



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00710**

(22) Data de depozit: **12.09.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.03.2014** BOPI nr. **3/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2010 BOPI nr. **4/2010**

(73) Titular:
• **TEODORESCU DANIELA**,
STR.CETATEA DE BALTĂ NR.112-114,
BL.7, SC.4, ET.2, AP.36, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ASLAN VINTILĂ NERVA TRAIAN MIHAI**,
STR.GOVORA NR.3, BL.84, SC.2, AP.19,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• **TEODORESCU DANIELA**,
STR.CETATEA DE BALTĂ NR.112-114,
BL.7, SC.4, ET.2, AP.36, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ASLAN VINTILĂ NERVA TRAIAN MIHAI**,
STR.GOVORA NR.3, BL.84, SC.2, AP.19,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 108688 B1; RO 115170 B1

(54) **COMPOZIȚIE POLIOLEFINICĂ TERMOPLASTICĂ PENTRU
FABRICARE DE CORPURI CAVE SUFLATE ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA**



RO 125387 B1

1 Invenția se referă la o compoziție poliolenică termoplastică pentru fabricare de corpuri
cave suflate precum flacoane, sticle, borcane și altele asemenea, utilizate pentru ambalare de
3 apă minerală, produse alimentare, produse cosmetice etc., și la un procedeu de obținere a
acestor corpuri.

5 Se cunoaște că procedeele clasice de obținere a corpurilor cave suflate constau în
plasticizarea granulelor de polimer la temperatură ridicată, urmată de formare prin suflare cu
7 aer a topiturii debitate sub formă de tub într-o matriță de formă corespunzătoare produsului final
dorit, matriță în care produsul este răcit până la temperatura ambiantă sub acțiunea conjugată
9 a aerului suflat și contactului cu pereții matriței răciți din exterior cu apă.

11 Se cunoaște, din brevetul **RO 115170 B1**, un procedeu de obținere a foliilor sau filmelor
tubulare continue, mono sau multistrat, din polimeri termoplastici cu structură amorfă sau
cristalină, prin extrudare-coextrudare la temperatura de 180...235°C, temperaturile de lucru ale
13 topiturii fiind de 212...244°C, prin debitarea uneia sau mai multor mase de polimeri topiți de
către unul sau mai multe extrudere, printr-un cap comun, urmată de extrudarea unui tub de topi-
15 tură mono sau multistrat, care constă în aceea că se umflă un tub mono sau multistrat din
polimeri la temperatura topiturii extrudate de 180...300°C, se răcește tubul la o temperatură de
17 20...80°C prin suflare continuă a unui agent de răcire, în echicurent pe suprafața interioară
și/sau exterioară, după care folia sau filmul de polimer este aplatizat, și, în final prelucrat în mod
19 în sine cunoscut.

21 Din brevetul **DE 1011441**, se cunoaște un procedeu de obținere de containere din mate-
rial plastic prin formare în matrițe, prin suflarea unui gaz într-o formă brută de container. După
un timp de încălzire, containerul este preformat prin injectarea unui gaz în container, la o
23 presiune joasă, de aproximativ 5 bar, și expandare a volumului interior
al acestuia. Forma finală a containerului este obținută prin autoaprinderea unui gaz inflamabil
25 injectat în interiorul preformei, la presiune de 2-15 bar, când se generează o presiune mare sau
prin injecție de gaz suplimentar cu presiune mare, de aproximativ 40 bar, care conduce la
27 expandarea preformei până la forma finală de container.

29 În brevetul **RO 108688 B**, se dezvăluie o compoziție pe bază de polipropilenă care se
utilizează la obținerea de corpuri cave prin termoformare, a țevilor prin extrudare și a mem-
branelor pentru pompe vibratoare, fittingurilor prin injecție. Procedeu de obținere a acestei com-
31 poziții constă în două faze, într-o prima fază are loc prepararea unui concentrat de elastomer
cu polietilenă iar, în a doua fază, se diluează concentratul cu polipropilenă. De asemenea, din
33 brevetul **RO 115170 B**, se cunoaște un procedeu de obținere a foliilor sau filmelor tubulare,
continue, mono sau multistrat, din polimeri termoplastici, cu structură amorfă sau cristalină, prin
35 extrudare-coextrudare la temperaturi de 180...235°C, temperaturile de lucru ale topiturii fiind de
212...244°C, care constă în aceea că se umflă un tub mono sau multistrat, din polimeri, la
37 temperatura topiturii extrudate de 180...300°C, se răcește tubul la o temperatură de 28...80°C,
prin suflare continuă a unui agent de răcire, în echicurent pe suprafața interioară și/sau
39 exterioară, după care folia sau filmul de polimer este aplatizat și, în final, prelucrat în mod în
sine cunoscut.

