



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00955**

(22) Data de depozit: **03/12/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

(73) Titular:  
• **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 BAIA DE ARIEȘ NR. 2, BL. 7, AP. 2, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5, BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MUȘAT MIRUNA ISABELLE, STR. MAIOR NEDELCU NR. 131, RÂMNICU SĂRAT, BZ, RO;**  
• **ANTON LILIANA RODICA ELENA, BD.RÂMNICU SĂRAT NR.29, BL.11 A1, 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 TĂNASE 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 A, 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;**  
• **TRUSCA ROXANA, CALEA DOROBANȚILOR NR. 111-131, BL.9, SC.B, ET.6, AP.45, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **RĂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR.3, BL.52, SC.1, AP.2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **TRIFOI ANCUȚA, BD.INDEPENDENȚEI NR.71, SC.A, AP.5, BISTRIȚA, BN, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2015/059685 A1; D. R. LU, C. M. XIAO, S. J. XU, "STARCH-BASED COMPLETELY BIODEGRADABLE POLYMER MATERIALS", EXPRESS POLYMER LETTERS, NO. 6, VOL. 3, PP. 366-375, 2009**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDU DE OBȚINERE DE PRODUSE CU DISTRUGERE TOTALĂ ÎN MEDIU**



# RO 131977 B1

1           Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de obținere de produse cu  
distrugere totală în mediu care sunt de tipul filmelor, foliilor pentru ambalaje sau produselor  
3           termoformate de unică întrebuințare și care, în mediu, sunt biodegradabile și/sau  
hidrosolubile, cu solubilitate controlată, iar soluția rezultată după solubilizare poate fi  
5           biodegradată fie de anumite microorganisme, fie prin tratare cu nămol activ.

          Este cunoscută, de asemenea, o altă compoziție de material polimeric biodegradabil  
7           și un procedeu de obținere a acesteia, care este destinată industriei de polimeri pentru  
fabricarea ambalajelor alimentare, cosmetice sau pentru agricultură. Această compoziție este  
9           pe bază de alcool polivinilic, policlorură de vinil, amidon și glicerină [RO 128294 B1] și  
prezintă dezavantajul că este puțin probabil să se producă o reacție chimică între acești  
11          componenți incompatibili și să rezulte compozite cu proprietăți reproductibile, chiar dacă  
umplutura a fost funcționalizată. Valorile proprietăților materialelor date ca exemplu de  
13          realizare a invenției nu pun în evidență reacția chimică revendicată, ca, de altfel, niciuna din  
revendicări.

15          Mai sunt cunoscute compoziții biodegradabile compuse dintr-un amestec de  
polietilenă de joasă sau înaltă densitate, polietilena reciclată sub formă de oligomeri ai  
17          etilenei, amidon și alți aditivi de prelucrare din topitură care prezintă dezavantajul că au  
biodegradabilitate extrem de scăzută, dat fiind că în toate compozițiile revendicate procentul  
19          de polietilenă este extrem de ridicat și, de aceea, la scoaterea din uz și după biodegradarea  
în sol a produselor confecționate, din acestea va rămâne în sol sub formă perforată, însă cu  
21          perforații puține, întrucât cantitățile de amidon din aceste compoziții care a fost mâncat de  
microorganisme sunt reduse. După cum se știe, biodegradarea materialelor se produce în  
23          următoarele 4 faze: atașarea microorganismului de material și consumarea unor componenți  
în funcție de necesitățile proprii de alimentare, fragmentarea, dezintegrarea materialului sub  
25          formă de pulbere, transformarea pulberii în dioxid de carbon, apă și substanțe minerale [Paul  
Maria, Oana Cadar, Sergiu Cadar, Mircea Chintoanu, Nicolae Cioica, Maria Fenesan,  
27          Ana Balea, Violeta Pascalau, *Biopolimeri Naturali-Sursa de Materie Primă în realizarea  
ambalajelor biodegradabile, în vederea protejării mediului, ProEnvironment 4 (2011),  
29          139-146*]. Testarea materialelor biodegradabile revendicate de brevet a arătat că, după circa  
3          3 luni de biodegradare, aceste materiale se află încă în primul stadiu de biodistrucție din cele  
31          4 posibile, și anume acela al scăderii în greutate, determinată, desigur, de consumarea de  
către microorganisme a conținutului de amidon. Procedeu de obținere al acestor compoziții  
33          este greoi și conduce la degradarea polimerilor din amestec, întrucât se bazează pe multe  
prelucrări repetate sub acțiunea distructivă a temperaturii și a solicitărilor de forfecare  
35          [RO 111085 B1].

