

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **108797 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 08 K 3/34

BREVET DE INVENTIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-01219**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **20.01.92**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **22.01.91 SE 9100181-8**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. SE 92/00029 ; 20.01.92

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 92/13029 ; 06.08.92

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.08.94 BOPI nr. 8/94

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4795482

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **NESTE OY, Keilaniemi, Espoo, FI**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Bill Gustafsson, Sune Olsson, Bo Friman, SE**

(54) **Procedeu pentru eliminarea substanțelor producătoare de miros și gust, din materialele plastice**

(57) **Rezumat:** Invenția descrie un procedeu pentru eliminarea din materialele plastice, a substanțelor producătoare de miros/gust, material plastic, fiind prelucrat sub formă de conducte de apă, containere de plastic sau file/folii de plastic, pentru împachetarea alimentelor și preparatelor farmaceutice sau garnituri interioare de plastic. Prin acest procedeu se adaugă la materialul plastic care

ulterior se transformă în diverse obiecte, în timpul prelucrării, în stare de topitură, mai puțin de 0,5% în greutate, preferabil 0,05 ... 0,3% în greutate de site moleculare de silicat de aluminiu hidrofob, având diametrul porului de cel puțin 5,5 Å, un raport molar Si/Al în rețeaua cristalină, de cel puțin 35 și o capacitate de sorbție pentru apă mai puțin de 10% în greutate.

Revendicări: 8

RO 108797 B1



Invenția se referă la un procedeu pentru eliminarea substanțelor producătoare de miros și/sau gust, din materialele plastice, pe bază de etilenă și propilenă.

În particular, invenția se referă la eliminarea substanțelor producătoare de miros/gust, nedorite, adăugate neintenționat, din materiale de tip poliolefinic, cum ar fi homopolimeri ai etilenei sau propilenei sau copolimeri ai uneia din aceste hidrocarburi cu altă *alfa*-olefină, destinate domeniilor de aplicare unde aceste materiale plastice vin în contact cu lichide sau alimente care urmează a fi consumate de ființe umane sau animale, sau unde orice miros sau gust poate fi receptat negativ din motive igienice sau estetice.

În multe situații, substanțele producătoare de miros și/sau gust nedorite, apar datorită degradării chimice sau transformării la prelucrarea sau compoundarea materialelor plastice. Aceste substanțe pot fi de o mare varietate chimică. Apariția lor poate constitui un risc pentru sănătate sau numai o sursă de iritare. Deoarece ființa umană este în mod normal, sensibilă la mirosuri și gusturi, substanțele nu trebuie să apară în concentrații foarte ridicate, dar în cele mai multe cazuri, concentrații scăzute de una sau câteva ppm sunt suficiente pentru a face evident un gust sau un miros. Până în prezent s-au făcut încercări pentru a elimina sau cel puțin a reduce, în diferite moduri, aceste probleme legate de miros sau gust, cum ar fi degazarea materialului plastic. O astfel de metodă este nu numai complicată și costisitoare, dar conduce la o îmbunătățire moderată în raport cu mirosul, respectiv cu gustul.

Vor fi menționate anumite domenii specifice în care substanțele nedorite care cauzează miros și/sau gust sunt de importanță specială.

Un astfel de domeniu cuprinde con-

ductele din material plastic, mai specific conductele din material plastic pentru apă, unde emisia de substanțe producătoare de miros și/sau gust din materialul plastic în apa de băut, care curge prin conductă, este în mod frecvent o problemă supărătoare și care este dificil de rezolvat. Problema devine și mai serioasă prin faptul că nu sunt cunoscute detalii refritoare la substanța (ele) producătoare de miros/gust. Se crede că ele constau din amestecuri cu compoziții variabile de diferite substanțe volatile care s-au format în procesele de oxidare din etapele ulterioare de prelucrare și care chiar la concentrații mici de circa 1 ... 1000 ppm în apă îi conferă acesteia un miros și/sau gust nedorit.

