



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00675

(22) Data de depozit: 27/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

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

(72) Inventatori:
• PANAITESCU DENIS MIHALEA,
PIAȚA KOGALNICEANU, NR.8, SC.B, ET.6,
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• FRONE ADRIANA NICOLEȚA,
STR.UIOARA NR.4, BL.50, SC.3, AP.60,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• NICOLAE ANDI CRISTIAN,
CALEA CRÂNGAȘI NR.14, BL.40, SC.A,
ET.5, AP.17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• GABOR AUGUSTA RALUCA,
SAT FUNDENI, COMUNA DOBROEȘTI, IF,
RO;
• POPA MARIUS STELIAN, STR.RIPICENI
NR.3, BL.4, ET.3, AP.13, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BURUIANA TINCA, BD. INDEPENDENȚEI
NR. 11, BL. A1-4, SC. C, AP. 11, IAȘI, IS,
RO;
• MELINTE VIOLETA,
STR.TITU MAIORESCU NR.4, BL.X-1,
AP.39, IAȘI, IS, RO

(54) COMPOZIȚII CU FLEXIBILITATE MĂRITĂ PE BAZĂ DE
POLIHIDROXIALCANOAȚI ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compoziții biodegradabile de tip bioaliaje și biocompozite polimerice utilizate în industria ambalajelor. Procedeu, conform invenției, constă în etape de uscare în vid a granulelor de poliester alifatic de tip poli(3-hidroxi-butirat) (PHB) sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (PHVB), eventual, având conținut de 5...10% plastifiant de tip citrat, poliuretan elastomeric, precum și pulbere de celuloză la o temperatură de 50...70°C timp de 3...6 h, amestecarea în topitură a 60...90 părți

PHB sau PHBV cu 1...35 părți poliuretan elastomeric într-un malaxor, la temperatura de 135...180°C, timp de 3...5 min, adăugarea în porții mici a pulberii de nanoceluloză cu amestecare, urmată de profilare în foaie pe un valț, rezultând compoziții biodegradabile, cu proprietăți echilibrate de rezistență și flexibilitate și o bună stabilitate termică.

Revendicări: 4
Figuri: 4

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).



COMPOZIȚII CU FLEXIBILITATE MARITĂ PE BAZĂ DE POLIHIDROXIALCANOAȚI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la compoziții din poliester alifatic de tipul poli(3-hidroxi-butirat) sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat), obținut prin biosinteză și modificat cu poliuretan elastomeric și nanoceluloză și la procedeele de obținere ale acestor compoziții, care sunt folosite în industria ambalajelor, a dispozitivelor medicale, industria auto, electrotehnică sau pentru obținerea de articole sportive și bunuri de larg consum. Compozițiile cu flexibilitate marită care fac obiectul acestei invenții sunt bioaliaje și biocompozite provenite, în mare proporție, din resurse regenerabile și care sunt biodegradabile, contribuind astfel la reducerea impactului negativ al polimerilor sintetici nebiodegradabili asupra mediului. Compozițiile de tipul bioaliaje și biocompozite care fac obiectul acestei invenții se obțin pe instalațiile de prelucrare în topitură specifice polimerilor termoplastici și sunt destinate înlocuirii materialelor sintetice tradiționale. Ambalajele flexibile din materiale plastice atât cele de uz alimentar cât și cele nealimentare se aruncă după prima folosire și se adună zilnic în cantități imense reprezentând o sursă importantă a poluării apei, solului și aerului. O soluție la poluarea agresivă a materialelor polimerice nebiodegradabile o constituie biopolimerii. Interesul pentru polimerii biodegradabili, și în special pentru cei obținuți din resurse regenerabile sau biosinteză pentru substituirea polimerilor pe baza de petrol, a cunoscut o creștere accelerată în ultimii ani. Totuși, producția de astfel de polimeri rămâne scăzută, reprezentând mai puțin de 1% din cantitatea totală a polimerilor comercializați [The Norwegian Environment Agency, Bio-based and biodegradable plastics, <http://tema.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M1206/M1206.pdf> (2018)]. Deși biopolimerii pot fi folosiți în diverse aplicații, industria de ambalaje și alte produse cu durată scurtă de viață reprezintă motorul accelerării producției de biopolimeri în perioada imediat următoare. Polihidroxi-alcanoatii (PHA) îndeplinesc multe dintre cerințele materialelor pentru ambalaje alimentare și pentru domeniul medical; ei sunt susceptibili la degradarea hidrolitică în mediu și în sistemele vii, hidroliza chimică conducând la produse secundare oligomere care pot fi procesate pe cai biochimice de către microorganisme. Dintre biopolimeri, polihidroxi-alcanoatii, în special poli(3-hidroxi-butirat) (PHB) și poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (PHBV) au cunoscut o creștere mai rapidă a producției în ultimul timp fiind comercializați în cantități mai însemnate. Ei sunt polimeri hidrofobi, deci rezistenți la apă sau umezeala, biodegradabili și biocompatibili, fiind o bună barieră pentru unele gaze precum și pentru radiațiile ultraviolete [P.B.S. Albuquerque, C.B. Malafaia, Perspectives on the production, processing characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates, Int. J. Biol. Macromol., 107 (2018), pp. 615-625]. În plus PHB și PHBV precum și produsele lor de degradare, apă și CO₂, nu sunt toxici pentru oameni și nici pentru mediul înconjurător.



Totusi, utilizarea lor pe scara larga in industrie este restrictionata de costurile ridicate si de unele proprietati mai slabe, cum ar fi casanta ridicata si stabilitatea termica scazuta în timpul prelucrării. Folosirea in compozitii pe baza de polihidroxi-alcanoati a poliuretanilor elastomerici si a nanocelulozei in cadrul prezentei inventii urmareste reducerea casantei si a pretului precum si imbunatatirea stabilitatii la prelucrare.

