



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00771**

(22) Data de depozit: **28.09.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2014** BOPI nr. **4/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. **3/2011**

(73) Titular:
• **TEODORESCU DANIELA,**
STR.CETATEA DE BALTĂ NR.112-114,
BL.7, SC.4, ET.2, AP.36, SECTOR 6,
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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 123074 B1; RO 119784 B1

(54) **COMPOZIȚIE POLIOLEFINICĂ TERMOPLASTICĂ DIN CARE
ESTE REALIZAT UN CORP CAV, PROCEDEU DE
FABRICARE A ACESTUIA ȘI CORP CAV ASTFEL OBȚINUT**



RO 126105 B1

1 Invenția se referă la o compoziție poliolefinică termoplastică din care este realizat un
corp cav, la un procedeu de fabricare a acestuia și la corpul cav astfel obținut cu caracteris-
3 tici antimicrobiene. Corpurile cave realizate din materialul și prin procedeul conform invenției
sunt flacoane, sticle, borcane, folii groase scurte și altele asemenea, utilizate pentru amba-
5 lare de apă, produse alimentare, produse cosmetice etc.

Se cunoaște, din brevetul **US 4849223**, o compoziție antimicrobiană pentru utilizare
7 în materiale care cauzează sau sunt susceptibile să cauzeze infecții bacteriene în orga-
nismul uman, care cuprind argint metalic ca agent antimicrobian, împreună cu un component
9 oxidic, ales dintre oxizi de titan sau tantal, aleși în cantitate eficientă ca să asigure eliberarea
ionilor de argint în fluidele corporale sau țesuturi. Compoziția antimicrobiană prezentată este
11 dispersată într-un material polimeric, respectiv, polimer acrilic, în cantitate de 1 la 75% față
de polimer și este depus pe particule din dioxid de titan hidratabil sau hidratat, având
13 dimensiunea particulei de 5 μm și suprafață specifică până la 100 m²/g. Aceste compoziții
sunt utilizate pentru acoperirea dispozitivelor medicale aflate în contact direct cu corpul
15 uman, cum sunt cateterele, tuburi endotraheale, canule, tuburi de hrănire enterică, sau pot
fi incorporate în cimenturile pentru refacerea oaselor.

17 O compoziție pentru refacerea oaselor fracturate este prezentată în brevetul
EP 0190504 B1, în care compoziția este constituită dintr-o matrice polimerică, ce constă din
19 poliuretane, cauciuc siliconic sau pulbere acrilică și un agent de umplere care înglobează
agentul antimicrobian, care este argint depus pe un suport de titan sau tantal, sub formă de
21 oxid sau hidroxid.

Se cunosc procedee de obținere a corpurilor cave suflate poliolefinic, care constau
23 în plasticizarea granulelor de polimer la temperatură care depinde de tipul de polimer, urmată
de formarea prin suflare cu aer a topiturii debitate sub formă de tub într-o matriță de formă
25 corespunzătoare produsului final dorit, matriță în care produsul este răcit până la tempera-
tura ambiantă, sub acțiunea conjugată a aerului suflat și a contactului cu pereții matriței, răciți
27 din exterior cu apă.

În acest sens, se cunoaște, din brevetul **RO 115170 B1**, un procedeu de obținere a
29 foliilor sau filmelor tubulare continue, mono sau multistrat, din polimeri termoplastici cu struc-
tură amorfă sau cristalină, prin extrudare-coextrudare la o temperatură de 180...235°C, tem-
31 peraturile de lucru ale 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
33 extrudarea unui tub de topitură 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
35 tubul la o temperatură de 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,
37 și, în final, prelucrat în mod în sine cunoscut.

Din brevetul **DE1011441**, se cunoaște un procedeu de obținere a unor containere din
39 material plastic prin formare în matrițe, prin suflarea unui gaz în forma brută de container.
După un timp de încălzire, containerul este preformat prin injectarea unui gaz în container,
41 la o presiune joasă, de aproximativ 5 bari, și expandare a volumului interior al acestuia.
Forma finală a containerului este obținută prin autoaprinderea unui gaz inflamabil injectat în
43 interiorul preformei, la presiune de 2...15 bari, când generează o presiune mare, sau prin
injectie de gaz suplimentar cu presiune mare, de aproximativ 40 bari, care conduce la expan-
45 darea preformei până la forma finală de container.

