



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00399

(22) Data de depozit: 25/07/2023

(41) Data publicării cererii:
30/01/2025 BOPI nr. 1/2025

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

(72) Inventatori:
• DIMONIE DOINA OLGA AFINA,
ALEEA BAI A DE ARIEȘ NR. 2, BL. 7, AP. 2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TOMA ION, STR.UNGURENI, NR.60,
JILAVA, IF, RO;

• LADANIUC MAGDALENA- ADRIANA,
STR.CETATEA DE BALTĂ, NR.43, BL.P15,
SC.4, ET.1, AP.44, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;
• GABOR AUGUSTA RALUCA, STR.DOINEI,
NR.66D, SAT FUNDENI, COMUNA
DOBROEȘTI, IF, RO;
• NICOLAE CRISTIAN ANDI, CALEA
CRÂNGAȘI NR.14, BL.40, SC.A, ET.5,
AP.17, SECTORUL 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂDIȚOIU VALENTIN, STR.PETRE
ANTONESCU NR.5, BL.T 3 C, ET.3, AP.18,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• RADULY FLORENTINA MONICA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.3, BL.3, SC.B, ET.10,
AP.78, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• TRICĂ BOGDAN, BD.1MAI, NR.31, BL.C11,
SC.A, ET.6, AP.26, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO

(54) COMPOZIȚIE BIODEGRADABILĂ FĂRĂ PLASTIFIANȚI PRELUCRABILĂ ÎN PRODUS FINIT PRIN IMPRIMARE 3D

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție biodegradabilă fără plastifianți lichizi pentru realizarea unor produse cu durabilitate mai mare de doi ani prin printare 3D. Compoziția conform invenției este constituită din 20...200 părți în greutate de amidon de porumb format din 30% amiloză și 70% amilopectină, care este compoundat în topitură cu 20...110 părți în greutate de poliepsilon caprolactone (PLC) cu masa moleculară cuprinsă între 100000...120000 g/mol. (160°C cu 2,16 kg), cu 0...150 părți în greutate acid polilactic (PLA) cu masa molecu-

lară de max. 100000 g/mol. și indicele de curgere din topitură de 6...7 g/mol.(210°C cu 2,16 kg), și/sau 5...25 părți în greutate umplutură anorganică de tipul CaCO_3 sub formă de master batch 70/30 în poli butilen adipat tereftalat (PBAT), 10...15 părți în greutate stabilizatori termici și 0...7 părți în greutate aditiv care împiedică hidroliza poliestereilor.

Revendicări: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2023 00399
Data depozit 25-07-2023	

7

COMPOZIȚIE BIODEGRADABILĂ FĂRĂ PLASTIFIANȚI PRELUCRABILĂ ÎN PRODUS FINIT PRIN IMPRIMARE 3D

DESCRIERE

Inventia se refera la o compozitie biodegradabila cu continut biodegradabil mai mare de 90 %, fara plastifianti lichizi pentru produse printate 3D cu durabilitate mai mare de 2 ani.

Se stie ca amidonul este un compozit polimeric de provenienta regenerabila compou din 2 polimeri incompatibili, amiloza si amilopectina. Produsele obtinute din amidon prin procedee cu transformare de faza (prelucrare din topitura) sunt friabile, absorb apa, se degradeaza la obtinere. Anularea acestor dezavantaje se realizeaza prin modificare fizica, fizico-chimica sau chimica in topitura pentru a se ajunge la tehnologii scalabile si la produse de interes comercial larg.

