



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00861**

(22) Data de depozit: **18/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2021** BOPI nr. **4/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

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

(72) Inventatori:  
• **PANAITESCU DENIS MIHAELA,  
PIAȚA KOGĂLNICEANU NR. 8, SC. B,  
ET. 6, AP. 35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **FRONE ADRIANA NICOLETA,  
STR.UIOARA NR.4, BL.50, SC.3, AP.60,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CHIULAN IOANA,  
ALEEA POIANA CERNEI NR. 2, BL. E5,  
ET. 7, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **VULUGA ZINA,  
ALEEA DEALUL MĂCINULUI NR.7, BL.D 34,  
SC.B, ET.2, AP.22, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IORGA MICHAELA DOINA,  
STR. AGATHA BĂRSESCU NR. 10, BL. V19,  
AP. 8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **STĂNESCU PAUL,  
STR.VATRA LUMINOASĂ NR.9, BL.E 4,  
AP.30, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**C. ZHIJIANG, H. CHENGWEI, Y. GUANG,  
"POLY  
(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-4-HYDROXYB  
UTYRATE/BACTERIAL CELLULOSE  
COMPOSITE POROUS SCAFFOLD:  
PREPARATION, CHARACTERIZATION  
AND BIOCOMPATIBILITY EVALUATION",  
CARBOHYDRATE POLYMERS, 2012; C. J.  
BRIGHAM, A. J. SINSKEY,  
"APPLICATIONS OF  
POLYHYDROXYALCANOATI IN THE  
MEDICAL INDUSTRY", INTERNATIONAL  
JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY FOR  
WELLNESS INDUSTRIES, VOL. 1, PP.  
53-60; JP 2012087207; F. TORRES ȘI  
COLAB., "BIOCOMPATIBILITY OF  
BACTERIAL CELLULOSE BASED  
BIOMATERIALS", J. FUNCT. BIOMATER.,  
VOL. 3(4), PP. 864-878, 2012**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A  
NANOCOMPOZITELOR DIN POLIHIDROXIALCANOAȚI  
ȘI NANOFIBRE DE CELULOZĂ BACTERIANĂ**



# RO 131882 B1

1 Inventția se referă la nanocompozite din polihidroxi-alcanoati și nanofibre de celuloză  
bacteriană și la procedeul de obținere al acestora, care sunt folosite în aplicații biomedicale  
3 la obținerea dispozitivelor medicale biodegradabile dar și în alte domenii precum la obținerea  
de ambalaje și repere auto. Nanofibrele de celuloză bacteriană și compozitele din  
5 polihidroxi-alcanoati și nanofibre de celuloză bacteriană sunt materiale din resurse  
regenerabile, 100% biodegradabile și biocompatibile. Realizarea acestor materiale se  
7 încadrează în efortul de înlocuire a materialelor pe bază de polimeri sintetici, care se obțin  
din materii prime provenite din petrol, în scopul protejării mediului înconjurător și folosirii  
9 resurselor naturale, teoretic nelimitate, ca surse de materii prime. Compozitele din  
polihidroxi-alcanoati și celuloză bacteriană nu sunt toxice, sunt biodegradabile și au  
11 proprietăți mecanice bune, fiind indicate în diverse domenii, de la; domeniul biomedical,  
ambalaje până la domenii tehnice ca auto și electronică. Compozitele din polihidroxi-alcanoati  
13 și 0,2 - 20% nanofibre din celuloză bacteriană se obțin pe instalațiile de prelucrare în topitură  
specifice polimerilor termoplastici și prezintă proprietăți mecanice mai bune decât polimerii  
15 folosiți ca matrice.

17 Problemele actuale legate de mediu au condus la intensificarea cercetărilor pentru  
înlocuirea parțială sau totală a materialelor provenite din resurse fosile, epuizabile în viitorul  
apropiat și a căror prelucrare este nocivă pentru mediul înconjurător, cu materiale din resurse  
19 naturale.