Pentru recipiente de stocare de produse lichide sau semilichide, destinate consumului
47 alimentar, se cunoaște un procedeu de realizare a acestor recipiente cu pereți groși, mono-
strat sau bistrat, printr-un procedeu de rotoformare, care are în componența stratului interior
49 ioni de argint proveniți din AgCl, cu activitate biocidă, brevet **RO 119784**.

RO 126105 B1

Activitatea antimicrobiană a particulelor de argint împotriva celulelor de <i>E. Coli</i> a fost studiată la centrul de Cercetări marine din Zagreb, Croația, și rezultatele au fost date publicității în 18.03.2004. A fost studiată activitatea antibacteriană a nanoparticulelor de argint, care s-au dovedit a fi un bactericid eficient asupra reprezentantului bacteriilor gram negative <i>E.Coli</i> prin microscopie de scanare cu microscop SEM și prin transmisie electronică cu microscop TEM. Rezultatul a constat în regăsirea nanoparticulelor de argint în pereții celulelor de germeni gram negativi, pe care le-a afectat, ceea ce a condus la moartea celulelor bacteriene. Acest rezultat este adecvat pentru crearea de noi materiale antimicrobiene la prețuri accesibile și relativ scăzute. [Activitatea antimicrobiană a particulelor de argint împotriva celulelor de E.Coli, Centrul de Cercetări Marine Zagreb, Croația, 18.03.2004]. Bacteriile gram negative puse în contact cu particulele de argint încep să moară cam după 6...8 h, pentru ca după 12 h, mediul în care acestea au existat să fie steril.	1
În cazul polipropilenei, care este polimer semicristalin, având secvențe structurale cristaline, în faza de răcire-solidificare a reperului format, adică a corpului cav suflat, agentul de răcire, care este aerul de gonflare suflat în interior, împreună cu suprafața matriței răcite, trebuie să preia pe lângă entalpia de răcire de la temperatura polimerului topit la temperatura ambiantă și căldura latentă de cristalizare, ultima deținând o pondere majoră în bilanțul termic al procesului chimic.	3
Capacitatea de preluare a căldurii polimerului topit este determinantă nu numai pentru productivitatea orară, dar și pentru proprietățile de utilizare ale produsului finit. Poli-propilena este cunoscută ca având o înaltă rezistență mecanică combinată cu transparentă optică, claritate, proprietăți esențiale pentru corpurile cave ca flacoane, borcane, sticle etc., produse din acest material ca să poată înlocui sticla, polietilentereftalul PET, și policarbonatul PC, care sunt materiale mai costisitoare și energofage, cu condiția realizării, în momentul răcirii, a unei cristalizări adecvate, bazată pe formarea unor cristalite mici și numeroase, lucru care se realizează prin răcire bruscă, intensă.	5
În același timp, polipropilena, PP, este dezavantajată prin casanța la temperaturi scăzute.	7
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.	9
Problema pe care o rezolvă invenția revendicată este stabilirea unei compoziții pe bază de polimeri din care să se obțină niște corpuri cave cu proprietăți anticondens, mecanice, termice și optice cu valori relative ridicate, în condițiile prezenței unui efect antimicrobian permanent.	11
În mod neașteptat, s-a găsit faptul că o compoziție de polimeri conform invenției revendicate aduce o îmbunătățire față de compozițiile cunoscute folosite la extrudare-suflare, prin aceea că, compoziția din invenția revendicată cuprinde:	13
- 60...90 părți în greutate polipropilena, PP, având indicele de curgere al topiturii, ICT, de 0,5...30 dg/min și densitate de 0,880...0,905 g/cm ³ , pentru stratul exterior, în cazul corpurilor dublu strat;	15
- 15...30 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 , pentru stratul interior, în cazul corpurilor dublu strat, sau în amestec cu PP, pentru un singur strat;	17
- 0,01...0,05 părți în greutate un agent de clarifiere, constând din benzoat sau bis 3,4 dimetildibenziliden sorbitol;	19

