



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2020** BOPI nr. **3/2020**

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

(73) Titular:
• **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 BAIA 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.RĂMNICU 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 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, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**TIANYI KE, XIUZHİ SUN, "PHYSICAL
PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)
AND STARCH COMPOSITES WITH
VARIOUS BLENDING RATIOS", CEREAL
CHEM. VOL. 77(6), PP. 761-768, 2000;
CN 101367986 A**

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



RO 132579 B1

1 Inventția se referă la o compoziție pentru realizarea unor materiale regenerabile
2 pentru produse biodegradabile cu viață scurtă și la un procedeu pentru realizarea acestora,
3 în scopul obținerii unor materiale regenerabile cu preț de cost accesibil și cu proprietăți de
4 biodegradabilitate, de interes pentru fabricația de produse din industria de ambalaje.

5 În scopul realizării unor materiale polimerice biodegradabile, se cunoaște o com-
6 poziție pe bază de alcool polivinilic și amidon care prezintă dezavantajul că este concepută
7 pentru utilizare ca ambalaje celulare pentru protecția produselor friabile în timpul transpor-
8 tului [RO 128741 B1].

9 Se mai cunosc compoziții biodegradabile și procedee de obținere a acestora care pre-
10 zintă dezavantajul că nu sunt întru totul regenerabile, întrucât folosesc un polimer sintetic,
11 scump, chiar dacă acesta este solubil în apă rece sau caldă [RO 121692 B1, RO 130349 A0].

12 Se mai cunoaște o compoziție biodegradabilă și un procedeu de obținere a acesteia
13 care prezintă dezavantajul că, pe lângă amidon și doi polimeri sintetici, dintre care unul,
14 alcoolul polivinilic solubil în apă rece sau caldă, aceasta mai conține și al doilea element,
15 policlorura de vinil care nu se degradează în mediu [RO128294 B1].

16 Se mai cunoaște o compoziție de obținere a amidonului alimentar prin tratarea cu
17 radiații ionizante a amidonului de diferite proveniențe botanice, dar care prezintă dezavan-
18 tajul că nu este destinată utilizării ca ambalaj [RO 127402 B1].

19 Se mai cunoaște o compoziție pe bază de polimeri naturali care prezintă dezavantajul
20 că include și polimeri sintetici, iar proprietățile sunt adezive și, de aceea, are aplicații
21 farmaceutice, nu ca ambalaj [RO 116293 B1].

22 Se mai cunoaște o compoziție pe bază de polimeri regenerabili de tipul collagen și
23 derivați celulozici, compoziție care include însă și un polimer sintetic, alcool polivinilic, și care
24 prezintă dezavantajul că este destinată protecției și refacerii țesuturilor lezate, nu utilizării ca
25 ambalaj [RO 119019 B1].

26 Acidul polilactic este un polimer de proveniență regenerabilă care se poate produce
27 prin: polimerizarea cu deschidere de ciclu a lactidelor, policondensarea acidului lactic (mono-
28 mer care se obține prin fermentarea porumbului, sfecla de zahăr, trestie de zahăr) și polime-
29 rizarea anionică sau cationică a lactidelor folosind, în primul caz, alcoxi metallici ca inițiatori
30 și donori de ioni carbenium ai unor acizi puternici în cel de-al doilea caz. Acidul polilactic este
31 considerat o soluție alternativă pentru acumulările de plastic nedegradabile în mediu prin
32 folosirea la confecționarea de ambalaje datorită posibilităților de biodistrucție în sisteme de
33 compostare controlate, procese ce se desfășoară după protocoale reglementate internațional.
34 Biodegradarea PLA se desfășoară în două etape: faza 1 - hidroliza adiabatică a legăturilor
35 fără implicare enzimatică; faza 2 - ruperea enzimatică până la masa moleculară mai mică,
36 proces posibil numai după ce lanțul macromolecular a fost scăzut în faza 1 până la valorile
37 de la care enzimele pot acționa eficient. Viteza de degradare hidrolitică este condiționată de
38 temperatură și umiditate. De aceea, biodegradarea PLA trebuie să se desfășoare în sisteme
39 de compostare unde există condiții atât de temperatură și umiditate, cât și de existența
40 microorganismelor specifice [Rafael Auros et al., *Poly(lactic acid), Synthesis, Structures,*
41 *Properties, Processing and Applications, Wiley Series on Polymer Engineering and*
42 *Technology, 2010]. Folosirea amidonului în compoziții cu polimeri regenerabili este o*
43 *garanție a biodegradabilității materialului realizat. Tianyi Ke et al., în articolul Physical*
44 *Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios,*
45 *Cereal Chem. 77(6):761–768, 2000, studiază amestecul de PLA cu amidonul de porumb în*
46 *proporții diferite, amestecul fiind realizat pe un extruder, la o temperatură de 120...185°C, cu*
47 *100 rpm. De asemenea, în rezumatul documentului CN 101367986 A se prezintă o compo-*
ziție biodegradabilă de PLA și amidon și alți aditivi specifici.

