



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00947**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

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

(72) Inventatori:  
• **RAPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR. 3,  
BL. 52, SC. A, AP. 2, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **TRIFOI ANCUȚA, BD. INDEPENDENȚEI  
NR. 71, SC. A, AP. 5, BISTRIȚA, BN, RO;**  
• **DIMONIE OLGA DOINA AFINA,  
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR. 2, BL. 7, AP. 2,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GRIGORE MĂDĂLINA, STR. VICTORIEI,  
BL. L21, SC. C, ET. 2, AP. 4, COSTEȘTI,  
AG, 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,  
SC. 2, 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**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDU PENTRU REALIZAREA  
UNOR MATERIALE REGENERABILE PENTRU PRODUSE  
BIODEGRADABILE CU VIAȚĂ SCURTĂ**

(57) Rezumat:

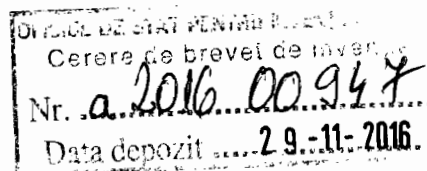
Invenția se referă la un material regenerabil și la un procedeu pentru obținerea acestuia, utilizat pentru fabricarea unor ambalaje biodegradabile. Materialul conform invenției este constituit, în părți în greutate, dintr-un amestec ce conține 90...10 părți acid polilactic, 10...90 părți amidon, 0,05...0,3 părți stabilizatori termo-oxidativi, eventual, până la 0,25 părți anhidridă, eventual peroxizi sau compuși izocianici, și până la 40 părți

plastifianți. Procedeu conform invenției constă în compoundingarea într-un extruder dublu șnecc, la o viteză de rotație a melcilor de 190 rpm și la temperatura de 100...200°C, după care firele rezultate se răcesc, sunt uscate cu aer cald, apoi sunt granulate și prelucrate în dispozitive uzuale.

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 REALIZAREA UNOR MATERIALE REGENERABILE PENTRU PRODUSE BIODEGRADABILE CU VIATA SCURTA

### DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie si la un procedeu in scopul realizarii unor material regenerabile cu prēt de cost accesibil si proprietati de biodegradabilitate de interes pentru fabricatia de produse cu viata scurta pentru produse din industria de ambalaje

In scopul realizarii unor material polimerice biodegradabile se cunoaste o compozitie pe baza de alcool polivinilic si amidon care prezinta dezavantajul ca este destinata realizarii unor ambalaje celulare folosite ca protectie pentru transportul produselor friabile[1].

Se mai cunosc compozitii biodegradabila si procede de obtinere a acestora care prezinta dezavantajul ca nu este intrutotul regenerabila intrucat foloseste un polimer sintetic, scump, chiar daca acesta poate fi solubil in apa rece sau calda [2, 3].

Se mai cunoaste o compozitie biodegradabila si procedeu de obtinere a acesteia care prezinta dezavantajul ca contine pe langa amidon si doi polimeri sintetici dintre care unul , alcoolul polivinilic solubil in apa rece sau calda si al doilea, policlorura de vinil care nu se degradeaza in mediu [4].

Se mai cunoaste o compozitie de obtinere amidon alimentar care prezinta dezavantajul ca acesta se obtine prin tratarea cu radiatii ionizante a amidonului de diferite proveniente botanice [5].

Se mai cunoaste o compozitie pe baza de polimeri naturali care insa prezinta dezavantajul ca include si polimeri sintetici iar proprietatile sunt adezive si de aceea are aplicatii farmaceutice[6].

Se mai cunoaste o compozitie pe baza de polimeri regenerabili reprezentati de collagen si derivati celuloziti care include insa si un polimer sintetic, alcool polivinilic si care prezinta dezavantajul ca este destinata protectiei si refacerii tesuturilor lezate [7].

Se mai cunoaste o compozitie biodegradabila pe baza de acid polilactic cu proprietati de eliberare controlata a uneis substante active dar care prezinta dezavantajul ca este conceputa pentru implanturi dentare nu pentru industria de ambalaje.