RO 126105 B1

- 1 - 0,2...6,0 părți în greutate dintr-un modificador structural intramolecular, constând din
alcoxititanat sau neoalcoxizirconat cu formula generală:
3 $(RO)_n - Ti (ox R' Y)_{1-n}$ respectiv $(RO)_n - Zr (ox R' Y)_{1-n}$;
- 0,01...0,50 părți în greutate antioxidanți, constând din fenoli împiedicați steric, de
5 tipul 2,2'-metilen - bis - (4 - metil - 6 - terț - butil - fenol) sau 4,4'-butiliden - bis (6 - terț - butil
- 3 - metil - fenol);
7 - 0,01...0,25 părți în greutate stabilizatori, constând din fosfiți sau fosfați hidrolitic
stabili, de tipul triodecil-fosfit sau difenil-izodecil-fosfit;
9 - 0,01...0,35 părți în greutate deacidifianți, constând din stearat sau lactat, de tipul
stearat sau lactat de calciu;
11 - 0,10...0,15% agenți de pigmentare;
- 0,12...0,40 părți în greutate amestec de polietilenă de joasă densitate cu clorură de
13 argint depusă pe suport de titan.

15 Procedeu de obținere prin extrudare-suflare de corpuri cave suflate dintr-o compo-
ziție poliolefinică termoplastică, definită anterior, aduce îmbunătățire procedelor uzuale
cunoscute, prin aceea că se face alimentarea unui extruder, încălzirea și plasticizarea gra-
17 duală a granulelor de polimer preluate de extruder, debitare și formare în matriță răcită la
exterior cu apă prin gonflarea tubului preluat din extruder un timp necesar atingerii formei
19 matriței. 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
21 temperatura de 20...60°C, într-o matriță de formă adecvată, prin suflarea unui agent gazos
compus dintr-un singur gaz inert sau un amestec de gaze și vapori de apă conținând picături
23 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.

25 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
27 din 50...100% aer, 1...70 % azot, 1...50 % bioxid de carbon, injectat la o presiune de
1...15 atm.

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

31 Prin procedeul conform invenției, se realizează corpuri cave suflate, fabricate din
compoziția definită anterior, având forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare
33 și culori diferite, utilizate pentru stocare, transport și desfacere de produse alimentare,
cosmetice și din alte domenii, care necesită ambalarea produselor perisabile comercializate.
35 Prin acest procedeu se pot fabrica corpuri cave suflate într-un singur strat sau dublu strat,
în al căror material este inclus componentul antibacterian depus pe un suport inert din titan
37 sau silice.

Avantajele aplicării invenției constau în aceea că:
39 - se obțin produse cu rezistență mecanică crescută, prezentate în tabelul 1;
- are loc creșterea rezistenței termice și diminuarea casanței la temperaturi scăzute,
41 permițând utilizarea flacoanelor sau borcanelor la temperaturi scăzute specifice conservării
prin refrigerare și congelare a produselor alimentare, cosmetice etc., ambalate;
43 - produsele confecționate din material antibactericid conferă o protecție
antimicrobiană mai bună produsului stocat;
45 - ambalajele au transparență crescută, apropiindu-le de nivelul sticlei, PET și PC;
- se îmbunătățește curgerea topiturii de polimer, se reduce ciclul de formare de
47 produse;
- are loc o creștere a productivității orare a utilajului;