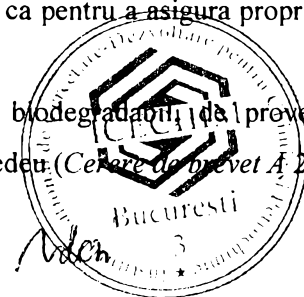
In scopul obtinerii de materiale polimerice biodegradabile sunt cunoscute compozitii si procedee pe baza de amidon si alcool polivinilic (PVOH) care prezinta dezavantajele ca au durata de viata scurta adica durabilitate redusa durabilitatea fiind perioada de timp in care proprietatile mecanice de interes practice pentru aplicatie nu se modifica) si ca flexibilizarea materialului se realizeaza cu plastifianti lichizi, ceea ce inseamna procedee destul de dificile in activitatile scale-up si de productie (*Brevet Ro 131977, brevet Ro 130349*) unii dintre acestia fiind obtinuti chiar din rezidii de la fabricarea biodieselului (*Brevet Ro 130509*).

In scopul obtinerii unor materiale biodegradabile pe baza de amidon se cunoaste o compozitie si un procedeu conform carora fazele dintr-un compound amidon-PLA sunt cuplate prin reactii chimice ceea ce face aplicarea industriala pentru produse de mare tonaj dificila (*Brevet Ro 132579*).

Se mai cunosc compozitii pe baza de PLA obtinute prin tehnici de compoundare in topitura destinate prelucrării in produs finit prin imprimare 3D care prezinta dezavantajul ca nu contin amidon si sunt obtinute plecand de la un PLA cu masa moleculara mica (*Brevet Ro 133561*), (*Cerere de brevet A 2019-0079*), (*Brevet Ro 133420*).

Astfel compozitia si procedeul descrie in *Brevet Ro 133561* care asigura imbunatatirea proprietatilor termice ale acidului polilactic (PLA) prezinta dezavantajul ca acidul polilactic care constituie matricea polimerica principala are masa moleculara medie vascozimetrica de 45000 g/mol ceea ce inseamna atat o rezistenta in topitura prea mare si astfel o prelucrare greoaie prin imprimarea 3D cat si rezistenta mica la intindere a produselor finite obtinute prin imprimare. Alt dezavantaj este acela ca imbunatateste stabilitatea termica a acidului polilactic (PLA) prin tehnici de control a structurii morfologice prin stereocomplexare si/sau nucleere, metode care s-au dovedit ineficiente din punct de vedere a stabilitatii termodinamice in timp si din acest motiv materialele obtinute au durabilitate scazuta. Alt dezavantaj este acela tipul de PLA are masa moleculara mica ceea ce inseamna si proprietati de utilizare mai reduse si ca pentru a asigura proprietatile de curgere flexibilizarea s-a realizat cu plastifiant lichid.

In scopul realizarii unor noi materiale cu continut de polimer biodegradabil de provenienta regenerabila destinate imprimării 3D se mai cunoaste o compozitie si un procedeu (*Cerere de brevet A 2019-*



0079) care prezinta dezavantajul ca amesteca doua tipuri de polilactic pentru a cumula efectul de stereocomplexare pentru controlul morfologiei materialului rezultat cu cel de modificare fizica cu un modificador de soc folosit in proportie ridicata de 25-35 [p]. Intrucat compoundarea acestor component este facuta in topitura este de la sine inteles ca efectul de stereocomplexare al celor doua tipuri de PLA dintre care unul cu masa moleculara mica va fi anulat de distributia lanturilor macromoleculare ale modificadorului de soc printre cele ale celor doua tipuri de acid polylactic si de aceea controlul la scara macro a morfologiei noului compound este aproape imposibil de obtinut.

Solutia de obtinere a unei compozitii biodegradabile prezentata in *Brevet Ro 133420* prezinta dezavantajul ca se refera doar la acidul polylactic si ca foloseste in scopul flexibilizarii acestuia plastifianti lichizi.

In scopul obtinerii unor materiale polimerice multifazice pe baza de PLA in *brevet Ro 127534* se cunoaste o compozitie si un procedeu care conduce la o varianta stratificata de material si care prezinta dezavantajul ca foloseste pentru aditivare uleiul de argan si cel de samburi de cirese, aditivi care au stabilitate termica mica si de aceea pentru introducerea in matricea polimerica necesita procedee laborioase, altele decat cele de prelucrare din topitura, procedee costisitoare, cel putin din punct de vedere al consumului de manopera. Aceasta compozitie este destinata confectionarii de ambalaje alimentare.