Pentru a depasi dezavantajele PHB si PHBV, specificate mai sus, s-a incercat incorporarea modifierilor elastomerici, a plastifiantilor sau a umpluturilor [B. Lukasiewicz et al., Binary polyhydroxyalkanoate systems for soft tissue engineering, Acta Biomater., 71 (2018) 225-234; D. Panaitescu et al., Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. J. Appl. Polym. Sci., 134 (2017) 44810]. Aceste tratamente sunt însa insotite de o reducere substantiala a altor proprietati importante. In plus, plastifiantii pot migra din obiectele realizate din PHB plastifiat, in special in timpul prelucrării in reper care are loc la temperatura de peste 150 °C, ducand astfel la pierderea elasticitatii si cresterea casantei.

In brevetul **US 8748526B2 (2014)** „**Thermoplastic elastomer composition**” se prezinta o compozitie termoplastic-elastomer caracterizata printr-un impact mai scazut asupra mediului, flexibilitate, formabilitate si reciclabilitate. Aceasta este formata dintr-un biopolimer, acid polilactic (PLA) sau PHB si o componenta elastomerica de tipul cauciuc natural sau cauciuc dienic, olefinic, acrilic sau silionic, care este reticulata in prezenta polimerului folosind un agent de reticulare. Agentii de reticulare propusi sunt in general compusi toxici de tipul compusilor nitrozo aromatici, poliamine; peroxizi organici, seleniu, sulf sau oxizi metalici. In plus, obtinrea acestor compozitii se poate face intr-o singura faza doar in sistem discontinuu folosind un malaxor sau kneader care permite topirea biopolimerului, maruntirea si topirea cauciucului precum si amestecarea componentelor, urmata de adaugarea agentului de reticulare si continuarea amestecării in stare de topitura. In sistem continuu este nevoie de doua treceri pe extruder, odata pentru amestecarea, topirea si granulara amestecului si a doua oara pentru reticulare. Prima metoda, cea discontinua, este mare consumatoare de energie iar a doua, cea continua, necesita mai multe operatii precum extrudare-amestecare-extrudare. In plus, adaugarea agentului de reticulare la intregul amestec continand pe langa cauciuc si biopolimerul, pe de o parte reduce eficienta agentului de reticulare si, pe de alta parte, poate modifica proprietatile biopolimerului reducandu-i masa moleculara, stabilitatea termica si proprietatile mecanice.

In brevetul **US 10294364 (2019)** „**Durable polyhydroxyalkanoate compositions**” sunt descrise mai multe compozitii destinate obtinerii de bunuri de folosinta indelungata formate dintr-un polihidroxi-alcanoat copolimer de tipul poly(3-hidroxi-butirata-co-4-hidroxi-butirata), poly(3-hidroxi-butirata-co-3-hidroxi-valerata), poly(3-hidroxi-butirata-co-3-hidroxi-hexanoat), poly(3-hidroxi-butirata-co-3-hidroxi-octanoat), un poliuretan termoplastic in amestec cu un polimer acilic si



diverse adausuri precum plastifianti, umpluturi (talc, silicati, oxizi metalici), antioxidanti sau pigmenti. Astfel de compozitii, care contin aproximativ 40% carbon din surse regenerabile, sunt destinate obtinerii unor articole de uz casnic (electrocasnice, electronice de larg consum, mobilier), echipamente sportive sau pentru industria auto. Nu se specifică metodele de obținere a acestor amestecuri de polihidroxiclcanoat, poliuretan, plastifiant si umpluturi, știind ca introducerea plastifiantilor lichizi si obtinerea unui grad avansat de omogenitate sunt operatii dificile care necesita de regula mai multe faze de amestecare, conditii de lucru si echipamente speciale. In plus nu se mentioneaza prin ce mijloace se asigura dispersia omogena a umpluturilor minerale. De asemenea, nivelul minim al alungirii la rupere, specificat ca fiind asigurat de compozitiile brevetate, de numai 3%, este extrem de scazut si nu asigura eliminarea casantei si flexibilitatea cerute de aplicatiile mentionate in brevet.

Cererea de brevet **US 5939467A (1999)** „**Biodegradable polymeric compositions and products thereof**”, se refera la obtinerea unor amestecuri de polimeri biodegradabili in principal pe baza de policaprolactona (PCL) continand de asemenea PHA, PLA si plastifianti. Intr-unul dintre exemple se specifica amestecuri PHA/PU sau PHA/PLA/PU in diverse proportii din care sunt obtinute filme prin extrudare. Astfel de filme sunt destinate obtinerii de articole precum scutece, servetele igienice si altele adaptate pentru absorbtia diferitelor fluide corporale. Se specifica pentru aceste aplicatii cateva caracteristici importante precum o alungire la rupere mai mare de 140% si o rezistenta la tractiune de minim 20 MPa. Aceste proprietati sunt obtinute in cazul amestecurilor de PHBV cu peste 30% poliuretan alifatic pe baza de poliester. Totusi nu se specifica structura poliuretanului si nici modalitatile prin care se asigura o dispersie omogena a poliuretanului in PHBV. In plus modulul de elasticitate este mult sub 1000 MPa pentru cele mai multe compozitii, ceea ce pune sub semnul intrebării posibilitatile de aplicare in alte domenii decat cel al servetelelor sau scutecelor.

In cererea de brevet **US 20060106162A1 (2006)** „**Resin composition, and method for producing the same**” se prezinta o compozitie polimerica cu rezistenta buna la soc si la temperatura formata din poli(3-hidroxi-butirat) si un cauciuc care poate fi (i) de tipul miez-coaja in care miezul este un copolimer acrilic sau un cauciuc acrilic-siliconic iar coaja este din polimetilmetacrilat sau (ii) un poliuretan termoplastice avand ca segmente „soft” fie un ester de acid adipic, un polieter sau policaprolactona. Compozitii din 70% PHB (Biocycle 1000) si 30% poliuretan termoplastice cu segmente de tip ester de acid adipic (Miractran E190) sau policaprolactona (Miractran E585) au fost obtinute prin amestecare in topitura folosind un extruder dublu-sneac (rotire in contrasens) la 178 °C si 100 rpm. In compozitie s-au mai adaugat 10% diocil ftalat ca plastifiant sau 1% talc ca umplutura. In cazul in care modificatorul este un poliuretan cu segmente de tip ester de acid adipic (Miractran E190), s-a obtinut o rezistenta la soc mai mare decat



a tuturor celorlalte variantelor incercate. Toate probele au prezentat o masa moleculara intre 360 si 420 kDa si o temperatura de topire apropiata (in jur de 177 °C). Brevetul nu contine insa informatii importante referitoare la celelalte caracteristici mecanice, rezistenta la tractiune sau modul de elasticitate, care sunt esentiale pentru aplicatii. In plus folosirea dioctil ftalatului ca plastifiant este interzisa prin reglementarile Comisiei Europene.

