

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000020990
Data Deposito	03/08/2021
Data Pubblicazione	03/02/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	C	48	30

Titolo

RETE BIODEGRADABILE

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"RETE BIODEGRADABILE"

di MAIP S.R.L.

di nazionalità italiana

con sede: CORSO DUCA DEGLI ABRUZZI 5

10128 TORINO (TO)

Inventori: MARTINI Eligio, CARADONNA Andrea

* * *

SETTORE TECNICO

La presente invenzione è relativa ad una rete biodegradabile ed al relativo metodo di produzione.

STATO DELLA TECNICA

Sono note reti tubolari e/o lineari utilizzate in svariate applicazioni quali ad esempio buste a rete, le quali sono ottenute tramite un semplice processo di estrusione e stiraggio del polimero a forma tubolare, seguita da un processo di chiusure di una delle due estremità.

Per rete si intende nell'ambito della presente invenzione un intreccio di fili bidirezionali, collegati tra loro tramite nodi veri o nodi finti. Per nodo finto si intende un nodo derivante dalla fusione parziale o totale di due fili contigui, mentre per nodo vero si intende un intreccio meccanico tra due fili.

Le reti sono applicati in molteplici uso con proprietà

meccaniche differenti che variano in funzione dell'applicazione e della rete finale.

Le buste a rete sono ad esempio utili per il confezionamento di articoli ortofrutticoli, articoli ittici, quali cozze e vongole, e articoli ludici, ma anche per la protezione dalla grandine e, in particolare, tutti i materiali che finiscono in acqua o terra.

Sono anche note reti per l'imballaggio a protezione degli articoli in essa contenuta, come ad esempio bottiglie di vetro, componenti meccanici, e componentistica elettronica, oltre che in ambito agricolo, ad esempio per la protezione di piante e arbusti, ma anche in ambito medicale ad esempio a protezione di lesioni e come fascia elastica di contenimento.

Le reti tubolari possono inoltre essere tagliate e utilizzate come reti lineari in recinti a protezione di animali e piante.

Caratteristiche comuni delle reti è che devono avere elevate caratteristiche meccaniche in modo "contenere" correttamente le merci o assolvere alle loro funzioni nelle varie applicazioni.

Per rete si intende nell'ambito della presente invenzione un intreccio di fili a maglie più o meno fitte includenti o meno nodi nei punti di incontro dei fili.

Le reti costituiscono però una fonte inquinante

importante ed una fonte di microplastiche che inquinano i mari e si è perciò alla ricerca di reti che mantengano le caratteristiche meccaniche di quelle note, ma che siano interamente biodegradabili e che quindi non inquinino. Tale bilanciamento risulta particolarmente complesso per il fatto che le reti vengono filate per estrusione e devono mantenere una certa elasticità ed i fili costituenti le reti hanno dimensioni tali da rendere particolarmente complessa la resistenza alla trazione.

Numerosi sono stati in passato i tentativi per ottenere reti biodegradabili, ma generalmente il mantenimento delle caratteristiche meccaniche richiede l'aggiunta di una serie di additivi che ne compromettono le caratteristiche di biodegradabilità e viceversa.

A oggi non è quindi ancora stato trovato un corretto bilanciamento di composti che permetta la produzione di reti completamente biodegradabili in 90 giorni.

SOMMARIO DELL' INVENZIONE

Scopo dell'invenzione è una rete biodegradabile con elevate caratteristiche meccaniche che risolva quindi i problemi sopra descritti e che, in particolare, permetta di essere utilizzata come imballaggio per frutta e prodotti ittici, come rete di protezione in agricoltura e in tutti gli altri usi dove le reti vengono utilizzate.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è un metodo

di produzione di una rete biodegradabile.

