



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00555

(22) Data de depozit: 08/08/2017

(41) Data publicării cererii:
28/02/2019 BOPI nr. 2/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MAȘINI ȘI INSTALAȚII DESTINATE
AGRICULTURII ȘI INDUSTRIEI
ALIMENTARE, - INMA,
BD. ION IONESCU DE LA BRAD NR. 6,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• COȚA CONSTANTIN,
STR. MUNCITORILOR NR.5, BL.M5, SC. 3,
AP.34, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• NAGY ELENA MIHAELA, STR. NĂSĂUD
NR.4, BL.Y12, SC.2, AP.33, CLUJ NAPOCA,
CJ, RO;
• CIOICA NICOLAE, STR. C. BRÂNCUȘI
NR. 1, BL. IIC, AP. 12, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
• GYORGY ZOLTAN,
LOCALITATEA CIUCANI NR.365,
COMUNA SANMARTIN, HR, RO

(54) COMPOZIT BIODEGRADABIL PE BAZĂ DE AMIDON
CU FIBRE CELULOZICE, ȘI PROCEDU DE REALIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit biodegradabil și la un procedeu pentru obținerea acestuia, destinat fabricării de ambalaje și ghivece pentru răsaduri în agricultură. Compozitul, conform invenției, este format din amidon, fibră de *miscanthus*, poli(buten adipat-co-tereftalat), acid citric, anhidridă maleică, acid aspartic, acid *para*-aminobenzoic și glicerol într-un raport de

(55-85):(2,5-30):(15-45):(1-5):(1-5):(0,5-6,5):
:(0,5-6,5):(10-35). Procedul, conform invenției, constă în procesarea componentelor într-un extruder cu doi melci co-rotativi, la o temperatură de 130...210°C și o turație de 50...180 rot/min.

Revendicări: 4



COMPOZIT BIODEGRADABIL PE BAZĂ DE AMIDON CU FIBRE CELULOZICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE

Invenția se referă la un compozit polimeric biodegradabil obținut din amidon, fibre naturale provenite din miscanthus, poly(butylen adipat-co-terephthalat), acid citric și/sau anhidridă maleică, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol, destinat fabricării ambalajelor și ghivecelor pentru răsaduri în agricultură.

Invenția prezintă de asemenea procedeul de obținere prin extrudare reactivă a compozitului polimeric care constă în funcționalizarea fibrelor de miscanthus cu acid citric și/sau anhidridă maleică pentru a asigura o cuplare mai bună cu ceilalți componenți din compoziție urmată de procesarea tuturor componenților într-un extruder cu doi melci corotativi la o temperatură cuprinsă între 130 și 210 °C și o turație cuprinsă între 50 și 180 rot/min.

Din literatura de specialitate se cunosc compozite pe bază de polimeri biodegradabili naturali sau sintetici și deșeuri de fibre celulozice provenite de la prelucrarea lemnului, inului, cânepii și altor plante tehnice (Faruk et al., 2012; Yu et al., 2006; Sayanarayana et al., 2009; Bergeret et al., 2011).

Se cunosc din brevetul **RO 128294 B1/2014** compozite polimerice biodegradabile pe bază de alcool polivinilic (PVOH), făină de lemn, PVC și glicerol cu utilizare la ambalaje pentru produse alimentare, cosmetice și pentru agricultură.

Se cunosc din brevetul **EP 2794214 A1/2015** compozite polimerice pe bază de amidon, polyolefine, anhidridă maleică și glicerol cu utilizare la fabricarea foliilor.

Se cunosc din brevetul **US 8835537 B2/2014** materiale compozite pe bază de fibre naturale la care matricea este acidul polilactic iar materialul de umplură este turba.

Dezavantajele acestor compozite constau în faptul că fibrele naturale utilizate absorb apa, ducând la posibilitatea descompunerii biologice a produselor pentru care au fost concepute înaintea consumării perioadei de utilizare a lor.

De asemenea, ca rezultat al legării slabe a fibrelor la matricea polimerică, rezistența mecanică a materialelor compozite pe bază de fibre naturale este slabă. De aceea, dezvoltarea compozitelor pe bază de fibre naturale implică provocarea de a asigura nu numai o bună aderență între cele două materiale chimice diferite dar și utilizarea de componenți hidrofobi și agenți de cuplare pentru a echilibra descompunerea biologică și a îmbunătăți compatibilitatea dintre polimeri și fibră.

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00555
Data depozit 08.08.2017.