Acidul polilactic este un polimer de provenienta regenerabila si se poate produce prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a lactidelor, prin policondensarea acidului lactic (monomer care se obtine prin fermentarea porumbunii, sfecla de zahar, trestie de zahar), prin polimerizarea anionica sau cationica a lactidelor folosind in primul caz alcoxizi metalici ca initiatori in primul caz si donori de ioni carbenium a unor acizi puternici in cel de al doilea caz. Acidul polilactic este considerat o solutie alternative pentru acumularea de plastic nedegradabile in mediu prin folosirea la confectionarea de ambalaje. Biodegradarea PLA se desfasoara in doua etape: faza 1 – hidroliza abiatica a legaturilor de desfasoara fara implicare enzimatica ; faza 2 – rupere enzimatica pana la masa molecular mai mica se poate produce numai dupa ce lantul

macromolecular a fost scazut in faza 1 pana la anumite valori de la care enzimele pot actiona eficient. Viteza de degradare hidrolitica este conditionata de temperatura si umiditate. De aceea biodegradarea PLA trebuie sa se desfasoare in sisteme de compostare unde exista conditii atat de temperatura si umiditate cat si de existent a unor microorganism eficiente [8].

**Problema tehnica pe care o rezolva inventia** este aceea ca in scopul cresterii biodegradabilitatii si scaderii pretului de cost a polimerului regenerabil acid polilactic (PLA) acesta se modifica cu alt polimer regenerabil si anume cu amidonul (A) printr-un procedeu de compatibilizare reactiva intr-un singur pas in urma caruia polimerul hidrofob PLA este cuplat chimic cu polimerul hidrofil A rezultand un material regenerabil multifazic biodegradabil, cu pret de cost accesibil destinat industriei de ambalaje.

**Compozitia si procedeul conform inventive inlatura dezavantajele solutiilor** cunoscute prin aceea ca in scopul compatibilizarii reactive a acidului polilactic (PLA) cu amidonul care este un polimer hidrofob primul polimer hidrofob iar al doilea polimer hidrofil se realizeaza compatibilizarea reactiva in topitura intr-un singur pas in care se realizeaza grefarea PLA cu anhidrida in urma reactiei de initiere produsa de un initiator si/sau grefarea cu grupari izocianat) cat si reactia chimica a PLA- g-MA cu gruparile hidroxid aflate in exces pe lanturile macromoleculare ale amidon generand cuplarea chimica a celor doi polimeri. In acest scop un amestec format din (90 -10 ) parti in greutate PLA, (10 – 90) parti in greutate amidon si ( 0 – 0.2) parti in greutate anhidrida de preferinta anhidrida maleica si (0– 0.15) parti in greutate peroxizi de preferat de tipul 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2.5 dimethylhexan sau (0 – 0.25 ) parti in greutate compusi izocianici de preferinta 4,4-Methylene diphenyl diisocyanate melci si cu (0-0.2) parti in greutate agenti de curgere de preferinta de tipul stearatilor si cu (0.05 – 0.2) parti in greutate stabilizatori termooxidativi de tipul fenolilor impiedecati steric pe preferinta Irganox B 215 si cu (0 – 40 ) parti in greutate plastifianti de tipul esterilor acidului adipic (diizodecil adipat, dietiladipat, poly(1,3-butylene adipate) etc.), sau ai acidului citric (acetil trietil citrate etc) sau de tipul ester amidelor (malonat ester amide) polietilen glycolului , glicerinei, lactidelor, acidului lactic, sorbitolului se compoandeaza intr-un extruder dublu snec, la viteza de rotatie a melcilor de 50 – 500 rpm de preferinta 100 – 200 rpm si temperaturi cuprinse intre 100 - 200 °C dupa care firele rezultate se racesc intr-o baie de racier cu apa urmand ca apoi dupa uscare cu aer cald firelor sa fie granulate in dispozitive uzuale in industria de mase plastic.

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

- Pornind de la un polimer regenerabil hidrofob in amestec cu un altul hidrofil se realizeaza materiale multicomponente noi, regenerabile, caracterizate atat printr-un bun balans intre proprietatile functionale ( de rezistenta si flexibilitate, proprietati termice etc.), dar si printr-un pret de cost competitiv aspecte care pot genera interes pentru fabricarea noului material.
- Proprietatile functionale ale noilor material regenerabile realizabile conform inventiei se controleaza atat prin selectia caracteristicilor structurale ale polimerilor folositi, unul dintre acestia cu caracter hidrofil fiind obtinut prin extractie din materiale de provenienta botanica iar cel de al doilea hidrofob fiind obtinut prin diferite metode de sinteza folosind enantiomeri regenerabili de tip levo (L) si dextro (D) ceea ce conduce la controlarea a puritatii stereochemice. Prin raportul L/D al enantiomerilor utilizati in sinteza polimerului

hidrofob se controleaza proprietati ale polimerului regenerabil rezultat cum ar fi gradul de cristalinitate, continutul de volum liber si astfel comportarea sub actiunea fortelor mecanice, stabilitatea termica, proprietatile de bariera a polimerului rezultat.