RO 126105 B1

- se reduce consumul energetic;	1
- se poate aplica pe instalațiile existente cu modificări minore;	
- produsul finit poate înlocui ambalaje similare din sticlă, PET și PC, care sunt mai costisitoare de obținut și energofage.	3
Compoziția și procedeul conform invenției conduc la obținerea unor produse cu o cristalizare adecvată, determinantă pentru proprietățile mecanice, termice și optice ale acestora.	5 7
Compozenții prezenți în amestecul fizic au roluri bine determinate, astfel încât prin efect sinergic să conducă la obținerea proprietăților finale necesare utilizării. Astfel, plasto-merul funcționează ca agent de plastifiere care conferă rezistență la șoc la temperaturi scăzute produsului final, diminuând casanta. Agentul de clarifiere mărește transparența optică.	9 11
Modificatorul structural, titanat sau zirconat, produce o rearanjare intramoleculară, compatibilizând compozenții cu morfologii diferite și măbind rezistența mecanică și termică. În același timp, titanatul este și un agent anticondens pentru pereții recipientelor realizate.	13
Clorura de argint este o pulbere netoxică, cu masă moleculară 143,32, densitate 5,56 g/cm ³ , puritate de 99,9%, cu conținut de minimum 75,5% argint, dimensiunea particulei de maximum 0,5 μm, punct de topire 445°C, sub formă de pulbere albă, uscată care nu absoarbe umiditatea din aer. Dacă se utilizează nanoparticule de argint, aproximativ de ordinul a 100...200 nm, activitatea antimicrobiană este mărită și este mai eficientă decât la particulele cu dimensiune normală, activitatea antimicrobiană este evidențiată după 6 h, sterilizarea producându-se mai devreme de 12 h, dar nu este indicată utilizarea acestora în domeniul alimentar, deoarece nu este bine cunoscută acțiunea acestora asupra organismului uman. Pentru particule normale de pulbere de clorură de argint puse într-un mediu de testare, activitatea antimicrobiană este evidențiată după 8 h de la contactul microorganismelor cu particulele de argint, pentru ca după 12 h, mediul de testare să fie steril. Se păstrează în sticle brune, ferite de radiații UV sau solare. Solubilitatea în apă de 0,0089 g/l la 10°C și 0,021 g/l la 100°C, dar în alte produse solubilitatea este puțin mai mare.	15 17 19 21 23 25 27
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.	29 31
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.	33
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.	35 37 39
Pentru dovedirea acțiunii biocide, s-au elaborat recepturi cu clorură de argint în calitate de agent antibacterian, pe baza cărora s-au obținut corpuri cave suflate și folii multistrat.	41
Evaluarea activității antibacteriene a corpurilor cave suflate a scos în evidență eficacitatea deosebită raportată la <i>E. Coli</i> și MRSA.	43
Caracteristicile bactericide nu sunt sensibile la umectare și, datorită solubilității extrem de mici a sărurilor de argint, efectul se păstrează și după spălarea sau abraziunea suprafeței active. Astfel, prin contactul fluidelor cu peretele polimeric cu cristalite de agent bactericid pe termen lung și prin efect de corodare activitatea bactericidă se păstrează. Pe măsură ce straturile superficiale sunt antrenate, particulele de agent activ conținând ionii de argint devin disponibile.	45 47 49

RO 126105 B1

1 Produsul finit realizat asigură atât inhibarea dezvoltării bacteriilor, cât și a ciupercilor
sau a altor microorganisme, ca de exemplu *Aspergillus niger*, *Paecilomyces variolii*, *Trichoderma*
3 *virens*, *Salmonella*, *Campylobacter*, *Vibrio*, *Toxoplasma gondii*, *Cryptosporidium parvum*,
Norwalk, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Paecilomyces variolii* și *Trichoderma virens*.

5 Compoziția sub formă de amestec fizic sau compound malaxat trece prin mai multe
faze, astfel: alimentarea unui extruder, încălzirea și plasticizarea graduală a granulelor de
7 polimer preluate de extruder, debitare și formare în matriță răcită la exterior cu apă prin
gonflarea tubului preluat din extruder un timp necesar atingerii formei matriței. Este supusă
9 extruderii-suflării 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
11 20...60°C, într-o matriță de formă adecvată, prin suflarea unui agent gazos compus dintr-un
singur gaz inert sau un amestec de gaze și vapori de apă conținând picături de apă
13 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.

15 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
17 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
19 componentele 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
21 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,
23 1...50% bioxid de carbon, injectat la o presiune de 1...15 atm.

25 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.

27 În figură este prezentată schema instalației de extrudare-suflare, compusă din:
1 - suflantă de alimentare cu aer atmosferic, 2 - umidificator cu apă, 3 - schimbător de căldură-
29 vaporizator, 4 - compresor, 5 - ejector, 6 - extruder, 7 - cap de suflare și matriță de formare,
8 - suflantă de evacuare, 9 - matriță de formare, 10 - suflantă alimentare cu aer atmosferic.

31 Pentru exemplificare, se dau în continuare două exemple de realizare a compoziției
conform invenției, precum și a procedurii de realizare de corpuri cave suflate.