Al doilea domeniu cuprinde filmele și foliile din material plastic, în particular filmele și foliile destinate a veni în contact cu alimentele și preparatele farmaceutice. Deoarece pentru alimente și preparate farmaceutice sunt date cerințe destul de severe referitoare la puritate și nu este permisă nici o substanță străină care să contamineze alimentele sau preparatele farmaceutice din motive de sănătate și securitate, este vital ca filmele și foliile de plastic utilizate pentru astfel de produse să nu emită nici o substanță nedorită sau care contaminează. În astfel de produse de material plastic, există, de asemenea, un risc mare ca substanțele nedorite să se producă când se fierbe alimentul în învelitoare sau când se sterilizează ambalajul medicamentului prin tratament termic sau iradiere.

Un domeniu înrudit este reprezentat de containere, cum ar fi sticle, obiecte din plastic obținute prin injecție - suflare sau injecție pentru ambalarea alimentelor, băuturilor sau preparatelor farmaceutice.

Un alt domeniu se referă la garniturile interioare din material plastic, de exemplu

paneluri pentru utilizarea în construcții sau automobile. În automobilele noi, în mod obișnuit, mirosul poate fi foarte neplăcut.

În toate cele patru domenii menționate mai sus, posibilul miros, care se dorește a fi eliminat, poate apare, în special, în compoundarea/prelucrarea materialului plastic și în acest context constituie o problemă a mediului înconjurător de lucru.

Dintr-un punct de vedere general, se cunoaște îndepărtarea oricărui miros nedorit și/sau gust cu ajutorul substanțelor adsorbante și ca exemple de astfel de substanțe adsorbante pot fi menționate: carbonul activat, silicagelul, oxidul de aluminiu activat, pământurile diatomitice, și zeoliții. Acești aditivi sunt dați în brevetul JP 1023970. Această publicație sugerează adăugarea, de exemplu, a hidroxidului de aluminiu, cleiurilor, pământurilor diatomitice, caolinei, talcului, bentonitei, carbonului activat sau fibrelor carbon activate, la materialele pentru împachetarea alimentelor care vor fi încălzite împachetate. Totuși, s-a constatat că acești aditivi nu au un efect apreciabil, deoarece, de regulă, ei pierd capacitatea lor de absorbție când vin în contact cu apa sau vaporii de apă.

Recent, brevetul US 4795482 descrie un nou tip de zeoliți destinați pentru eliminarea mirosului nedorit în anumite cazuri și accesibili sub una din denumirile ABSCENT sau SMELIRITE. Acești zeoliți sunt descriși ca fiind site moleculare cristaline pe bază de siliciu, în care cel puțin peste 90, de preferință cel puțin 95% din unitățile oxidului teraedric al rețelei cristaline sunt teraedrii SiO_2 și care au o capacitate de absorbție pentru apă la 25°C și 4,6 torr mai puțin de 10% din greutate. Acești zeoliți au un raport molar Si/Al de la 35 la infinit preferabil între 200 și 500 și au un diametru al polilor de cel puțin 5,5 Å, de

preferință 6,2 Å. O capacitate de absorbție pentru vaporii de apă la 25°C și o presiune a vaporilor de apă de 4,6 torr de mai puțin de 6% în greutate este, de asemenea, preferabil. Aceste site moleculare substanțial hidrofobe sunt utilizate pentru îndepărtarea compușilor organici mirositori la o temperatură de la -25°C până la 100°C .

Trebuie adăugat că raportul molar Si/Al sus-menționat pentru aceste site moleculare se aplică numai la unitățile de oxid ale rețelei cristalului. Raportul molar Si/Al al zeoliților, care a fost determinat prin analiza pe cale umedă convențională, poate fi considerabil mai mic datorită contaminării cu poluanți aluminici formați din așa-numita reacție de dealuminificare, care în multe cazuri face parte din procedeul de obținere al zeoliților.

Sitele moleculare zeolitice sus-menționate s-au dovedit a fi folositoare în principal pentru îndepărtarea mirosului nedorit din produsele igienice cum ar fi scutecele, produsele pentru incontinență și altele asemănătoare (EP 0348978).

