



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00955

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

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

(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;
• 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 NEDELICU 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

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU PRODUSE CU DISTRUGERE TOTALĂ ÎN MEDIU

(57) Rezumat:

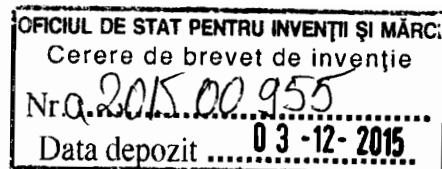
Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de obținere a acesteia, utilizată pentru fabricarea unor produse biodegradabile. Compoziția conform invenției conține amidon, alcool polivinilic cu proprietăți structurale selectate, policaprolactonă, materiale derivate din lemn, oxizi metalici, agenți de accelerare a curgerii, alți aditivi de prelucrare din topitură. Procedeu conform invenției constă în amestecarea componentelor solizi cu

cei lichizi, după care amestecul este supus procesului de extrudare în două faze, pe un extruder cu un singur melc, la o temperatură de maximum 90°C, urmat de un extruder cu doi melci, la o temperatură de 110...180°C, rezultând granule care se prelucurează ulterior în filme sau folii pentru produse de unică folosință.

Revendicări: 5

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 PRODUSE CU DISTRUGERE TOTALA IN MEDIU DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie si un procedeu de obtinere produse cu distrugere totala in mediu care sunt de tipul filmelor, foliilor pentru ambalaje sau produselor termoformate de unica intrebuintare si care in mediu sunt biodegradabile si/sau hidrosolubile cu solubilitate controlata, iar solutia rezultata dupa solubilizare poate fi biodegradata fie de anumite microorganisme fie prin tratare cu namol activ

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 [1] si prezinta dezavantajul ca este putin probabil sa se produca o reactie chimica intre acesti componenti incompatibili si sa rezulte compozite cu proprietati reproductibile chiar daca umplutura a fost functionalizata. Valorile proprietatilor materialelor date ca exemplu de realizare a inventiei nu pun in evidenta reactia chimica revendicata, ca de altfel, nici una din revendicari.

Mai sunt cunoscute compozitii biodegradabile compuse dintr-un amestec de polietilena de joasa sau inalta densitate, polietilena recicлата sub forma de oligomeri ai etilenei, amidon si alti aditivi de prelucrare din topitura care prezinta dezavantajul ca au biodegradabilitate extrem de scazuta dat fiind ca in toate compozitiile revendicate procentul de polietilena este extrem de ridicat si de aceea, la scoaderea din uz si dupa biodegradare in sol a produselor confectionate din acestea va ramane in sol sub forma perforata inasa cu perforatii putine intrucat cantitatile de amidon din aceste compozitii care a fost mancat de microorganisme sunt reduse. Dupa cum se stie biodegradarea materialelor se produce in urmatoarele 4 faze: atasarea microorganismului de material si consumarea unor componenti in functie de necesitatile proprii de alimentare, fragmentarea, dezintegrarea materialului sub forma de pulbere, transformarea pulberii in dioxid de carbon, apa si substante minerale [2]. Testarea materialelor biodegradabile revendicate de brevet a aratat ca, dupa cca. 3 luni de biodegradare, aceste materiale se afla inca in primul stadiu de biodistructie din cele 4 posibile si anume acela al scaderii in greutate determinata desigur de consumarea de catre microorganisme a continutului de amidon. Procedeu de obtinere al acestor compozitii este greoi si conduce la degradarea polimerilor din amestec intrucat se bazeaza pe multe prelucrari repetate sub actiunea distructiva a temperaturii si a solicitarilor de forfecare [3].