33 **Exemplul 1.** Într-o instalație de extrudare-suflare de corpuri cave, ca cea prezentată
în figură, se alimentează un amestec format din:

35 - 85 părți în greutate granule din polipropilenă, PP, având indicele de curgere a
topiturii (ICT) de 12 dg/min și densitate de 0,900 g/cm³, pentru stratul exterior;

37 - 20 părți în greutate granule din plastomer copolimer etilenă octenă, având indicele
de curgere a topiturii (ICT) de 2 dg/min și densitate de 0,902 g/cm³, pentru stratul interior în
39 cazul corpurilor dublu strat sau în amestec cu PP pentru un singur strat;

41 - 0,025 părți în greutate agent de clarifiere bis 3,4- dimetildibenziliden sorbitol sub
formă de concentrat 10% în copolimer etilena-octenă;

43 - 3 părți în greutate modificator structural intramolecular nealcoxizirconat tip Ken
React NZ produs de firma Kenrich SUA;

45 - 0,015 părți în greutate antioxidant 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terț-butil-fenol) sau
4,4'-butiliden-bis-(6-terț-butil-3-metil-fenol);

47 - 0,01 părți în greutate stabilizatori aleși dintre fosfiți sau fosfați stabili hidrolitic, fosfit
organic insolubil în apă, de tip triizodecil-fosfit sau difenil-izodecil-fosfit, de preferință în acest
49 exemplu triizodecil-fosfit;

- 0,015 părți în greutate stearat de calciu, ca deacidifiant.

RO 126105 B1

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 cărei 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 38...40 kg/h, realizând astfel condițiile de răcire rapidă necesare unei cristalizări adecvate.

Gazele fierbinți sunt evacuate în atmosferă, trecând prin schimbătorul de căldură unde generează vapori de apă necesari umidificării.

Flacoanele realizate au o opacitate de 10...14%.

Exemplul 2. Se realizează inițial compoziția care cuprinde agentul antimicrobian ce constă din pulbere de clorură de argint, depusă de suport inert de oxid de titan sau silice cu dimensiunea particulei sub 0,5 μm, în raport în greutate clorură de argint: oxid de titan sau silice de 1 : 5 pentru 100 părți în greutate polietilenă de joasă densitate, prin amestecare în pulbere de polimer, timp de 20...30 min. Din acest amestec se iau 0,12...0,40 părți în greutate care se amestecă în compoziția pentru stratul interior al corpurilor cave formate.

Într-o instalație identică structural și ca parametrii de lucru cu cea din exemplul 1, se alimentează un amestec format din:

- 70 părți în greutate granule din polipropilenă, PP, având indicele de curgere a topiturii (ICT) de 12 dg/min și densitate de 0,900 g/cm³, pentru stratul exterior;

- 25 părți în greutate granule de plastomer constând din copolimer al etilenei cu olefine superioare, C₄-C₈, de preferință cu octenă având indicele de curgere a topiturii (ICT) de 2 dg/min și densitate de 0,902 g/cm³, pentru stratul interior în cazul corpurilor dublu strat sau în amestec cu PP pentru un singur strat;

- 0,05 părți în greutate agent de clarifiere bis 3,4- dimetildibenziliden sorbitol sub formă de concentrat 10% în copolimer etilena -octenă;

- 6 părți în greutate din alcoxitanat tip Ken React NZ produs de firma Kenrich SUA cu formula generală

(RO)_n - Ti (ox R' Y)_{1-n}

care are rol și de agent anticondens pe pereții recipientilor formați;

- 0,03 părți în greutate antioxidanți de tip fenoli împiedicați steric, 2,2'-metilen- bis-(4-metil-6-terț-butil-fenol) sau 4,4'-butiliden-bis-(6-terț-butil-3-metil-fenol);

- 0,015 părți în greutate fosfit organic insolubil în apă, triizodecil-fosfit;

- 0,015 părți în greutate stearat de calciu, ca deacidifiant;

- 0,015 părți în greutate agenți de pigmentare;

- 0,12...0,40 părți în greutate compoziție de polimer etilenic care cuprinde agentul antimicrobian ce constă din clorură de argint, depusă de suport inert de oxid de titan sau silice, și care este introdus în stratul interior al recipientului format.

Flacoanele realizate au o opacitate de 12% sau mai mare, în funcție de cantitatea de antimicrobian conținută, dar fără să depășească 16%.

RO 126105 B1

1 Caracteristicile fizico-mecanice ale produselor obținute, în raport cu o probă de
control din polipropilena PP neaditivată, sunt după cum urmează în tabelul 1:

3
5 Tabelul 1

PP	Opacitate, %	Modul la flexiune, MPa	Rezistența la impact (Izod), J/M
PP neaditivată	62	1500	50
PP conform Ex. 1 din invenție	12	1780	55
PP conform Ex. 2 din invenție	13	1800	56

11 După fabricare, produsele din materiale termoplastice antibacteriene au fost testate
conform standardelor. Testele constau din măsurarea activității antibacteriene prin
13 cuantificarea supraviețuirii celulelor bacteriene care au fost în contact intim pentru 24 h la
35°C, la o umiditate relativă de >95%, cu o suprafață care conține un agent antibacterian.
15 Efectul antibacterian este măsurat prin compararea supraviețuirii bacteriilor de pe un material
tratat cu cel în contact cu un material netratat.

