



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00398

(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 EXTRUDERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție biodegradabilă fără plastifianți lichizi utilizată pentru realizarea prin extrudere a țevilor cu diametrul îngust cu durabilitate mai mare de 2 ani. Compoziția conform invenției este constituită din 20...200 părți în greutate amidon de porumb cu un conținut de 30% amiloză și 70% amilopectină, care este compoundat în topitură cu 0...110 părți în greutate de poliepsilon caprolactone (PLC) cu masa moleculară cuprinsă între 100000...120000 g/mol (160°C cu 2,16 kg) sau 0...25 părți în greutate poliepsilon (PLC) cu masa moleculară cuprinsă între 63000...73000 g/mol. și indicele de curgere de 12...20

g/mol. (160°C și 1,16 g/10 min.), cu 0...150 părți în greutate acid polilactic (PLA) cu masa moleculară de max. 116000 g/mol, conținut de frecvențe dextro de 4%, indicele de curgere din topitură de 14 g/mol. (210°C cu 2,16 kg), și/sau 0...20 părți în greutate făină de lemn și/sau 5...25 părți în greutate umplutură anorganică de tipul talc sau CaCO_3 cu dimensiunea particulelor pre-stabilită, 10...15 părți în greutate stabilizatori termici și 0...7 părți în greutate aditiv care împiedică hidroliza poliestерilor.

Revendicări: 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 de 398
Data depozit	25-07-2023

COMPOZIȚIE BIODEGRADABILĂ FĂRĂ PLASTIFIANȚI PRELUCRABILĂ ÎN PRODUS FINIT PRIN EXTRUDERE

DESCRIERE

Invenția se referă la o compoziție biodegradabilă cu conținut biodegradabil mai mare de 90 %, fără plastifianți lichizi pentru produse printate 3D cu durabilitate mai mare de 2 ani.

Se știe că amidonul este un compozit polimeric de proveniență regenerabilă compus din 2 polimeri incompatibili, amiloza și amilopectina. Produsele obținute din amidon prin procedee cu transformare de fază (prelucrare din topitură) sunt friabile, absorb apă, se degradează la obținere. Anularea acestor dezavantaje se realizează prin modificări fizice, fizico-chimice sau chimice în topitură pentru a se ajunge la tehnologii scalabile și la produse de interes comercial larg.

În scopul obținerii de materiale polimerice biodegradabile sunt cunoscute compoziții și procedee pe baza de amidon și alcool polivinilic (PVOH) care prezintă dezavantajele că au durată de viață scurtă, adică durabilitate redusă, durabilitatea fiind perioada de timp în care proprietățile mecanice de interes practică pentru aplicație nu se modifică și că flexibilizarea materialului se realizează cu plastifianți lichizi, ceea ce înseamnă procedee destul de dificile în activitățile scale-up și de producție (*Brevet Ro 131977*, *brevet Ro 130349*) unii dintre aceștia fiind obținuți chiar din rezidii de la fabricarea biodieselului (*Brevet Ro 130509*).

În scopul obținerii unor materiale biodegradabile pe baza de amidon se cunoaște o compoziție și un procedeu conform cărora fazele dintr-un compund amidon-PLA sunt cuplate prin reacții chimice ceea ce face aplicarea industrială pentru produse de mare tonaj dificilă (*Brevet Ro 132579*).

Se mai cunosc compoziții pe baza de PLA obținute prin tehnici de compoundare în topitură destinate prelucrării în produs finit prin extrudere în tevi cu diametrul îngust care prezintă dezavantajul că nu conțin amidon și sunt obținute plecând de la un PLA cu masă moleculară mică (*Brevet Ro 133561*), (*Cerere de brevet A 2019-0079*), (*Brevet Ro 133420*).

Astfel compoziția și procedeul descrise în *Brevet Ro 133561* care asigură îmbunătățirea proprietăților termice ale acidului polilactic (PLA) prezintă dezavantajul că acidul polilactic care constituie matricea polimerică principală are masă moleculară medie vascozimetrică de 45000 g/mol ceea ce înseamnă atât o rezistență în topitură prea mare și astfel o prelucrare greoaie prin imprimarea 3D cât și rezistență mică la întindere a produselor finite obținute prin imprimare. Alt dezavantaj este acela că îmbunătățește stabilitatea termică a acidului polilactic (PLA) prin tehnici de control a structurii morfologice prin stereocomplexare și/sau nucleere, metode care s-au dovedit ineficiente din punct de vedere a stabilității termodinamice în timp și din acest motiv materialele obținute au durabilitate scăzută. Alt dezavantaj este acela că tipul de PLA are masă moleculară mică ceea ce înseamnă și proprietăți de utilizare mai reduse și că pentru a asigura proprietățile de curgere flexibilizarea s-a realizat cu plastifiant lichid.

În scopul realizării unor noi materiale cu conținut de polimer biodegradabil, de proveniență regenerabilă destinate imprimării 3D se mai cunoaște o compoziție și un procedeu (*Cerere de brevet A 2019-0079*).



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.

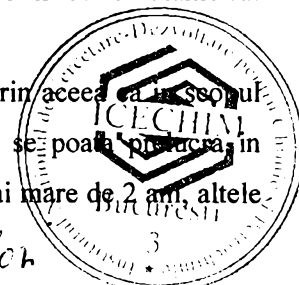
In scopul obtinerii unor materiale polimerice pe baza de PLA se mai cunoaste o compozitie si un procedeu pe baza de PLA care conduce la un material polimeric care fata de PLA are flexibilitate imbunatatita si care este destinat prelucrarii in filament prin extrudare in tevi cu diametrul ingust. Dezavantajul 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 extrudare in tevi cu diametrul ingust 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.

