



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01202

(22) Data de depozit: 23.11.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

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

(72) Inventatori:  
• DIMONIE OLGA DOINA AFINA,  
ALEEA BAIA DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• TRANDAFIR INNA GEORGETA,  
STR. PAMFIL NĂSTASE NR.53, BL.29,  
SC.A, ET.2, AP.14, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• POP SIMONA FLORENTINA,  
CALEA CĂLĂRAȘILOR NR. 319, ET. 2,  
AP. 24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DONCEA SANDA MARIA,  
ALEEA STĂNILĂ NR.6, BL.H10, ET.2, AP.29,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CONSTANTIN VIRGIL, STR.TULNICI  
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ANTON LILIANA RODICA ELENA,  
BD. RÂMNICU SĂRAT NR. 29, BL. 11A1,  
SC.B, ET.6, AP. 72, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PETRACHE MARIUS, STR. LAURILOR  
NR. 2, BL. 35A, SC. C, ET. 4, AP. 59,  
PLOIEȘTI, PH, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA UNOR  
AMBALAJE CELULARE, BIODEGRADABILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție polimerică și la un procedeu pentru obținerea acesteia, prelucrabilă prin tehnici din topitură în ambalaje polimerice, celulare, biodegradabile, folosite pentru produse friabile.- Compoziția conform invenției este constituită din 10...90% amidon, 90...10% alcool polivinilic, 0,01...3% polietilenă maleinizată, 5...30% glicerină, 40...50% dietilenglicol, 5...50% apă, 0,01...2% stearat de calciu, 0, 01...3% Irganox B215, 0, 01...3% agent antistatic, 0,01...3% agent tensioactiv, 1...5% silicat stratificat tratat, 1...50% agent de expandare, cantitățile de aditiv fiind raportate la 100% amestec amidon cu alcool

polivinilic. Procedeu conform invenției constă, în prima fază, în tratarea termomecanică a silicatului într-un plastifiant selectat, convenabil pentru polimerii din amestec, după care, într-o a doua fază, se amestecă componentele solide cu cele lichide, în condiții prestabilite, și, în final, într-o a treia fază, amestecul obținut se supune extrudării și granularii în condiții prestabilite, granulele rezultate fiind prelucrate, prin injecție, în ambalaje.

Revendicări: 9  
Figuri: 3

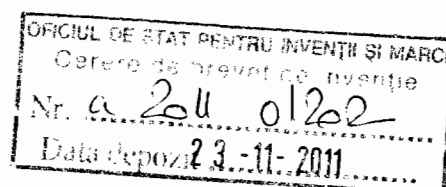


## COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA UNOR AMBALAJE CELULARE BIODEGRADABILE

### DESCRIERE

Inventia se refera la ambalaje polimerice celulare biodegradabile folosite pentru transportul produselor friabile si la un procedeu de obtinere al acestuia.