RO 132579 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor materiale cu biodegradabilitate crescută.	1
Compoziția pentru realizarea unor materiale regenerabile pentru produse biodegradabile cu viață scurtă, conform invenției, este formată dintr-un amestec care conține 90...10 părți acid polilactic, 10...90 părți amidon, 0,001...0,2 părți agenți de grefare și cuplare chimică de tip anhidridă, până la 0,15 părți peroxizi sau până la 0,25 părți compuși izocianici, până la 0,2 părți agenți de curgere, 0,05...0,3 părți stabilizatori termooxidativi și până la 40 părți plastifianți, părțile fiind exprimate în greutate. Agenții de grefare și cuplare chimică pot fi anhidride de tipul anhidridă succinică, anhidridă ftalică, anhidridă maleică, de preferință anhidridă maleică, peroxizii pot fi acetilbenzoiilperoxid, diacetilperoxid, peroxid de benzoil, de preferat 2,5-bis(terț-butilperoxi)-2,5 dimetilhexan, izocianatii pot fi de tipul diciclohexil metan diizocianat, hexametilendiizocianat, de preferință 4,4-metilen difenil diizocianat, agenții de curgere de tipul stearaților, de preferință stearat de calciu, stabilizatori termooxidativi de tipul fenolilor împiedicați steric în combinație cu fosfiți organici, de preferință Irganox B 215. Plastifianții utilizați pot fi esteri ai acidului adipic de preferat poli(1,3-butilen) adipat, glicerină, polietilenglicol.	3 5 7 9 11 13 15
Procedeul de realizare conform invenției, constă din compoundarea reactivă într-un extruder cu dublu șnec cu o mișcare a șnecurilor în echisens, $L/D = 28$, la un raport de compresie de 2,8, o viteză de rotație a șnecurilor de 190 rpm și o temperatură, de la alimentare pe duză, de la 100 până la 200°C, componentele compoziției, după care firele rezultate se răcesc cu aer sau prin trecere printr-o baie de răcire cu apă, urmând ca apoi, după uscare cu aer cald, să se granuleze în dispozitive uzuale în industria de mase plastice.	17 19 21
Compoziția și procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	23
- pornind de la un polimer regenerabil hidrofob în amestec cu un altul hidrofil, se realizează materiale multifazice noi, regenerabile, caracterizate atât printr-un bun balans între proprietățile funcționale (de rezistență și flexibilitate, proprietăți termice etc.), dar și printr-un preț de cost competitiv, ceea ce înseamnă reale avantaje pentru introducerea în fabricație a noului material;	25 27
- proprietățile funcționale ale noilor material regenerabile realizabile conform invenției se controlează prin selecția caracteristicilor structurale ale polimerilor folosiți, unul hidrofob obținut prin diferite metode de sinteză folosind enantiomeri regenerabili de tip levo (L) și dextro (D), ceea ce conduce la controlarea purității stereochemice, și cel de-al doilea hidrofil fiind obținut prin extracție din materiale de proveniență botanică. Prin raportul L/D al enantiomerilor utilizați în sinteza polimerului hidrofob, se controlează proprietăți ale acestora, cum ar fi gradul de cristalinitate, conținutul de volum liber și, astfel, comportarea sub acțiunea forțelor mecanice, stabilitatea termică, proprietățile de barieră;	29 31 33 35
- proprietățile funcționale ale noilor materiale regenerabile sunt controlate și aduse în domeniul valoric de interes prin aceea că se folosește un procedeu de compatibilizare reactivă în stare de topitură, într-un singur pas, între un polimer hidrofob și un altul hidrofil, procedeu care se poate aplica în condiții practice reproductibile și care constă în modificarea chimică a unuia dintre cei doi polimeri regenerabili cu grupe funcționale care, ulterior, reacționează cu cel de-al doilea polimer regenerabil din amestec. Prin urmare, proprietățile interfeței, și de aceea și proprietățile funcționale se modifică în urmare a unei reacții chimice care are loc între polimerul hidrofil și cel hidrofob, și care generează cuplarea chimică a celor doi polimeri;	37 39 41 43 45
- noile materiale multicomponente, regenerabile, prezintă avantajul că în baza modului de selecție al componentelor sunt eliminate dezavantaje specifice polimerilor regenerabili și se generează combinații de proprietăți funcționale și preț de cost de interes pentru	47