17 Rezultatele obținute pe probele efectuate se regăsesc în tabelul 2.

19 Tabelul 2

Probe pe microorganisme de referință

Mostră	Microorganism	Inițial	24 h	Eficiență
Control	<i>E. coli</i>	1,5 E+04	1,1 E+05	-
De testare	<i>E. coli</i>	1,5 E+04	<11,11	99,97%
Control	MRSA (<i>Staphylococcus aureus</i> rezistent la Meticilină)	2,0 E+04	7,4 E+02	-
De testare	MRSA (<i>Staphylococcus aureus</i> rezistent la Meticilină)	2,0 E+04	5,1 E+01	93,06%

31 Pentru foliile cu argint în stratul interior, un element foarte important este repartizarea
uniformă a particulelor de argint în materialul polimer. Acest lucru este important, deoarece
33 contactul produselor cu materialul plastic, în timpul stocării, este de regulă considerat a fi de
trei tipuri precum: expunere limitată dacă este mai mică de 24 h, expunerea prelungită dacă
35 este de la 24 h până la 30 de zile și contact permanent dacă este peste 30 de zile.

Testarea biocompatibilității *in vitro* a foliilor multistrat și a corpurilor cave prin metoda
37 creșterii celulelor în suspensie a condus la concluzia că materialele obținute sunt
biocompatibile și se pot utiliza pentru obținerea de produse și dispozitive de uz medical sau
39 pentru ambalaje biocompatibile destinate utilizării în domeniul medical sau cosmetic.

Corpurile cave suflate, fabricate din compoziția definită anterior, se pretează pentru
41 fabricare în forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare, într-un singur strat
sau în două straturi, având polipropilena la exterior și culori diferite, utilizate pentru stocare,
43 transport și desfacere de produse alimentare, cosmetice și din alte domenii, care necesită
ambalarea produselor perisabile comercializate sau care necesită ambalaje cu caracteristici
45 antimicrobiene.

Se pot realiza recipiente de opacitate apropiată de a polipropilenei, dacă recipientele
47 sunt în două straturi având polipropilena neaditivată la exterior.

	1
1. Compoziție poliolefinică termoplastică, pentru fabricare de corpuri cave suflate, cu sau fără caracteristici antimicrobiene, pe bază de polipropilenă, copolimer al etilenei cu olefine superioare C ₄ -C ₈ , agent de clarifiere, modificador structural intramolecular, antioxidanți de tip fenoli împiedicați steric, stabilizatori, deacidifianți, caracterizată prin aceea că este constituită din:	3 5 7
- 60...90 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 , și conținut de grupe etilenice de 3%, pentru stratul exterior al corpului format;	9
- 15...30 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 , pentru stratul interior, în cazul corpurilor dublu strat, sau în amestec cu PP, pentru un singur strat;	11 13
- 0,01...0,05 părți în greutate un agent de clarifiere, constând din benzoat sau bis 3,4-dimetildibenziliden sorbitol;	15
- 0,2...6 părți în greutate dintr-un modificador structural intramolecular, constând din alcoxitanat sau neoalcoxizirconat cu formula generală (RO) _n - Ti (ox R' Y) _m respectiv (RO) _n - Zr (ox R' Y) _m ;	17 19
- 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);	21
- 0,01...0,25 părți în greutate stabilizatori constând din fosfiți sau fosfați hidrolitic stabili, de tipul trizodecil-fosfit sau difenil-izodecil-fosfit;	23
- 0,01...0,35 părți în greutate deacidifianți, constând din stearat sau lactat, de tipul stearat sau lactat de calciu;	25
- 0,1...0,15 părți în greutate agenți de pigmentare cu sau fără	
- 2,0...4,0 părți în greutate amestec de polimer cu caracteristici antibacteriene, constând din polietilenă de joasă densitate cu clorură de argint, depusă pe suport inert din dioxid de titan.	27 29
2. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că plastomerul, agentul de clarifiere și modificadorul structural intramolecular sunt înlocuite cu un concentrat cu 12 părți în greutate granule concentrat cu conținut de 70% copolimer etilenă-octenă sau etilenă-olefine superioare C ₄ -C ₈ , cu indice de curgere al topiturii ICT de 2 dg/min și densitate de 0,902 g/cm ³ , 10...15% polipropilenă, 3% agent de clarifiere de tip bis 3,4-dimetildibenziliden sorbitol și 10...20% alcoxitanat sau neoalcoxizirconat.	31 33 35
3. Procedeu de obținere de corpuri cave prin extrudare-sufare dintr-o compoziție poliolefinică termoplastică, 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 se prepară o compoziție de polimer cu caracteristici antibacteriene din clorură de argint : oxid de titan sau silice în raport în greutate de 1 : 5 pentru 100 părți în greutate polietilenă de joasă densitate, prin amestecare în pulbere de polimer, timp de 20...30 min, din care se iau 2,0...4,0 părți în greutate, care se amestecă în compoziția pentru stratul interior al corpurilor cave formate, iar compoziția poliolefinică sub forma unui amestec fizic sau compound este supusă extrudării în formă de tub din polimer topit la temperatura de 180...280°C, printr-un cap de extrudare concentric pentru două straturi, având stratul de polipropilenă în exterior, sau pentru același	37 39 41 43 45 47