Datorita proprietatilor fizico – mecanice dependente de raportul polimer / continut de aer inglobat, ambalajele sub forma celulara sunt folosite extensiv pentru protectia in timpul transportului a produselor fragile din industria alimentara si nealimentara. Necesarul mondial de ambalaje sub forma celulara este in continua crestere [1]. Folosirea ambalajelor plastice celulare este insotita insa si de urmatoarele neajunsuri majore: emisii de gaze poluante in timpul obtinerii, probleme legate de reciclare la scoaterea din uz si faptul ca se realizeaza prin supraexploatarea resurselor ne – regenerabile de petrol [2,3]. Materialele celulare obtinute din polimeri regenerabili sunt din ce in ce mai des utilizate ca inlocuitoare a celor traditionale pe baza de polimeri proveniti din combustibili fosili. Folosirea polimerilor proveniti din resurse regenerabile ca alternativa a celor obtinuti din resurse conventionale contribuie, pe de o parte, la economisirea combustibililor neregenerabili, iar pe de alta parte la diminuarea / eliminarea acumularilor de plastice post consum in mediu. Amidonul, principalul polizaharid natural, este relativ ieftin si se foloseste la fabricarea amestecurilor biodegradabile prelucrabile in ambalaje ecologice. Din cauza higroscopicitatii ridicate si a proprietatilor fizico – mecanice scazute, produsele finite obtinute din amidon au comportare necorespunzatoare in utilizare. Valori ale rezistentelor la rupere de 2,1 – 20,1 kg/mm<sup>2</sup> sau ale alungirii la rupere de 1,9 – 4,3 % nu pot fi garantia unei comportari corespunzatoare in utilizare. Practic aceste ambalaje nu pot fi introduse pe piata. Avantajele certe prezentate de acest polimer au condus la gasirea urmatoarelor solutii pentru depasirea dezavantajelor mentionate: modificarea fizica si chimica. Din cauza caracterului puternic hidrofil al amidonului si hidrofob al polimerilor sintetici, modificarea fizica a amidonului conduce la amestecuri nemiscibile termodinamic, adica ambalaje cu proprietati necorespunzatoare in utilizare. Structurile celulare pe baza de amidon se pot realiza prin mai multe tehnici: liofilizare, sub actiunea microundelor, preparare de aerogeluri, preparare intr-o forma calda, injectie, extrudare, proces de compresie / expansiune. Stucturile celulare pot fi rigide, semi – rigide sau flexibile, pot avea celule deschise sau inchise (fig.nr.1) si In functie de densitate pot fi usoare, cand densitatea este intre 0,01 – 0,1 g/cc sau dense cand densitatea este cuprinsa intre 0,4 si 0,6 g/cc [4]. Forma porilor depinde de conditiile de obtinere a structurii celulare: celule sferice aprox. anizotrope se formeaza la continut scazut de umiditate si temperatura ridicata cand temperatura de tranzitie sticloasa ( $T_g$ ) este ridicata. Celule poliedrice cu materialul drenat spre marginile celulelor se formeaza atungi cand  $T_g$  are valoare mica [5].



Structurile polimerice celulare **rigide** sunt acelea care au rezistențe mecanice suficiente de ridicate pentru a putea fi folosite în aplicații structurale. Spumele structurale sunt de obicei stratificate și conțin un miez ("core") expandat și 1 sau 2 straturi exterioare integrale de o parte și de alta a acestuia ("skin"). Spumele rigide au pori închisi. Structurile polimerice celulare **semi – rigide** au proprietăți mecanice intermediare cuprinse între spumele rigide și cele înalt flexibile. Structurile polimerice **flexibile** (elastomerice) sunt formate din polimeri înalt plastifiați adică materiale polimerice cu o capacitate ridicată de deformare elastică foarte mare (materiale cauciucosă). Spumele flexibile au pori deschisi. În scopul realizării de compounduri pe baza de amidon se **cunoaște o compoziție și un procedeu** conform căruia amidonul este modificat fizic cu alcool polivinilic (PVOH) și prelucrat în folii pentru ambalarea produselor nealimentare. Folia realizabilă conform acestei invenții prezintă dezavantajul că nu are structura expandată și nu se poate utiliza la transportul produselor friabile [6].

În procesul de formare a structurilor polimerice celulare prin injecție, gazul poate fi injectat în topitura polimerică sau poate rezulta din descompunerea unui agent de expandare prezent în formula de modificare. În acest mod se formează un număr mare de goluri mici care se pot vizualiza la microscop. În unitatea de plastifiere a mașinii de injecție are loc prima fază de formare a structurii celulare și anume aceea de sorbtie și difuzie a gazului de expandare în polimerul topit. În această etapă se trece de la 2 faze amestecate la una singură. A doua fază a procesului de expandare este aceea de nucleere, adică de crearea golurilor mici și multiple în jurul cărora se va forma structura celulară și stabilizarea acesteia. Cea de a doua fază se produce în matrită.

În scopul realizării de compounduri pe baza de amidon se mai cunoaște o compoziție care este alcătuită din părți egale de amidon de porumb și alcool polivinilic care are biodegradabilitate comparabilă cu cea a făinei de orz dar care prezintă dezavantajul că nu are structura celulară și de aceea nu absoarbe sucuri astfel încât să se poată folosi la transportul produselor friabile [7].

În scopul realizării unor materiale polimerice celulare se mai cunosc invențiile din [8 – 14] care prezintă dezavantajul că se referă la poliuretani și nu se folosesc pentru protecția produselor friabile pe durata transportului și a depozitării.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor ambalaje polimerice celulare biodegradabile folosite pentru transportul produselor friabile și la un procedeu de obținere a acestora.

