produsul
alimentar se depreciază. Modificările scad valoarea inițială senzorială, comercială, nutritivă
9 iar, în final, depreciază total alimentul, făcându-l impropriu consumului sau periculos pentru
sănătatea oamenilor.

11 Din acest motiv, produsele alimentare necesită protecție, adică proprietăți de barieră
împotriva oxigenului, umezelii, luminii, pe durata ambalării. Aromele și conținutul în grăsimi
13 trebuie de asemenea să rămână proaspete pe întreaga durată de viață a produsului
alimentar ambalat.

15 Alegerea sistemului corespunzător de ambalare a unui produs alimentar perisabil și
selectarea materialelor pentru confecționarea acestuia consideră simultan atât cerințele
17 impuse de buna conservare a alimentelor (proprietăți funcționale fizico-mecanice și igienico-
sanitare), cât și de nivelul tehnologic cerut de operațiile de ambalare și transport, preț de
19 cost, aspect estetic, competitivitate.

 Proprietățile de barieră sunt o ilustrare a vitezei de transport a masei prin polimer și
21 caracterizează capacitatea unui ambalaj de a proteja alimentele. Cel mai important
parametru care controlează proprietățile de barieră este natura chimică a lanțurilor
23 macromoleculare. Pentru a fi permeabile, lanțurile macromoleculare trebuie să nu fie fixe.
Cu cât forțele intermoleculare sunt mai slabe cu atât permeabilitatea la transportul de masă
25 este mai ridicată. Mărimea atracțiilor intermoleculare este determinată de natura chimică a
lanțurilor macromoleculare.

27 Lista polimerilor cu proprietăți de barieră se referă în principal la tipurile cu grupe
funcționale polare, ca de exemplu anumiți polimeri termoplastici, cum sunt polimerii acetalici,
29 acrilici, fluoroplastele, ionomeri, poliamide, policarbonat, poliesteri, poliamide, polisulfone,
alcoolul polivinilic, polimerii vinilici, polimeri termorigizi cum sunt rășinile epoxidice,
31 elastomerii termoplastici cum sunt cei esterici, stirenici, vinilici sau alși elastomeri cum sunt
cauciucul nitrilic, elastomerii speciali, etc. Diferența dintre acești polimeri este mărimea
33 proprietăților de barieră. Polimerii cu proprietăți de barieră cei mai folosiți sunt: copolimer
etilenă - acetat de vinil hidrolizat (EVOH), policlorotrifluoreltina (PCTFE), polimerii nitrilici,
35 poliamidele, poliesterii, policlorura de viniliden.

 Pentru realizare de ambalaje pentru înmagazinarea și conservarea lichidelor și
37 pastelor alimentare, în special, se cunoaște un procedeu de obținere a unui ambalaj de tipul
unei pungi cu un ventil, care se introduce într-o cutie cu pereți rigizi din carton sau alt
39 material adecvat, și care conține 5...9 straturi externe formate din poliolefine, copolimer
nepolari și cel puțin un strat barieră.

41 Pentru realizarea de ambalaje alimentare, se mai cunoaște un procedeu de realizare
a unui ambalaj care este confecționat dintr-o structură polimerică multistrat, care are
43 sudabilitatea și imprimabilitatea îmbunătățite.

 Se mai cunoaște un procedeu pentru realizare de ambalaje, care folosește o
45 structură multistrat pe bază de polipropilenă orientată biaxial, care are o termosudabilitate
ridicată .

47 Tot pentru realizarea de ambalaje pentru produse alimentare, se mai folosește o folie
extrusă dintr-un amestec de poliolefine și copolimeri grefați, care are proprietatea de a fi
49 termoadezivă.