21 Polihidroxi-alcanoatii (PHA) sunt poliesteri alifatici naturali, biosintetizați de bacterii și  
care se acumulează ca rezerve de energie intracelulare. Proprietățile plastice și  
biodegradabilitatea PHA au determinat cercetarea acestora ca potențiali înlocuitori de  
23 polietilenă și polipropilenă nebiodegradabile, dar și ca biomateriale biodegradabile și  
biocompatibile pentru implanturi și alte dispozitive medicale. Dintre PHA, cei mai avansați  
25 ca cercetare și producție sunt poli-(3-hidroxi-butirat) (PHB) și  
poli-(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (PHBV). Folosirea PHB și PHBV în aplicații practice  
27 este, însă, împiedicată de faptul ca sunt casanți și au stabilitate termică scăzută la  
temperaturi înalte de prelucrare, intervalul de topire suprapunându-se peste începutul  
29 degradării lor termice. Spre deosebire de PHB, PHBV are o elasticitate mai mare și un  
domeniu mai scăzut al temperaturilor de prelucrare, ceea ce permite evitarea doar parțială  
31 a degradării în timpul prelucrării. S-au încercat mai multe metode pentru a depăși aceste  
dezavantaje ale PHA comerciali. Una dintre acestea propune amestecarea PHB și PHBV cu  
33 alți polimeri biodegradabili, cum ar fi poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) sau acidul polilactic (PLA),  
pentru reducerea casanței. Alte căi propun folosirea unor materiale de umplutură de tipul  
35 fibrelor de lemn, a fibrelor de in, a fibrelor de celuloză reciclată sau a altor tipuri de fibre  
celulozice pentru realizarea de materiale compozite. Un poliester alifatic obținut pe cale  
37 sintetică dintr-un glicol și un acid carboxilic a fost amestecat cu pulbere de nucă de cocos  
și negru de fum și amestecul a fost prelucrat în topitură (extrudere, injecție sau alt procedeu)  
39 pentru obținerea de diverse articole, fiind descris în **US 6380282 B1**. Deși printre variantele  
de poliesteri ce pot fi utilizate în aceste amestecuri se numără și PHB, singurele exemple din  
41 US 6380282 B1 se referă numai la Bionore, un polibutylsuccinat produs pe cale sintetică de  
Showa Kobunshi (Japonia) și la o polipropilena nebiodegradabilă. Umplutura propusă în  
43 această invenție pentru a fi folosită în compozit este de dimensiuni micronice și are ca scop  
doar mărirea biodegradabilității, niciun indiciu asupra proprietăților mecanice sau termice  
45 nefiind dat în **US 6380282 B1**.

47 Pot fi consemnate și câteva încercări de folosire a nanoumpluturilor celulozice în PHB  
sau PHBV și de realizare a bionanocompozitelor (**Jiang și colab., 2008**). Toate aceste  
nanocompozite au însă la bază celuloză nanocristalină din plante, care necesită faze de

# RO 131882 B1

lucru intermediare laborioase pentru a fi adusă în starea de nanofibre 100% celulozice, cu rezistență mecanică mare. În plus, bionanocompozitele PHBV/celuloză nanocristalina s-au realizat prin metoda depunerii din soluție, folosind N, N-dimetilformamida ca solvent, și s-a observat o ușoară creștere a rezistenței la tracțiune și a modulului Young. Când s-a încercat metoda compoundării în topitură pentru obținerea nanocompozitelor nu s-a putut realiza o dispersie bună a nanoumpluturii care s-a aglomerat în agregate de dimensiuni micronice și, drept consecință, compozitele obținute au prezentat proprietăți mai slabe decât matricea polimerică de la care s-a pornit (**Jiang și colab., 2008**). Trebuie consemnat faptul că metoda depunerii din soluție, folosită în această referință, nu poate fi aplicată industrial și poate ridica unele probleme de mediu.

O metodă diferită este propusă în **CN102493021 B** și constă în obținerea de nanofibre compozite din PHBV și celuloză nanocristale din soluție. Nanocristalele de celuloză au fost dispersate în N, N- dimetilformamidă și adăugate încet într-o soluție de PHBV în cloroform. Deși se specifică rezultate mecanice bune pentru astfel de fibre compozite, metoda folosește cantități mari de solvenți, unii dintre ei fiind foarte toxici.