          Mai este, de asemenea, cunoscută o compoziție care se poate distruge în mediu atât  
37          prin biodegradare, deoarece conține unul din componenții: amidon, gluten, nămol de  
fermentație, dextrină, cât și prin autooxidarea altor componenți de tipul copolimer etilenă -  
39          acetat de vinil, cauciuc natural, datorită prezenței în această compoziție a unor agenți de  
tipul sărurilor metalelor tranziționale care promovează procesul [RO 99-00475 A]. Această  
41          compoziție prezintă, printre dezavantaje, faptul că matricea polimerică de bază în care sunt  
încorporați acești componenți este polietilena, polimer care nu se biodegradează, și faptul  
43          că autooxidarea materialelor polimerice este un proces extrem de lent, practic echivalent cu  
lipsa degradării în perioade de timp rezonabile.

45          Se mai cunoaște o compoziție pe bază de rășină epoxidică și nanotuburi de carbon,  
dar care prezintă dezavantajul că amidonul este folosit ca agent de dispersare  
47          [RO 128730 A2].

# RO 131977 B1

În scopul obținerii unor materiale biodegradabile, se cunosc o compoziție și un procedeu pentru fabricarea unor materiale biodegradabile [RO 128741 B1] pentru ambalaje, care prezintă dezavantajul că sunt de tip expandat și că se bazează pe alcool polivinilic cu grad de hidroliză 80...85%, ceea ce înseamnă că solubilizarea nu este controlată, întrucât procesul este aproape instantaneu în apă rece. Se mai cunoaște, de asemenea, o compoziție și un procedeu de obținere a unor produse hidrosolubile de tip folie, care prezintă același dezavantaj, și anume acela al pierderii imediate la contactul cu apă rece a integrității, aceste produse fiind confecționate tot din materiale pe bază de alcool polivinilic cu grad de hidroliză 80...85% [RO 116905 B1]. Din acest motiv, aceste tipuri de materiale necesită condiții speciale de depozitare și transport, întrucât, la contactul cu apa rece, își pierd imediat integritatea.

Se mai cunoaște o compoziție și un procedeu de obținere a unor materiale biodegradabile pe bază de alcool polivinilic și amidon, care însă prezintă dezavantajul că au în compoziție materiale care asigură rezistență la șoc și au altă destinație decât cea a materialelor realizabile conform invenției [RO 130349 A0].

Este cunoscută, de asemenea, o compoziție și un procedeu prin care se realizează, prin tehnici din topitură, compozite biodegradabile care conțin componente pentru creșterea proprietăților fizico mecanice de tipul silicaților stratificați și/sau poliesteri hiperramificați, și care sunt destinate ambalajelor nealimentare. Aceste compozite prezintă dezavantajul că silicatul stratificat nu este exfoliat și de aceea proprietățile mecanice sunt scăzute [RO 121692 B1]. De asemenea, se mai cunoaște un procedeu de obținere a unei compoziții biodegradabile. Compoziția conform acestui document conține amidon (0...60%), alcool polivinilic (30...80%) și diverse substanțe folosite ca aditivi, printre care ureea, bioxidul de siliciu, glicol, formamidă. Procedeu pentru obținerea acestei compoziții, prezentat în mare, constă în măcinarea amidonului și alcoolului polivinilic, amestecarea acestora și aditivarea lor, stabilizarea amestecului pentru o perioadă, extruderea și tăierea în peleți, stabilizarea acestora înainte de obținerea produselor finite biodegradabile [WO 2015/059685 A1]. Tot în literatura de specialitate, în articolul **Starch-based completely biodegradable polymer materials, eXPRESS Polymer Letters Vol.3, No.6 (2009) 366–375, de D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu**, se prezintă posibilitatea obținerii de compoziții biodegradabile cu aplicație în industria alimentară, în agricultură sau în domeniul medical, compoziții ce se pot obține prin combinarea amidonului cu alcoolul polivinilic, cu celuloza sau derivații ei, cu policaprolactona în prezența sau absența polioliilor ca plastifianți.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în alegerea unor elemente constitutive și în stabilirea rapoartelor dintre acestea pentru a rezulta compoziții care să poată fi folosite la obținerea prin procedee sigure și eficiente de produse cu viață scurtă și distrugere totală în mediu, controlată, destinate folosirii ca ambalaje cu viață scurtă de diferite tipuri.

