



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00908

(22) Data de depozit: 25.11.2014

(41) Data publicării cererii:
30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

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

(72) Inventatori:
• DIMONIE DOINA OLGA AFINA,
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR. 2, BL. 7, AP. 2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DIMONIE MIHAI DUMITRU,
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, 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;

• CONSTANTIN VIRGIL, STR. TULNICI
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• IOVU HORIA, STR.MARIA TÂNASE NR.3,
BL.13, SC.B, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DAMIAN CELINA MARIA,
ALEEA POARTA ALBĂ NR.2-4, BL.109,
SC.2, ET.4, AP.75, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILE EUGENIU, STR.NADA FLORILOR
NR.2, BL.2, SC.2, ET.7, AP.74, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TRUȘCĂ ROXANA, CALEA DOROBANȚI
NR. 111-131, BL. 9, SC. B, AP. 45,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR.3,
BL.52, SC.A, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU REALIZAREA UNOR
MATERIALE BIODEGRADABILE CU CONȚINUT RIDICAT DE
FIBRE NATURALE ȘI UMPLUTURI ANORGANICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de obținere a unor materiale biodegradabile, pentru industria de prelucrare mase plastice. Compoziția conform invenției este formată, în procente în greutate, din 10...50% alcool polivinilic, 10...50% amidon, 20...50% amestec de plastifianți cu cei doi polimeri, 0,01...0,9% amestec de stabilizatori, 0,1...2% amestec de lubrifianți, 0,01...2% compatibilizant, 0,01...4% agent de destruc-turare, 21...40% umplutură minerală, până la 40% fibre

naturale sau făină de lemn. Procedeu conform invenției constă în uscarea umpluturii naturale până la 3...4% umiditate, se amestecă apoi cu componenții solizi și lichizi, prelucrați în prealabil, amestecul rezultat se extrudează, din care rezultă granule care se prelu-crează prin injecție.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU REALIZAREA UNOR MATERIALE BIODEGRADABILE CU CONTINUT RIDICAT DE FIBRE NATURALE SI UMLUTURI ANORGANICE

DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie si la un procedeu de obtinere a unor materiale biodegradabile cu continut ridicat de fibre naturale si umpluturi anorganice caracterizata prin aceea ca sunt destinate industriei de prelucrare mase plastice pentru obtinerea unor produse biodegradabile, cu viata scurta, rezistente la soc si la incovoiere sub sarcina.

Se cunoaste o compozitie biodegradabila si un procedeu de obtinere care foloseste pentru conferirea proprietatilor de biodegradabilitate amidonul si oligomeri ai etilenei cu masa moleculara medie de max.20000 g/mol dar care prezinta dezavantajul ca foloseste ca matrice de inglobare polietilena, polimer care nu are caracter biodegradabil [1]. Dupa actiunea microorganismelor care consuma amidonul si oligomerii etilenei, acest tip de material ramane in sol sub forma de dantela cu perforatii mai mari sau mai mici in functie de cantitatea celor doi component de biodegradare.

Mai este cunoscuta o compozitie biodegradabila care prezinta dezavantajul ca matricea in care este introdus polimerul regenerabil este polietilena care nu poate fi biodegradata chiar daca se adauga saruri organice ale metalelor tranzitionale [2]

Se cunoaste un material compozit biodegradabil format din polipropilena ignifugata si fibra de in destinat confectionarii unor piese pentru amenajari interioare la autovehicule [3] care prezinta inconvenientul ca are biodegradabilitatea redusa intrucat matricea polimerica in care au fost incorporate fibrele de in nu este biodegradabila. Daca procentul de fibre este redus atunci, dupa consumarea de catre microorganisme a acestora, in sol va ramane un material mai mult sau mai putin perforat in functie de continutul biodegradabil.

Sunt cunoscute deasemeni alte compozite biodegradabile si procedeu de obtinere care sunt pe baza de alcool polivinilic si amidon care sunt destinate industriei de polimeri pentru prelucrare in ambalaje nealimentare [4] care insa prezinta dezavantajul ca nu au rezistenta la soc si temperatura de incovoiere sub sarcina.