Celuloza bacteriană are avantaje nete față de celuloza din plante deoarece este pură și, deci, nu este nevoie să se aplice proceduri costisitoare pentru separarea hemicelulozelor, ligninei, proteinelor, cerurilor și a altor impurități ca în cazul obținerii fibrelor celulozice din plante. De aceea, s-a încercat realizarea nanobiocompozitelor din PHA și nanowhiskeri de celuloză bacteriană prin metoda turnării din soluție, dar nu s-a obținut nici o îmbunătățire a proprietăților mecanice (**Martinez-Sanz și colab., 2014**). O altă cale care a fost încercată a constat în imersarea peliculei integrale de celuloză bacteriană într-o soluție de PHB în cloroform și îndepărtarea solventului prin liofilizare obținându-se un stratificat. Deși compozitul obținut a prezentat proprietăți mecanice mai bune decât polimerul matrice, totuși, prin această metodă se pot obține numai stratificate cu suprafața neregulată și compoziție greu de definit și de reproduș.

Obținerea nanocompozitelor prin turnare din soluție nu este o metodă viabilă pentru fabricarea la scara industrială a bio-nanocompozitelor, din cauza folosirii unor cantități imense de solvenți toxici care trebuie purificați, recirculați și a efectelor nocive pe care aceștia le au asupra sănătății personalului care manevrează acești solvenți și a mediului înconjurător. Doar tehnicile de prelucrare în topitură precum amestecarea în topitură, extruderea sau injecția pot fi eficiente la scara industrială, și nedăunătoare mediului înconjurător și sănătății personalului. Prin aceste metode este posibilă obținerea unor materiale noi cu modul de elasticitate și rezistentă mecanică mai mari, precum și o stabilitate termică mai bună.

Sunt puține încercări de obținere a unor compozite pe bază de polimeri biodegradabili, în care se specifică că matricea polimerică poate fi obținută pe cale microbiană, de sinteză sau poate fi un polimer natural precum amidonul, iar umplutura este celuloză bacteriană defibrilată, aceste încercări fiind descrise în **US 6410618; US 6274652; PCT/JP99/00847**. Aceste compozite biodegradabile sunt destinate obținerii prin injecție a carcaselor pentru aparatura video și acustică. Celuloza bacteriană defibrilată a fost obținută prin macerarea peliculei apoase de celuloză bacteriană cu un amestecator rotativ, presare și dispersare în solvent organic (acetona) pentru deshidratare și, apoi, schimbarea solventului organic acetona cu ciclohexan. Uscarea prin liofilizare a celulozei bacteriene deshidratate a condus la obținerea celulozei bacteriene uscate. Se stipulează în aceste invenții că celuloza obținută este sub forma de pulbere, dar nu se specifică dimensiunile acesteia. Se menționează, de asemenea, în aceste invenții ca materialul compozit se obține prin amestecarea în topitură a polimerului biodegradabil și a celulozei „pulbere”, de preferință în

# RO 131882 B1

1 concentrație de peste 30%, într-un dispozitiv cu șnec. Nu se specifică dimensiunile „pulberii”  
2 de celuloză bacteriană și nu se dau indicații asupra procedurii de amestecare. Corelând  
3 cu datele de literatură, se poate presupune că celuloza bacteriană obținută prin acest pro-  
4 cedeu are dimensiuni micrometrice. În cele două exemple ale acestor invenții se specifică drept  
5 polimeri-matrice biodegradabili doar acidul polilactic și un poliester de tip Bionore, care este  
6 un poliester de sinteză (nu microbial) de tip polibutilensuccinat și nu un polihidroxiceluloză.

7 O compoziție pentru piese auto de interior, conținând poliester alifatic și celuloză  
8 bacteriană, este descrisă de **JP 2007112859**. Compoziția conține două tipuri diferite de  
9 polihidroxiceluloză și celuloză bacteriană. Tipul de polihidroxiceluloză folosită nu este pre-  
10 cizat, dar, probabil, diferă prin numărul de atomi de carbon din catena laterală. Forma celulo-  
11 zei bacteriene folosite în amestec (uscată sau umedă) nu este specificată ci doar că ea este  
12 sub forma de micro/nanofibre cu diametrul de până la 1000 nm și factorul de formă între 1  
13 și 1000 și că este folosită în proporție de 0,1% până la 50%, ca agent de nucleere. Nu este  
14 menționat nimic referitor la funcția de ranforsare a celulozei bacteriene în aceasta invenție.