RO 125305 B1

Dezavantajul procedeelor prezentate constă în aceea că nu folosesc materiale polimerice de tip nanocompozit ca posibilitate de îmbunătățire a proprietăților de barieră a ambalajelor realizate.	1 3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții nanocompozite polimerice prelucrabilă prin extrudare și suflare în repere cu proprietăți de barieră adecvate utilizării ca ambalaje alimentare.	5
Nanocompozitele conform invenției înlătură dezavantajele produselor realizate prin procedeele cunoscute, prin aceea că se realizează o compoziție care este alcătuită din 81...95,5 părți copolimer etilenă - acetat de vinil cu conținut de 28% grupări acetat, 2...9 părți silicat stratificat funcționalizat cu ioni de amoniu cu conținut de substituenți cu volum mic, aleși dintre metil, etil, dodecil, 2...6 părți agent de compatibilizare de tip poliiolefine grefate cu anhidridă maleică și 0,5...1 părți stabilizator termo-oxidativ cunoscut în domeniu, părțile fiind exprimate în greutate.	7 9 11 13
Procedeele pentru realizarea compoziției polimerice nanocompozite, conform invenției, constă în aceea că, într-o primă fază, se condiționează prin uscarea copolimerului etilenă - acetat de vinil timp de 2...4 h la temperatură de 50...90°C și silicatul timp de 1...4 h la temperatură de 60...140°C, după care se prepară, într-o a doua fază un concentrat de silicat stratificat funcționalizat și cu conținut de stabilizator în copolimer etilenă - acetat de vinil prin amestecare în amestecătoare pentru pulberi și granule polimerice, timp de 7...25 min, cu 60...80 părți în greutate copolimer etilenă - acetat de vinil cu 16...30 părți în greutate silicat stratificat funcționalizat și 4...10 părți în greutate stabilizator, și extrudarea amestecului obținut într-un extruder dublu șnecc la temperatura de 120...220°C și viteza de 50...350 rot/min, după care într-o a treia fază 15...50 părți în greutate din granulele rezultate în faza a doua, se amestecă împreună cu 1...6 părți în greutate agent de compatibilizare poliiolefină grefată cu anhidridă maleică și 44...84 părți în greutate copolimer etilenă - acetat de vinil în amestecător pentru pulberi și granule polimerice, amestecul se granulează într-un extruder dublu șnecc la o temperatură de 110...220°C și viteză de 75...375 rot/min, se usucă timp de 2...5 h la o temperatură de 60...140°C, după care granulele rezultate se extrud în filme monostrat sau multistrat și/sau se injectează sub formă de ambalaje alimentare.	15 17 19 21 23 25 27 29
Compoziția realizată prin procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- ambalajele confecționate din nanocompozitele pe bază de EVA au proprietăți de barieră la oxigen, bioxid de carbon și volatile, superioare față de cele confecționate din materialele tradiționale;	31 33
- structura de tip nano a noilor materiale polimerice folosite ca ambalaje reduce foarte mult permeabilitatea la gaze și descrește absorbția de solvenți, uneori cu câteva ordine de mărime, la un adaos de doar 3...7% silicat stratificat;	35
- nanocompozitele pe bază de EVA se prelucrează în ambalaje alimentare prin tehnici din topitură atât prin extrudare suflare în folii mono sau multistrat, cât și în alte tipuri de repere realizate prin injecție;	37 39
- folosirea ambalajelor de tip nanocompozit asigură creșterea considerabilă a duratei de viață a alimentelor de toate tipurile: carne, preparate din carne, lactate, sucuri, băuturi carbogazoase sau bere. Se rezolvă pe această cale problema legată de păstrarea calității alimentelor, în timpul ambalării și stocării, specifică industriei agro-alimentare;	41 43
- ambalajele realizate din nanocompozitele pe bază de EVA se folosesc în industria agro-alimentară. Se înțelege că proprietățile de barieră superioare induc automat siguranța agro-alimentară și de aceea creșterea calității vieții și sănătății individului.	45
Nanocompozitele reprezintă o clasă de materiale de înaltă performanță caracterizate prin proprietăți rar întâlnite simultan în cazul altor materiale. Reprezentantul tipic al silicaților stratificați utilizat în obținerea nanocompozitelor este montmorilonitul (MMT). Proprietățile nanocompozitelor diferă de cele ale compozitelor tradiționale datorită morfologiei la scară	47 49

RO 125305 B1

1 "nano". În spațiul imediat vecin interfeței silicat - polimer, configurația catenelor de polimer
este diferită de cea a polimerului care nu conține silicat (polimer nearmat), fapt care se
3 manifestă prin proprietăți diferite ale polimerului nearmat față de polimerul sub formă de
material nanocompozit. Principalele proprietăți ale nanocompozitelor care fac aceste
5 materiale deosebit de atractive sub aspect practic sunt: proprietățile mecanice, termice,
inertă chimică, impermeabilitatea la gaze, reziliența, densitatea, termostabilitatea și prelucra-
7 bilitatea din topitură etc. Aceste proprietăți se datoresc suprafeței de contact foarte mare
dintre polimer și lamelele de silicat, mai ales în cazul în care s-a reușit exfolierea silicatului
9 și răspândirea uniformă în matricea polimerică a acestora.

Functionalizarea silicaților are o importanță covârșitoare în reușita dispersării
11 silicatului sub formă de lamele în matricea polimerică. Dezvoltarea soluțiilor de funcțio-
nalizare a umpluturii în vederea compatibilizării cu polimerul constituie fără îndoială cheia
13 expansiunii nanocompozitelor care este prognozată pentru următoarea jumătate de secol.

În continuare, se dau 2 exemple de realizare a compoziției și procedurii conform
15 invenției.