Este cunoscuta deasemeni o alta compozitie de material polimeric biodegradabil si un procedeu de obtinere a acesteia care este destinata industriei de polimeri pentru fabricarea ambalajelor alimentare, cosmetice sau pentru agricultura. Aceasta compozitie este pe baza de alcool polivinilic, policlorura de vinil, amidon si glicerina [5] si prezinta dezavantajul ca este putin probabil sa se produca o reactie chimica intre acesti componentii incompatibili si sa rezulte compozite cu proprietati reproductibile chiar daca umplutura a fost functionalizata. Valorite proprietatilor materialelor date ca exemplu de realizare a inventiei nu pun in evidenta reactia chimica revendicata, ca de altfel, nici una din revendicari.

Mai este cunoscuta o compozitie si un procedeu pe baza de alcool polivinilic si amidon care este destinata industriei de prelucrare mase plastic pentru fabricarea unor ambalaje celulare biodegradabile [6] care insa prezinta de javantajul ca nu se pot folosi pentru realizarea de produse carora li se impun rezistente la soc sau la incovoiere sub sarcina, aceste materiale fiind concepute pentru alte utilizari.

Se cunoaste un procedeu de obtinere a unei compozitii pe baza de polimer sintetic si polimer natural conform caruia polietilena de joasa densitate (LDPE) se amesteca cu lignina esterificata cu clorura de sterol.

amestecul fiind obținut într-un plastograf și ulterior este presat [7]. Procedul prezintă dezavantajul că nu conduce la îmbunătățiri spectaculoase ale compozitului final și că este destul de nereproductibil în condițiile realizării la scară mai mare.

Se cunoaște un procedeu de obținere a unor compozite polimerice pe baza de fibre liberiene sub forma de material stratificat cu 9 straturi, format din fibre de in și cânepă impregnate cu un amestec poliuretanic destinat realizării de piese auto cu densitate mică [8]. Acest compozit prezintă dezavantajul că nu se poate prelucra prin tehnici din topitura specifică polimerilor.

Se cunoaște o compoziție polimerică rezistentă la soc și un procedeu de obținere a acesteia care este alcătuită dintr-un polimer termoplastic de proveniență convențională (polietilenă, poliamidă 6, poliamidă 66), un elastomer de asemenea de proveniență convențională (tip etilenă – propilenă, etilenă-propilenă-dienă, butadienă-stiren), umplutura minerală (talc, carbonat de calciu, caolin, silice coloidală), umplutura fibroasă scurtă (fibra de sticlă, fibra de carbon) și alți aditivi de prelucrare [9]. Această compoziție prezintă dezavantajul că nu este biodegradabilă.

Se cunoaște o compoziție pe baza de polimeri naturali (colagen, amidon) și sintetici (alcool polivinilic, copolimer stiren - acroleină) și un procedeu de obținere a acesteia [10] care prezintă dezavantajul că nu poate fi prelucrată prin tehnici din topitura în produse cu viață scurtă, biodegradabile.

Se mai cunoaște un biocompozit bazat pe noi sisteme de monomer de tip bis-GMA armate care prezintă dezavantajul că nu este destinat industriei de polimeri ci utilizării ca material dentar [11].

Se cunoaște un material compozit biodegradabil polifuncțional și un procedeu de obținere a acestuia care este capabil să separe, să încapsuleze, și să degradeze complet poluanți biologici și produsele lor de metabolism prezente în apele de suprafață [12], dar care prezintă dezavantajul că nu se folosește în industria de polimeri pentru obținerea diferitelor produse cu viață scurtă.