Tali scopi sono raggiunti dalla presente invenzione, in quanto relativa ad una composizione polimerica secondo la rivendicazione 1 e ad un metodo secondo la rivendicazione 8.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

- la figura 1 riporta la tabella 1 con 9 esempi di composizione secondo la presente invenzione; e

-la figura 2 riporta una serie di tests di biodegradabilità eseguita su differenti campioni di rete secondo la presente invenzione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Nell'ambito della presente invenzione si intende per materiale polimerico un materiale a base di polimeri, siano essi polimeri derivati da un singolo monomero o copolimeri o miscele di più polimeri anche aventi caratteristiche diverse.

Nell'ambito della presente invenzione si intende per composizione polimerica una composizione comprendente almeno un polimero ed eventuali altri additivi, quali ad esempio plastificanti, compatibilizzanti, ecc....

Nel seguito verranno spesso utilizzati le denominazioni brevi dei polimeri in conformità alla nomenclatura IUPAC ufficiale ad esempio secondo le norme DIN EN ISO 1043-1, DIN ISO 1629 e DIN ISO 2076.

Per PHA o polimeri a base di PHA si intende nell'ambito della presente invenzione un polimero contenente unità ripetitive di formula:



dove:

Ri è selezionato tra -H, alchili C₁- C₁₂, cicloalchili C - C₁₆, alchenili C₂- C₁₂, optionalmente sostituito con almeno un gruppo selezionato tra: alogeno (F, Cl, Br), -CN, -OH, -COOH, -OR, -COOR (R = C₁-C₄ alchile, benzile); n è zero o un numero intero compreso tra 1 e 6, preferibilmente è 1 o 2.

Preferibilmente, Ri è metile o etile e n è 1 o 2.

I PHA possono essere omopolimeri o copolimeri o terpolimeri. Nel caso di copolimeri o terpolimeri, il PHA può essere costituito da diverse unità ripetitive di formula (I), o da almeno un'unità ripetitiva di formula (I) in combinazione con almeno un'unità ripetitiva derivante da comonomeri in grado di copolimerizzare con idrossialcanoati, quali lattoni o lattami.

In quest'ultimo caso, le unità ripetitive di formula (I) sono presenti in una quantità pari almeno al 10% in moli rispetto alle moli totali delle unità ripetitive.

Unità ripetitive di formula (I) particolarmente

preferite sono quelle derivanti da: 3-idrossibutirrato, 3-idrossivalerato, 3-idrossiesanoato, 3-idrossiottanoato, 3-idrossiundec-10-enoato, 4-idrossivalerato.

PHA particolarmente preferiti sono: poli-3-idrossibutirrato (PHB), poli-3-idrossivalerato (PHV), poli-3-idrossiesanoato (PHH), poli-3-idrossiottanoato (PHO), poli (3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato) (PHBV), poli (3-idrossibutirrato-co-3-idrossiexanoato) (PHBH), poli (3-idrossibutirrato-co-4-idrossibutirrato), poli (3-idrossiottanoato-co-3-idrossiundecen-10-enoate) (PHOU), poli (3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato-co-4-idrossivalerato) (PHBW) o loro miscele.

Ancor più preferiti sono PHB e PHBH.

Nel seguito ed in particolare negli esempi della tabella 1 per miscela di PHA si intende una miscela di PHB e PHBH.

Preferibilmente, il PHA di una forma di realizzazione preferita ha un peso molecolare medio ponderale (M) che può variare da 10.000 a 1.000.000.

Il PHA viene preferibilmente prodotto mediante fermentazione microbica di un substrato organico, ad esempio carboidrati o altri substrati fermentabili, come glicerolo, attraverso un ceppo di microrganismi in grado di produrre PHA, e successivo recupero di PHA dalla massa cellulare.

Substrati idonei alla produzione di PHA per fermentazione possono essere ottenuti in particolare dalla lavorazione di vegetali, ad esempio succhi, melasse, polpe derivate dalla lavorazione della barbabietola da zucchero, canna da zucchero. Questi substrati contengono generalmente, oltre a saccarosio e altri carboidrati, fattori di crescita organici, azoto, fosforo e / o altri minerali utili come nutrienti per la crescita cellulare. Un'alternativa è il glicerolo, una fonte di carbonio organico a basso costo, essendo un sottoprodotto della produzione di biodiesel, che può essere facoltativamente utilizzato in una miscela con acido levulinico.