15 **C. Zhijiang, H. Chengwei, Y. Guang** au publicat un studiu, ***Poly***  
16 ***(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/bacterial cellulose composite porous***  
17 ***scaffold: Preparation, characterization and biocompatibility evaluation, în***  
18 ***Carbohydrate polymers, 2012***, referitor la prepararea prin liofilizare, caracterizarea și  
19 evaluarea biocompatibilității compozitelor pe bază de poli(3-hidroxiceluloză-co-4-hidroxiceluloză)  
20 și celuloză bacteriană folosite pentru prepararea scaffold-urilor, folosind acid trifluoracetic  
21 drept cosolvent; au fost evaluate caracteristicile scaffold-urilor obținute din compozitul poli(3-  
22 hidroxiceluloză-co-4-hidroxiceluloză) și celuloză bacteriană, capacitatea de biodegradare dar și  
23 activitatea biologică, compozitul fiind evaluat prin studii de adeziune celulară care au dovedit  
24 o biocompatibilitate mai bună a compozitului analizat decât a scaffold-urilor obținute doar din  
25 poli(3-hidroxiceluloză-co-4-hidroxiceluloză). De asemenea, C. J. Brigham, A. J. Sinsky au arătat  
26 în “Applications of polyhydroxycelulozes in the medical industry”, publicat în International  
27 Journal of Biotechnology for Wellness Industries, 1, 53-60, rezultatele unor studii de biode-  
28 gradabilitate și biocompatibilitate ale unor polihidroxiceluloză în sistemele de culturi celulare  
29 sau animale gazdă, care sugerează faptul că polihidroxicelulozele sunt materiale adecvate  
30 pentru fabricarea unor dispozitive medicale resorbabile.

31 Cererea de brevet **JP 2012087207** descrie o compoziție de rășină din biomasă, bio-  
32 degradabilă și cu rezistență termică și mecanică suficient de mare încât să substituie  
33 polimerii de sinteză pentru diferite aplicații, pe bază de acid lactic și acid 3-hidroxiceluloză sau  
34 3-hidroxiceluloză.

35 **F. Torres și colab.**, în articolul “***Biocompatibility of bacterial cellulose based***  
36 ***biomaterials*”, publicat în J. Funct. Biomater. 2012, 3(4); 864-878** se referă la posibilitatea  
37 utilizării celulozei bacteriene în nanocompozite alături de alte materiale pentru aplicații  
38 specifice; studiile *in vivo* și *in vitro* au arătat că celuloza bacteriană poate fi folosită în diferite  
39 aplicații medicale ca tratamentul plăgilor, arsurilor, ca piele artificială, obținerea de vase  
40 artificiale, scaffold-uri.

41 Soluțiile cunoscute prezintă o serie de dezavantaje legate de toxicitatea și corozivi-  
42 tatea ridicată a solvenților utilizați sau de lipsa biodegradabilității componentelor polimerice  
43 din materialele compozite rezultate.

44 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea resurselor natu-  
45 rale regenerabile pentru obținerea unor materiale compozite utilizabile în aplicații bio-  
medicale.

# RO 131882 B1

Nanocompozitul pe bază de polihidroxi-alcanoati și celuloză bacteriană conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, este constituit din 0,2 până la 20 părți nanofibre de celuloză bacteriană, până la 20 părți plastifiant și 60 până la 99,8 părți polihidroxi-alcanoat, care poate fi poli-(3-hidroxi-butirat) sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat).

Procedeul de obținere a nanocompozitului conform invenției constă în amestecarea componentelor într-un malaxor cu rotor sigma, cu rotire în contrasens, la o viteză cuprinsă între 20 și 60 min<sup>-1</sup>, timp de 3 până la 15 min, la o temperatură cuprinsă între 140 și 200°C, în funcție de polihidroxi-alcanoat și cantitatea de plastifiant, materialul rezultat fiind profilat pe valț și în final, mărunțit într-o moară cu cuțite rotative sau într-un amestecător rotativ timp de 10 până la 30 min la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, urmată de extrudare pe un extruder cu dublu-șneac cu L/D 20-30, la o temperatură variind între 140 și 200°C în funcție de tipul de polihidroxi-alcanoat și cantitatea de plastifiant, materialul rezultat fiind în final granulat.