Compozitul care face obiectul invenției se caracterizează prin aceea că alături de biopolimeri și fibre celulozice se adaugă drept elemente de compatibilizare acid citric, anhidridă maleică, acid aspartic și acid para-aminobenzoic. Diferitele materiale care intră în structura acestor biocompozite se caracterizează, ca substanță independentă, prin proprietăți fizico-mecanice care nu corespund întru totul cerințelor de pret redus, densitate mică, rezistență mecanică mare, hidrofobicitate și capacitate bună de degradare biologică. Utilizarea în rețete a polimerilor sintetici nedegradabili nu reprezintă o soluție viabilă deoarece chiar în cantități mici contribuie la poluarea accentuată a mediului având în vedere volumul mare de produse din materiale compozite fabricate pe plan mondial.

Conform invenției, dezavantajele compozitelor existente se elimină prin maximizarea proporției de amidon și fibră care sunt biopolimeri ieftini și regenerabili și minimizarea proporției de poly(butilen adipat-co-terephthalat), material hidrofob și cu proprietăți mecanice superioare, caracteristicile fizico-mecanice și hidrofobicitatea necesară fiind asigurate prin compatibilizarea cu acid citric sau/și anhidridă maleică și alegerea corespunzătoare a parametrilor utilizați la extrudarea reactivă. Pentru a scurta perioada de degradare a deșeurilor rezultate după utilizare, în rețeta compozitului au fost adăugați acid aspartic și acid para-aminobenzoic care conduc la formarea de legături amidice ce sunt rupte ușor de enzimele și bacteriile din sol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui compozit biodegradabil, cu hidrofobicitate marită, proprietăți fizico-mecanice superioare și viteză sporită de degradare în sol, care să corespundă condițiilor de calitate a materialelor utilizate în agricultură la fabricarea ambalajelor și ghivecelor pentru răsadnițe.

O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la ordinea operațiilor în cadrul tehnologiei, începând cu crearea grupelor funcționale pe suprafața fibrelor.

Conform invenției materialul compozit este obținut prin extrudarea într-un extruder cu doi melci corotativi, două puncte de alimentare și cinci zone de încălzire la temperaturi prestabilite constante ceea ce permite, prin acțiunea simultană termică și mecanică, realizarea într-o singură etapă a reacțiilor chimice de compatibilizare a componentilor și realizarea de legături covalente foarte puternice conferindu-i astfel proprietăți fizico-mecanice bune.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția se referă atât la modul în care se realizează compatibilizarea componentilor ce alcătuiesc materialul compozit.



compoziției și proporția în care aceștia sunt dozați astfel încât biocompozitul obținut să corespundă condițiilor de calitate pentru fabricarea ambalajelor și ghivecelor biodegradabile în agricultură.

Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului constă în funcționalizarea suprafeței fibrelor de miscanthus se face prin amestecarea acestora cu acid citric și/sau anhidridă maleică în proporție de 1-5 %, de preferință 1,5-3 %, într-un malaxor și uscarea în etuvă la temperatura de 20-80 °C, de preferință 60-70 °C timp de 0,5...2 ore, de preferință 0,75...1,25 ore. Fibra este astfel funcționalizată cu grupări carboxilice -COOH provenite din acidul citric și/sau anhidrida maleică. Fibra de miscanthus funcționalizată **F** se amestecă cu amidonul **A**, acidul aspartic **Asp** și acidul para-aminobenzoic **PABA** în proporție F:A:Asp:PABA =(2,5-30):(55-85) (0,5-6,5):(0,5-6,5), de preferință F:A:Asp:PABA =(2,5-25):(70-85) (0,5-3):(0,5-3) și se introduce în pâlnia de alimentare a extruderului cu un dozator de materiale pulverulente. În aceeași pâlnie se introduce simultan cu un dozator de materiale granulare poly(butylene adipat-terephthalat)-ul **PBAT** în proporție de 10-40%, de preferință 10-30 % din amestecul pulverulent. Pentru eficientizarea amestecării și a efectului de plastifiant glicerina **G** se introduce în extruder în proporție de 10-35 % de preferință 10-25%, cu ajutorul unei pompe dozatoare la 170 mm distanță de pâlnia de alimentare în direcția matriței. Procesarea amestecului prin extrudare reactivă la temperatura de 130...210 °C și turația melcilor de 50...180 rot/min asigură compatibilizarea componentelor prin formarea de legături esterice între grupările carboxil -COOH și grupările hidroxil -OH ale componentelor.