Mai este deasemeni cunoscuta o compozitie care se poate distruge in mediu atat prin biodegradare deoarece contine unul din componentii: amidon, gluten, namol de fermentatie, dextrina, cat si prin autooxidarea altor componenti de tipul copolimer etilena – acetat de vinil, cauciuc natural datorita prezentei in aceasta compozitie a unor agenti de tipul saruri ale metalelor tranzitionale care promoveaza procesul [4]. Aceasta compozitie prezinta printre dezavantaje, faptul ca matricea polimerica de baza in care sunt incorporati acesti componenti este polietilena, polimer care nu se biodegradeaza si faptul ca autooxidarea materialelor polimerice este un proces extrem de lent practic echivalent cu lipsa degradarii in perioade de timp rezonabile.

Se mai cunoaste o compozitie pe baza de rasina epoxidica si nanotuburi de carbon, dar care prezinta dezavantajul ca amidonul este folosit ca agent de dispersare [5]

In scopul obtinerii unor materiale biodegradabile se cunoaste o compozitie si un procedeu pentru fabricarea unor materiale biodegradabile [6] pentru ambalaje care prezinta dezavantajul ca sunt de tip expandat si ca se bazeaza pe alcool polivinilic cu grad de hidroliza 80 – 85% ceea ce inseamna ca solubilizarea nu este controlata

intrucat procesul este aproape instantaneu in apa rece. Se mai cunoaste deasemeni o compozitie si un procedeu de obtinere al unor produse hidrosolubile de tip folie care prezinta acelasi dezavantaj si anume acela al pierderii imediate la contactul cu apa rece a integritatii acestor produse fiind confectionate tot materiale pe baza de alcool polivinilic cu grad de hidroliza 80 – 85% [7]. Din acest motiv aceste tipuri de materiale necesita conditii speciale de depozitare si transport intrucat la contactul cu apa rece isi pierde imediat integritatea.

Se mai cunoaste o compozitie si un procedeu de obtinere a unor materiale biodegradabile pe baza de alcool polivinilic si amidon care insa prezinta dezavantajul ca au in compozitie materiale care asigura rezistenta la soc si au alta destinatie decat cea a materialelor realizabile conform inventiei [8].

Este cunoscuta deasemeni o compozitie si un procedeu prin care se realizeaza prin tehnici din topitura compozite biodegradabile care contin componentii pentru cresterea proprietatilor fizico-mecanice de tipul silicatilor stratificati si/sau poliesteri hiperramificati si care sunt destinate ambalajelor nealimentare. Aceste compozite prezinta dezavantajul ca silicatul stratificat nu este exfoliat si de aceea proprietatile mecanice sunt scazute [9].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in alegerea unor elemente constitutive si in stabilirea raportelor dintre acestea pentru a rezulta compozitii care sa poata fi folosite la obtinerea prin procedee sigure si eficiente de produse cu viata scurta si distrugere totala in mediu, controlata, destinate folosirii ca ambalaje cu viata scurta de diferite tipuri.

Compozitia conform inventiei destinata fabricatiei de produse cu distrugere totala in mediu controlata, de tipul ambalajelor consta in aceea ca este constituita din urmatoarele componente (0 – 100)%, de preferinta (15 – 65)% amidon, (100 – 0)% de preferinta (85 – 0)% alcool polivinilic, (0 – 30)% policaprolactona, (0 – 50)% de preferinta (10 – 30)% materiale derivate din lemn, (0 – 10)% de preferinta (0 – 7)% oxizi de magneziu, aluminiu, siliciu sau titan, (5 – 50)% de preferinta (10 – 30)% plastifianti sau amestec de plastifianti, (0.01 – 5)% de preferinta (0.07 – 0.2)% stabilizatori, (0 – 0.5)% de preferinta (0.02 – 0.3)% agenti de accelerare a curgerii, (0.01 – 0.3)% de preferinta (0.01 – 0.15)% coloranti.

