



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00555**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2021** BOPI nr. **3/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8916628 B2; MARK JOHNSON S.A.,
"IMPROVEMENT OF THE IMPACT
PERFORMANCE OF A STARCH BASED
BIOPOLYMER VIA THE INCORPORATION
OF MISCANTHUS GIGANTEUS FIBRES",
INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS,
VOL. 22, PP. 175-186, 2005**

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



RO 133089 B1

1 Invenția se referă la un compozit polimeric granular biodegradabil obținut din amidon
2 nativ, fibre naturale native provenite din miscanthus, poly(butylen adipat-co-terephthalat),
3 acid citric și/sau anhidridă maleică, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol destinat
4 fabricării ambalajelor și ghivecelor pentru răsaduri în agricultură și la un procedeu de
5 obținere a acestuia.

6 Ca urmare a conștientizării problemelor legate de poluarea mediului, înlocuirea
7 materialelor compozite sintetice prin materiale compozite ecologice cu o matrice biodegra-
8 dabilă și fibre naturale este considerată de o importanță fundamentală.

9 Din literatura de specialitate se cunosc compozite pe bază de polimeri biodegradabili
10 naturali sau sintetici și deșeuri de fibre celulozice provenite de la prelucrarea lemnului, inului,
11 cânepii și altor plante tehnice (**Faruk et al., 2012; Yu et al., 2006; Sayanarayana et al.,**
12 **2009; Bergeret et al., 2011**).

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

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

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

20 De asemenea, se cunoaște din **US 8916628 B2**, un compozit termoplastice pe bază
21 de amidon și un polimer care poate fi obținut din surse naturale (de ex celuloza) și un agent
22 de legare, iar **Mark Johnsona ș.a., Improvement of the impact performance of a starch**
23 **based biopolymer via the incorporation of Miscanthus giganteus fibres, Industrial**
24 **Crops and Products 22 (2005) 175–186**, prezintă în acest articol introducerea fibrelor de
25 Miscanthus într-un biopolimer pe bază de amidon.

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

29 De asemenea, ca rezultat al legării slabe a fibrelor la matricea polimerică, rezistența
30 mecanică a materialelor compozite pe bază de fibre naturale este slabă. De aceea, dezvol-
31 tarea compozitelor pe bază de fibre naturale implică provocarea de a asigura nu numai o
32 bună aderență între materialele componente chimic diferite dar și utilizarea de componenți
33 cu caracter hidrofob și agenți de cuplare care să faciliteze descompunerea biologică și să
34 îmbunătățească compatibilitatea dintre polimeri și fibră.

35 Utilizarea în rețete a polimerilor nedegradabili nu reprezintă o soluție viabilă
36 deoarece chiar în cantități mici contribuie la poluarea accentuată a mediului având în vedere
37 volumul mare de produse din materiale compozite fabricate pe plan mondial.

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

42 Compozitul biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice, conform invenției,
43 este format din amidon, fibră de *miscanthus* funcționalizată cu 1-7% acid citric și/sau
44 anhidridă maleică, poli(butylen adipat-co-tereftalat), acid citric, acid aspartic, acid para-
45 aminobenzoic și glicerol în raportul masic A:FF:PBAT:Asp:PABA:G = (55-85):(2,5-30):(15-
46 45):(0,5-6,5):(0,5-6,5):(10-35).

RO 133089 B1

Procedeul de obținere a unui compozit biodegradabil pe bază de amidon, conform invenției constă într-o primă etapă, în care fibra de *miscanthus* este funcționalizată parțial prin malaxare împreună cu acid citric și/sau anhidridă maleică într-un raport de 1 la 7 și uscare la o temperatură de 40...80°C până la o umiditate de 2...5%, fibra astfel funcționalizată fiind în continuare amestecată cu amidon, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și toate acestea omogenizate într-un amestecător discontinuu tip tambur, după care urmează alimentarea amestecului rezultat simultan cu alimentarea poli(butilen adipat-co-tereftalat) în pâlnia de alimentare a unui extruder cu doi melci corotativi pe lungimea căruia în punctul unde temperatura de lucru este de 50...80°C se dozează glicerina după care masa de biocompozit este supusă în continuare, până la ieșirea din extruder, unui tratament termomecanic prin extrudare reactivă, într-o singură etapă, la o temperatură de 130...210°C și o turație de 50...180 rot/min, având loc reacțiile de cuplare prin formarea de legături esterice, amidice și peptidice și rezultând granule omogene de compozit destinat fabricării ambalajelor și ghivecelor pentru răsaduri în agricultură.