Scopul invenției este realizarea unui material biodegradabil cu conținut ridicat de fibre naturale și umpluturi anorganice caracterizată prin aceea că este destinată industriei de prelucrare mase plastice pentru obținerea prin injecție sau termoformare a unor produse biodegradabile, cu viață scurtă, rezistente la soc și la încovoiere sub sarcină.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în identificarea componentelor, a rapoartelor de compoziție și a modului de lucru astfel încât să fie posibilă realizarea unor materiale biodegradabile cu conținut ridicat de fibre naturale și umpluturi anorganice, iar produsele finite realizate din aceste materiale, prin tehnici din topitura, să aibă rezistență la soc, rezistență la încovoiere și proprietăți stabile pe întreaga durată de viață întrucât gradul de miscibilitate realizat conform procedurii nu permite segregarea componentelor.

Materialele biodegradabile cu conținut ridicat de fibre naturale și umpluturi anorganice destinate industriei de prelucrare mase plastice pentru obținerea prin injecție sau termoformare a unor produse biodegradabile, cu viață scurtă, rezistente la soc și la încovoiere sub sarcină realizabile conform invenției *înlocuiesc dezavantajele procedurilor cunoscute* prin aceea că sunt formate din 10 – 50 % alcool polivinilic, 50 – 10 % amidon, 20 – 50 % amestec de plastifianți compatibili cu cei doi polimeri, 0.01 – 0.9 % amestec de stabilizatori, 0.1 – 2 % amestec de lubrifianți, 0.01 – 2 % compatibilizant, 0.01 – 4 % agent de destructurare,

21 – 40 % umplutura minerala si 0 – 40 % fibre naturale sau faina de lemn, suma componentilor fiind de 100 % in greutate. Procedul pentru obtinerea materialelor biodegradabile cu continut ridicat de fibre naturale si umpluturi anorganice pentru obtinerea prin tehnici din topitura a unor produse biodegradabile, cu viata scurta, rezistente la soc si la incovoiere sub sarcina, consta in uscarea, in prima faza a umpluturii naturale pana la 3-4 % umiditate, dupa care aceasta se amesteca in faza urmatoare, cu componentii solizi si lichizi ai compozitiei amestecati in prealabil conform unor proceduri specifice polimerilor higroscopici, amestecul rezultat fiind ulterior extrus intr-un extruder, cu unul sau doi melci, cu sau fara degazare sau intr-un extruder Buss cu miscare inaintare – retragere a melcului la temperatura de 90 °C – 140 °C. Apoi, granulele obtinute prin granulara firelor racite cu aer, se prelucreaza prin injectie la o temperatura de 100 °C – 170 °C, timp de incarcare de 10 – 20 s, timp de injectie 50 – 70 s, timp de racire, 16 – 20 s, viteza de injectie 102 – 150 m/s, temperatura matritei de 51 °C – 70 °C sau prin termoformare la 90 °C – 155 °C, dupa preincalzire si presare la 80 - 110 °C, timp de 10–25 s.

Compozitia si procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Asigura realizarea unor materiale biodegradabile, cu durata de viata controlata si proprietati de utilizare stabile intrucat gradul de miscibilitate realizat conform procedului nu permite segregarea componentilor pe intrega durata de viata a produselor finite;
- Componentii compozitiei si parametrii de lucru ai procedului sunt astfel alesi incat umplura minerala si continutul de componentii naturali sunt astfel dispersati in matricea polimerica incat produsele realizate din noile materiale nu isi modifica dimensiunile pe intrega durata de viata;
- Materialele biodegradabile care rezulta conform inventiei sunt caracterizate de o buna omogenizare a umpluturilor minerale si ale fibrelor naturale in matricea polimerica si de aceea au o structura morfologica uniforma si proprietati izotrope in intreaga masa;
- Consumurile specifice de material la prelucrarea in produs finit a noilor materiale biodegradabile sunt reduse deoarece materialele au o buna curgere in topitura si de aceea cantitatile de deseuri tehnologice care se formeaza la extrudare, injectie sau termoformare sunt minime;
- Daca prelucrarea compozitiei se realizeaza pe utilaje cu degazare atunci umpluturile naturale nu mai trebuiesc uscate inainte de amestecarea cu ceilalti componentii din compozitie ceea ce reduce consumul energetic specific procedului.
- Pretul de cost al noilor materiale realizabile conform inventiei este mult diminuat de cantitatea ridicata de umplutura minerala si de umplutura naturala;
- Biodegradabilitatea este mult imbunatatita de continutul de umplutura minerala;
- Produsele post consum realizabile din noile materiale biodegradabile se distrug total in mediu, umplutura minerala fiind singurul component care ramane dar care nu afecteaza mediul intrucat este component al solului.