O alta incercare de limitare a efectelor casantei polihidroxicanoatilor consta in folosirea PHB sau PHBV ca materiale de acoperire a unor suporturi flexibile conform brevetului **US 7344784 (2008)** „Fibrous sheets coated or impregnated with biodegradable polyhydroxybutyrate polymers or polymer blends” sau ca unul dintre straturile placilor multistrat conform brevetului **US 10647093 (2020)** „Biodegradable sheet”, in care sunt folositi pentru a oferi rezistenta la lichide si proprietati de bariera mai bune. Astfel, colile de hartie, cartonul, servetelele sau pasla pot fi impregnate sau doar acoperite cu o compozitie continand PHB pentru a fi folosite ca folii de ambalare a alimentelor care rezista la patrunderea apei si a uleiurilor din alimente in conformitate cu brevetul **US 7344784 (2008)**. In acest brevet nu se prezinta insa nici un exemplu de laminare a unei coli de hartie cu filme din PHB, PHBV sau alt PHA, ci doar cu PLA si copoliesteri alifatici-aromatici.

In brevetul **US 10647093 (2020)** se prezinta o metoda de obtinere prin compoundare-extrudere urmata de coextrudere a placilor multi-strat biodegradabile cu cel putin un strat in contact direct cu lichide. Intr-una dintre variantele de realizare, placa multistrat este formata din straturile 1 si 3 exterioare, continand 33.3% PLA, 33.3% polibutilen succinat (PBS) si 33.3% polibutilen adipat tereftalat (PBAT, Ecoflex) si stratul 2 interior format din 100% PHA, toate straturile fiind folii de 100 µm grosime. Placa multistrat cu aceasta compozitie s-a caracterizat printr-o rezistenta maxima la tractiune de 20 MPa, o alungire la rupere de 558% si un modul de elasticitate de 675 MPa. Totusi, obtinerea placilor multistrat necesita operatii succesive de extrudere de 3 ori, de 5 sau de mai multe ori in functie de numarul straturilor si coextrudere si, mai ales, de uscare a granulelor inaintea fiecareia dintre aceste operatii ceea ce complica procedeul si mareste exagerat de mult pretul. Conform datelor publicate si prezentate mai sus, nu exista raportari privind obtinerea de biocompozite biodegradabile pe baza de PHB sau PHBV caracterizate printr-o buna flexibilitate si dispersie a componentelor, proprietati termice si mecanice impreuna cu o buna prelucrabilitate care sa le faca atractive pentru domeniul ambalajelor alimentare si nealimentare, a ustensilelor medicale de unica utilizare, a produselor cu durata scurta de viata sau de unica folosinta. Prin solutia prezentata in acesta inventie se urmareste inlocuirea polimerilor derivati din petrol cu polimeri proveniti din resurse regenerabile si care participa la reducerea poluarii cauzate de ambalajele plastice.



Poliuretanii termoplastici (TPU) se obtin din polioli ca segment moale si diizocianati aromatici/alifatici impreuna cu alungitori de lant ca segment dur si au comportare de elastomeri avand o temperatura de tranzitie sticloasa sub 0 °C. Caracteristicile TPU pot fi controlate prin modificarea naturii componentelor ce alcatuiesc segmentele moi, segmentele dure sau alungitorii de lant, astfel incat sa se obtina materiale cu un spectru larg de proprietati mecanice si biodegradabilitate. TPU care se sintetizeaza pornind de la polioli de tipul poli(caprolactonei) - PCL si diizocianati alifatici contin ca segmente flexibile un biopolimer si au o biodegradabilitate marita. In plus, prin biodegradare nu conduc la produse toxice ca in cazul folosirii diizocianatilor aromatici. Prin reglarea conditiilor de sinteza se pot obtine TPU cu proprietati si biodegradabilitate controlate, special proiectate pentru domeniul ambalajelor si a dispozitivelor medicale. In plus, folosirea nanocelulozei atat pentru reglarea rezistentei mecanice si imbunatatirea proprietatilor de bariera cat si pentru imbunatatirea compatibilitatii la interfata intre componentii biocompozitului reprezinta un element de noutate.

Scopul inventiei il constituie obtinerea unor compozitii sub forma de bioaliaje si biocompozite biodegradabile din poliester alifatic de tipul poli(3-hidroxi-butirat) sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat), poliuretan elastomeric cu segmente flexibile de poli(caprolactona) si nanoceluloza, care asigura prin folosirea impreuna in anumite proportii proprietati echilibrate de rezistenta si flexibilitate si o buna stabilitate termica pe langa biodegradabilitate. Pentru obtinerea biocompozitelor care fac obiectul acestui brevet s-au folosit procedee de prelucrare in topitura prietenoase mediului, care nu folosesc solventi periculosi, au o mare productivitate si pot fi usor ridicate la scara.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia se refera la:

- obtinerea unor biocompozite cu proprietati similare celor folosite in mod curent la producerea ambalajelor dar mult mai prietenoase mediului si in mare proportie biodegradabile (cel putin 80%) datorita biodegradabilitatii componenteii principale, PHB sau PHBV, a nanocelulozei dar si continutului de segmente biodegradabile (PCL) din componenta poliuretanului;