41 În cazul polipropilenei, polimer semicristalin, având secvențe structurale cristaline, în
faza de răcire-solidificare a reperului format, adică a corpului cav suflat, agentul de răcire care
43 este aerul de gonflare suflat în interior, împreună cu suprafața matriței răcită, trebuie să preia
pe lângă entalpia de răcire de la temperatura polimerului topit la temperatura ambiantă și căldura
45 latentă de cristalizare, ultima deținând o pondere majoră în bilanțul termic al procesului chimic.

RO 125387 B1

Capacitatea de preluare a căldurii polimerului topit este determinantă nu numai pentru productivitatea orară dar și pentru proprietățile de utilizare ale produsului finit. Polipropilena este cunoscută ca având o înaltă rezistență mecanică combinată cu transparență optică, claritate, proprietăți esențiale pentru corpurile cave ca flacoane, borcane, sticle, etc produse din acest material ca să poată înlocui sticla, polietilentereftalatul PET, și policarbonatul PC, care sunt materiale mai costisitoare și energofage, cu condiția realizării în momentul răcirii a unei cristalizări adecvate bazate pe formarea unor cristalite mici și numeroase, lucru care se realizează prin răcire bruscă intensă.	1
În același timp polipropilena, PP, este dezavantajată prin casanța la temperaturi scăzute.	9
Procedeele cunoscute folosesc în acest scop adăugarea de așa numiți agenți de nucleere, care combinați cu răcirea cât mai intensă a pereților matriței favorizează formarea cristalitelor mici. Se utilizează în acest scop răcirea pereților matriței cu azot, bioxid de carbon sau lichide frigorifice.	11
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea asocierii unor componente polimere care să formeze compoziții polimerice termoplastice apte de a fi prelucrate printr-un procedeu de extrudare-suflare și răcire rapidă care să asigure o cristalizare adecvată, folosind efectul conjugat al căldurii specifice și latente de evaporare a apei combinat cu prezența în masa de polimer a unor modificadoristrukturali, determinantă pentru proprietățile mecanice, termice și optice superioare ale produselor finale realizate din această compoziție.	13
Compoziția poliolefinică termoplastică, pentru fabricare de corpuri cave suflate, conform invenției, aduce o îmbunătățire față de compozițiile existente folosite la extrudare-suflare, prin aceea că este constituită din:	15
- 70...98 părți în greutate polipropilenă, PP, având indicele de curgere al topiturii, ICT, de 0,5...30 dg/min și densitate de 0,880...0,905 g/cm ³ ,	17
- 1...25 părți în greutate plastomer constituit dintr-un copolimer al etilenei cu olefine superioare C ₄ -C ₈ , având un indice de curgere a topiturii de 0,5...9,0 dg/min și densitate de 0,870...0,906 g/cm ³ ,	19
- 0,01...0,05 părți în greutate un agent de clarifiere constând din benzoat sau bis-3,4-dimetildibenziliden sorbitol,	21
- 0,2...6 părți în greutate dintr-un modificador structural intramolecular constând din alcoxitanat sau nealcoxizirconat cu formula generală	23
$(RO)_n - Ti(ox R' Y)_{1-n}$ respectiv $(RO)_n - Zr(ox R' Y)_{1-n}$	25
- 0,01...0,5 părți în greutate antioxidanți constând din fenoli împiedicați steric, de tipul 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terț-butil-fenol) sau 4,4'-butiliden-bis(6-terț-butil-3-metil-fenol),	27
- 0,01...0,2 părți în greutate stabilizatori constând din fosfiți sau fosfați hidrolitic stabili, de tipul triizodecil-fosfit sau difenil-izodecil-fosfit,	29
- 0,01...0,3 părți în greutate de acidifianti constând din stearat sau lactat, de tipul stearat sau lactat de calciu,	31
- 0,1...0,15% agenți de pigmentare.	33
Procedeu de obținere prin extrudare-suflare de corpuri cave suflate dintr-o compoziție poliolefinică termoplastică definită anterior, aduce îmbunătățire procedeele uzuale cunoscute prin aceea că, este supusă extrudării compoziția poliolefinică sub forma unui tub din polimer topit la temperatura de 180...280°C, după care tubul este gonflat și răcit cu un fluid de răcire la temperatura de 20...60°C, într-o matriță de formă adecvată, prin suflarea unui agent gazos compus dintr-un singur gaz sau un amestec de gaze și vapori de apă conținând picături de apă microdispersate sub formă de ceață, la presiune de 1...15 atm, alegând compoziția și debitul fluidului de răcire astfel încât să asigure răcirea rapidă a piesei formate.	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 125387 B1