Într-o variantă de realizare a procedurii, nanofibrele de celuloză bacteriană în formă pulverulentă uscată se obțin prin defibrilarea peliculelor umede de celuloză bacteriană, într-o cantitate de maximum 20% raportat la pelicula udă, într-un blender de mare putere timp de 15...60 min, suspensia de celuloză defibrilată fiind ulterior trecută printr-o moară coloidală, într-un număr de până la 5 treceri, apoi liofilizată și măcinată folosind o moară centrifugală la o viteză de minimum 5000 min<sup>-1</sup>.

Conform invenției, materialele nanocompozite se obțin folosind atât polimerul matrice (polihidroxi-alcanoati) cât și materialul de ranforsare (nanofibre de celuloză bacteriană) din resurse naturale regenerabile, care pot fi folosite, atât ca înlocuitori ai materialelor compozite cu fibre de sticlă, negru de fum și alte umpluturi nocive mediului dar și în aplicații biomedicale pentru obținerea de scaffolduri și dispozitive medicale. Aceste materiale nanocompozite se pot obține pe instalații de prelucrare în topitură, specifice polimerilor termoplastici, care permit obținerea cu buna productivitate a unor forme de mare complexitate. Nanofibrele de celuloză bacteriană se obțin sub formă pulverulentă, uscată pornind de la pelicule umede de celuloză bacteriană, fără să se folosească nici un fel de solvenți organici, toxici. Prin amestecare în topitură folosind procedeele de malaxare, extrudare, presare sau injecție a polihidroxi-alcanoatilor sub formă de pulbere sau granule cu nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, având sau nu agenți de tratare superficiali, se obțin materiale nanocompozite noi, 100% biodegradabile, caracterizate prin proprietăți mecanice mai bune comparativ cu polimerul de la care s-a plecat. Materialul nanocompozit se poate obține sub formă de plăci, fire sau granule fiind posibilă folosirea lui la obținerea diverselor repere pentru domeniul biomedical sau industrie.

Conform celor prezentate mai sus, nu există procedee care să permită obținerea nanofibrelor de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată pornind de la pelicule umede de celuloză bacteriană și nici a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloză bacteriană.

Procedeele de obținere conform invenției permit obținerea nanofibrelor de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată pornind de la pelicule umede de celuloză bacteriană și a unor nanocompozite cu caracteristici controlate, caracterizate printr-o dispersie uniformă a nanofibrelor de celuloză bacteriană în matricea de polihidroxi-alcanoat.

Procedeul de obținere a nanofibrelor de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, cu dimensiunile secțiunii între 10 și 200 nm, conform invenției, pornește de la pelicule umede de celuloză bacteriană care sunt defibrilate în cantitate mică de apă, de maximum 20% raportat la pelicula udă, folosind un blender de mare putere, timp de 10 până la 60 min,

# RO 131882 B1

1 suspensia de celuloză defibrilată cu ajutorul blenderului fiind trecută printr-o moară coloidală  
3 (0...5 treceri), apoi liofilizată și măcinată folosind o moară centrifugală (la o turație de  
minimum 5000 min<sup>-1</sup>).

5 Procedul de obținere a nanocompozitelor polimerice cu nanofibre de celuloză  
bacteriană sub formă pulverulentă conform invenției constă în aceea ca 0,2...20 părți  
7 nanofibre de celuloză bacteriană tratată sau nu cu organosilani, 0...20 părți plastifiant și  
60...99,8 părți polihidroxiclcanoat se amestecă 1) direct într-un malaxor dotat cu rotori sigma,  
9 cu rotire în contrasens, cu viteza cuprinsă între 20 și 80 min<sup>-1</sup> timp de 3...15 min, la o tempe-  
ratură cuprinsă între 140 și 200°C, în funcție de tipul de polihidroxiclcanoat folosit ca matrice  
11 polimerică și cantitatea de plastifiant, fiind apoi profilat pe valț în foaie, care se mărunțește  
într-o moară cu cuțite rotative, rezultând materialul nanocompozit A sau 2) mai întâi într-un  
13 amestecator rotativ timp de 10...30 min la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C și apoi într-  
un extruder dublu-șnec cu L/D = 20...30 la o temperatură variind între 140 și 200°C, în funcție  
15 de tipul de polihidroxiclcanoat folosit ca matrice polimerică și cantitatea de plastifiant, fiind  
apoi granulat și rezultând granule de material nanocompozit B.