- inlocuirea compozitiilor continand polimeri sintetici obtinuti din produse petroliere cu compozitii din biopolimeri obtinuti din resurse regenerabile prin biosinteza, folosind microorganisme, sau prin sinteza chimica, contribuind astfel la reducerea poluarii solului, apei si aerului si la scaderea dependentei de resursele petroliere neregenerabile;

- biocompozitele care fac obiectul inventiei se obtin folosind aceleasi procedee de malaxare, extrudare, presare sau injectie si instalatii de prelucrare specifice polimerilor sintetici dar adaptate noilor biomateriale;



- obtinerea unei dispersii avansate a nanoumpluturii si bioelastomerului in PHB sau PHBV, esentiala pentru atingerea proprietatilor de rezistenta si flexibilitate cerute de industria de ambalaje, prin aplicarea unui procedeu imbunatatit;

- realizarea unei palete largi de proprietati cerute in aplicatii foarte diverse prin varierea compozitiei si a structurii bioelastomerului poliuretanic.

Nici unul din procedeele raportate in literatura nu se refera la realizarea prin amestecare in topitura, fara solventi toxici sau produse secundare, a biocompozitelor din PHB sau PHBV, nanoceluloza si poliuretan pe baza de PCL si diizocianat alifatic folosind metoda de adaugare a nanocelulozei predisperse in poliuretan.

Biocompozitele polimerice, conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca sunt constituite din 60.....99 parti poliester alifatic biodegradabil de tipul poli(3-hidroxitirac) - PHB sau poli(3-hidroxitirac-co-3-hidroxitirac) - PHBV, simplu sau aditivat cu 5-10%, raportat la poliester, plastifiant de tipul esterilor citrici, 1.....35 parti poliuretan elastomeric cu segmente moi de tipul poli(caprolactonei) iar ca segmente dure isoforon diisocianat, obtinut in doua etape, prepolimer si reticulare, caracterizat printr-o temperatura de tranzitie sticloasa mai mica de -25 °C si 0.....5% nanoceluloza cu diametrul intre 10 si 150 nm, factorul de forma intre 10 si 80 si un grad de cristalinitate mai mare de 60%.

Procedeu de obtinere a biocompozitelor conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca se obtin fie:

1) prin amestecarea directa a componentelor care consta in: (A) uscarea la vid a granulelor de PHB sau PHBV care contin sau nu plastifiant de tip citrat, a poliuretanului elastomeric precum si a pulberii de nanoceluloza la o temperatura de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, amestecarea in topitura a PHB sau PHBV cu poliuretanul elastomeric intr-un malaxor cu rotor sigma, rotire in contrasens, la o temperatura cuprinsa intre 135 si 180 °C, cu o viteza mai mica de 50 min⁻¹ pentru o perioada de 3 - 5 min, adaugarea in portii mici a pulberii de nanoceluloza pana la inglobarea in polimerul topit si amestecarea in continuare astfel incat timpul total de stationare in malaxor a PHB sau PHBV sa nu depaseasca 15 min, urmata de profilarea in foaie pe un valt sau (B) uscarea la vid a granulelor de PHB sau PHBV care contin sau nu plastifiant de tip citrat, a poliuretanului elastomeric precum si a pulberii de nanoceluloza la o temperatura de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, amestecarea in stare uscata la temperatura camerei a PHB sau PHBV cu poliuretanul elastomeric si nanoceluloza intr-un amestecator rotativ, de preferinta un amestecator tip Turbula cu rotire-deplasare-inversare pe trei directii, timp de 15-40 minute, amestecare in topitura intr-un extruder dublusnec cu L/D = 20 - 30 la o temperatura variind intre 135 si 180 °C de la alimentare spre capul de extrudare si granulare urmata sau nu de injectie sau presare in functie de reperele care se doresc fie



2) prin predispersarea nanocelulozei in poliuretanul elastomeric urmata de amestecarea cu poliesterul alifatic care decurge prin uscarea la vid a poliuretanului elastomeric precum si a pulberii de nanoceluloza la o temperatura de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, adaugarea treptata a pulberii de nanoceluloza in topitura de poliuretan elastomeric dintr-un malaxor cu rotorii sigma, rotire in contrasens, la 3 - 5 min dupa inceputul malaxarii la o temperatura cuprinsa intre 135 si 180 °C si o viteza de 30-60 min⁻¹, continuarea amestecarii pentru inca 5 -10 min, urmata de profilarea in foaie pe un valt si maruntire intr-o moara cu cutite rotative, rezultand un concentrat care este adaugat in PHB sau PHBV fie prin malaxare fie prin extrudare in conditiile specificate la punctul 1.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- reducerea poluarii agresive din cauza ambalajelor obtinute 100% din materii prime derivate din prelucrarea petrolului prin realizarea de materiale biodegradabile in proportie de peste 80%, avand proprietati similare sau mai bune decat ale materialelor sintetice nebiodegradabile folosite in mod curent la obtinerea ambalajelor si a altor produse cu durata mica de viata;

- modificarea polihidroxiacanoatilor cu nanoceluloza si poliuretani termoplastici cu proprietati si biodegradabilitate controlate permite obtinerea unor materiale acoperind un spectru larg de proprietati mecanice, de bariera si biodegradabilitate;

- folosirea nanocelulozei atat pentru ranforsarea amestecului polimeric cat si pentru imbunatatirea interfetei dintre componentii biocompozitului, ceea ce asigura proprietati mecanice mai bune si un grad de omogenitate mai ridicat;

- compozitiile din polihidroxiacanoat, nanoceluloza si poliuretan elastomeric cu segmente flexibile de poli(caprolactona) asigura biodegradabilitate, proprietati echilibrate de rezistenta si flexibilitate si o buna stabilitate termica;

- obtinerea biocompozitelor folosind procedee de prelucrare in topitura de mare productivitate, prietenoase mediului, fara solventi periculosi, care pot fi usor ridicate la scara.