Ambalaje polimerice celulare biodegradabile conform invenției **înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute** prin aceea că se obțin prin injecția unei **compoziții** alcătuită din (10 – 90) % amidon, (90 – 10) % alcool polivinilic, (0,01 – 3) % polietilena maleinizată, (5 – 30) % glicerina, (40 – 50) % dietilen glicol, (5 – 50) % apă, (0,01 – 2) % stearat de calciu, (0,01 – 3) % Irganox B 215, (0,01 – 3)

% agent antistatic, (0,01 – 3) % agent tensioactiv, (1 – 5) % silicat stratificat tratat conform unei proceduri proprii, (1 – 50) % agent de expandare, cantitatile de aditiv fiind raportate la 100 % amestec amidon alcool polivinilic. **Procedeul** de tratare a silicatului stratificat si pentru obtinerea ambalajelor celulare biodegradabile care se pot folosi pentru transportul produselor friabile consta in aceea ca *intr-o prima faza* silicatul este tratat termomecanic prin agitarea unei dispersii a acestuia intr-un plastifiant al celor doi polimeri apoi *in faza a doua* componentii solizi se amesteca cu cei lichizi in amestecatoare curent folosite in industria polimerilor, dupa care *in faza trei* amestecul componentilor realizat in faza doi se extrude pe un extruder cu unul sau doi melci la o temperatura de maxim 40 - 200 °C pe duza, viteza melcului de 20 – 150 rpm si se granuleaza pe granuloare folosite in cod curent in industria polimerilor iar in final, *in faza patru*, granulele obtinute in faza 3 se expandeaza prin injectie la o temperatura de duza de 60 – 250 °C, timp de incarcare 2 – 30 s, timp de injectie 5 – 40 s, timp de racire 2-15 s, viteza de injectie de 2 – 100 m/s, temperatura matritei de 10 – 50 °C in ambalaje pentru transportul produselor friabile. Matritele care se folosesc la injectie sunt adaptate formei dorite pentru ambalajului biodegradabil utilizabil la transportul produselor friabile.

**Compozitia si procedeul conform inventie prezinta urmatoarele avantaje:**

- Utilizarea ambalajelor celulare biodegradabile pe baza de polimeri proveniti din resurse regenerabile ca alternativa a celor obtinuti din resurse conventionale contribuie, pe de o parte, la economisirea combustibililor neregenerabili, iar pe de alta parte la diminuarea / eliminarea acumularilor de plastice post consum in mediu. Intreaga poluatie a planetei poate trai intr-o societate curata fara acumulari de deseuri in mediu;
- Folosirea polimerilor regenerabili in fabricarea de ambalaje conduce la cresterea numarului de muncitori implicati in exploatarea suprafetelor agricole destinate culturilor din care se obtin polimerii regenerabili
- Cresterea numarului muncitorilor implicati in producerea si utilizarea biopolimerilor;
- Cresterea numarului personalului implicat in campaniile de promovare a „chimiei verzi” si a responsabililor Administratiei Publice Locale, a serviciilor publice de salubritate, a celor cu rol in sensibilizarea si educarea populatiei in sensul folosirii ambalajelor biodegradabile;
- Diminuarea emisiilor de CO<sub>2</sub> si de noxe cu efect de sera. Daca amidonul s-ar realiza din resurse conventionale emisiile poluante ar fi de 4,8 kg ech. / kg polimer. Daca se obtine din resurse neconventionale aceste emisii sunt de 1,1 kg ech. / kg polimer adica cu cca. 70 % mai mici. In comparatie cu granulara polietilenei, granulara amidonului produce emisii poluante cu 20 – 80 % mai mici;

In continuare se dau cateva exemple de realizare a compozitie si procedeului conform inventiei.