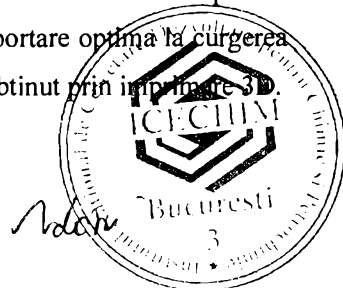
In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu pe baza de PLA care conduce la un material polimeric care fata de PLA are flexibilitate imbunatatita si care este destinat prelucrării in filament prin imprimare 3D. Dezavantajul prezentat de aceasta varianta este ca materialul pe baza de PLA nu are proprietatile termice imbunatatite intrucat temperatura specifica la care are loc tranzitia sticloasa este de maxim 38°C (*brevet Ro 131833*).

Inventia se refera la o compozitie pe baza de amidon si poliesteri biodegradabili care nu contine plastifianti lichizi si care este destinata realizarii prin imprimare 3D in produse care au o durata de viata (durabilitate) mai mare de 36 luni (2, 5 ani)

Solutiile din stadiul tehnic prezinta dezavantajul ca nu pot fi extinse si utilizate si in alte domenii, uneori chiar si dupa adaptari de fond.

Se stie ca amestecurile care contin polimeri de provenienta regenerabila sau neregenerabila pentru a putea fi compoundate in topitura adica pentru imbunatatirea prelucrabilitatii, a flexibilitatii si extensibilitatii trebuiesc plastificate (*R. Gachter et al, Plastics Additives handbook, hanser publishers, munich, ISBN 3-446-15072-2*)

Folosirea unor polimeri cu masa moleculara mai mare pentru obtinerea de noi materiale polimerice de interes practice imbunatateste comportarea la intindere, prin aceea ca lanturile macromoleculare fiind mai incalcite ("entangled" / ("tangled") se vor opune cu mai mult succes fortelor de rupere decat lanturile individuale. Din acelasi motiv materialul va absorbi o cantitate mai mare de energie inaintea ruperii si de aceea va avea o rezistenta la soc mai ridicata. O alta proprietate imbunatatita ca urmare a folosirii pentru modificare fizica prin tehnici din topitura este rezistenta la medii chimice. Masa moleculara ridicata impune o preocupare speciala pentru gasirea celor mai bune formulari care sa asigure o comportare optima la curgerea in topitura si proprietati conforme cu cerintele aplicatiei pentru produsul finit solid obtinut prin imprimare 3D.



5

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca identifica componentii, modul de asociere al acestora si procedeul de lucru care conduc la realizarea unui nou material polimeric biodegradabil, cu continut regenerabil de cca.90 %, care nu contine plastifiant/plastifianti lichizi, rezolva problema rigiditatii avansate a PLA in amestec cu amidon si a casantei si duritatii ridicate a acestui amestec chiar la temperatura camerei, este usor prelucrabil din topitura atat la abtinerea compoundului si transformarea acestuia in filament cat si la transformarea filamentelor obtinute prin imprimarea 3D in noi repere plastice, cu durabilitate mai mare de 2 ani si care sa se poata prelucra in produs finit prin imprimare 3D, metoda filamentului topit.

Compozitia conform inventiei inlatura dezavantajele compozitiilor cunoscute prin aceea ca in scopul realizarii unei compozitii biodegradabile fara plastifianti lichizi, compozitie care sa se poata prelucra in produse finit prin imprimare 3D in produse cu durata de viata mai mare de 2 ani, altele decat cele din industria auto, amidonul de porumb este compoundat in topitura cu poliepsilon caprolactone (PCL), cu acid polilactic (PLA) cu anumite caracteristici macromoleculare altele decat cele necesare pentru prelucrare in produs finit prin alte tehnici, cu umplutura anorganica de tipul CaCO_3 sub forma de master batch intr-o matrice adecvata, stabilizatori termici, aditiv care impiedeca hidroliza poliesterilor.