- Proprietatile functionale ale noilor materiale regenerabile sunt controlate si aduse in domeniul valoric de interes prin aceea ca se foloseste un procedeu de compatibilizare reactiva in stare de topitura, intr-un singur pas, intre un polimer hidrofob si un altul hidrofil care poate aplica in conditii practice reproductibile si care consta in modificarea chimica a unuia dintre cei doi polimeri regenerabili cu grupe functionale compus care ulterior reactioneaza cu cel de al doilea polimer regenerabil din amestec. Prin urmare proprietatile interfetei si de aceea si proprietatile functionale se modifica ca urmare a unei reactii chimice care are loc intre polimerul hidrofil si cel hidrofob si care genereaza cuplarea chimica a celor doi polimeri.

- Noile materiale multicomponente, regenerabile prezinta avantajul ca in baza modului de selectie al componentilor sunt eliminate dezavantaje specifice polimerilor regenerabili si se genereaza combinatii de proprietati functionale si prît de cost de interes pentru aplicatii mari consumatoare de astfel de materiale. Cu ajutorul modului de selectie al componentilor compozitiei regenerabile se controleaza proprietati de material precum tranzitia vitroasa, viteza de cristalizare si astfel ductilitatea, energia de rupere, modulul de stocare, alungirea la rupere, Componentii noilor material regenerabile sunt astfel selectionati incat contribuie la cresterea biodegradabilitatii intrucat sunt tot de natura regenerabila.

- Utilajul important din procedeu este un extruder dublu snec care prezinta avantajul ca este in mod particular convenabil pentru prelucrarea reactiva in conditii optime fluide inalt vascoase ceea ce inseamna ca reactia de reticulare se desfasoara intr-un mediu omogen, asigura un bun transfer de caldura si de aceea bune conditii de curgere in topitura. Prin faptul ca profilul celor doi extruderi ofera posibilitatea controlarii timpului de rezistenta

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

#### ***Exemplul 1***

1. Se compoandea intr-un extruder dublu snec cu o miscare a melcilor in echisens,  $L/D = 30$ , raport de compresie 2.5, viteza de rotatie a melcilor de 200 rpm si temperaturi de la alimentare pe duza de la 100 pana la 180 °C, 6.5 kg PLA cu ICT 3.9 g/10 min. (190°C, 2.16 kg) , 3.4 kg amidon de porumb cu 33 % amiloza, 0.1 kg anhidrida maleica, 0.15 kg 2,5-bis (tert-butylperoxy) - 2.5 dimethylhexan, 0.1 kg stearat de calciu, 0.15 kg Irganox B 215, (0 – 40 ) si cu 0.5 kg polietilen glycol, dupa care firele rezultate se racec prin trecere printr-o baie de racire cu apa cu viteza de 5 ml/5 min. cu apa urmand ca apoi dupa uscare cu aer cald firele sunt granulate si prelucrate ulterior prin tehnici din topitura in utilaje uzuale in industria polimerilor sintetici .

Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1

Tabelul 1

Nr.crt.	Proprietate, UM, metoda de caracterizare	Valori
1	Modul la tractiune, GPa (PLA 6.5)	4-7
2	Efort la deformare (strain), % (PLA 2)	2- 6
3	Rezistenta la apa, (imersie in apa 1 luna, micrografiere SEM suprafete)	Fara zone de rupere
4	Caracteristicile interfetei (micrografii SEM fracturi)	Fara zone de rupere

**Exemplul 2**

Se se compoandea intr-un extruder dublu snec cu o miscare a melcilor in echisens,  $L/D = 30$ , raport de compresie 3.2, viteza de rotatie a melcilor de 150 rpm si temperaturi de la alimentare pe duza de la 80 pana la 180 °C, 5.3 Kg acid polilactic (ICT = 2.1 g/10 min., 190°C – 2.16 kg) cu 4 kg amidon de porumb cu 32 % amiloza , 0.25 kg 4,4-Methylene diphenyl diisocyanate, 0.1 kg greutate stearat de calciu, 0.15 kg Irganox B 215, 0.2 kg poly(1,3-butylene adipate) etc, ( 0-0.17) dupa care firele rezultate se racec prin trecere printr-o baie de racire cu apa urmand ca apoi dupa uscare cu aer cald firelor sa fie granulate iar granulele obtinute sa fie prelucrate prin tehnici din topitura in produse pentru industria de ambalaje..