1 Agentul gazos de răcire constă din aer, azot sau bioxid de carbon, în amestec cu vapori
de apă sau din amestecul acestora cu vapori de apă, amestecul de gaze fiind format din
3 50...100% aer, 1...70% azot, 1...50% bioxid de carbon, injectat la o presiune de 1...15 atm.

Raportul între gaz sau amestecul de gaze și vaporii de apă este de 1 : 0,3...1 : 1.

5 Prin procedeul conform invenției, se realizează corpuri cave suflate fabricate din compoziția definită anterior, având forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare și
7 culori diferite, utilizate pentru stocare, transport și desfacere de produse alimentare, cosmetice și din alte domenii care necesită ambalarea produselor perisabile comercializate.

9 Avantajele aplicării invenției constau în aceea că:

- 11 - se obțin produse cu rezistență mecanică crescută;
- 13 - are loc creșterea rezistenței termice și diminuarea casantei la temperaturi scăzute, permițând utilizarea flacoanelor sau borcanelor la temperaturi scăzute specifice conservării prin refrigerare și congelare a produselor alimentare, cosmetice etc., ambalate;
- 15 - ambalajele au transparență crescută, apropiindu-le de nivelul sticlei, PET și PC;
- 17 - se îmbunătățește curgerea topiturii de polimer, se reduce ciclul de formare de produse;
- 19 - are loc o creștere a productivității orare a utilajului;
- 21 - se reduce consumul energetic;
- 23 - se poate aplica pe instalațiile existente cu modificări minore;
- 25 - produsul finit poate înlocui ambalaje similare din sticlă, PET și PC, care sunt mai costisitoare de obținut și energofage.

27 Compoziția și procedeul conform invenției conduc la obținerea unor produse cu o cristalizare adecvată, determinantă pentru proprietățile mecanice, termice și optice ale acestora.

29 Componentii prezenți în amestecul fizic au roluri bine determinate, astfel încât prin efect sinergic să conducă la obținerea proprietăților finale necesare utilizării. Astfel, plastomerul funcționează ca agent de plastifiere care conferă rezistență la șoc la temperaturi scăzute produsului final, diminuând casanta. Agentul de clarifiere mărește transparența optică.

31 Modificatorul structural, titanat sau zirconat, produce o rearanjare intramoleculară compatibilizând componentii cu morfologii diferite și măbind rezistența mecanică și termică.

33 La componentele de bază se adaugă aditivi antioxidanți în cantități mici, în scopul împiedicării degradării oxidative, prin inhibarea acesteia, degradare care poate conduce la modificarea structurii moleculare și, implicit, la schimbarea proprietăților esențiale ale produsului, cum ar fi: rezistența la șoc, proprietăți dielectrice, colorare etc.

35 Stabilizatorii se adaugă pentru stabilizarea compoziției față de acțiunea luminii solare, precum și față de cea ultravioletă, ceea ce este important mai ales la produsele transparente.

37 Agenții deacidifianți sunt adăugați pentru a capta radicalii liberi care pot fi generați în timpul supunerii produsului final la regimuri termice diferite, la acțiunea radiațiilor solare sau la alte surse care pot degrada produsul final, captându-i și neutralizându-i astfel încât compusul generat prin neutralizare să nu deranjeze produsul final, corpul cav suflat. Acești agenți mai au capacitatea de a forma combinații complexe cu eventualele urme de metale existente în compoziție, stabilizând astfel compoziția.

41 Compoziția sub formă de amestec fizic sau compound malaxat este supusă procesului de extrudare-sufolare la temperaturi de 180...280°C, urmată de gonflare-răcire a tubului extrus până la temperaturi de 20...60°C, cu formare a produsului la dimensiunile și forma dorite într-o matrită adecvată, având pereții răciți din exterior.