Procedeu conform inventiei de obtinere de produse cu viata scurta si distrugere totala in mediu de tipul ambalajelor consta in aceea ca alcoolul polivinilic si/sau amidonul, si/sau policaprolactona sunt amestecati in stare uscata (solida) cu ceilalti componentii solizi din compozitie, iar apoi cu cei lichizi lichizi, amestecul fiind lasat sa se matureze timp de 48 ore. Acest amestec este apoi extrus pe extrudare clasice cu un singur melc la temperatura de 50-95°C de preferinta 60 – 90°C si timpi scurti de stationare in extrudare de 3-20 min. de preferinta 3-7 min. si granulat in granulatoare folosite curent in industria materialelor plastice urmand ca granulele rezultate se fie prelucrate ulterior prin extrudare, la temperaturi din domeniul 110°C - 180°C de preferinta 120°C - 150°C pe aparate cu un singur melc sau cu doi melci, de preferinta cu doi melci, extrudare cu sau fara zone de eliminare a volatilelor, in filme cu solubilitate controlata in apa destinate productiei de ambalaje sau in placi care dupa uscare sub ventilatie la 85-90°C pana la un continut de apa max. 1% se prelucreaza prin termoformare.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- Compozitia se distruge total in mediu intrucat contine amidon care este hidrolizat si oxidat cu ajutorul enzimelor, alcoolul polivinilic se solubilizeaza in apa iar solutia rezultata, neagresiva pentru mediu, poate fi biodegradata fie de anumite microorganisme, fie prin tratare cu namol activ [10]

- Compozitia nu se solubilizeaza instantaneu in apa ci in perioade de timp controlate intrucat foloseste alcool polivinilic cu structura chimica controlata astfel incat atat numarul interactiunilor intra si intermoleculare intre continutul propriu de grupari hidroxil si moleculele de apa cat si continutul rezidual de 4 grupari acetat sa fie mai mare sau mai mic in functie de aplicatia dorita pentru materialul rezultat conform compozitiei si procedului propus;
- Materialele rezultate conform compozitiei si procedului propus sunt prietenoase mediului intrucat polimerul care reprezinta matricea majoritara este un polizaharid de provenienta regenerabila din resurse extrem de abundente, foarte versatil in termeni de modificare fizica si chimica, cu pret de cost relativ scazut (cartof, porumb, orez, banane, etc.) si pentru ca aceste materiale sunt biodegradabile datorita unei selectii adecvate a celorlalti componente din compozitie
- Bioplasticele realizabile conform compozitiei si procedului propus au biodegradabilitate sporita si prin aceea ca se folosesc aditivi care permit anumite tipuri si nivele de structurare morfologica. In functie de aceste caracteristici ale morfologiei bioatacul se produce in timp mai scurt sau mai lung.
- Compozitia are proprietati mecanice imbunatatite si higroscopicitate redusa intrucat include componente special selectati astfel incat prezinta atractii reciproce sub forma legaturilor secundare de valenta si de aceea structurari morfologice compacte, de interes practic realizate in utilaje specifice care permit eliminarea continutului rezidual de apa.
- Bioplasticele realizabile conform compozitie si procedului propus nu se expandeaza in timpul fabricatiei si nici nu prezinta fenomenele de eliminare in timp a plastifiantilor si nici pe cele de rigidizare ca urmare a pierderii plastifiantului si a post cristalizarii polimerului regenerabil prin retrogradare, temperatura tranzitiei vitroase fiind mai ridicata decat cea la care se realizeaza de obicei stocarea;
- Procedul de obtinere al noilor bioplastice este astfel conceput incat elimina degradarea polimerului regenerabil posibila prin depolimerizare in amidon dextrinizat, si/sau olizaharide si zaharuri ca urmare a actiunii indelungate a factorilor de distructie de natura mecanica (presiune, viteze de forfecare, viteza melcului) sau termica in corelatie stricta cu gradul de plastifiere;
- Fabricatia compozitiei conform procedului propus contribuie la dezvoltarea nationala durabila intrucat asigura un bun echilibru intre folosirea resurselor regenerabile, protectia mediului si dezvoltarea fortei de munca intr-un bun climat economico – social.