Exemplul 1. Se usucă 80 kg copolimer etilenă - acetat de vinil (EVA) cu 28% grupări
17 acetat și indice de curgere a topiturii de 6 g/10 min, timp de 4 h la 60°C și 16 kg silicat
stratificat funcționalizat cu ioni de alchil amoniu timp de 4 h la 110°C. Se amestecă cele 80
19 kg de EVA cu cele 16 kg de silicat stratificat și cu 4 kg de stabilizator termooxidativ, timp de
10 min, în amestecătoare reci specifice polimerilor solizi, după care amestecul obținut se
21 granulează în extruder dublu șnec, la 110...130°C și 100 rot/min. 25 kg din granulele astfel
obținute se amestecă cu 2 kg de polietilenă maleinizată și 73 kg EVA. După omogenizarea
23 amestecului timp de 10 min în amestecătoare specifice polimerilor solizi, amestecul rezultat
se granulează în extruder cu dublu șnec, la 155...220°C și viteza de 250 rot/min. Granulele
25 rezultate, care au proprietățile prezentate în tabelul 1, se prelucrează din topitură prin injecție
și/sau extrudare suflare după uscare 4 h la 80°C.

27 Tabelul 1

Caracteristica, UM	Metoda de determinare	Valoare
Rezistența la tracțiune, MPa	ASTM D 638	5
Alungirea la rupere, %	ASTM D 638	435
Rezistența la șoc, kJ/m ²	ASTMD 1822	489
Absorbția de apă	Metoda imersiei (240 h la 40°C)	Spectrul FT1R nemodificat în zona 3600-3000 cm ⁻¹

33
Exemplul 2. Se usucă 80 kg copolimer etilenă - acetat de vinil (EVA) cu 28% grupări
35 acetat și indice de curgere a topiturii de 6 g/10 min. Timp de 4 h la 60°C și 16 kg silicat
stratificat funcționalizat cu ioni de alchil amoniu timp de 4 h la 110°C. Se amestecă cele 80
37 kg de EVA cu cele 16 kg de silicat stratificat și cu 4 kg de stabilizator termooxidativ, timp de
10 min în amestecătoare reci, după care amestecul obținut se granulează, în extruder dublu
39 șnec la 110...130°C și 100 rot/min. 37,5 kg din granulele astfel obținute se amestecă cu 3 kg
de polietilenă maleinizată și 59,5 kg EVA. După omogenizarea amestecului timp de 10 min
41 în amestecătoare specifice industriei de polimeri, amestecul rezultat se granulează în
extruder cu dublu șnec, la 165...220°C și viteza de 270 rot/min. Granulele rezultate, care au
43 proprietățile prezentate în tabelul 2, se prelucrează din topitură prin injecție sau extrudare
suflare după uscare 4 h la 80°C.

RO 125305 B1

Tabelul 2

Caracteristica, Um	Metoda de determinare	Valoare
Rezistența la tracțiune, MPa	ASTM D 638	8
Alungirea la rupere, %	ASTM D 638	300
Rezistența la șoc, kJ/m	ASTMD 1822	350
Absorbția de apă	Metoda imersiei (240 h la 40°C)	Spectrul FTIR nemodificat în zona 3600-3000 cm ⁻¹

1

3

5

7

1. Compoziție polimerică nanocompozită cu proprietăți de barieră, prelucrabilă prin tehnici din topitură în ambalaje alimentare, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din 81...95,5 părți copolimer etilenă - acetat de vinil cu conținut de 28% grupări acetat, 2...9 părți silicat stratificat funcționalizat cu ioni de amoniu cu conținut de substituenți cu volum mic aleși dintre metil, etil, dodecil, 2...6 părți agent de compatibilizare de tip poliolefine grefate cu anhidridă maleică și 0,5...1 părți stabilizator termo-oxidativ cunoscut în domeniu, părțile fiind exprimate în greutate.

2. Procedeu pentru realizarea unei compoziții polimerice nanocompozită, definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă fază, se condiționează prin uscare copolimerul etilenă - acetat de vinil timp de 2...4 h la temperatură de 50...90°C și silicatul timp de 1...4 h la temperatură de 60...140°C, după care se prepară, într-o a doua fază un concentrat de silicat stratificat funcționalizat și cu conținut de stabilizator în copolimer etilenă - acetat de vinil prin amestecare în amestecătoare pentru pulberi și granule polimerice, timp de 7...25 min, cu 60...80 părți în greutate copolimer etilenă - acetat de vinil cu 16...30 părți în greutate silicat stratificat funcționalizat și 4...10 părți în greutate stabilizator, și extruderea amestecului obținut într-un extruder dublu șnec la temperatura de 120...220°C și viteza de 50...350 rot/min, după care într-o a treia fază 15...50 părți în greutate din granulele rezultate în faza a doua, se amestecă împreună cu 1...6 părți în greutate agent de compatibilizare poliolefină grefată cu anhidridă maleică și 44...84 părți în greutate copolimer etilenă - acetat de vinil în amestecător pentru pulberi și granule polimerice, amestecul se granulează într-un extruder dublu șnec la o temperatură de 110...220°C și viteză de 75...375 rot/min, se usucă timp de 2...5 h la o temperatură de 60...140°C, după care granulele rezultate se extrud în filme monostrat sau multistrat și/sau se injectează sub formă de ambalaje alimentare.