Compoziția pentru produse cu distrugere totală în mediu, de tipul ambalajelor, pe bază de amidon și alcool polivinilic, conform invenției, este constituită din până la 100 părți amidon, până la 100 părți alcool polivinilic, până la 30 părți policaprolactonă, până la 10 părți materiale derivate din lemn de tip nanoceluloză, până la 7 părți oxizi metalici de magneziu, aluminiu, siliciu sau titan, 5...50 părți plastifiant, 0,01...5 părți stabilizator antioxidant de prelucrare uzual, până la 0,5 părți agent de accelerare a curgerii de tip stearați metalici, 0,01...0,3 părți coloranți de tipul pigmentilor organici pentru polimeri, părțile sunt exprimate în părți în greutate, raportate la total amestec.

# RO 131977 B1

1 În realizări preferate, în compoziția conform invenției, alcoolul polivinilic are grad de  
hidroliză de 89...98,9%, iar gradul de polimerizare de 500...2100, de preferință 1250...2100,  
3 folosit în concentrație preferată de până la 85 părți în greutate, raportate la total amestec;  
amidonul are conținut variabil de amiloză de 25...80%, de preferință 30...50%, provine din  
5 porumb și este folosit în concentrație preferată de 30...70 părți în greutate, raportate la total  
amestec; și plastifiantul folosit este un compus cu azot de tipul formamidă, etanolamina,  
7 acetamida, uree, aminoacizi, glicoli, polioli, sorbitol, acid citric, folosit în concentrație  
preferată de 7...39 părți în greutate, raportate la total amestec.

9 Procedul de obținere a compoziției conform invenției constă în următoarele etape:  
- se amestecă alcoolul polivinilic și/sau amidonul, și/sau policaprolactona în stare  
11 solidă uscată cu ceilalți componenți solizi din compoziție, apoi cu cei lichizi;

- amestecul se lasă să se matureze timp de 48 h;

13 - acest amestec este extrus pe extruder clasic cu un singur melc la o temperatură de  
50...95°C, de preferință 60...90°C, cu timpi scurți de staționare în extrudare de 3...20 min, de  
15 preferință 3...7 min, și granulat în granulator uzual în industria materialelor plastice;

- granulele rezultate se prelucrează în produs finit, prin extrudare, la temperatură de  
17 110...180°C, de preferință 120...150°C, pe aparate cu unul sau cu doi melci, de preferință cu  
doi melci, cu sau fără zone de eliminare a volatilelor, în filme cu solubilitate controlată în apă,  
19 destinate producției de ambalaje sau în plăci, care după uscare sub ventilație la o  
temperatură de 85...90°C, până la un conținut de apă de maximum 1%, se prelucrează prin  
21 termoformare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

23 - compoziția se distruge total în mediu întrucât conține amidon care este hidrolizat  
și oxidat cu ajutorul enzimelor, alcoolul polivinilic se solubilizează în apă, iar soluția rezultată,  
25 neagresivă pentru mediu, poate fi biodegradată fie de anumite microorganisme, fie prin  
tratare cu nămol activ [**Noian ITU în Association with ExcelPlas Australia, environment  
27 Australia Biodegradable Plastics-Developments and Environmental Impacts,  
Ref:311-01 October 2002**];

29 - compoziția nu se solubilizează instantaneu în apă ci în perioade de timp controlate  
întrucât folosește alcool polivinilic cu structură chimică controlată astfel încât atât numărul  
31 interacțiunilor intra- și intermoleculare între conținutul propriu de grupări hidroxil și moleculele  
de apă, cât și conținutul rezidual de 4 grupări acetat să fie mai mare sau mai mic în funcție  
33 de aplicația dorită pentru materialul rezultat conform compoziției și procedurii propus;

- materialele rezultate conform compoziției și procedurii propus sunt prietenoase  
35 mediului, întrucât polimerul care reprezintă matricea majoritară este un polizaharid de  
proveniență regenerabilă din resurse extrem de abundente, foarte versatil în termeni de  
37 modificare fizică și chimică, cu preț de cost relativ scăzut (cartof, porumb, orez, banane etc.)  
și pentru că aceste materiale sunt biodegradabile datorită unei selecții adecvate a celorlalți  
39 componenți din compoziție;

- bioplasticele realizabile conform compoziției și procedurii propus au  
41 biodegradabilitate sporită și prin aceea că se folosesc aditivi care permit anumite tipuri și  
nivele de structurare morfologică. În funcție de aceste caracteristici ale morfologiei, bioatacul  
43 se produce în timp mai scurt sau mai lung;