43 Gonflarea tubului se face cu un amestec de gaze și vapori de apă conținând particule de apă fin dispersate sub formă de ceață, răcirea efectuându-se pe seama evaporării apei și încălzirea amestecului de gaze. După realizarea răcirii, amestecul fierbinte de gaze și vapori de apă este evacuat în atmosferă întrucât este nepoluant, acesta conținând doar componentele

RO 125387 B1

normale ale aerului atmosferic. Gazul sau amestecul de gaze poate fi format din aer, azot, bioxid de carbon sau amestecul acestora, mai exact, agentul gazos de răcire constă din aer, azot sau bioxid de carbon, în amestec cu vapori de apă sau din amestecul acestora cu vapori de apă, amestecul de gaze fiind format din 50...100% aer, 1...70% azot, 1...50% bioxid de carbon, injectat la o presiune de 1...15 atm.	1 3 5
Produsele formate, răcite la temperatura ambiantă, sunt descărcate din instalație.	
Gazele și vaporii de apă fierbinți evacuate pot fi recirculate pentru încălzirea umidificatorului generator de ceață.	7
Pentru exemplificare, se dau în continuare două exemple de realizare a compoziției conform invenției, precum și a procedurii de realizare de corpuri cave suflate.	9
Exemplul 1. Într-o instalație de extrudare-suflare de corpuri cave, ca aceea prezentată în figură, se alimentează un amestec format din:	11
- 85 părți în greutate granule din polipropilenă, PP, având indicele de curgere atopiturii (ICT) de 12 dg/min și densitate de 0,900 g/cm ³	13
- 10 părți în greutate granule din copolimer etilena octenă având indicele decurgere a topiturii (ICT) de 2 dg/min și densitate de 0,902 g/cm ³	15
- 0,3 părți în greutate părți bis-3,4-dimetildibenziliden sorbitol sub formă deconcentrat 10% în copolimer etilenă-octenă	17
- 3 părți în greutate neoalcozirconat tip Ken React NZ produs de firma Kenrich SUA	19
- 0,01 părți în greutate 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terț-butil-fenol) sau 4,4'-butiliden-bis-(6-terț-butil-3-metil-fenol)	21
- 0,01 părți în greutate fosfit organic insolubil în apă, triizodecil-fosfit	
- 0,015 părți în greutate stearat de calciu, ca deacidifiant.	23
În schema instalației din figură, sunt reprezentate:	
1. Suflantă alimentare cu aer atmosferic	25
2. Umidificator cu apă	
3. Schimbător de căldură-vaporizator	27
4. Compresor	
5. Ejector	29
6. Extruder	
7. Cap de suflare și matriță de formare	31
8. Suflantă de evacuare	
Amestecul de granule este alimentat în coșul extruderului de unde prin cădere liberă este preluat de extruder și plasticizat la temperatura care crește gradual de la 180°C la 250°C și debitat prin capul de acumulare în matrița de formare, răcită la exterior cu apă la temperatura de 15...20°C. În interiorul matriței, tubul de topitură este gonflat până la atingerea pereților matriței și implicit a formei produsului finit, fiind răcit de jetul de aer, vapori și particule de apă, ceață sub presiune, a cărui acțiune conjugată cu cea a pereților matriței duce la adoptarea formei impuse de matriță și răcirea flaconului la temperatura ambiantă, urmată de evacuarea produsului și reluarea ciclului. Aerul încărcat cu apă, adică ceața, se realizează prin trecerea aerului atmosferic prin umidificator iar răcirea prin injectarea la o presiune de 1...15 atm de aer comprimat din compresorul 4 și introdus în continuare cu ejectorul 5 în interiorul tubului de polimer topit în matriță realizând formarea și răcirea corpului cav final pe seama încălzirii agentului de răcire și evaporarea apei. Procedul are loc cu un consum de aer de până la 475 kg/h și consum de apă de 34...38 kg/h, realizând astfel condițiile de răcire rapidă necesare unei cristalizări adecvate.	33 35 37 39 41 43 45
Gazele fierbinți sunt evacuate în atmosferă, trecând prin schimbătorul de căldură unde generează vaporii de apă necesari umidificării.	47

RO 125387 B1

1 Flacoanele realizate au o opacitate de 10%.

3 **Exemplul 2.** Într-o instalație identică structural și având parametrii de lucru ca cea din
exemplul 1, se alimentează un amestec format din:

5 - 90 părți în greutate granule de polipropilenă având un indice de curgere a topiturii (ICT)
de 12 dg/min și densitate de 0,882 g/cm³,

7 - 10 părți în greutate granule dintr-un concentrat conținând 70% copolimer etilenă-octenă
având indicele de curgere a topiturii (ICT) de 2 dg/min și densitate de 0,902 g/cm³, 3% un agent
tip bis 3,4-dimetildibenziliden sorbitol și 20% nealcoxizirconat tip Ken React NZ.