RO 132579 B1

1 aplicații mari consumatoare de astfel de materiale. Cu ajutorul modului de selecție al compo-
2 nenților compoziției regenerabile se controlează proprietăți de material, precum tranziția
3 vitroasă, viteza de cristalizare și astfel ductilitatea, energia de rupere, modulul de stocare,
alungirea la rupere;

5 - utilajul important din procedeu este un extruder dublu șnec care prezintă avantajul
că este în mod particular convenabil pentru compatibilizarea reactivă, în condiții optime, a
7 fluidelor înalt vâscoase, ceea ce înseamnă că reacțiile specifice se vor desfășura într-un
mediu omogen, în care se poate efectua un bun transfer de căldură. Prin profilul celor doi
9 melci, aceste utilaje oferă posibilitatea controlării timpului de staționare în extruder și astfel
a duratei reacțiilor chimice specific proceselor de compatibilizare reactivă.

11 În scopul creșterii biodegradabilității și scăderii prețului de cost al polimerului regene-
rabil acid polilactic (PLA), acesta se modifică cu alt polimer regenerabil, și anume cu ami-
13 donul (A) printr-un procedeu de compatibilizare reactivă într-un singur pas, în urma căruia
polimerul hidrofob PLA este întâi funcționalizat și apoi cuplat chimic cu polimerul hidrofil A,
15 rezultând un material regenerabil multifazic biodegradabil, cu preț de cost accesibil destinat
industrii de ambalaje.

17 În continuare, se dau două exemple de realizare a compoziției și procedurii conform
invenției.

19 Exemplul 1

Se compoandază, într-un extruder dublu șnec, cu o mișcare a melcilor în echisens,
21 L/D = 30, raport de compresie 2,5, viteza de rotație a melcilor de 200 rpm și temperaturi, de
la alimentare pe duză, de la 100 până la 180°C, 6,5 kg PLA cu ICT 3,9 g/10 min (190°C,
23 2,16 kg), 3,4 kg amidon de porumb cu 33% amiloză, 0,1 kg anhidridă maleică, 0,15 kg
2,5-bis (terț-butilperoxi)-2,5 dimetilhexan, 0,1 kg stearat de calciu, 0,15 kg Irganox B 215, și
25 cu 0,5 kg polietilenglicol, după care firele rezultate se răcesc cu aer sau prin trecere printr-o
baie de răcire cu apa cu viteza de 5 ml/5 min iar apoi, după uscare cu aer cald, firele sunt
27 granulate și prelucrate ulterior prin tehnici din topitura în utilaje uzuale din industria
polimerilor sintetici. Proprietățile materialelor rezultate sunt prezentate în tabelul 1. Aceste
29 materiale au biodegradabilitate controlată totală, în sisteme de compostare construite
conform normativelor în vigoare.