Compozitia conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Elaborarea unui nou tip de material biodegradabil cu continut biodegradabil in proportie de 95 % care se bazeaza pe modele conceptuale inovative, de interes stiintific, etnic, comercial. Pornind de la un polimer de provenienta regenerabila hidrofil extras din resurse naturale si altul sintetizat din monomer de provenienta regenerabila noul material biodegradabil prezinta un bun balans, intre proprietatile de curgere in topitura (prin valorile rezistentei la curgere si ale fluiditatii) si cele functionale (rezistenta la flexiune, tractiune, soc) pe durata cel putin a 26 de luni de la fabricatie. In plus pretul de cost este competitive si din acest motiv materialul prezinta interes pentru fabricatie prin extrudere-suflare de folii si filme pentru ambalaje
- Noua compozitie nu contine plastifianti cee ace inseamna un procedeu de fabricatie simplificat din care este eliminat fata pre-compoundare in topitura de adsorbtie a componentilor lichizi pe exteriorul particulelor de amidon pulberea rezultata fiind prelucrata ulterior in extrudere cu doi melci pentru compoundare in topitura.
- Noua compozitie are o durabilitate de cel putin doi ani prin durabilitate intelegandu-se timpul in care proprietatile mecanice sunt constante pe intreaga durata de viata .
- Protejeaza mediul si reduce incalzirea globala prin diminuarea cantitatilor de CO_2 .
- Foloseste doar materiale granulate, inclusive cele sub forma de pulbere, incluse in intr-o matrice polimerica si granulate ulterior.
- Nu mai sunt necesare suprafete agricole pentru ingropare ca in cazul scoaterii din uz a produselor plastice fabricate din polimeri si materiale polimerice pe baza de resurse conventionale.
- Rezistenta la curgere a topiturilor materialului realizabil conform inventiei este cu 15 % - 50 % mai mica ceea ce inseamna si degradabilitate la prelucrarea in filamente si ulterior la imprimare 3D mai mica.



Susceptibilitatea scazuta la degradare a noului material realizabil conform inventiei este un avantaj legat de calitatea produselor realizate prin imprimare 3D;

- Daca fluiditatea PLA, definita ca si cantitate de topitura care curge, intr-un timp prestabilit, printr-un ajutorat cu geometrie controlata este mica, materialul realizabil conform compozitie are fluiditatea dubla, ceea ce inseamna comportare foarte buna la imprimarea 3D datorita proprietatilor de curgere, si realizarea de repere cu forme complexe, dificil de realizat prin tehnici clasice de injectie.
- Noul material prezinta o foarte buna prelucrabilitate prin extrudere, iar filamentele au aspect lis, diametru si ovalitate in domeniul de admisibilitate al standardelor in vigoare ceea ce inseamna avantaje reale pentru prelucrare prin imprimare 3D.

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

Exemplul 1

Se compoandea in topitura intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastice de tipul extruderelor cu doi melci cu geometrie optima penteru realizarea unei bune dispersii a componentilor sistemelor polimerice multifazice care este operat in conditii de lucru uzale in aceasta industrie 100 kg de amidon de porumb cu cca. 30 % amiloza, 100 kg acid polilactic cu masa moleculara de max. 11×10^4 g/mol si 5 % continut de secvente dextro si indicele de curgere de 6 g/10 min. (190°C; 2,16 kg), 110 kg poliepsilon caprolactone cu masa moleculara de 100000 g/mol. – 120000 g/mol, 25 kg master batch CaCO_3 in polibutilen adipat tereftalat si 1 kg stabilizator termic, 1 kg stabilizator antihidroliti. Filamentele obtinute sunt racite si granulate in dispozitive uzuale in industria polimerilor, iar granulele obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca, daca in procesele ulterioare de injectie, granulele ramase sa fie pastrate in ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	3,7
2	Stabilitate dimensionala, raportare lungime / latime placute 20 max 10 mm, inainte si dupa conditionare in etuva cu circulatie de aer la 80°C timp de 20 min.	Nemodificat
3	Diametrul, mm, masurare online la fabricatie, admis 1,75 mm or 2,85, toleranta +/- 0.05 mm	1,75 mm, +/- 0.04 mm
4	Ovalitate, (diferenta dintre 2 diametre perpendiculare), admis nu mai mare de 0,06 mm	0,03
5	Rezistenta la rupere, MPa, 50 mm/min.	25
6	Alungirea la rupere, %, 50 mm/min.	57
7	Duritate, constanta proprietatilor mecanice (tractiune, sfasiere, soc), luni	36