Se dau in continuare 3 exemple de realizare a inventiei

Exemplul 1

Intr-un amestecator pentru materiale solide specific industriei de mase plastice se introduc 39 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliza 89 si masa moleculara 1259, 17 kg amidon de porumb, 5.6 kg policaprolactona, 0.84 kg stearil stearamida, 2.8 kg uree, 1.58 kg formamida si se amesteca la temperatura mediului inconjurator timp de 30 min. dupa care in amestecul solid astfel obtinut se adauga in trepte 33.5 kg polioli si se continua amestecarea timp de 40 min. pana cand pulberea curge uniform fara a se aglomera. Amestecul astfel obtinut se lasa la maturat 40 ore dupa care se extrude intr-un extruder cu dublu snec si cu zone de degazare la temperatura de 160⁰ C, timp de stationare in cilindru de 10 min. in filme sau folii de grosimea dorita din care se confectioneaza ulterior ambalaje cu distrugere totala in mediu. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietate, metoda de determinare, UM	Valori
Rezistentă la tracțiune, STAS 5878, MPa	7.15
Alungire la rupere, STAS 5878, %	400
Grosime, mm	0.1
Temperatura tranziției sticloase, masuratori DSC, °C	37

Exemplul 2

Intr-un amestecator pentru materiale solide specific industriei de mase plastice se introduc 42 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliza 98 si masa moleculara 1250, 20 kg amidon de porumb, 10 kg nanoceluloza, 0.84 kg stearil stearamida, 11.37 kg uree, 4.15 kg formamida, 0.48 kg bioxid de siliciu, 2 kg colorant si se amesteca la temperatura mediului inconjurator timp de 25 min. dupa care in amestecul solid astfel obtinut se adauga in trepte 9.16 kg polioli si se continua amestecarea timp de 45 min. pana cand pulberea curge uniform fara a se aglomera. Amestecul astfel obtinut se lasa la maturat 48 ore dupa care se extrude intr-un extruder cu un singur snec la 95 °C iar granulele rezultate se prelucreaza intr-un extruder cu dublu snec si cu zone de degazare la temperatura de 175°C, timp de stationare in cilindru de 15 min. in placi din care se confectioneaza ulterior prin termoformare mecanica ambalaje cu distrugere totala in mediu. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 2

Proprietate, Metoda de determinare, UM	Valori
Rezistentă la tracțiune, STAS 5878, MPa	7,3
Rezistentă la soc Izod, kJ/m ² , epruvete necrestate / crestate, ciocan 2 J, 20°C	32.5 / 17.63
Duritatea, °Sh A	80.1
Stabilitatea dimensională, variație lungime / latime după 15 min. la T = 100°C, %	0.002/ 0.01
Temperatura tranziției sticloase, °C	50
Densitate, STAS 12633 – 1988, g/cm ³	1.57

Exemplul 3

Intr-un amestecator pentru materiale solide specific industriei de mase plastice se introduc 40 kg alcool polivinilic cu grad de hidroliza 98 si masa moleculara 1250, 21 kg amidon de porumb, 5 kg nanoceluloza, 0.84 kg stearil stearamida, 11.37 kg uree, 4 kg acetamida, 0.79 kg bioxid de siliciu, 5 kg colorant si se amesteca la temperatura mediului inconjurator timp de 25 min. dupa care in amestecul solid astfel obtinut se adauga in trepte 12 kg polioli si se continua amestecarea timp de 45 min. pana cand pulberea curge uniform fara a se aglomera. Amestecul astfel obtinut se lasa la maturat 50 ore dupa care se extrude intr-un extruder cu un singur snec la 95 °C iar granulele rezultate se prelucreaza intr-un extruder cu dublu snec si cu zone de degazare la temperatura de 165°C, timp

de stationare in cilindru de 10 min. in placi din care se confectioneaza ulterior prin termoformare mecanica ambalaje cu distrugere totala in mediu. Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 3