Modificatorii poliuretanic au fost caracterizati prin:

- spectroscopie in infrarosu (IR) folosind un aparat Bruker Vertex 70 si pastilare cu KBr;
- rezonanta magnetica nucleara in cazul nucleului atomului de hidrogen (¹H RMN) folosind un spectrometru Bruker Avance Neo 400 MHz NMR, si dimetil sulfoxid deuterat (DMSO-d6) ca solvent.

Biocompozitele polimerice conform inventiei au fost caracterizate prin:

- evaluarea stabilitatii termice prin analiza termo-gravimetrica folosind un instrument TGA Q5000 (TA Instruments, SUA) in atmosfera inerta cu o viteza de incalzire de 10 °C/min de la temperatura camerei la 700 °C;

- testare termica prin calorimetrie cu scanare diferentia folosind un instrument DSC Q2000 (TA Instruments, SUA) de la temperatura camerei la 200 °C -primul ciclu de încălzire, răcire la 50 °C



ciclul de racire și încălzire din nou până la 200 °C -al doilea ciclu de încălzire, cu o viteză de încălzire/răcire de 10 °C/min;

- analiza proprietatilor mecanice la tractiune conform ISO 527 folosind o masina de testare universala Instron 3382, cu viteza de 2 mm/min;

- analiza mecanica dinamica efectuata cu un instrument DMA Q800 (TA Instruments, SUA) cu o viteza de incalzire de 3 °C/min, de la -60 la 150 °C la o frecventa fixa de 1 Hz.

Procedeele prin care s-au obtinut modificatorii poliuretani sunt prezentate in continuare.

Un poliuretan termoplastic (PU1) a fost sintetizat printr-o metoda în două faze, astfel: în prima faza s-a obtinut un prepolimer dintr-un amestec de poli(caprolactona) (PCL) dioli de masa moleculara 2000, poli(butilen adipat) (PBA) de masa moleculara 1000 si izoforon diizocianat (IFDI) in prezenta de dibutilstaniu dilaurat in cantitati catalitice, care au fost amestecate timp de 3 ore la 75 °C in atmosfera inerta, iar in a doua faza, temperatura reactiei a fost micsorata la 65 °C si s-au adaugat N-metil dietanolamina (NMDA) si 1,6-hexandiolul (HD) ca alungitori de lant. Amestecul de reactie a fost diluat cu dimetilformamida (DMF) si tinut la aceasta temperatura timp de 12 ore pentru terminarea reactiei. Raportul molar initial al monomerilor introdusi in reactie PCL/PBA/IFDI/NMDA/HD a fost de 0,7/0,3/6/2/3. Structura PU1 (Fig. 1) a fost determinata prin spectroscopie in IR si ¹H RMN (Fig. 2).

In spectrul FTIR s-au observat benzile de absorbtie caracteristice gruparii NH la 3323 cm⁻¹, benzi de deformatie ale C-H-ului in zona 2934-2863 cm⁻¹, banda de absorbtie specifica gruparii carbonil la 1727 cm⁻¹, benzile amida II (1675 cm⁻¹) si amida I (1537 cm⁻¹), precum si benzile atribuite legaturilor C-O la 1242 si 1093 cm⁻¹. Spectrul RMN al PU1 in DMSO-d₆ evidentiaza semnalele caracteristice protonilor uretanici NH-COO la 7,09-6,95 ppm, cele datorate protonilor metilenici legati de gruparea esterica -CH₂-OCO- si ester-uretanica -CH₂-OCO-NH- la 3,98 si respectiv 3,91 ppm, protonii metilenici legati de gruparile uretanica -CH₂-NH-COO- si esterica -CH₂-COO- apar la 2,71 si respectiv 2,27 ppm, in vreme ce semnalele protonilor alifatici din poliesteri (PCL si PBA) precum si cei proveniti din izoforon sau hexandiol apar in intervalul 1,53-0,8 ppm.

Un poliuretan termoplastic cu un continut mai mic de segmente dure (PU2) a fost sintetizat lucrând ca in cazul PU1 cu deosebirea ca in prima faza de obtinere a prepolimerului s-au folosit doar poli(caprolactona) diol de masa moleculara 1250 si izoforon diizocianat iar in a doua faza s-au adaugat ca alungitori de lant NMDA si 1,4-butandiol (BD), raportul molar initial al monomerilor introdusi in reactie PCL/IFDI/NMDA/BD fiind de 1/2/0,5/0,5. Structura PU2 (Fig. 3) a fost determinata prin spectroscopie in IR si ¹H RMN (Fig. 4).

In spectrul ¹H RMN al PU2, se pot identifica semnalele date de protonii alifatici proveniti din poliesteri, izoforon si 1,4-butandiol in regiunea 0,8-1,6 ppm, protonii metilenici legati de



gruparile uretanice, esterice sau ester-uretanice la 2,27; 2,71; 3,6 si 4 ppm, in timp ce protonii NH uretanici dau semnale in intervalul 6,9-7,11 ppm. Spectrul IR contine benzile specifice fragmentelor poliesterice la 1238 si 1165 cm^{-1} , amida I la 1530 cm^{-1} , cele atribuite gruparilor NH si C=O din structura uretanica apar la 3371 si respectiv 1732 cm^{-1} , in timp ce benzile specifice lantului alchilic apar in regiunea 2934-2866 cm^{-1} .

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei.

Exemplul 1 O cantitate de 36 g de poli(3-hidroxiubutirat) cu masa moleculara mai mare de 350 kD (PHB) a fost introdusa intr-un malaxor incalzit la temperatura de 170 °C, dotat cu rotorii sigma care se rotesc in contrasens cu viteza de 50 rpm si s-a topit in 1.5 minute. Se adauga apoi 4 g de PU1 si se continua amestecarea inca 7 minute. Amestecul topit este profilat in foaie pe un valt de laborator incalzit la 90 °C, obtinandu-se bioaliajul B1. Pentru caracterizare mecanica s-au presat placi cu dimensiunile 100 × 100 × 0.5 mm folosind o presa de laborator incalzita la 175 °C si s-au stantat epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Proprietatile termice si mecanice ale probei B1 sunt prezentate in tabelul 1 comparativ cu PHB simplu, prelucrat in aceleasi conditii (B0). Se observa o reducere a modulului de elasticitate si o flexibilizare a bioaliajului.