Exemplul 2

Se compoandea in topitura intr-un amestecator de materiale solide uzual in industria materialelor plastice de tipul extruderelor cu doi melci cu geometrie optima penteru realizarea unei bune dispersii a



componentilor sistemelor polimerice multifazice care este operat in conditii de lucru uzale in aceasta industrie 130 kg de amidon de porumb cu cca. 30 % amiloza, 100 kg acid polilactic cu masa moleculara de max. 11×10^4 g/mol si 5 % continut de secvente dextro si indicele de curgere de 6 g/10 min. (190°C; 2,16 kg), 110 kg poliepsilon caprolactone cu masa moleculara de 100000 g/mol. – 120000 g/mol, 5 kg master batch CaCO_3 in polibutilen adipat tereftalat si 1 kg stabilizator termic, 1 kg stabilizator antihidroliti. Filamentele obtinute sunt racite si granulate in dispozitive uzuale in industria polimerilor, iar granulele obtinute se pastreaza in saci sigilati, urmand ca, daca in procesele ulterioare de injectie, granulele ramase sa fie pastrate in ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Rezistenta la soc Izod, kJ/m ² , ISO 180, epruvete necrestate	2,7
2	Stabilitate dimensionala, raportare lungime / latime placute 20 max10 mm, inainte si dupa conditionare in etuva cu circulatie de aer la 80°C timp de 20 min.	Nemodificat
3	Diametrul, mm, masurare online la fabricatie, admis 1,75 mm or 2,85, toleranta +/- 0.05 mm	1,75 mm, +/- 0.04 mm
4	Ovalitate, (diferenta dintre 2 diametre perpendiculare), admis nu mai mare de 0,06 mm	0,05
5	Rezistenta la rupere, MPa, 50 mm/min.	20
6	Alungirea la rupere, %, 50 mm/min.	47
7	Duritate, constanta proprietatilor mecanice (tractiune, sfasiere, soc), luni	36



**COMPOZIȚIE BIODEGRADABILĂ FĂRĂ PLASTIFIANȚI PRELUCRABILĂ ÎN
PRODUS FINIT PRIN IMPRIMARE 3D**

REVENDICARE

1. Compozitie biodegradabila fara plastifianti lichizi pentru realizarea de produse cu durabilitate mai mare de 2 ani obtinute prin imprimate 3D -metoda filamentului topit caracterizata prin aceea ca este alcatuita din (20 – 200) parti in greutate *amidonul de porumb* care are 30 % amiloza si 70 % amilopectina si care este compoundat in topitura cu (20 – 110) parti in greutate *poliepsilon caprolactone* (PCL) cu masa moleculara de 100000 – 120000 g/mol (160°C cu 2,16 kg), cu (0 – 150) parti in greutate *acid polilactic* (PLA)cu masa moleculara de max.100000 g/mol. si min.80000 g/mol si indicele de curgere din topitura de 6 – 7 g/mol. (210°C; 2,16 kg), si/sau (5-25) parti in greutate umplutura anorganica de tipul CaCO_3 sub forma de master batch (70 / 30) in poli butilen adipat tereftalat (PBAT), (10-15) parti in greutate stabilizatori termici, (0 – 7) parti aditiv care impiedeca hidroliza poliesterilor.