- compoziția are proprietăți mecanice îmbunătățite și higroscopicitate redusă, întrucât  
45 include componenți special selectați, astfel încât prezintă atracții reciproce sub forma  
legăturilor secundare de valență, și, de aceea, structurări morfologice compacte, de interes  
47 practic, realizate în utilaje specifice care permit eliminarea conținutului rezidual de apă;

# RO 131977 B1

- bioplasticele realizabile conform compoziției și procedului propus nu se expandează în timpul fabricației și nu prezintă nici fenomenele de eliminare în timp a plastifiantilor, nici de rigidizare ca urmare a pierderii plastifiantului și a post cristalizării polimerului regenerabil prin retrogradare, temperatura tranziției vitroase fiind mai ridicată decât cea la care se realizează de obicei stocarea;

- procedeul de obținere al noilor bioplastice este astfel conceput încât elimină degradarea polimerului regenerabil, posibilă prin depolimerizare în amidon dextrinizat, și/sau olizaharide și zaharuri ca urmare a acțiunii îndelungate a factorilor de distrucție de natură mecanică (presiune, viteze de forfecare, viteza melcului) sau termică, în corelație strictă cu gradul de plastifiere;

- fabricația compoziției conform procedului propus contribuie la dezvoltarea națională durabilă, întrucât asigură un bun echilibru între folosirea resurselor regenerabile, protecția mediului și dezvoltarea forței de muncă într-un bun climat economico-social.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1

Într-un amestecător pentru materiale solide specific industriei de mase plastice se introduc 39 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliză 89 și masa moleculară 1259, 17 kg amidon de porumb, 5,6 kg policaprolactonă, 0,84 kg stearil stearamidă, 2,8 kg uree, 1,58 kg formamidă și se amestecă la temperatura mediului înconjurător timp de 30 min, după care, în amestecul solid astfel obținut, se adaugă în trepte 33,5 kg polietilen glicol și se continuă amestecarea timp de 40 min până când pulberea curge uniform fără a se aglomera. Amestecul astfel obținut se lasă la maturat 40 h după care se extrude într-un extruder cu dublu șnec și cu zone de degazare la temperatura de 160°C, timp de staționare în cilindru de 10 min în filme sau folii de grosimea dorită, din care se confecționează ulterior ambalaje cu distrugere totală în mediu. Proprietățile materialelor rezultate sunt prezentate în tabelul 1:

Tabelul 1

Proprietate, metodă de determinare, UM	Valori
Rezistența la tracțiune, STAS 5878, MPa	715
Alungire la rupere, STAS 5878, %	400
Grosime, mm	1
Temperatura tranziției sticloase, măsurători DSC, °C	37

## Exemplul 2

Într-un amestecător pentru materiale solide specific industriei de mase plastice, se introduc 42 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliză 98 și masa moleculară 1250, 20 kg amidon de porumb, 10 kg nanoceluloză, 0,84 kg stearil stearamidă, 11,37 kg uree, 4,15 kg formamidă, 0,48 kg bioxid de siliciu, 2 kg pigment organic roșu, și se amestecă la temperatura mediului înconjurător timp de 25 min, după care, în amestecul solid astfel obținut, se adaugă în trepte 9,16 kg glicerină și se continuă amestecarea timp de 45 min, până când pulberea curge uniform fără a se aglomera. Amestecul astfel obținut se lasă la maturat 48 h, după care se extrude într-un extruder cu un singur șnec la 95°C, iar granulele rezultate se prelucrează într-un extruder cu dublu șnec și cu zone de degazare la temperatura de 175°C, timp de staționare în cilindru de 15 min, în plăci din care se confecționează ulterior, prin termoformare mecanică, ambalaje cu distrugere totală în mediu.