Exemplul 2 Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca 28 g de PHB s-au amestecat cu 12 g PU1, in aceleasi conditii obtinandu-se bioaliajul B3 cu caracteristicile din tabelul 1. Se observa o reducere a modulului de elasticitate si o flexibilizare a bioaliajului.

Exemplul 3 Se lucreaza ca la exemplul 1 cu deosebirea ca 20 g de PHB s-au amestecat cu 20 g PU1. In aceste conditii nu s-a putut obtine un bioaliaj din cauza diferentei mari a temperaturilor de topire, in jur de 50 °C in cazul PU1 si aproape de 165 °C in cazul PHB, precum si a imiscibilitatii celor doi biopolimeri care fac imposibila amestecarea lor in topitura.

Tabelul 1. Caracteristicile termice si mecanice ale compozitiilor B1 si B3 comparativ cu B0

Compozitii	Temperatura de degradare termica °C	Temperatura de topire °C	Gradul de cristalinitate %	Modulul de inmagazinare la 30 °C MPa
B0	275,5	163,8/180,1	46,4	2791
B1	273,7	165,2/179,0	49,5	2357
B3	265,2	163,0/175,5	44,6	2327

Exemplul 4 O cantitate de 38 g de poli(3-hidroxiubutirat-co-3-hidroxi-valerat) cu 12% unitati de 3-hidroxi-valerat (PHBV), introdusa intr-un malaxor cu rotorii sigma care se rotesc in contrasens cu viteza de 40 rpm, incalzit la temperatura de 140 °C, s-a topit in aproximativ 1 minut, dupa care s-au adaugat 2 g de PU1 si s-a continuat amestecarea inca 7 minute. Amestecul topit s-a



profilat in foaie pe un valt de laborator incalzit la 70 °C, obtinandu-se bioaliajul B5. Pentru caracterizare mecanica s-au presat placi cu dimensiunile 100 ×100 × 0.5 mm folosind o presa de laborator incalzita la 150 °C si s-au stantat epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Proprietatile termice si mecanice ale probei B5 sunt prezentate in tabelul 2 comparativ cu PHBV ca atare, prelucrat in aceleasi conditii (B4). Se observa ca PU1 maresta alungirea la rupere, deci flexibilitatea PHBV impreuna cu rezistenta si modulul de elasticitate.

Exemplul 5 Se lucreaza ca la exemplul 4 cu deosebirea ca 36 g de PHBV s-au amestecat cu 4 g PU1, obtinandu-se bioaliajul B6 cu caracteristicile din tabelul 2.

Exemplul 6 Se lucreaza ca la exemplul 4 cu deosebirea ca 34 g de PHBV s-au amestecat cu 6 g PU1, obtinandu-se bioaliajul B7 cu caracteristicile din tabelul 2.

Exemplele 7, 8 si 9 Se lucreaza ca la exemplele 4, 5 si 6 cu deosebirea ca in loc de PU1 se foloseste PU2, obtinandu-se bioaliajele B8, B9 si B10 din tabelul 2. Se observa o crestere importanta a alungirii la rupere dar si a rezistentei la tractiune.

Tabelul 2. Caracteristicile termice si mecanice ale compozitiilor B5-B10 comparativ cu B4

Compozitii	Temperatura de degradare °C	Temperatura de topire °C	Gradul de cristalinitate %	Rezistenta la tractiune, MPa	Alungirea la rupere, %	Modulul lui Young, MPa
B4	282,5	142,0/163,5	38,5	7.6±1.7	3.9±0.9	280±30
B5	282,5	140,3/162,8	45,3	9.3±1.7	5.8±0.4	327±24
B6	281,3	140,5/162,1	42,4	11.8±1.5	4.7±0.5	351±36
B7	277,2	149,5/162,8	36,2	9.2±1.7	3.5±0.8	361±59
B8	282,4	146,2/164,2	40,1	11.7±1.5	6.4±0.4	331±17
B9	279,4	143,1/161,9	41,6	11.6±0.2	6.2±0.7	315±18
B10	280,1	-/162,1	34,0	10.6±0.4	6.3±0.8	280±19

Exemplul 10 O cantitate de 35,2 g de PHB se introduce intr-un malaxor dotat cu cu rotori sigma care se rotesc cu viteza de 40 rpm, si se incalzeste la temperatura de 165 °C, topindu-se in mai putin de 2 minute. Se adauga 4 g de PU1 si apoi treptat 0,8 g de nanofibre celulozice sub forma pulverulenta, uscata avand diametrul mai mic de 150 nm. Dupa adaugarea nanofibrelor celulozice amestecarea se continua inca 5 minute. Amestecul topit este profilat in foaie pe un valt de laborator incalzit la 90 °C, obtinandu-se biocompozitul C1. Pentru caracterizare mecanica s-au presat placi cu dimensiunile 100 ×100 × 0.5 mm folosind o presa de laborator incalzita la 170 °C si s-au stantat epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Proprietatile termice si mecanice ale probei C1 sunt prezentate in tabelul 2 comparativ cu PHB



simplu, prelucrat in aceleasi conditii (C0). Se observa o reducere a modulului de elasticitate si o crestere a flexibilitatii biocompozitului.

Exemplul 11 Se lucreaza ca la exemplul 10 cu deosebirea ca in loc de PU1 se foloseste PU2, obtinandu-se biocompozitul C2 din tabelul 3. Se observa de asemenea o reducere a modulului de elasticitate si o crestere a flexibilitatii biocompozitului. In plus, creste stabilitatea termica.