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 extrudare in tevi cu diametrul ingust, 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 extrudare in tevi cu diametrul ingust 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.

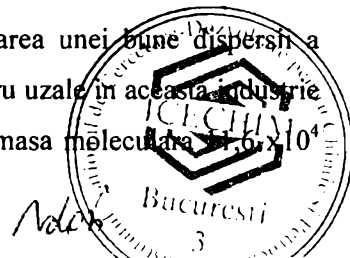
Compozitia conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- 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 compositie nu contine plastifianti ceea ce inseamna un procedeu de fabricatie simplificat din care este eliminat fata pre-compoundare in topitura de adsorbție a componentilor lichizi pe exteriorul particulelor de amidon pulberea rezultata fiind prelucrata ulterior in extrudere cu doi melci pentru compoundare in topitura.
- Noua compositie are o durabilitate de cel putin doi ani prin durabilitate intelegandu-se timpul in care proprietatile mecanice sunt constante pe intreaga durata de viata .
- 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 extrudere in tevi cu diametrul ingust mai mica. Susceptibilitatea scazuta la degradare a noului material realizabil conform inventiei este un avantaj legat de calitatea produselor realizate prin extrudere in tevi cu diametrul ingust;
- 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 compositie 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 extrudere in tevi cu diametrul ingust.
- 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 extrudere in tevi cu diametrul ingust.

In continuare se dau cateva exemple de realizare a compositiei si procedului 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 130 kg de amidon de porumb cu cca. 30 % amiloza, 75 kg acid polilactic cu masa moleculara $1,6 \times 10^4$



g/mol, 4 % continut de secvente dextro si indicele de curgere de 14 g/10 min. (190°C; 2,16 kg), 110 kg poliepsilon caprolactone cu masa moleculara de 100000 g/mol. – 120000 g/mol, 2 kg talc, 2 kg faina de lemn, 1 kg stabilizator termic si 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 extrudare in tevi cu diametrul ingust, 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	Indice de curgere a topitunii, 190°C, 2,16 kg)	8 -12
2	Alungire la rupere, ASTM D 638, %, max.	30
3	Rezistenta la tractiune, ASTM D 638, MPA, min.	35-40
4	Rezistenta la soc, D 256, 23°C, J/m	1-3
5	Rezistenta la flexiune, D 790, MPa, 2 mm /min., min.	60
6	Durabilitate, constanta proprietatilor mecanice (tractiune, sfasiere, soc), luni	26

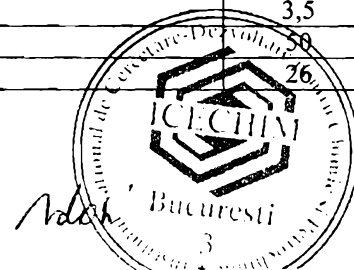
Exemplul 2

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 100 kg acid polylactic cu masa moleculara de max.116 000 g/mol, continut de secvente dextro de 4 %, indicele de curgere din topitura de 14 g/mol. (210°C; 2,16 kg), cu 25 kg poliepsilon caprolactone (PCL) cu masa moleculara 63000g/mol. – 73000 g/mol. si indicele de curgere de 12 – 20 g/mol. (160°C si 1,16 g/10 min.), cu 25 kg umplutura anorganica de tipul CaCO₃ cu dimensiunea particulelor prestabilita, 0, 25 kg stabilizator termic, 0, 20 kg stabilizator antihidrolitic. 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 extrudare tevi cu diametrul ingust in produse cu durata de viata de cel putin 2 ani, granulele ramase sa fie pastrate in ambalajele originale resigilate. Granulele astfel obtinute au proprietati cfm cu tabelul 2.

Granulele astfel obtinute au proprietati conforme cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate ^x , UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indice de curgere a topitunii, 190°C, 2,16 kg)	8 -10
2	Alungire la rupere, ASTM D 638, %, max.	25
3	Rezistenta la tractiune, ASTM D 638, MPA, min.	30 - 35
4	Rezistenta la soc, D 256, 23°C, J/m	3,5
5	Rezistenta la flexiune, D 790, MPa, 2 mm /min., min.	60
6	Durabilitate, constanta proprietatilor mecanice (tractiune, sfasiere, soc), luni	26



**COMPOZIȚIE BIODEGRADABILĂ FĂRĂ PLASTIFIANȚI PRELUCRABILĂ ÎN
PRODUS FINIT PRIN EXTRUDERE**

REVENDICARE

1. Compoziție biodegradabilă fără plastifianți lichizi pentru realizarea de tevi cu diametrul îngust cu durabilitate mai mare de 2 ani obținute prin extrudere caracterizată prin aceea că este alcătuită din (20 – 200) parti în greutate *amidonul de porumb* care are 30 % amiloza și 70 % amilopectina care este compus în topitura cu (0 – 110) parti în greutate *poliepsilon caprolactone* (PCL) cu masă moleculară de 100000 – 120000 g/mol (160°C cu 2,16 kg) sau (0 – 25) parti în greutate *poliepsilon caprolactone* (PCL) cu masă moleculară 63000g/mol. – 73000 g/mol. și indicele de curgere de 12 – 20 g/mol. (160°C și 1,6 g/10 min.), cu (0 – 150) parti în greutate *acid polilactic (PLA)* cu masă moleculară de max. 116 000 g/mol, conținut de secvențe dextro de 4 %, indicele de curgere din topitura de 14 g/mol. (210°C; 2,16 kg), și/sau (0 -20) *parti făină de lemn* și/sau (5-25) parti în greutate umplutură anorganică de tipul *talc* sau *CACO₃* cu dimensiunea particulelor prestabilită, (10-15) parti în greutate stabilizatori termici, (0 – 7) parti aditiv care împiedică hidroliza poliestereilor.