Per PBSA si intende un copolimero di 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico. Il PBSA viene preparato aggiungendo acido adipico ai materiali di partenza durante la sintesi di PBS. Sebbene di solito sintetizzati da combustibili fossili, è anche possibile che i monomeri che compongono PBSA siano prodotti da materie prime a base biologica. PBSA si degrada più velocemente del PBS, ma PBS e PBSA si biodegradano più lentamente dei PHA.

Per PBS si intende un polimero polibutilene succinato preferibilmente semicristallino e preferibilmente fabbricato tramite fermentazione batterica.

Secondo una forma di realizzazione preferita la rete biodegradabile comprende una composizione polimerica comprendente almeno un polimero scelto nel gruppo costituito da: polimeri a base di polidrossialcaonato (PHA), copolimero di 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico (PBSA) o polibutilene succinato (PBS).

Tra i PHA è preferito il polidrossibutirrato (PHB), ancor più preferibilmente viene utilizzata una miscela di PHB e poli-(3-idrossubutirrato-co-3-idrossisanoato) (PHBH).

Alla miscela polimerica vengono aggiunti additivi di processo e stabilizzanti.

Preferibilmente viene utilizzata una miscela di PHA e PBSA ed ancor più preferibilmente in questo caso il PBSA viene aggiunto in una quantità dal 0,06% al 49% in peso.

Preferibilmente il composto polimerico viene aggiunto in una quantità dal 50,00% al 99,95% in peso rispetto al peso totale di tutti i componenti della miscela.

Preferibilmente al composto polimerico di base viene inoltre aggiunto un plastificante. Preferibilmente il plastificante è scelto nel gruppo denominato gruppo A e costituito da poli(glicole etilenico) (PEG), citrato di acetil-tri-n-butile (ATBC), isosorbide diestere (ISE),

sorbitolo, glicerolo, Monogliceridi acetilati, Olio di semi di soia epossidato (ESBO), citrato di trietile (TEC), tri (glicole etilenico) bis (2-etil esanoato) (TEG-EH), citrato di tributile (TBC), 1,3,2,4-dibenziliden sorbitolo, 1,3-p-metilbenzilidene-2,4-benzilidenesorbitolo, bis (stearilureide) esano, 1,3,2,4-di (p-metilbenzilidene) sorbitolo, 1,3,2,4-dibenzilidenesorbitolo e loro miscele.

Preferibilmente il plastificante viene aggiunto in una quantità compresa tra 0 a 50% in peso. Più preferibilmente tra il 5 ed il 30% in peso, ancor più preferibilmente tra il 5 ed il 15% in peso.

In una forma di realizzazione preferita viene inoltre aggiunto almeno un nucleante. Preferibilmente il nucleante è scelto nel gruppo denominato gruppo B e costituito da Nitruro di boro, Talco, Idrossiepatite, Stearato di zinco, Cellulosa nanocristallina, Montmorillonite nano clay, Single wall carbon nanotube, Multi wall carbon nanotube, Acido cianurico, Acidi grassi, Esteri di acidi grassi, Amine di acidi grassi, Sali metallici di acidi grassi, pentaeritritolo, di-pentaeritritolo, derivati dell'urea, composti a base di sorbitolo, benzoato di sodio e loro miscele.

Preferibilmente, il nucleante è aggiunto in una

percentuale in peso che può variare da 0,05 a 1%, ad esempio 0,5%.

Preferibilmente viene aggiunto inoltre anche un additivo funzionale al processo di produzione.