Avantajele conform invenției sunt:

- utilizarea drept material celulozic a fibrelor obținute din miscanthus, plantă tehnică regenerabilă de mare productivitate, care asigură proprietăți fizico-mecanice superioare celor provenite din lemn sau hârtie recirculată;
- realizarea compozitului pe bază de amidon și fibră funcționalizată de miscanthus într-o singură etapă, prin extrudare reactivă, cu pierderi de material și consumuri energetice minime;
- se evită utilizarea solvenților care pun mari probleme de poluare, toxicitate și recuperare;
- rezultă granule omogene de compozit ce pot fi procesate în continuare în diferite forme și dimensiuni diferite, prin presare în matriță;



Maia

15

- față de materialele cunoscute în prezent, acest compozit asigură o durată scurtă de degradare a ambalajelor și ghivecelor pentru răsadnițe, după utilizare, prin prezența în structură a grupărilor amidice provenite din aminoacizii neesențiali care se găsesc în structura proteinelor.

În continuare se dau două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1:

Rețeta are în compoziție amidon, fibră de miscanthus, poly(butylene adipat-co-terephthalat), acid citric, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol în raportul A:F:PBAT:AC:Asp:PABA:G=83:20:17:1,25:1:1:18. Se funcționează suprafața fibrelor de miscanthus prin amestecarea acestora cu acid citric în raportul F:AC=20:0,5, în malaxor și uscarea în etuvă la temperatura de 70 °C timp de o oră. Amidonul, fibra de miscanthus funcționalizată, acidul aspartic, acidul para-aminobenzoic, respectiv poly(butylene adipat-co-terephthalat)ul și respectiv glicerolul se introduc simultan cu dozatorul de materiale pulverulente, respectiv dozatorul de materiale granulare și, respectiv, pompa dozatoare prin cele două zone de alimentare în extruder. Se realizează extrudarea reactivă a amestecului la o temperatură de 130...210 °C și o turație de 50...180 rot/min. La ieșirea din matrita extruderului materialul este granulat.

Exemplul 2:

Rețeta are în compoziție amidon, fibră de miscanthus, poly(butylene adipat-co-terephthalat), acid citric, anhidrida maleică, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol în raportul A:F:PBAT:AC:AM:Asp:PABA:G=83:20:17:0,5:0,75:1:1:18. Se funcționează suprafața fibrelor de miscanthus prin amestecarea acestora cu acid citric și anhidridă maleică în raportul F:AC:AM=20:0,5:0,75 în malaxor și uscarea în etuvă la temperatura de 70 °C timp de o oră. Se introduc cu dozatorul de materiale pulverulente, respectiv dozatorul de materiale granulare și, respectiv, pompa dozatoare prin zonele de alimentare în extruder amestecul de amidon, fibră de miscanthus funcționalizată, acid aspartic, anhidridă maleică, acid para-aminobenzoic, respectiv poly(butylene adipat-co-terephthalat)ul și, respectiv, glicerolul. Procesarea are loc prin extrudarea reactivă a amestecului la o temperatură de 130...210 °C și o turație de 50...180 rot/min rezultând compozitul polimeric care este granulat la ieșirea din matrita extruderului.



REVENDICĂRI

1. Compozit biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice, **caracterizat prin aceea că**, este format din amidon, fibră de miscanthus, poly(butylene adipate-co-terephthalate), acid citric, anhidridă maleică, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol în raportul A:F:PBAT:AC:AM:Asp:PABA:G =(55-85):(2,5-30):(15-45):(1-5):(1-5):(0,5-6,5):(0,5-6,5):(10-35) de preferință A:F:PBAT:AC:AM:Asp:PABA:G =(70-85):(5-25):(15-30):(1-3):(1-3):(0,5-3):(0,5-3):(15-25).

2. Compozit biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice de miscanthus, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se adaugă ca agent de compatibilizare anhidridă maleică în proporție de 1-7 %, de preferință 1-4%.

3. Compozit biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice, **caracterizat prin aceea că** agentului de compatibilizare i se adaugă unul din aminoacizi, acid aspartic sau acid para-aminobenzoic, în proporție de 1-7 %, de preferință 1-5 %, în scopul formării de legături amidice care asigură o viteză sporită de biodegradare.

4. Procedeu de realizare a unui compozit biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice, conform revendicarilor 1-3, **caracterizat prin aceea că** formarea grupărilor carboxilice pe suprafața fibrelor de miscanthus se realizează prin malaxarea lor cu acid citric și/sau anhidridă maleică și uscarea în etuvă la temperatura de 40...80 °C, de preferință 60...70 °C, timp de 0,5...2 ore, de preferință 0,75...1,25 ore. Funcționalizarea fibrelor continuă în extruder unde are loc compatibilizarea tuturor componentelor amestecului prin extrudare reactivă la temperatura de 130...210 °C și turația melcilor de 50...180 rot/min.