9 Flacoanele realizate au o opacitate de 12%.

11 Caracteristicile fizico-mecanice ale produselor obținute, în raport cu o probă de control,
sunt prezentate în tabelul care urmează.

13 *Tabel*

pp	Opacitate,%	Modul la flexiune, MPa	Rezistența la impact (Izod), J/M
PP neaditivată	62	1500	50
PP conform invenției	11...12	1800	55

RO 125387 B1

Revendicări

1. Compoziție poliolefinică termoplasică, pentru fabricare de corpuri cave suflate, cu forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare și culori diferite, utilizate pentru stocare, transport și desfacere de produse alimentare, cosmetice și din domenii care necesită ambalarea produselor perisabile, **caracterizată prin aceea că** este constituită din:
- 70...98 părți în greutate polipropilenă, PP, având indicele de curgere al topiturii, ICT, de 0,5...30 dg/min și densitate de 0,880...0,905 g/cm³ și conținut de grupe etilenice de 3%,
 - 1...25 părți în greutate plastomer constituit dintr-un copolimer al etilenei cu olefine superioare C₄-C₈, având un indice de curgere a topiturii de 0,5...9,0 dg/min și densitate de 0,870...0,906 g/cm³,
 - 0,01...0,05 părți în greutate un agent de clarifiere constând din benzoat sau bis-3,4-dimetildibenziliden sorbitol,
 - 0,2...6 părți în greutate dintr-un modificator structural intramolecular constând din alcoxitanat sau nealcoxizirconat cu formula generală
- $$(RO)_n - Ti(ox R'Y)_{1-n} \text{ respectiv } (RO)_n - Zr(ox R' Y)_{1-n}$$
- 0,01...0,5 părți în greutate antioxidanți constând din fenoli împiedicați steric, de tipul 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terț-butil-fenol) sau 4,4'-butiliden-bis(6-terț-butil-3-metil-fenol),
 - 0,01...0,2 părți în greutate stabilizatori constând din fosfiți sau fosfați hidrolitic stabili, de tipul triizodecil-fosfit sau difenil-izodecil-fosfit,
 - 0,01...0,3 părți în greutate de acidifianți constând din stearat sau lactat, de tipul stearat sau lactat de calciu,
 - 0,1...0,15% agenți de pigmentare.
2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** modificatorul structural intramolecular este sub formă de 10...20% concentrat pe substratul copolimerului etilen-olefină superioară.
3. Procedeu de obținere prin extrudare-suflare de corpuri cave suflate, cu forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare și culori diferite, utilizate pentru stocare, transport și desfacere de produse alimentare, cosmetice și care necesită ambalarea produselor perisabile, dintr-o compoziție poliolefinică termoplasică, definită în revendicarea 1, constând din alimentarea unui extruder, încălzirea și plasticizarea graduală a granulelor de polimer preluate de extruder, debitare și formare în matriță răcită la exterior cu apă prin gonflarea tubului preluat din extruder până la atingerea formei matriței, **caracterizat prin aceea că** o compoziție poliolefinică sub forma unui amestec fizic sau compound este supusă extrudării în formă de tub din polimer topit la temperatura de 180...280°C, după care tubul este gonflat și răcit cu un fluid de răcire la temperatura de 20...60°C, într-o matriță de formă adecvată prin suflarea unui agent gazos compus dintr-un singur gaz sau un amestec de gaze și vapori de apă conținând picături de apă microdispersate sub formă de ceață, alegând compoziția, presiunea și debitul fluidului de răcire astfel încât să asigure răcirea rapidă a piesei formate.
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** agentul gazos de răcire constă din aer, azot sau bioxid de carbon, în amestec cu vapori de apă sau din amestecul acestora cu vapori de apă, amestecul de gaze fiind format din 50...100% aer, 1...70% azot, 1...50% bioxid de carbon, injectat la o presiune de 1...15 atm.
5. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** raportul între gaz sau amestecul de gaze și vaporii de apă este de 1 : 0,3...1 : 1.

(51) Int.Cl.

C08L 23/12 (2006.01);

C08L 23/08 (2006.01);

B29C 47/00 (2006.01)