L'additivo funzionale è preferibilmente scelto nel gruppo denominato gruppo C e costituito da Pentaeritrolo tetrakis(3-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifeil)propionato), Ottadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-idrossifenil)propionato, Tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-idrossibenzil)benzene, Bis[(Ottiltio)metil]-o-cresolo, 2,2'-diidrossi-4,4'-dimetossi-benzofenon, Etilen bis(ossietilene) bis-(3-(5-terz-butil-4-idrossi-m-tolil)propionato), Octadecil-[3-(3,5-di-terz-butil-4-iidrossfeil)propionato, 2',3-Bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-idrossifenil]propionil]propionoidrazide, cera, in particolare Cera d'api, Cera di carnauba, cera di Candelilla, Cera di sommacco (cera giapponese), la cosiddetta "Berry wax", paraffina, Silicone e suoi derivati, e loro miscele.

Ciascun additivo funzionale viene preferibilmente aggiunto in una percentuale in peso che può variare da 0.05 a 1% e quindi possono essere aggiunti fino al 5% di additivi funzionali.

Viene inoltre aggiunto almeno un modificatore di viscosità e/o un compatibilizzante, quali ad esempio almeno una tra le sostanze scelte nel gruppo D costituito da: DCP ovvero dicumil perossido, TBPB ovvero di terz. Butilperossibenzoato, Esametilene diisocianato (HMDI), oligomero stirene-co-glicidil metacrilato multifunzionalizzato (Joncryl®), triglicidil isocianurato (TGIC), Perossido di benzoile (BPO), Metilene difenil diisocianato (MDI).

Preferibilmente vengono utilizzati DCP e JonCryl®.

I modificatori di viscosità ed i compatibilizzanti vengono preferibilmente aggiunti in una percentuale in peso tra il 0,001 e l'1% in peso singolarmente e complessivamente tra il 0,05 e il 2% in peso.

È possibile inoltre aggiungere ulteriori materiali quali coloranti o profumi per formare reti per specifiche applicazioni.

Il processo di produzione di una rete tubolare, o planare, in materiale plastico bio-based e biodegradabile, prevede preferibilmente le seguenti fasi:

Opzionalmente viene eseguita una miscelazione tra polidrossialcanoato (PHA) e almeno un secondo materiale polimerico per formare un composto polimerico di base. Se

non viene eseguita alcuna miscelazione il composto polimerico di base è costituito solo da uno o più dei polimeri sopra indicati tra PHA, PBS e PBSA.

In questa fase vengono anche aggiunti gli ulteriori additivi quali ad esempio i compatibilizzanti.

Successivamente vengono preferibilmente aggiunti plastificanti, in rapporti tra 0-50% in peso rispetto al peso del composto polimerico di base.

Il composto polimerico viene quindi fuso in una prima fase di estrusione. La prima fase di estrusione avviene preferibilmente in un estrusore a vite.

Il fuso viene quindi processato in un sistema di granulazione per ottenere granuli.

I granuli vengono quindi essiccati. L'essiccazione avviene preferibilmente a temperature comprese tra 60-70°C e preferibilmente per 2-6 ore.

I granuli essiccati vengono estrusi in una seconda fase di estrusione per formare una rete tubolare. La seconda fase di estrusione avviene preferibilmente in un estrusore a testa rotante in grado di formare una rete tubolare. La rete tubolare viene preferibilmente formata tramite semplice processo di rotazione della testa dell'estrusore.

Opzionalmente, la seconda fase di estrusione viene

seguita da una fase di stiraggio.

Per la formatura di una rete planare, è necessario effettuare un'ulteriore fase di taglio meccanico longitudinalmente ad una delle pareti del tubolare formato, generalmente eseguita durante la fase di formatura della rete tubolare.

L'invenzione verrà nel seguito descritto per mezzo di esempi anche se non è limitata ad essi.