Poate fi menționat și brevetul US 4910295 care tratează acest obiect prin utilizarea aceluiași tip de zeoliți. Acest brevet se referă la un procedeu specific de reducere a mirosului datorat cantităților reziduale ale comonomer (etiliden norbornena) prezent în anumite tipuri de cauciuc EPDM.

De asemenea, brevetul US 4826497 tratează același obiect referindu-se la articole fibroase absorbante, cum ar fi scutecele și altele asemănătoare destinate pentru absorbția fluidelor corpului. Scutecul conține un zeolit care poate fi înlăturat liber sau preferabil, imobilizat.

Conform prezentei invenții, prin adăugarea tipului de site moleculare zeolitice de mai sus este posibil să se elimine complet inconvenientele de mai sus privind substanțele nedorite care produc

miros și/sau gust, din materiale plastice. Prin termenul de material plastic, se înțelege un material plastic poliolefinic. Materialele plastice poliolefinice sunt selectate preferabil dintre materialele plastice etilenice adică materiale plastice pe bază de polietilenă sau copolimeri ai etilenei în care monomerul etilena constituie cea mai mare parte a masei copolimerului sau materiale plastice propilenice, adică materiale plastice pe bază de polipropilenă sau copolimeri ai propilenei în care monomerul propilena constituie cea mai mare parte a masei copolimerului.

Așa cum s-a arătat mai sus, invenția se referă, în special, la un procedeu pentru eliminarea, din materialele plastice, cum ar fi conductele de plastic, filmele și foliile de plastic, containerele din plastic și garniturile de interior din plastic, a conținuturilor mici de substanțe producătoare de miros/gust, substanțe de structură necunoscută, care s-au format prin acțiuni fizice și/sau chimice în procesul de polimerizare sau în etapele anterioare de compoundare/prelucrare.

Mai precis, conform prezentei invenții s-a găsit că incorporarea de cantități mici de site moleculare de silicat de aluminiu substanțial hidrofobe, care preferabil conțin un zeolit, conform brevetului US 4795482, permite simplu și mai mult sau mai puțin complet, eliminarea substanțelor nedorite producătoare de miros și/sau gust.

Trăsăturile caracteristice ale prezentei invenții rezultă din revendicări.

Invenția se caracterizează prin aceea că furnizează un procedeu pentru eliminarea din materialele plastice a componentelor care produc miros și/sau gust, care s-au format în polimerizare, tratamente termice sau iradiere.

După un număr de experimente s-a găsit, conform prezentei invenții că nu toți zeoliții sunt activi. Astfel, s-a stabilit

că zeoliții trebuie să fie esențiali hidrofobi (oleofili) pentru a fi eficienți în eliminarea mirosului și gustului. O măsură a proprietăților hidrofobe este sorbția apei de către zeoliți și aceasta trebuie în mod convenabil să fie mai puțin de 10% în greutate, preferabil mai puțin de 6% în greutate la 25°C și 4,6 torr. Raportul molar Si/Al al zeoliților în unitățile de oxid al rețelelor cristaline pare să afecteze proprietățile hidrofobe și trebuie să depășească valoarea de 35, de preferință să fie între 200 și 500. Diametrul porilor zeoliților, care în concordanță cu dimensiunile moleculare determină care componente pot fi reținuți de zeoliți, trebuie să fie cel puțin 5,5Å, preferabil 6,2Å.

Zeolitul, care în general este sub formă de pulbere, trebuie să aibă o astfel de dimensiune mică a particulei încât să nu influențeze în mod negativ aspectul de material plastic și oricare altă proprietate care derivă din calitatea de material plastic. Astfel, zeolitul trebuie să aibă o dimensiune medie a particulei care să nu depășească 10 μm și anume circa 0,1...7 μm, preferabil să nu depășească 5 μm.

Conform prezentei invenții s-a găsit că o cantitate notabil de mică de zeolit și anume de mai puțin de 0,5% în greutate, preferabil 0,05 ... 0,3% în greutate, este suficientă pentru a elimina orice miros și/sau gust nedorit. Aceasta este deosebirea față de celelalte brevete anterioare, în care zeoliții erau în mod normal utilizați în cantități considerabil mai mari.