Proprietate, Metoda de determinare, UM	Valori
Rezistenta la tractiune, STAS 5878, MPa	6.2
Duritatea, °Sh A	90
Stabilitatea dimensionala, variatie lungime / latime dupa 15 min. la T = 100°C, %	0.015 / 0.01
Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , epruvete necrestate / crestate, ciocan 2 J, 20°C	19.3 / 9.5
Temperatura tranzitiei sticloase, °C	32
Densitate, STAS 12633 – 1988, g/cm ³	1.52

**COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU PRODUSE CU DISTRUGERE TOTALA IN MEDIU
DESCRIERE****REVENDICARI**

1. Compozitia pentru produse cu distrugere totala in mediu controlata, de tipul ambalajelor consta in aceea ca este constituita din urmatoarele componente exprimate in parti in greutate raportate la total amestec Compozitie pentru produse cu distrugere totala in mediu compusa din (0 – 100)%, de preferinta (15 – 65)% amidon , (100 – 0)% de preferinta (85 -0)% alcool polivinilic, (0 – 30)% policaprolactona, (0-50)% de preferinta (10 – 30)% materiale derivate din lemn, (0 – 10)% de preferinta (0-7)% oxizi de magneziu, aluminiu, siliciu sau titan, (5-50)% de preferinta 10 – 30)% plastifianti sau amestec de plastifianti, (0.01 – 5)% de preferinta (0.07 – 0.2)% stabilizatori, (0 – 0.5)% de preferinta (0.02-0.3)% agenti de accelerare a curgerii, (0.01 – 0.3)% de preferinta (0.01 – 0.15)% coloranti.
2. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca alcoolul polivinilic are grad de hidroliza 85.6 – 98.9% , de preferinta 89 – 98.9%, iar gradul de polimerizare intre 500 si 2100 de preferinta 1250 - 2500.
3. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca amidonul are continut variabil de amiloza de la 25 la 80 % de preferinta 30 - 50%, provine din porumb si este folosit in concentratii ridicate intre 15% si 90% de preferinta 30-70% raportate la total amestec.
4. Compozitie conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca este plastifiata cu polioli, trimetilol melanina, compusi cu azot (formamida, etanolamina, acetamida, uree, aminoacizi, etc.) fructoza, sucroza, manosa, glicoli, polioli, sorbitol, uree, acid citric, acid ascorbic de preferinta etanolamina, fructoza, glicoli, uree, formamida, acetamida, acid citric, polioli, plastifianti folositi in concentratii de 5 – 45% de preferinta 7 – 39% raportat la total amestec.
5. Procedeu conform inventiei de obtinere de produse cu viata scurta si distrugere totala in mediu de tipul ambalajelor consta in aceea ca alcoolul polivinilic si/sau amidonul, si/sau policaprolactona sunt amestecati in stare uscata (solida) cu ceilalti componentii solizi din compozitie iar apoi cu cei lichizi lichizi, amestecul fiind lasat sa se matureze timp de 48 ore. Acest amestec este apoi extrus pe extrudare clasice cu un singur melt la temperatura de 50- 95°C de preferinta 60 – 90°C si timpi scurti de stationare in extrudare de 3-20 min., de preferinta 3-7 min. si granulat in granuloare folosite curent in industria materialelor plastice urmand ca granulele rezultate se fie prelucrate ulterior prin extrudare, la temperaturi din domeniul 110°C - 180°C de preferinta 120°C -150°C pe aparate cu un singur melc sau cu doi melci, de preferinta cu doi melci, extrudare cu sau fara zone de eliminare a volatilelor, in filme cu solubilitate controlata in apa destinate productiei de ambalaje sau in placi care dupa uscare sub ventilatie la 85-90°C pana la un continut de apa max.1 % se prelucreaza prin termoformare.