Proprietatile materialelor rezultate sunt prezentate in tabelul 1

Tabelul 1

Nr.crt.	Proprietate, UM, metoda de caracterizare	Valori
1	Modul la tractiune, GPa (PLA 6.5)	3-8
2	Efort la deformare (strain), % (PLA 2)	3-7
3	Rezistenta la apa, (imersie in apa 3 luna, micrografiere SEM suprafete)	Fara zone de rupere
4	Caracteristicile interfetei (micrografii SEM fracturi)	Fara zone de rupere

**COMPOZITIE SI PROCEDEU PENTRU REALIZAREA UNOR MATERIALE REGENERABILE  
PENTRU PRODUSE BIODEGRADABILE CU VIATA SCURTA**

**REVEDICARI**

2. Compozitie pentru realizarea unor material regenerabile pentru produse biodegradabile cu viata scurta *caracterizata prin aceea* este formata dintr-un amestec care contine (90 -10 ) parti in greutate acid polilactic / (10 – 90) parti in greutate amidon si (0 – 0.2) parti in greutate anhidrida si (0– 0.15) parti in greutate peroxizi sau (0 – 0.25) parti in greutate compusi izocianici si (0-0.2) parti in greutate agenti de curgere si (0.05 – 0.3) parti in greutate stabilizatori termooxidativi si (0 – 40 ) parti in greutate plastifianti si (0-0.17) parti in greutate agenti de nucleere.
3. Compozitie conform revendicarii 1 *caracterizata prin aceea ca anhidrida* poate fi anhidrida succinica, anhidrida ftalica, anhidrida maleica de preferinta anhidrida maleica, *peroxidul* poate fi acetil benzoil peroxide, diacetil peroxide, peroxide de benzoil de preferat 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2.5 dimethylhexan, *izocianatii* pot fi de tipul dicitlohexil metan diizocianat, hexametilendiizocianat de preferinta 4,4-Methylene diphenyl diisocyanate melci, *agentii de curgere* de tipul stearatilor de preferinta stearat de calciu, *stabilizatori termooxidativi* de tipul fenolilor impiedecati steric in combinative cu fosfiti organic de pe preferinta Irganox B 215 iar *agentii de nucleere* de tipul umluturilor minerale, metalelor, pigmentilor de preferat talc.
4. Compozitie conform revendicarii 1 *caracterizata prin aceea* ca plastifiantii pot fi esterii ai acidului adipic (diizodecil adipat, dietiladipat, poly(1,3-butylene adipate) etc.), esterii ai acidului citric (acetil trietil citrate etc), ester amide (malonat ester amide) , alti esterii bifunctionali ciclici, polietilen glycol, esterii ai glicerinei, apa, lactide, acid lactic, citrate netoxici, glicerina, sorbitol, de preferat poly(1,3-butylene adipate), polietilen glycol
5. Procedeu pentru realizarea unor material regenerabile pentru produse biodegradabile cu viata scurta definite in revendicarile 1-3 caracterizat prin aceea ca se compoandea intr-un extruder dublu snec cu o miscare a melcilor in echisens,  $L/D = 28$ , raport de compresie 2.8, viteza de rotatie a melcilor de 190 rpm si temperaturi de la alimentare pe duza de la 100 pana la 200 °C, (90 -10 ) parti in greutate PLA, (10 – 90) parti in greutate amidon , ( 0 – 0.2) parti in greutate anhidrida maleica, (0– 0.15) parti in greutate 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2.5 dimethylhexan sau (0 – 0.25 ) parti in greutate 4,4-Methylene diphenyl diisocyanate, (0-0.2) parti in greutate stearat de calciu, (0.05 – 0.2) parti in greutate Irganox B 215, (0 – 40 ) parti in greutate poly(1,3-butylene adipate) etc, ( 0-0.17) parti in greutate talc dupa care firele rezultate se racec prin trecere printr-o baie de racire cu apa urmand ca apoi dupa uscare cu aer cald firelor sa fie granulate in dispozitive uzuale in industria de mase plastice.