17 Nanocompozitele din polihidroxiclcanoat și celuloză bacteriană sunt extrem de utile  
pentru multe domenii de aplicare deoarece sunt 100% biodegradabile și biocompatibile fiind  
19 utile atât în domeniul biomedical cât și în alte domenii, ca de exemplu cel al ambalajelor și  
al reperelor auto. Celuloza bacteriană este celuloza pură care nu necesită procedee supli-  
21 mentare de îndepărtare a hemicelulozelor, ligninei, proteinelor, cerurilor și a altor impurități,  
care se aplică de regulă pentru obținerea nanocelulozei din plante. În plus ambele compo-  
23 nente ale materialului compozit (celuloza și polihidroxiclcanoatul) se obțin din resurse rege-  
nerabile și nu sunt dăunătoare mediului înconjurător. Nanocompozitele din polihidroxi-  
25 alcanoat și nanofibre de celuloză bacteriană se obțin pe instalațiile de prelucrare în topitură  
specifice polimerilor termoplastici ceea ce elimină problemele ridicate de folosirea solvenților  
27 toxici, specifice procedului de obținere a compozitelor prin turnare din soluție sau ale pro-  
cedului de schimbare de solvent pentru obținerea celulozei uscate. În plus, procedeele de  
29 compoundare în topitură sunt extrem de avantajoase ca productivitate, impact asupra  
mediului și posibilității largi de obținere de forme extrem de complexe cu timp de prelucrare  
foarte scurt. Trebuie menționat faptul că obiectele din nanocompozite polihidroxiclcano-  
31 at/nanofibre de celuloză bacteriană nu sunt nocive mediului la terminarea duratei lor de  
viață, deoarece, așa cum s-a specificat, sunt din materiale 100% biodegradabile.

33 Invenția are următoarele avantaje:

35 - eliminarea consumului de materii prime derivând din prelucrarea petrolului, prin  
utilizarea atât a matricei polimerice cât și a nano-umpluturilor din resurse regenerabile;  
37 evitarea obținerii de produse secundare și deșeuri, care pun probleme de separare,  
recuperare sau distrugere;

39 - realizarea unor materiale cu caracteristici noi prin operații de prelucrare pe instalații  
de mare productivitate, specifice polimerilor termoplastici;

41 - materialele din polihidroxiclcanoat și nanofibre de celuloză bacteriană conform  
invenției pot fi folosite la obținerea de scaffolduri și dispozitive medicale dar și ca înlocuitori  
43 ai compozitelor tradiționale, cu fibre de sticlă, dăunătoare mediului, în aplicațiile tehnice în  
care aceste compozite polimerice se folosesc în prezent.

45 Nanofibrele de celuloză bacteriană obținute conform procedului invenției, precum  
și pelicula de celuloză bacteriană de la care s-a plecat, au fost caracterizate prin microscopie  
de forță atomică AFM pentru determinarea dimensiunilor fibrilelor și a gradului de defibrilare  
47 folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V și un cantilever de  
siliciu netratat, la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz.