Esempi 1-9

Nella tabella 1 della figura 1 sono riportate 9 composizioni differenti secondo la presente invenzione con le relative caratteristiche meccaniche più rilevanti per la realizzazione di reti ovvero allungamento e modulo a flessione. È possibile facilmente notare come l'utilizzo della selezione di materiali secondo la presente invenzione permetta di modulare correttamente i componenti chimici a seconda delle caratteristiche meccaniche desiderate pur mantenendo un elevato grado di biodegradabilità come confermato dai campioni testati in Figura 2.

RIVENDICAZIONI

1. Rete biodegradabile comprendente una composizione polimerica comprendente un polimero scelto nel gruppo costituito da polidrossialcaonato (PHA), copolimero di 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico (PBSA), polibutilene succinato (PBS) o miscele degli stessi.

2. Rete biodegradabile secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un copolimero di 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico (PBSA) e un polidrossialcaonato (PHA).

3. Rete biodegradabile secondo le rivendicazioni 1 o 2, caratterizzata dal fatto che detto polidrossialcaonato (PHA) è presente in una quantità in peso rispetto alla quantità di polimeri totale della composizione polimerica compresa tra 10 e 90%.

4. Rete biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un plastificante scelto nel gruppo costituito da poli (glicole etilenico) (PEG), citrato di acetil-tri-n-butile (ATBC), isosorbide diestere (ISE), sorbitolo, glicerolo, Monoglyceridi acetilati, Olio di semi di soia epossidato (ESBO), citrato di trietile (TEC), tri (glicole etilenico) bis (2-etil esanoato) (TEG-EH), citrato

di tributile (TBC), 1,3,2,4-dibenziliden sorbitolo, 1,3-p-metilbenzilidene-2,4-benzilidenesorbitolo, bis (stearilureide) esano, 1,3,2,4-di (p-metilbenzilidene) sorbitolo, 1,3,2,4-dibenzilidenesorbitolo e loro miscele.

5. Rete biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un nucleante scelto nel gruppo costituito da Nitruro di boro, Talco, Idrossiepatite, Stearato di zinco, Cellulosa nanocristallina, Montmorillonite nano clay, Single wall carbon nanotube, Multi wall carbon nanotube, Acido cianurico, Acidi grassi, Esteri di acidi grassi, Amine di acidi grassi, Sali metallici di acidi grassi, pentaeritritolo, di-pentaeritritolo, derivati dell'urea, composti a base di sorbitolo, benzoato di sodio e loro miscele.

6. Rete biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un additivo funzionale scelto nel gruppo costituito da Pentaeritrolo tetrakis(3-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifeil)propionato), Ottadecil 3-(3,5-di-tert-butil-4-idrossifenil)propionato, Tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-idrossibenzil)benzene, 2,4-Bis[(Ottiltio)metil])-o-

cresolo, 2,2'-didirossi-4,4'-dimetossi-benzofenon, Etilen bis(ossietilene) bis-(3-(5-terz-butil-4 -idrossi-m-tolil)propionatoe), Octadecil-[3-(3,5-di-terz-butil-4 -iidrossfeil)propionato, 2',3-Bis[[3-[3,5-di -tert-butyl-4 -idrossifenil]propionil]]propionoidrazide, Cera d'api, Cera carnauba, cera di Candelilla, Cera di sommaco (cera giapponese), cera Berry, paraffina, Silicone e suoi derivati, e loro miscele.

7. Rete biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un modificatore di viscosità e/o un compatibilizzante scelto nel gruppo costituito da DCP dicumil perossido, TBPB di terz. Butilperossibenzoato, Esametilene diisocianato (HMDI), oligomero stirene-co-glicidil metacrilato multifunzionalizzato (Joncryl®), triglicidil isocianurato (TGIC), Perossido di benzoile (BPO), Metilene difenil diisocianato (MDI).

8. Processo di realizzazione di una rete biodegradabile comprendente le fasi di:

- formare un composto polimerico comprendente un polimero scelto nel gruppo costituito da polidrossialcaonato (PHA), copolimero di 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico (PBSA), polibutilene succinato (PBS) o miscele degli

stessi.