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

Exemplul 1

Se usuca 19 kg faina de lemn in etuva la 80 °C timp de 4 ore pana la un continut rezidual de umiditate de 4 %. Se amesteca in agitatoare pentru solide specifice industriei de mase plastice 31 kg de alcool polivinilic cu 7 kg de amidon, 0,4 kg polietilena maleinizata, 0,6 kg de Irganox 215, 0,5 kg stearat de calciu, 1,5 kg uree, 19 kg CaCO₃ si cele 19 kg de faina de lemn uscata prin mentinere sub agitare continua timp de 30 min. In amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 22 kg amestec glicerina si ester metilici de provenienta regenerabila, componentii amestecati in raportul 1/1 si se continua agitarea inca 30 min. pana cand intreaga cantitate de plastifiant a fost adsorbita iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder Buss la temperatura de 130 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 75 rpm, firele extruse care se obtin se racec cu aer si ulterior se granuleaza. Granulele astfel rezultate se prelucreaza prin injectie in repere cu viata scurta la temperatura de 125 °C pe duza, timp de incarcare 15 s, timp de injectie 30 s, timp de racire 20 s, viteza de injectie de 100 m/s, temperatura matritei de 80 °C. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1

Tabelul 1

<i>Proprietate*, UM, metoda de determinare</i>	<i>Valori</i>
Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75 – 1, 2 / Metoda B)	60
Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , epruvete necrestate / crestate, ciocan 2J, 20 °C	20.17 / 7.06
Duritate, °Sh A, DIN 53505	98.6
Densitate, g/cm ³ , STAS 12633-1988	
Rezistenta la tractiune, MPa, STAS 5878.	5
Extensia, mm, STAS 5878.	8
Rugazitate, µm, ISO 1879-93 I	2.047

*Masuratori pe placa presata

Exemplul 2

Se usuca 21 kg faina de lemn in etuva la 80 °C timp de 4.5 ore pana la un continut rezidual de umiditate de 4 %. Se amesteca in agitatoare pentru solide specifice industriei de mase plastice 36 kg de alcool polivinilic, 7 kg de amidon, 0,6 kg polietilena maleinizata, 0,4 kg de Irganox 215, 0,9 kg stearat de calciu, 2 kg uree, 21 kg CaCO₃, si cele 21 kg de faina de lemn uscate si se mentin sub agitare continua timp de 15 min. In amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 25 kg amestec de glicerina cu dietilen glicol, componentii amestecati in raportul 0.75/0.25 si se continua agitarea inca 25 min. pana cand intreaga cantitate de plastifiant a fost adsorbita, iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder Buss la temperatura de 125 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 75 rpm, firele extruse se racec cu aer si ulterior se granuleaza. Granulele astfel rezultate se prelucreaza prin termoformare la 135 °C dupa preincalzire si presare la 120 °C timp de 15 min, in repere cu viata scurta. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 2.

Tabelul 2

<i>Proprietate, UM, metoda de determinare</i>	<i>Valori</i>
Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75 – 1, 2 / Metoda B)	50
Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , epruvete necrestate / crestate, ciocan 2J, 20 °C	26.21 / 13.59*
Duritate, °Sh A, DIN 53505	93.8
Densitate, g/cm ³ , STAS 12633-1988	
Rezistenta la tractiune, MPa, STAS 5878.	3.5
Extensibilitatea, mm, STAS 5878.	40
Rugozitate, μm, ISO 1879-93 I	1.47