# RO 131882 B1

Compozitele polimerice cu nanofibre de celuloză bacteriană obținute conform invenției au fost caracterizate prin:	1
- rezistență maximă la tracțiune și modulul de elasticitate utilizând o mașină universală Instron 3382 cu extensiometru video, celula de forță de 2KN, viteza de încercare de 2 mm/min, epruvete tip 5A conform SR EN ISO 527;	3
- microscopie de forță atomică AFM pentru determinarea dimensiunilor și dispersiei nanofibrelor în matricea de polimer folosind un microscop MultiMode 8 dotat cu un convertor Nanoscope V și un cantilever de siliciu netratat la temperatura camerei cu viteza de scanare de 1 Hz.	5
Se dau în continuare 10 exemple nelimitative de realizare a invenției.	7
<b>Exemplul 1</b>	9
200-300 g pelicule de celuloză bacteriană obținute prin biosinteză în cultură statică, ca de exemplu conform invenției <b>RO 126940</b> , se introduc într-un vas și se clătesc cu cantități suficiente de apă distilată pentru îndepărtarea eventualelor impurități din biosinteză sau de la post-tratare. Cu ajutorul unui blender de mare putere (minimum 600 W) și turație de minimum 15000 min <sup>-1</sup> , peliculele de celuloză bacteriană la care se adaugă o cantitate de maximum 20% apă distilată, raportat la pelicula udă, sunt defibrilate un timp total de 15 min la temperatura camerei în cicluri de 4-5 min fiecare. Celuloza defibrilată este liofilizată folosind un liofilizator FreeZone de 2,5 L. Celuloza obținută sub formă de spumă este apoi mărunțită într-o moară centrifugală de tip ZM 200 (Retsch), rezultând nanofibrile de celuloză uscată sub formă pulverulentă. Defibrilarea peliculei de celuloză bacteriană a fost pusă în evidență prin AFM comparativ cu pelicula inițială (fig. 1a - imaginea AFM a peliculei de celuloză bacteriană; fig. 1b - imaginea AFM a peliculei defibrilate conform exemplului 1).	11
<b>Exemplul 2</b>	13
Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că timpul total de defibrilare cu ajutorul blenderului este de 30 min. Imaginea AFM a fibrelor (fig. 1c) confirmă defibrarea mai avansată și dimensiunea mai mică a acestora.	15
<b>Exemplul 3</b>	17
Se lucrează ca la exemplul 1 cu deosebirea că, între defibrilarea peliculelor de celuloză bacteriană cu ajutorul blenderului și liofilizare se interpune o fază suplimentară de omogenizare folosind o moară coloidală (1 trecere).	19
<b>Exemplul 4</b>	21
Se lucrează ca la exemplul 3 cu deosebirea că celuloza bacteriană defibrilată cu ajutorul blenderului este trecută de 5 ori prin moara coloidală. Investigarea microscopică a fibrelor confirmă o defibrarea mai avansată.	23
<b>Exemplul 5</b>	25
O cantitate de 0,25 g nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, obținute conform exemplului 2, se amestecă cu 49,75 g PHB pulbere într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 170°C cu viteza de 40 rpm timp de 10 min. Compozitul obținut (C1) se profilează pe valț. Pentru caracterizare se presează plăci cu dimensiunile 150 x 150 x 2 mm din care se ștanțează epruvete pentru încercări mecanice la tracțiune având dimensiuni conform SR EN ISO 527. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1 comparativ cu PHB simplu, prelucrat în aceleași condiții (M1).	27
<b>Exemplul 6</b>	29
Se lucrează ca la exemplul 5 cu deosebirea ca 1,00 g nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, obținute conform exemplului 2, se amestecă cu 49,00 g PHB pulbere, obținându-se compozitul C2 cu caracteristicile mecanice din tabelul 1.	31

# RO 131882 B1

## 1 Exemplul 7

3 Se lucrează ca la exemplul 5 cu deosebirea ca 2,50 g nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, obținute conform exemplului 2, se amestecă cu 47,50 g PHB pulbere, obținându-se compozitul C3 cu caracteristicile mecanice din tabelul 1.

## 5 Exemplul 8

7 O cantitate de 1,00 g nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, uscată, obținute conform exemplului 1, se amestecă cu 49,00 g PHBV (12% polihidroxicvalerat) conținând 10% plastifiant tributilacetilcitrat într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 160°C cu viteza de 40 rpm timp de 8 min. Compozitul obținut (C4) se profilează pe valț, se presează în plăci, din care se ștanțează epruvete pentru încercări mecanice la tracțiune. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1 comparativ cu PHBV fără fibre de celuloză bacteriană, prelucrat în aceleași condiții (M2).

## 13 Exemplul 9

15 O cantitate de 1,00 g nanofibre de celuloză bacteriană sub formă pulverulentă, obținute conform exemplului 1, se dispersează în 50 g soluție 10% aminopropiltriectoxisilan în amestec 90:10 etanol:apă, se amestecă la temperatura camerei timp de 2 h, se lasă în vas descoperit timp de 24 h la temperatura camerei și, apoi, într-o etuvă la temperatura de 110°C timp de 1 h, rezultând nanofibre de celuloză bacteriană tratate cu aminosilan care se amestecă cu 49,00 g PHBV (12% polihidroxicvalerat) conținând 10% plastifiant tributilacetilcitrat într-un malaxor dotat cu rotorii sigma la temperatura de 160°C cu viteza de 40 rpm timp de 8 min. Compozitul obținut (C5) se profilează pe valț, se presează în plăci, din care se ștanțează epruvete pentru încercări mecanice la tracțiune (tabelul 1).