# RO 131977 B1

1 Proprietățile materialelor rezultate sunt prezentate în tabelul 2:

3 *Tabelul 2*

Proprietate, Metodă de determinare, UM	Valori
5 Rezistența la tracțiune, STAS 5878, MPa	73
7 Rezistența la șoc Izod, kJ/m <sup>2</sup> , epruvete necrestate/crestare, ciocan 2 J, 20°C	32,5/17,63
Duritatea, °Sh A	801
9 Stabilitatea dimensională, variație lungime/lățime după 15 min la T= 100°C,%	0,002/0,01
11 Temperatura tranziției sticloase, °C	50
Densitate, STAS 12633-1988, g/cm <sup>3</sup>	157

13

### Exemplul 3

15

Într-un amestecător pentru materiale solide specific industriei de mase plastice se introduc 40 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliză 98 și masa moleculară 1250, 21 kg amidon de porumb, 5 kg nanoceluloză, 0,84 kg stearil stearamidă, 11,37 kg uree, 4 kg acetamidă, 0,79 kg bioxid de siliciu, 5 kg pigment organic verde și se amestecă la temperatura mediului înconjurător timp de 25 min, după care în amestecul solid astfel obținut se adaugă în trepte 12 kg polietilen glicol și se continuă amestecarea timp de 45 min, până când pulberea curge uniform fără a se aglomera. Amestecul astfel obținut se lasă la maturat 50 h, după care se extrude într-un extruder cu un singur șneac la 95°C, iar granulele rezultate se prelucrează într-un extruder cu dublu șneac și cu zone de degazare la temperatura de 165°C, timp de staționare în cilindru de 10 min în plăci din care se confecționează ulterior prin termoformare mecanică ambalaje cu distrugere totală în mediu. Proprietățile materialelor rezultate sunt prezentate în tabelul 3:

27

*Tabelul 3*

29

Proprietate, Metodă de determinare, UM	Valori
Rezistența la tracțiune, STAS 5878, MPa	62
31 Duritatea, °Sh A	90
33 Stabilitatea dimensională, variație lungime/lățime după 15 min la T = 100°C,%	0,015/0,01
35 Rezistența la soc Izod, kJ/m <sup>2</sup> , epruvete necrestate/crestare, ciocan 2 J, 20°C	19,3/9,5
Temperatura tranziției sticloase, °C	32
37 Densitate, STAS 12633 - 1988, g/cm <sup>3</sup>	152

# RO 131977 B1

## Revendicări

1. Compoziție pentru produse cu distrugere totală în mediu, de tipul ambalajelor, pe bază de amidon și alcool polivinilic, **caracterizată prin aceea că** este constituită din: până la 100 părți amidon, până la 100 părți alcool polivinilic, până la 30 părți policaprolactonă, până la 10 părți materiale derivate din lemn de tip nanoceluloză, până la 7 părți oxizi metalici de magneziu, aluminiu, siliciu sau titan, 5...50 părți plastifiant, 0,01...5 părți stabilizator antioxidant de prelucrare uzual, până la 0,5 părți agent de accelerare a curgerii de tip stearați metalici, 0,01...0,3 părți coloranți de tipul pigmentilor organici pentru polimeri, părțile fiind exprimate în părți în greutate, raportate la total amestec. 3 5 7 9
2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** alcoolul polivinilic are grad de hidroliză de 89...98,9%, iar gradul de polimerizare de 500...2100, de preferință 1250...2100, folosit în concentrație preferată de până la 85 părți în greutate, raportate la total amestec. 11 13
3. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** amidonul are conținut variabil de amiloză de 25...80%, de preferință 30...50%, provine din porumb și este folosit în concentrație preferată de 30...70 părți în greutate, raportate la total amestec. 15 17
4. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** plastifiantul folosit este un compus cu azot de tipul formamidă, etanolamină, acetamidă, uree, aminoacizi, glicoli, polioli, sorbitol, acid citric, folosit în concentrație preferată de 7...39 părți în greutate, raportate la total amestec. 19 21
5. Procedeu de obținere a compoziției definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că:** 23
- se amestecă alcoolul polivinilic și/sau amidonul, și/sau policaprolactona în stare solidă uscată cu ceilalți componenți solizi din compoziție, apoi cu cei lichizi; 25
  - amestecul se lasă să se matureze timp de 48 h;
  - acest amestec este extrus pe extruder clasic cu un singur melc la o temperatură de 50...95°C, de preferință 60...90°C, cu timpi scurți de staționare în extrudare de 3...20 min, de preferință 3...7 min, și granulat în granulator uzual în industria materialelor plastice; 27 29
  - granulele rezultate se prelucrează în produs finit, prin extrudare, la temperatură de 110...180°C de preferință 120...150°C pe aparate cu unul sau cu doi melci, de preferință cu doi melci, cu sau fără zone de eliminare a volatilelor, în filme cu solubilitate controlată în apă, destinate producției de ambalaje sau în plăci, care, după uscare sub ventilație la o temperatură de 85...90°C până la un conținut de apă de maximum 1%, se prelucrează prin termoformare. 31 33 35