Exemplul 12 Se realizeaza un concentrat de nanofibre celulozice in poliuretan termoplastic (C) din 12 g nanofibre celulozice si 24 g poliuretan PU2 folosind un malaxor cu rotori sigma care se rotesc cu viteza de 60 rpm la o temperatura de 60 °C timp de 8 minute. O cantitate de 37,2 g de PHB se introduce intr-un malaxor dotat cu cu rotori sigma care se rotesc cu viteza de 40 rpm, si se incalzeste la temperatura de 165 °C, topindu-se in mai putin de 2 minute. Se adauga 2,8 g de concentrat C si se continua amestecarea pentru inca 7 minute. Din amestecul topit se obtine foaie pe un valt de laborator incalzit la 90 °C, obtinandu-se biocompozitul C3. Pentru caracterizare mecanica s-au presat placi cu dimensiunile 100 ×100 × 0.5 mm folosind o presa de laborator incalzita la 170 °C si s-au stantat epruvete pentru incercari mecanice la tractiune avand dimensiuni conform SR EN ISO 527. Proprietatile termice si mecanice ale probei C3 sunt prezentate in tabelul 3 comparativ cu PHB simplu, prelucrat in aceleasi conditii (C0).

Exemplul 13 Se lucreaza ca la exemplul 12 cu deosebirea ca 35,2 g de PHB se amesteca cu 2,8 g de concentrat C si cu 2 g de PU2, rezultand biocompozitul C4 din tabelul 3. Se observa o crestere a flexibilitatii si a stabilitatii termice a biocompozitului

Exemplul 14 Se lucreaza ca la exemplul 12 cu deosebirea ca 33,2 g de PHB se amesteca cu 2,8 g de concentrat C si cu 4 g de PU2, rezultand biocompozitul C5 din tabelul 3. Se observa o flexibilizare avansata a biocompozitului impreuna cu o crestere a stabilitatii termice.

Tabelul 3. Caracteristicile termice si mecanice ale compozitiilor C1-C5 comparativ cu C0

Compozitii	Temperatura de degradare °C	Temperatura de topire °C	Gradul de cristalinitate %	Modulul de inmagazinare la 30 °C MPa
C0	282,4	162,1	42,4	2987
C1	284,5	159,6	42,5	2352
C2	287,1	160,5	42,1	2350
C3	287,7	162,4	41,4	2648
C4	287,7	166,0	39,9	2352
C5	285,8	160,6	40,0	2144



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. 9.2020 / 675 Data depozit 27-10-2020

COMPOZIȚII CU FLEXIBILITATE MARITĂ PE BAZĂ DE POLIHIDROXIALCANOAȚI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Revendicari

1. Compoziții biodegradabile de tipul bioaliaje și biocompozite polimerice **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din 60.....99 părți poliester alifatic biodegradabil de tipul poli(3-hidroxi-butirat) - PHB sau poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) – PHBV, simplu sau aditivat cu 5-10%, raportat la poliester, plastifiant de tipul esterilor citrici, 1.....35 părți poliuretan elastomeric cu segmente moi de tipul poli(caprolactonei) iar ca segmente dure isofofon diisocianat, obținut în două etape, prepolimer și reticulare, caracterizat printr-o temperatură de tranziție sticloasă mai mică de -25 °C și 0.....5% nanoceluloză cu diametrul între 10 și 150 nm, factorul de forma între 10 și 80 și un grad de cristalinitate mai mare de 60%.
2. Un procedeu de obținere a biocompozitelor polimerice biodegradabile **caracterizat prin aceea că** biocompozitele polimerice, conform revendicării 1, se obțin prin amestecarea directă a componentelor care constă în uscarea la vid a granulelor de PHB sau PHBV care conțin sau nu plastifiant de tip citrat, a poliuretanului elastomeric precum și a pulberii de nanoceluloză la o temperatură de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, amestecarea în topitură a PHB sau PHBV cu poliuretanul elastomeric într-un malaxor cu rotor sigma, rotire în contrasens, la o temperatură cuprinsă între 135 și 180 °C, cu o viteză mai mică de 50 min⁻¹ pentru o perioadă de 3 - 5 min, adăugarea în porții mici a pulberii de nanoceluloză până la înglobarea în polimerul topit și amestecarea în continuare astfel încât timpul total de staționare în malaxor a PHB sau PHBV să nu depășească 15 min, urmat de profilarea în foaie pe un valț.
3. Un procedeu de obținere a biocompozitelor polimerice biodegradabile **caracterizat prin aceea că** biocompozitele polimerice, conform revendicării 1, se obțin prin amestecarea în sistem continuu a componentelor care constă în uscarea la vid a granulelor de PHB sau PHBV care conțin sau nu plastifiant de tip citrat, a poliuretanului elastomeric precum și a pulberii de nanoceluloza la o temperatura de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, amestecarea în stare uscată la temperatura camerei a PHB sau PHBV cu poliuretanul elastomeric și nanoceluloză într-un amestecator rotativ, de preferință un amestecator tip Turbula cu rotire-deplasare-inversare pe trei direcții, timp de 15-40 minute, urmata de amestecare continuă în topitură într-un extruder dublușnec cu L/D = 20 – 30 la o temperatură variind între 135 și 180 °C de la alimentare spre capul de extrudare și granulare urmata sau nu de injectie sau presare în funcție de reperatele care se doresc.



4. Un procedeu de obținere a biocompozitelor polimerice biodegradabile **caracterizat prin aceea că** biocompozitele polimerice conform revendicării 1 se obțin prin predispersarea nanocelulozei în poliuretanul elastomeric urmată de amestecarea cu poliesterul alifatic care decurge prin uscarea la vid a poliuretanului elastomeric precum și a pulberii de nanoceluloză la o temperatură de 50 - 70 °C timp de 3 - 6 h, adaugarea treptată a pulberii de nanoceluloză în topitura de poliuretan elastomeric dintr-un malaxor cu roți sigma, rotire în contrasens, la 3 - 5 min după începutul malaxării la o temperatură cuprinsă între 135 și 180 °C și o viteză de 30-60 min⁻¹, continuarea amestecării pentru încă 5 -10 min, urmată de profilarea în foaie pe un valț și marunțire într-o moară cu cuțite rotative, rezultând un concentrat care este adăugat în PHB sau PHBV fie prin malaxare conform revendicării 2, fie prin extrudare conform revendicării 3.