RO 126105 B1

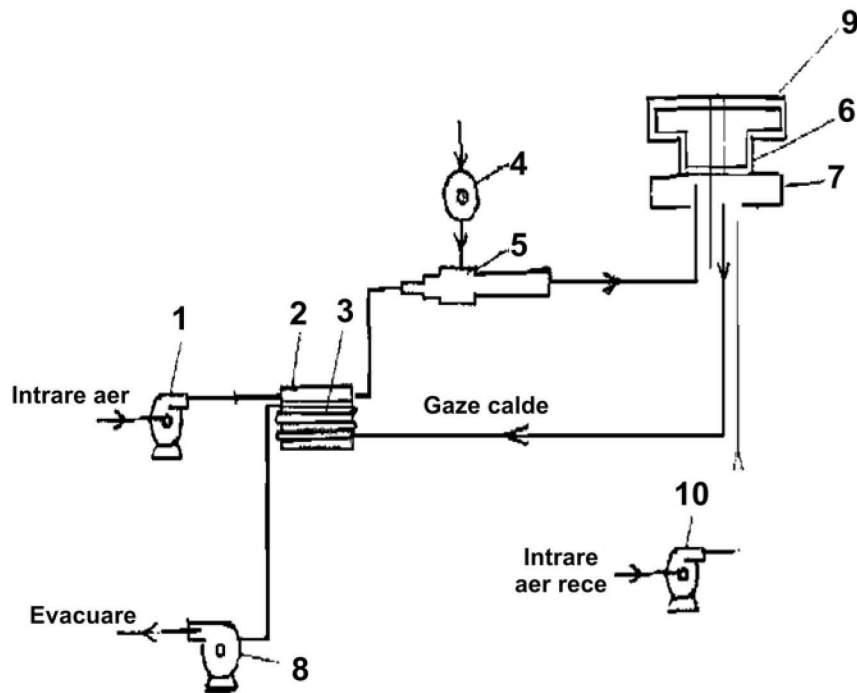
1 material, pentru ambele straturi, după care tubul este gonflat și răcit cu un fluid de răcire la
temperatura de 20...60°C, într-o matriță de formă adecvată prin suflarea unui agent gazos
3 compus dintr-un singur gaz sau un amestec de gaze format din 50...100% aer, 1...70% azot,
1...50% bioxid de carbon, injectat la o presiune de 1...15 atm și vapori de apă conținând
5 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, raportul între gaz
7 sau amestecul de gaze și vaporii de apă fiind de 1 : 0,3...1 : 1.

4. Corpuri cave suflate, fabricate din compoziția definită în revendicarea 1, având
9 forme geometrice rotunde, ovale, pătrate, dreptunghiulare și culori diferite, utilizate pentru
stocare, transport și desfacere de produse alimentare, cosmetice și din alte domenii care
11 necesită ambalarea produselor în recipiente din materiale cu caracteristici antibacteriene.

(51) Int.Cl.

C08L 23/12 (2006.01);

B29C 47/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 228/2014