În procedeul conform prezentei invenții, sitele moleculare de silicat de aluminiu (zeolit) se adaugă la materialul plastic crud care în stare de topitură poate fi compoundat în granule sau material finit. Zeolitul poate fi adăugat fie așa cum este el, fie amestecat cu un polimer. În extruder sau în utilajul de compoundare corespunzător, compo-

nentele sunt amestecate și zeolitul este uniform distribuit prin dispersare în materialul polimeric în topitură. În produsul final din material plastic, zeolitul va fi prezentat în modul arătat mai sus. Zeolitul poate produce în mod efectiv efectul său de eliminare al mirosului și gustului, deci poate fi presupus că porii zeolitului trebuie să fie așteptați de materialul plastic topit. Zeolitul poate reține în mod efectiv și elimina substanțele nedorite care cauzează miros și/sau gust.

Invenția de față prezintă avantajul eliminării complet a mirosului și/sau gustului din materialele plastice utilizate în diferite domenii și care acestea trebuie să fie fără gust și/sau fără miros.

Se dă mai jos un exemplu de realizare a invenției.

Pentru scopul de a determina emisiile de substanțe producătoare de gust din diferite materiale plastice au fost testate un număr mare de materiale, apelând la o comisie pentru determinarea gustului. Materialele pentru testare au fost obținute prin compoundarea polietilenei de înaltă densitate având o densitate de 945 kg/m^3 și conținând aditivii normali care sunt

necesari pentru stabilizare/prelucrare și, de asemenea, servind drept material de referință și diferite site moleculare la 220°C pe de o parte într-un malaxor de laborator Buss - Eneter pe o linie de producție industrială. Materialul a fost granulat prin extrudare. Din granule, o mostră de 32 g a fost luată pentru fiecare test, care a fost agitată timp de patru ore, la o temperatură de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, cu ajutorul unui agitator magnetic într-un balon dotat cu un obturator ajustat prin rodaj și conținând 1000 ml de apă distilată pură. Cinci mostre derivate au fost apoi preparate din fiecare mostră - mamă prin diluare conform tabelului 1 de mai jos.

Nivelul gustului și mirosului este definit aici astfel: $(a+b)/a$ unde "a" este cantitatea de apă din mostra - mamă în mostra - derivată la care mirosul sau gustul este deabia detectabil, în timp ce "b" este cantitatea de apă de diluare în aceeași mostră - derivată. Cu cât valoarea nivelului de gust și de miros este mai mică, cu atât rezultatul este mai bun. Este acceptabilă o valoare de 1,5 sau mai mică. Șapte verficatori - testeri antrenați evaluează fiecare mostră și exprimă nivelul de gust al lor personal.

Tabelul 1

Mostră - derivată, nr.	Apă din mostră - mamă, ml	Apă de diluare, ml	Nivel gust/miros, grade
1	200	0	1
2	130	70	1,5
3	100	100	2
4	50	150	4
5	25	175	8

Valoarea medie a șapte persoane se consideră a da o estimare obiectivă. Testarea este oarbă, adică comisia pentru determinarea gustului nu poate distinge

mostrele.

Un total de 14 mostre au fost examinate conform acestui procedeu și rezultatele au fost următoarele:

Tabelul 2

Mostră număr nr.	Aditiv	Conținut % în greutate	Prelu- crare	Evaluarea comisiei Mostră-derivată nr.					Nivel gust
				1	2	3	4	5	
1			P	7	7	6	6	5	> 8
2			P	6	6	6	6	5	8
3	A3	0,22	P	7	7	7	7	6	8
4	A3	0,22	P	6	6	6	5	3	4-8
5	A3	0,22	P	7	7	7	6	1	4-8
6	A10	0,12	P	7	7	6	6	4	8
7	A10	0,11	P	7	7	7	7	6	8
8	A10	0,10	P	7	7	7	6	4	8
9	ABSC	0,27	P	2	1	1	0	0	1
10	ABSC	0,27	P	5	3	2	1	0	1-1,5
11	ABSC	0,28	P	3	2	1	0	0	1
12	ABSC	0,25	B	0	0	0	0	0	1
13	ABSC	0,10	B	0	0	0	0	0	1
14	ABSC	0,05	B	0	0	0	0	0	1