Avantajele invenției sunt:

- utilizarea amidonului nativ, o materie primă ieftină și disponibilă, cu efect pozitiv atât din punct de vedere economic cât și al calității compozitului;

- utilizarea drept material celulozic a fibrelor native obținute din *miscanthus*, plantă tehnică regenerabilă de mare productivitate, care asigură, după procesarea conform procedurii a amestecului din care face parte, proprietăți fizico-mecanice superioare;

- prezența în structura compozitului a acidului aspartic și a acidului para-aminobenzoic care contribuie și accelerează procesul de biodegradare a ambalajelor și ghivecelor pentru răsadnițe după utilizare;

- se evită utilizarea solvenților care pun mari probleme de poluare, toxicitate și recuperare;

- realizarea compozitului pe bază de amidon și fibră funcționalizată de *miscanthus* prin extrudare reactivă, într-o singură etapă, cu pierderi de material și consumuri energetice minime;

- rezultă granule omogene de compozit ce pot fi procesate în continuare direct, în forme și dimensiuni diferite, prin presare în matriță sau injectare;

- față de materialele cunoscute în prezent, acest compozit asigură o durată scurtă de biodegradare a ambalajelor și ghivecelor pentru răsadnițe, după utilizare, prin prezența în structură a grupărilor amidice și peptidice provenite din aminoacizi: acidul aspartic și acidul para-aminobenzoic.

Compozitul care face obiectul invenției se caracterizează prin aceea că alături de biopolimeri și fibre celulozice se adaugă drept elemente de cuplare 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 preț redus, densitate mică, rezistență mecanică mare, hidrofobicitate și capacitate bună de degradare biologică.

Conform invenției, dezavantajele compozitelor existente se elimină prin maximizarea proporției de amidon nativ și fibră nativă de *miscanthus* care sunt biopolimeri ieftini și regenerabili și minimizarea proporției de poli(butilen adipat-co-tereftalat), material biodegradabil hidrofob și cu proprietăți mecanice superioare, caracteristicile fizico-mecanice și hidrofobicitatea necesară a biocompozitului fiind asigurate prin cuplarea cu acid citric sau/și anhidridă maleică și alegerea corespunzătoare a parametrilor utilizați la extrudarea reactivă care se realizează într-o singură etapă. Pentru a scurta perioada de biodegradare a deșeurilor rezultate după utilizare, în rețeta compozitului au fost adăugați, la intrarea în extruder,

RO 133089 B1

1 acid aspartic și acid para-aminobenzoic care, pe lângă faptul că sunt buni agenți de cuplare,
2 conduc la formarea de legături amidice și peptidice ce sunt rupte ușor de enzimele și
3 bacteriile din sol.

4 O altă problemă pe care o rezolvă invenția se referă la reducerea numărului etapelor
5 și succesiunea intrării în procesare a componentelor amestecului în interiorul extruderului.

6 Conform invenției materialul compozit este obținut prin extrudarea, într-o singură
7 etapă, într-un extruder cu doi melci corotativi, două puncte de alimentare și cinci zone de
8 încălzire la temperaturi prestabilite, ceea ce permite, prin acțiunea simultană și mecanică,
9 realizarea completă, printr-o singură procesare, a reacțiilor chimice de cuplare a componen-
10 ților și realizarea de legături covalente foarte puternice conferindu-i astfel proprietăți fizico-
11 mecanice bune.

12 Problemele pe care le rezolvă invenția se referă atât la modul în care se asigură, în
13 cadrul procedurii de realizare, cuplarea componentelor ce alcătuiesc materialul compozit
14 cât și la componenții și proporția în care aceștia sunt dozați astfel încât biocompozitul obținut
15 să corespundă condițiilor de calitate pentru fabricarea ambalajelor și ghivecelor biode-
16 gradabile în agricultură.