## 23 Exemplul 10

25 O cantitate de 5,50 g nanofibre celulozice sub formă pulverulentă, uscată, obținute conform exemplului 1, se amestecă cu 269,50 g PHB pulbere într-un amestecator rotativ timp de 20 min la temperatura camerei și apoi într-un extruder dublu șnec cu L/D = 20 la o temperatură variind între 140 și 170°C de la alimentare în capul de extrudare, firele obținute fiind granulate și rezultând granule de material compozit. Materialul compozit obținut nu prezintă semne de degradare.

31 *Tabelul 1*

33 Compozit	Rezistența maximă la tracțiune MPa	Modulul de elasticitate la tracțiune MPa
M1	264	2301
35 C1	281	2538
C2	29,9	2715
37 C3	258	2638
M2	22,8	1560
39 C4	239	1758
C5	245	1651



# RO 131882 B1

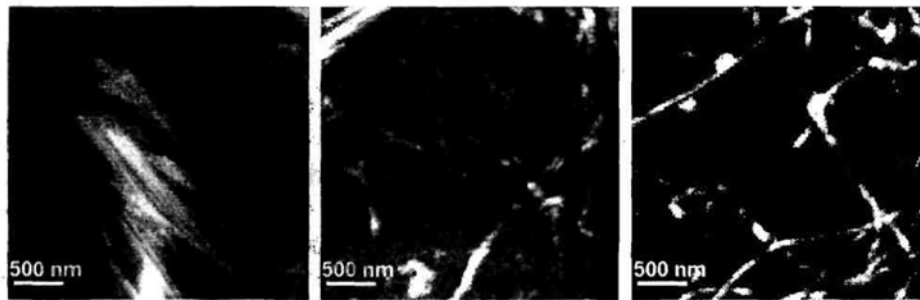
## Revendicări

1. Nanocompozit pe bază de polihidroxiclcanoat și celuloză bacteriană, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 0,2 până la 20 părți nanofibre de celuloză bacteriană, până la 20 părți plastifiant și 60 până la 99,8 părți polihidroxiclcanoat, care poate fi poli-(3-hidroxi-butirat) sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat). 3 5
2. Procedeu de obținere a nanocompozitului polimeric conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, acesta constă în amestecarea componentelor fie într-un malaxor cu rotor sigma, cu rotire în contrasens, la o viteză cuprinsă între 20 și 60 min<sup>-1</sup>, timp de 3 până la 15 min, la o temperatură cuprinsă între 140 și 200°C, în funcție de polihidroxiclcanoat și cantitatea de plastifiant, materialul rezultat fiind profilat pe valț și în final, mărunțit într-o moară cu cuțite rotative, fie într-un amestecător rotativ timp de 10 până la 30 min la o temperatură cuprinsă între 20 și 35°C, urmată de extrudare pe un extruder cu dublu-șneac cu L/D 20-30, la o temperatură variind între 140 și 200°C în funcție de tipul de polihidroxiclcanoat și cantitatea de plastifiant, materialul rezultat fiind în final granulat. 7 9 11 13 15
3. Procedeu de obținere a nanocompozitului polimeric conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, nanofibrele de celuloză bacteriană în formă pulverulentă uscată se obțin prin defibrilarea peliculelor umede de celuloză bacteriană, într-o cantitate de maximum 20% raportat la pelicula udă, într-un blender de mare putere timp de 15...60 min, suspensia de celuloză defibrilată fiind ulterior trecută printr-o moară coloidală, într-un număr de până la 5 treceri, apoi liofilizată și măcinată folosind o moară centrifugală la o viteză de minimum 5000 min<sup>-1</sup>. 17 19 21

(51) Int.Cl.

**D01F 8/02** (2006.01);

**C08B 37/00** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 176/2021