* fara rupere / masuratori pe placa presata

Exemplul 3

Se amesteca, in agitatoare pentru materiale solide specifice industriei de mase plastice, 40 kg de alcool polivinilic, 7 kg de amidon, 0,5 kg polietilena maleinizata, 0,7 kg de Irganox 215, 0,8 kg stearat de calciu, 2 kg uree, 22 kg CaCO₃, si se mentine amestecul sub agitare continua timp de 20 min. In amestecul astfel obtinut se adauga in trepte 25 kg amestec de glicerina cu dietilen glicol si cu esteri metilici de provenienta regenerabila, componentii fiind amestecati in parti egale si se continua agitarea inca 30 min. pana cand intreaga cantitate de plastifiant a fost adsorbita, iar pulberea solida curge uniform, fara nici un fel de aglomerare. Amestecul astfel obtinut este extrus pe un extruder Buss la temperatura de 120 °C pe duza si viteza de rotatie a melcului de 100 rpm, firele extruse se racec cu aer si ulterior se granuleaza. Granulele astfel rezultate se prelucreaza prin injectie conform procedurilor specifice in reperi cu viata scurta. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 3

Tabelul 3

<i>Proprietate, UM, metoda de determinare</i>	<i>Valori</i>
Temperatura de incovoiere sub sarcina, °C, ISO 75 – 1, 2 / Metoda B)	38
Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , epruvete necrestate / crestate, ciocan 2J, 20 °C	22.6 / 7.54*
Duritate, °Sh A, DIN 53505	84.8
Rugozitate, μm, ISO 1879-93 I	1.285
Densitate, g/cm ³ , STAS 12633-1988	1.44
Rezistenta la tractiune, MPa, STAS 5878.	3
Extensibilitatea, mm, STAS 5878.	155

COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU REALIZAREA UNOR MATERIALE BIODEGRADABILE CU CONTINUT RIDICAT DE FIBRE NATURALE SI UMLUTURI ANORGANICE

Revendicari

1. Compozitie pentru obtinerea unor materiale biodegradabile cu continut ridicat de fibre naturale si umpluturi anorganice caracterizata prin aceea ca sunt formate din 10 – 50 % alcool polivinilic, 50 - 10 % amidon, 20 – 50 % amestec de plastifianti compatibilic cu cei doi polimeri, 0.01 – 0.9 % amestec de stabilizatori, 0.1 – 2 % amestec de lubrifianti, 0.01 – 2 % compatibilizant, 0.01 - 4 % agent de destructurare, 21 – 40 % umplutura minerala, 0 – 40 % fibre naturale sau faina de lemn, suma componentilor fiind de 100 % in greutate.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca umpluturile minerale sunt de tipul CaCO_3 , talc, caolina, de preferinta CaCO_3 cu particule nanometrice sau micrometrice, iar umpluturile naturale sunt fibrele celulozice, fibre de lemn sau faina de lemn cu dimensiuni maxime de 0.25 mm.
3. Procedeu pentru obtinerea materialelor biodegradabile cu continut ridicat de fibre naturale si umpluturi anorganice pentru obtinerea prin tehnici din topitura a unor produse biodegradabile, cu viata scurta, rezistente la soc si la incovoiere sub sarcina, caracterizat prin aceea ca, in prima faza umplutura naturala este uscata pana la 3-4 % umiditate, dupa care acestea se amesteca cu componentii solizi si lichizi ai compozitiei prelucrati in prealabil conform procedurilor specifice polimerilor hidrofilii, iar apoi amestecul rezultat se extrude intr-un extruder, cu unul sau doi melci, cu sau fara degazare sau intr-un extruder Buss cu miscare inaintare – retragere a melcului la temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, iar dupa granularea firelor racite cu aer, granulele obtinute se prelucreaza prin injectie la o temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de incarcare de 10 – 20 s, timp de injectie 50 – 70 s, timp de racire, 16 – 20 s, viteza de injectie 102 – 150 m/s, temperatura matritei de $51\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sau prin termoformare la $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, dupa preincalzire la 80 - 110 $^{\circ}\text{C}$, timp de 10 – 25 s.