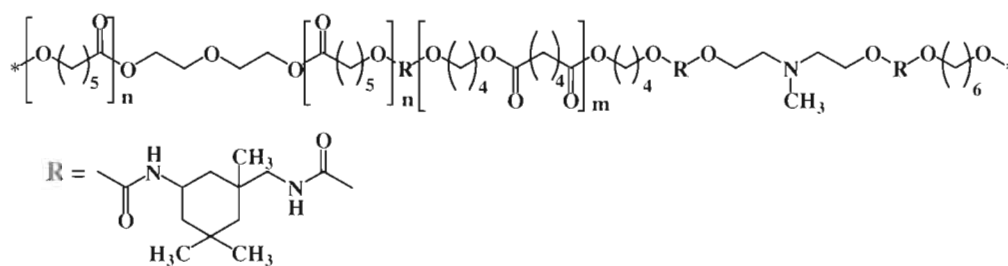


Figura 1. Structura poliuretanului PU1

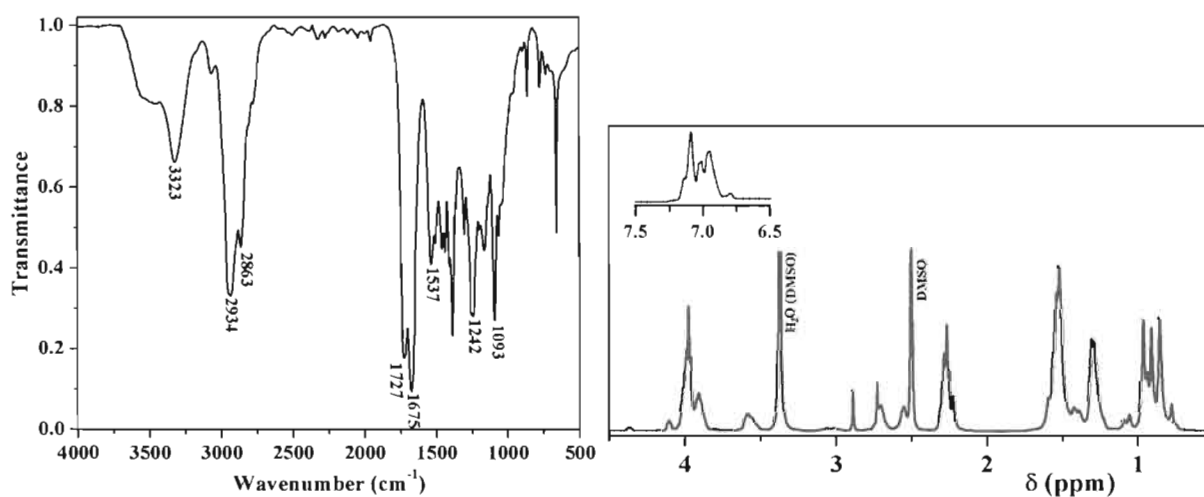


Figura 2. Spectrele IR (stanga) si ^1H RMN in DMSO- d_6 (dreapta) ale poliuretanului PU1

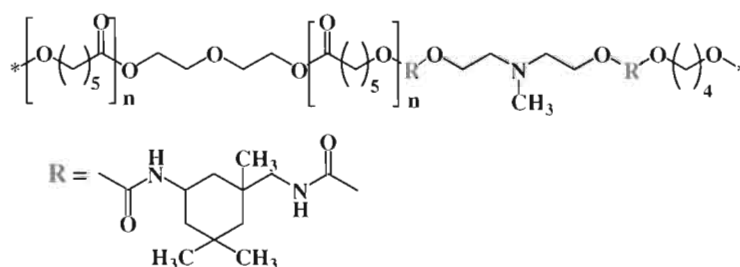


Figura 3. Structura poliuretanului PU2

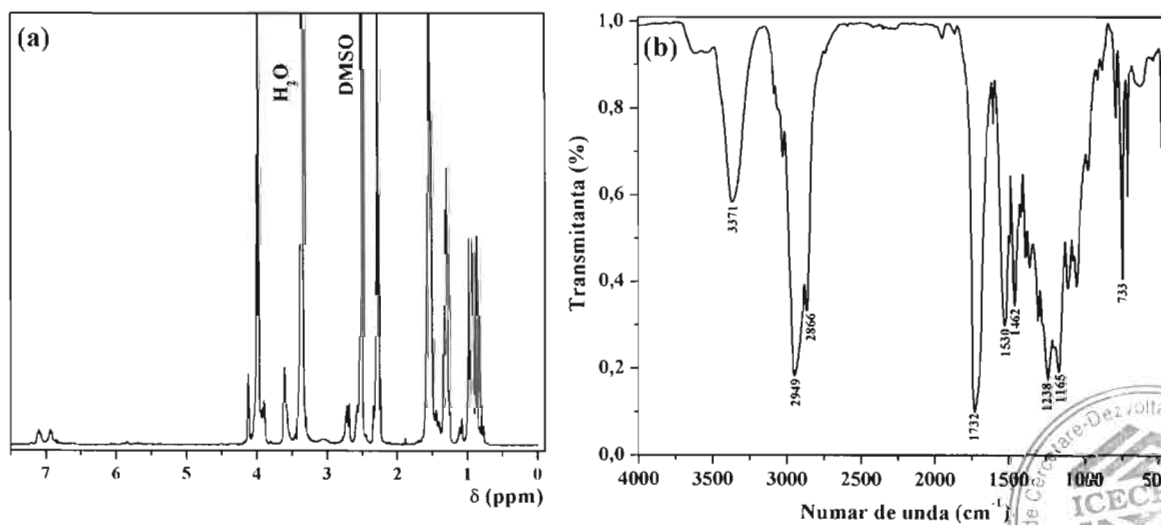


Figura 4. Spectrul ^1H RMN al PU2 in DMSO- d_6 (a) si spectrul IR al PU2 (b)