- fondere il composto polimerico in una prima fase di estrusione
- formare granuli dal materiale fuso
- essiccare i granuli
- formare una rete tubolare in una seconda fase di estrusione.

9. Processo di realizzazione di una rete biodegradabile secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la prima fase di estrusione avviene mediante un estrusore a vite.

10. Processo di realizzazione di una rete biodegradabile secondo le rivendicazioni 8 e 9, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di aggiunta di un plastificante in una quantità compresa tra 1 e 50% in peso rispetto al peso complessivo del composto polimerico.

11. Processo di realizzazione di una rete biodegradabile secondo le rivendicazioni da 8 a 10, caratterizzato dal fatto che detta seconda fase di estrusione avviene mediante un estrusore a testa rotante.

12. Uso di una rete biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7 per imballaggio o quale rete di contenimento medicale o in agricoltura.

Composizione	PHAs	Miscela di PHA	PBSA	Nucleanti Gruppo B %	Add. Funzionali Gruppo C%	Plastif. Gruppo A %	Modificat. viscosità e compatib. Gruppo D %	Modulo a flessione (MPa)	Allung. %
Esempio 1	Fino a 100	/	/	0,1 < x < 1	0,5 < x < 1,5	/	/	1350	8
Esempio 2	Fino a 100	/	/	0,1 < x < 1	0,5 < x < 1,5	/	/	800	20
Esempio 3	Fino a 100	/	/	0,1 < x < 1	0,5 < x < 1,5	10	/	800	15
Esempio 4	Fino a 100	/	/	0,1 < x < 1	0,5 < x < 1,5	10	/	450	60
Esempio 5	/	Fino a 100	/	0,1 < x < 1	0,5 < x < 1,5	10	/	600	20
Esempio 6	/	/	Fino a 100	/	0,2 < x < 1	/	/	250	> 300
Esempio 7	15	/	Fino a 100	0,1 < x < 1	0,2 < x < 1	/	0,02 < x < 1,5	300	> 300
Esempio 8	30	/	Fino a 100	0,1 < x < 1	0,2 < x < 1	/	0,02 < x < 1,5	350	> 300
Esempio 9	/	Fino a 100	/	0,1 < x < 1,5	0,5 < x < 1,5	/	/	1200	10

FIG. 1

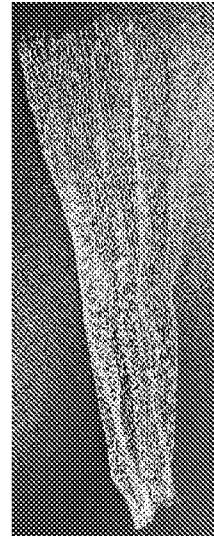
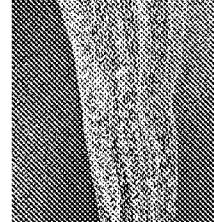
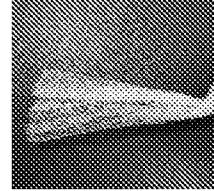
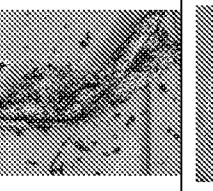
Materiale	Tipologia rete	Peso iniziale (g)	Peso finale dopo compostaggi o industriale (g)	% Disintegrazione	Giorno 0	Giorno 15	Giorno 26	Giorno $30 < x < 40$
Tipo 7	Tubolare estrusa rapporto di stiro 2.4	13.0	0	100				NESSUNA TRACCIA
Tipo 8	Tubolare estrusa rapporto di stiro 2.4	13.0	0	100				NESSUNA TRACCIA
Tipo 9	Tubolare estrusa rapporto di stiro 2.4	12.6	0	100				NESSUNA TRACCIA
Tipo 9	Tubolare estrusa rapporto di stiro 1	16.6	0	100				NESSUNA TRACCIA

FIG. 2