17 Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului constă în funcționalizarea
18 parțială a suprafeței fibrelor native de *miscanthus F* care se face prin amestecarea acestora
19 cu acid citric și/sau anhidridă maleică în proporție de 1-7%, și uscarea la temperatura de 40-
20 80°C, până la o umiditate de (2-5)%. Fibra este astfel funcționalizată cu grupări esterice-
21 COOH provenite din acidul citric și/sau anhidrida maleică. Fibra de *miscanthus* funcționali-
22 zată FF se amestecă cu amidonul A, acidul aspartic Asp și acidul para-aminobenzoic PABA
23 în raportul masic A:FF:Asp:PABA = (55-85):(2,5-30):(0,5-6,5):(0,5-6,5) și se introduce în
24 pâlnia de alimentare a extruderului cu un dozator de materiale pulverulente. În aceeași pâlnie
25 se introduce simultan cu un dozator de materiale granulare poli(butilen adipat-co-tereftalat)-ul
26 PBAT astfel încât să se realizeze un raport masic A:FF:PBAT:Asp:PABA = (55-85):(2,5-
27 30):(15-45). (0,5-6,5):(0,5-6,5). Pentru eficientizarea amestecării și a efectului de plastifiant
28 glicerina G se dozează, astfel încât să se realizeze un raport masic A:FF:PBAT:Asp:PABA:G
29 = (55-85):(2,5-30):(15-45):(0,5-6,5):(0,5-6,5):(10-35), în punctul situat pe lungimea
30 extruderului unde temperatura de lucru atinge 50...80°C. Procesarea amestecului prin
31 extrudare reactivă, într-o singură etapă, la temperatura de 130...210°C și turația melcilor de
32 50...180 rot/min asigură desfășurarea reacțiilor de cuplare a componentelor prin formarea de
33 legături esterice, amidice și peptidice.

34 În continuare se dau două exemple de realizare a invenției.

35 Exemplul 1

36 Rețeta are în compoziție amidon, fibră de *miscanthus* funcționalizată, poli(butilen
37 adipat-co-tereftalat), acid citric, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol în raportul
38 A:FF:PBAT:AC:Asp:PABA:G = 83:20:17,25:1:1:18. Se începe cu funcționalizarea
39 suprafeței fibrelor de *miscanthus* prin amestecarea acestora cu acid citric în raportul masic
40 F:AC = 20:0,5 urmată de uscarea la temperatura de 70°C până la o umiditate de 2...5%.
41 Apoi, amidonul, fibra de *miscanthus* funcționalizată, acidul aspartic, acidul para-aminobenzoic,
42 toate amestecate în prealabil, respectiv poli(butilen adipat-co-tereftalat) și respectiv glicerolul
43 se introduc simultan cu dozatoarul de materiale pulverulente, respectiv dozatorul de
44 materiale granulare și respectiv, pompa dozatoare prin cele două zone de alimentare în
45 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 matrița extruderului materialul este granulat.

RO 133089 B1

Exemplul 2

Rețeta are în compoziție amidon, fibră de *miscanthus* funcționalizată poli(butilen adipat-co-tereftalat), acid citric, anhidrida maleică, acid aspartic, acid paraminobenzoic și glicerol în raportul A:FF:PBAT:AC:AM:Asp:PABA:G = 83:20:17:0,5:0,75:1:1:18. Se începe cu funcționalizarea suprafeței fibrelor de *miscanthus* prin amestecarea acestora cu acid citric și anhidridă maleică în raportul F:AC:AM = 20:0.5:0,75 urmată de uscarea la temperatura de 70°C până la o umiditate de 2...5%. Se introduc cu dozatoarul 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, toate amestecate în prealabil, respectiv poli(butilen adipat-co-tereftalat)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 matrița extruderului.

Revendicări

1

3

5

7

1. Compozit biodegradabil pe bază de amidon cu fibre celulozice, **caracterizat prin aceea că**, este format din amidon, fibră de *miscanthus* funcționalizată cu 1-7% acid citric și/sau anhidridă maleică, poli(butilen adipat-co-tereftalat), acid citric, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și glicerol în raportul masic A:FF:PBAT:Asp:PABA:G = (55-85):(2,5-30):(15-45):(0,5-6,5):(0,5-6,5):(10-35).

9

11

13

15

17

19

21

2. Procedeu de obținere a unui compozit biodegradabil pe bază de amidon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, fibra de *miscanthus* este funcționalizată parțial prin malaxare împreună cu acid citric și/sau anhidridă maleică într-un raport de 1 la 7 și uscare la o temperatură de 40...80°C până la o umiditate de 2...5%, fibra astfel funcționalizată fiind în continuare amestecată cu amidon, acid aspartic, acid para-aminobenzoic și toate acestea omogenizate într-un amestecător discontinuu tip tambur, după care urmează alimentarea amestecului rezultat simultan cu alimentarea poli(butilen adipat-co-tereftalat) în pâlnia de alimentare a unui extruder cu doi melci corotativi pe lungimea căruia în punctul unde temperatura de lucru este de 50...80°C se dozează glicerina după care masa de biocompozit este supusă în continuare, până la ieșirea din extruder, unui tratament termomecanic prin extrudare reactivă, într-o singură etapă, la o temperatură de 130...210°C și o turație de 50...180 rot/min, având loc reacțiile de cuplare prin formarea de legături esterice, amidice și peptidice și rezultând granule omogene de compozit destinat fabricării ambalajelor și ghivecelor pentru răsaduri în agricultură.