## EXEMPLUL 1

Se amesteca 3 kg de alcool polivinilic cu grad de hidroliza 80 – 85 %, cu 7 kg de amidon, cu 0,1 kg polietilena maleinizata, cu 0,15 kg de Irganox 215, cu 0,15 kg stearat de calciu, cu 0,15 kg de erucamida, cu 0,15 kg surfactant, cu 0,15 kg erucamida, cu 4,52 kg de bicarbonat de sodiu si 0,5 kg de acid citric, prin agitare continua timp de 15 – 20 min. in amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 5 kg de apa si se continua agitarea inca 30 min. pana cand intreaga cantitate de apa a fost adsorbita iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. In acest moment in amestecul de solide se introduce treptat 1 kg de glicerina si se continua agitarea deasemeni pana cand glicerina este total adsorbita de pulberea solida. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder cu un singur melc la temperatura de 90 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 75 rpm iar firele extruse obtinute se granuleaza. Granulele astfel rezultate se prelucreaza prin injectie la temperatura de 90 °C pe duza, timp de incarcare 10 s, timp de injectie 20 s, timp de racire 15 s, viteza de injectie de 100 m/s, temperatura matritei de 40 °C. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere in topitura, g/10 min. ASTM D 1238, 125 OC, 3,8 kg	2,492
2	Tranzitia sticloasa, DSC doua treceri, 10 °C / min., °C	10
3	Continut de faza cristalina, XRD, %	18
4	Modul de stocare, MPa, DMA	70
5	Compresibilitatea, MPa, 80 % compresie	20
6	Densitate, g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 4052	0,36
7	Morfologie spuma	Celule deschise Cfm. fig.no.2

## EXEMPLUL 2

Se amesteca 6 kg de alcool polivinilic, cu 4 kg de amidon, cu 0,1 kg polietilena maleinizata, cu 0,2 kg de Irganox 215, cu 0,2 kg stearat de calciu, cu 0,2 kg de erucamida, cu 0,2 kg surfactant, cu 4,52 kg de bicarbonat de sodiu prin agitare continua timp de 15 min. in amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 5 kg de dietilen glicol si se continua agitarea inca 20 min. pana cand intreaga cantitate de apa a fost adsorbita iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. In acest moment in amestecul de solide se introduce treptat 1,5 kg de glicerina si se continua agitarea deasemeni pana cand glicerina este total adsorbita de pulberea solida. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder cu un singur melc la temperatura de 120 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 150 rpm iar firele extruse obtinute se granuleaza. Granulele rezultate se prelucreaza prin injectie la

temperatura de 120 °C pe duza, timp de incarcare 15 s, timp de injectie 15 s, timp de racire 10 s, viteza de injectie de 150 m/s, temperatura matritei de 40 °C. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 2

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere in topitura, g/10 min. ASTM D 1238, 125 OC, 3,8 kg	1,02
2	Tranzitia sticloasa, DSC doua treceri, 10 °C / min., °C	5
3	Continut de faza cristalina, XRD, %	17
4	Modul de stocare, Mpa, DMA	10
5	Compresibilitatea, Mpa, 80 % compresie	15
6	Densitate, g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 4052	0,4
7	Morfologie spuma	Celule deschise Cfm. fig.nr. 3

## EXEMPLUL 3

In prima faza se obtine silicatul tratat prin amestecarea a 10 kg silicat de natriu cu 20 kg de apa si se agita in agitatoare curent folosite in industria chimica, la 50 °C timp de 300 ore cu viteza de 300 rpm. Se amesteca in continuare 6 kg de alcool polivinilic cu grad de hidroliza 80 – 85 %, cu 4 kg de amidon, cu 0,1 kg polietilena maleinizata, cu 0,2 kg de Irganox 215, cu 0,2 kg stearat de calciu, cu 0,2 kg de erucamida, cu 0,2 kg toluen sulfonil hidrazide, cu 0,2 kg silicat tratat, cu 4,52 kg de bicarbonat de sodiu prin agitare continua timp de 15 min. in amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 10 kg de dietilen glicol si se continua agitarea inca 20 min. pana cand intreaga cantitate de dietilen glicol a fost adsorbita iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. In acest moment in amestecul de solide se introduce treptat 1,5 kg de glicerina si se continua agitarea pana cand glicerina este total adsorbita de pulberea solida. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder cu doi melci la temperatura de 150 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 170 rpm iar firele extruse obtinute se granuleaza. Granulele rezultate se prelucreaza prin injectie la temperatura de 170 °C pe duza, timp de incarcare 12 s, timp de injectie 20 s, timp de racire 10 s, viteza de injectie de 175 m/s, temperatura matritei de 40 °C. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 2

Tabelul 3

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere in topitura, g/10 min. ASTM D 1238, 125 OC, 3,8 kg	0,9
2	Tranzitia sticloasa, DSC doua treceri, 10 °C / min., °C	25