31

Tabelul 1

Nr.crt.	Proprietate, UM, metodă de caracterizare	Valori
1	Modul la tracțiune, GPa (PLA 6.5)	43561
2	Efort la deformare (străin), % (PLA 2)	43501
3	Rezistență la apă, (imersie în apă 1 lună, micrografiere SEM suprafețe)	Fără zone de rupere
4	Caracteristicile interfeței (micrografii SEM fracturi)	Fără zone de rupere

39

Exemplul 2

41 Se compoandază, într-un extruder dublu șnec, cu o mișcare a melcilor în echisens,
L/D = 30, raport de compresie 3,2, viteza de rotație a melcilor de 150 rpm și temperaturi, de
43 la alimentare pe duză, de la 80 până 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% amiloză, 0,25 kg 4,4-metilen difenil
45 diisocianat, 0,1 kg greutate stearat de calciu, 0,15 kg Irganox B 215, 0,2 kg poli(1,3-butilen
adipat), după care firele rezultate se răcesc cu aer sau prin trecere printr-o baie de răcire cu

RO 132579 B1

apa, urmând ca apoi, după uscare cu aer cald, acestea să fie granulate, iar granulele obținute să fie prelucrate prin tehnici din topitură în produse pentru industria de ambalaje. Proprietățile materialelor rezultate sunt prezentate în tabelul 2. Aceste materiale au biodegradabilitate controlată, totală, în sisteme de compostare construite conform normativelor în vigoare.

Tabelul 2

Nr. crt.	Proprietate, UM, metodă de caracterizare	Valori
1	Modul la tracțiune, GPa (PLA 6,5)	43531
2	Efort la deformare (străin), % (PLA 2)	43530
3	Rezistență la apă, (imersie în apă 3 luni, micrografiere SEM suprafețe)	Fără zone de rupere
4	Caracteristicile interfeței (micrografii SEM fracturi)	Fără zone de rupere

RO 132579 B1

1

Revendicări

3

1. Compoziție pentru realizarea unor materiale regenerabile pentru produse biodegradabile cu viață scurtă, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-un amestec care conține 90...10 părți acid polilactic, 10...90 părți amidon, 0,001...0,2 părți agenți de grefare și cuplare chimică de tip anhidridă, până la 0,15 părți peroxizi sau până la 0,25 părți compuși izocianici, până la 0,2 părți agenți de curgere, 0,05...0,3 părți stabilizatori termooxidativi și până la 40 părți plastifianți, părțile fiind exprimate în greutate.

9

2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** agenții de grefare și cuplare chimică pot fi anhidride de tipul anhidridă succinică, anhidridă ftalică, anhidridă maleică, de preferință anhidridă maleică, peroxizii pot fi acetilbenzoielperoxid, diacetilperoxid, peroxid de benzoil, de preferat 2,5-bis(terț-butilperoxi)-2,5 dimetilhexan, izocianații pot fi de tipul dicitlohexil metan diizocianat, hexametilendiizocianat de preferință 4,4-metilen difenil diizocianat, agenții de curgere de tipul stearaților de preferință stearat de calciu, stabilizatori termooxidativi de tipul fenolilor împiedicați steric în combinație cu fosfiți organic de preferință Irganox B 215.

11

13

15

17

3. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** plastifianții pot fi esteri ai acidului adipic de preferat poli(1,3-butilen) adipat, glicerină, polietilenglicol.

19

21

23

25

4. Procedeu de realizare a unor compoziții pentru materiale regenerabile pentru produse biodegradabile cu viață scurtă definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se compoandază reactiv într-un extruder cu dublu șnecc cu o mișcare a șneccurilor în echisens, L/D = 28, la un raport de compresie de 2,8, o viteză de rotație a șneccurilor de 190 rpm și o temperatură, de la alimentare pe duză, de la 100 până la 200°C, componentele compoziției, după care firele rezultate se răcesc cu aer sau prin trecere printr-o baie de răcire cu apă, urmând ca apoi, după uscarea cu aer cald, să se granuleze în dispozitive uzuale în industria de mase plastice.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 139/2020