A3 și A10 sunt zeoliți obișnuiți ne-hidrofobi care sunt livrați de firma Grace GmbH, sub denumirea comercială "Sylosiv 3A", și respectiv "Sylosiv 10A". ABSC este prescurtarea pentru "ABSCENT" care este denumirea comercială a zeolitului, produs conform brevetului US 4795482. "P" înseamnă că mostra a fost obținută la scară industrială pe o linie de compoundare, în timp ce "B" înseamnă că mostra a fost obținută la scară de laborator într-un co - malaxor Buss - Cokneter mic. Cifrele de sub coloana "Evaluarea Comisiei" indică câți oameni din comisie pentru determinarea gustului au avut de notat gustul în mostrele - derivate 1, 2, 3, 4 și 5 ale mostrei mume principale respective. Tabelul 2 arată că adăugarea de zeoliți convenționali (mostrele 3 ... 8) nu produce nici un efect sau un efect foarte slab, referitor la eliminarea substanțelor care cauzează miros/gust, în timp ce adăugarea de zeolit conform cu prezenta invenție (mostrele 9 ... 14) dă rezultate excelente.

Menționăm că zeoliții A3 sunt "Sylosiv 3A" și zeoliții A10 sunt "Sylosiv 10A".

Zeolitul "Sylosiv 3A" are diametrul mediu al porilor de 3Å, o capacitate de absorbție pentru apă de 15,5% și un raport molar Si/Al mai mic decât 10/1. "Sylosiv 10A" are diametrul mediu al porilor de 10Å, o capacitate de absorbție pentru apă de 18,5% și un raport molar Si/Al mai mic decât 10/1.

ABSC este zeolitul produs conform brevetului US 4795482 și este o sită moleculară cuprinzând un amestec de silice polimorfă și aluminosilicat la un raport SiO₂/Al₂O₃ de 200 ... 500 și având o capacitate de absorbție pentru apă nu mai mare de 6% în greutate.

Revendicări

1. Procedeu pentru eliminarea substanțelor producătoare de miros/gust, din materialele plastice, pe bază de etilenă sau propilenă, caracterizat prin aceea că, la acest material plastic, în timpul prelucrării în stare topită, este adăugată o cantitate mai mică de 0,5% în greutate de site moleculare din silicat de aluminiu substanțial hidrofob, având diametrul

porilor de cel puțin $5,5\text{\AA}$, un raport molar Si/Al în rețeaua cristalină de cel puțin 35, și o capacitate de absorbție pentru apă la 25°C și 4,6 torr mai mică de 10% în greutate.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că sitele moleculare adăugate au un raport molar Si/Al în rețeaua cristalină între 200 și 500, și o capacitate de absorbție pentru apă la 25°C și 4,6 torr mai mică de 6% în greutate.

3. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, sitele moleculare adăugate au o dimensiune medie a particulei la o valoare care să nu depășească $5\text{ }\mu\text{m}$.

4. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, sitele moleculare sunt adăugate într-o cantitate de

0,05 ... 0,3% în greutate.

5. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, materialul plastic este ulterior modelat într-o țevă, de preferință o țevă de apă.

6. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, materialul plastic este ulterior modelat sub formă de film sau folie, de preferință pentru împachetarea alimentelor sau a preparatelor farmaceutice.

7. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, materialul plastic este ulterior modelat prin suflare sau modelat într-o sticlă sau container.

8. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, materialul plastic este ulterior modelat într-o garnitură interioară, de preferință pentru utilizare la clădiri și mașini.

Președintele comisiei de invenții: biolog Nicola Nicolin
Examinator: chimi. Novac Maria