3	Continut de faza cristalina, XRD, %	30
4	Modul de stocare, Mpa, DMA	90
5	Compresibilitatea, Mpa, 80 % compresie	10
6	Densitatea, g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 4052	0,6

**COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA UNOR AMBALAJE CELULARE BIODEGRADABILE****REVEDICARI**

1. Compozitie pentru fabricarea de ambalaje biodegradabile celulare caracterizate prin aceea ca este alcatuita din: (10 – 90) % *amidon*, (90 – 10) % *alcool polivinilic*, (0,01 – 3) % *polietilena maleinizata*, (5 – 30) % *glicerina*, (40 – 50 % *dietilen glicol*, (5 – 50) % *apa*, (0,01 – 2) % *stearat de calciu*, (0,01 – 3) % *Irganox B 215*, (0,01 – 3) % *agent antistatic*, (0,01 – 3) % *agent tensioactiv*, (1- 5) % *silicat stratificat tratat conform unei proceduri proprii*, (1 – 50) % *agent de expandare*, cantitatile de aditiv fiind raportate la 100 % amestec amidon alcool polivinilic.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca *alcoolul polivinilic* are grad de hidroliza 80 – 85 % si masa moleculara de 500 - 2000;
3. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca amestecul celor doi polimeri este plastifiat si cu *apa*;
4. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca *agentii de expandare* sunt compusi cu continut de apa inclus de tipul:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , silicati, saruri anorganice de tipul bicarbonat de sodiu, bicarbonat de amoniu, hidroxicarbonat de sodiu si aluminiu, clorura de amoniu, alcooli cu masa moleculara mica de tipul metanol, etanol, propanol, butanol, acizi policarboxilici, acid citric, acid fumaric, citrat de sodiu.
5. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca *antistatizantii* sunt: amine si amide cu lant alifatic lung, fosfati de tip ester, saruri cuaternare de amoniu, polietilen glicoli, amine alifatic cu lant lung etoxilat, glicerina, polioli
6. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca *agenti tensioactivi* surfactanti neionici sau ionici sau siliconi, polisiloxanii, dimetil polisiloxani, polioxietilene, alchil fenil eter, toluen sulfonil hidrazide, etc.
7. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca *agenti pentru demulare* sunt ceruri polietilenice
8. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca silicatul multistratificat este montmorilonitul de natriu;
9. **Procedeu** de tratare a silicatlui stratificat si pentru obtinerea ambalajelor celulare biodegradabile care se pot folosi pentru transportul produselor friabile consta in aceea ca *intr-o prima faza* silicatul este tratat termomecanic la  $50^\circ\text{C}$ , timp de 300 ore, prin agitarea unei dispersii a acetuia intr-un plastifiant al celor doi polimeri (apa) apoi *in faza a doua* componentii solizi se amesteca cu cei lichizi in amestecatoare curent folosite in industria polimerilor, dupa care *in faza trei*



amestecul componentilor realizat in faza doi se extrude pe un extruder cu unul sau doi melci la o temperatura de maxim 40 - 200 °C pe duza, viteza melcului de 20 – 150 rpm si se granuleaza pe granuloare folosite in cod curent in industria polimerilor iar in final, *in faza patru*, granulele obtinute in faza 3 se expandeaza prin injectie la o temperatura de duza de 60 – 250 °C, timp de incarcare 2 – 30 s, timp de injectie 5 – 40 s, timp de racire 2-15 s, viteza de injectie de 2 – 100 m/s, temperatura matritei de 10 – 50 °C in ambalaje pentru transportul produselor friabile. Matritele care se folosesc la injectie sunt adaptate formei dorite pentru ambalajului biodegradabil utilizabil la transportul produselor friabile.

COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU FABRICAREA UNOR AMBALAJE CELULARE BIODEGRADABILE

FIGURI

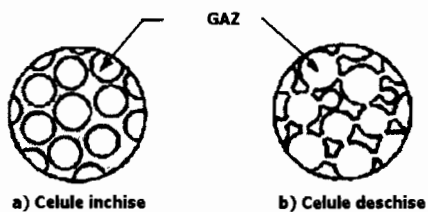


Fig.no.1 Stucturi celulare cu pori inchisi sau deschisi



Fig.no.2 Structura celulara care rezulta prin aplicarea exemplului 1 al inventie



Fig. nr.3 Structura celulara care rezulta prin aplicarea exemplului 2 al inventie