



(51) МПК
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 101/16 (2018.08); C08L 23/12 (2018.08); C08L 3/02 (2018.08); C08L 91/06 (2018.08); C08K 5/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018124460, 03.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.07.2018

Дата регистрации:
13.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.07.2018

(45) Опубликовано: 13.03.2019 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

107150, Москва, ул. Бойцовая, 22, корп. 2, кв. 23,
ООО "Крамбиопласт"

(72) Автор(ы):

Ашрапов Фархат Умарович (RU),
Ашрапова Тахмина Фархатовна (RU),
Разумейко Дмитрий Николаевич (RU),
Бойко Андрей Андреевич (BY),
Подденежный Евгений Николаевич (BY),
Дробышевская Наталья Евгеньевна (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Крамбиопласт" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2480495 C2, 27.04.2013. RU
2490289 C1, 20.08.2013. RU 2418014 C1,
10.05.2011. US 5162392 A1, 10.11.1992. RU
2174132 C1, 27.09.2001. RU 2073037 C1,
10.02.1997.

(54) Биологически разрушаемая термопластичная композиция

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к составам биоразрушаемых пластиков, и может быть использовано для изготовления формованных изделий различного назначения, в том числе пищевого. Композиция содержит полипропилен 35-40 мас. %, кукурузный крахмал 50-55 мас. %, этиленвинилацетат 4-5 мас. %, моностеарат глицерина 3-4 мас. %, воск полиэтиленовый 1 мас. %, двуокись титана 2 мас. %. Композиция по

изобретению обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании, а также необходимыми эксплуатационными характеристиками, в том числе биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течение 12-13 месяцев. 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 101/16 (2018.08); *C08L 23/12* (2018.08); *C08L 3/02* (2018.08); *C08L 91/06* (2018.08); *C08K 5/00* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018124460, 03.07.2018**(24) Effective date for property rights:
03.07.2018Registration date:
13.03.2019

Priority:

(22) Date of filing: **03.07.2018**(45) Date of publication: **13.03.2019** Bull. № 8

Mail address:

**107150, Moskva, ul. Bojtsovaya, 22, korp. 2, kv. 23,
OOO "Krambioplast"**

(72) Inventor(s):

**Ashrapov Farkhat Umarovich (RU),
Ashrapova Takhmina Farkhatovna (RU),
Razumejko Dmitrij Nikolaevich (RU),
Bojko Andrej Andreevich (BY),
Poddenezhnyj Evgenij Nikolaevich (BY),
Drobyshevskaya Natalya Evgenevna (BY)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Krambioplast" (RU)**

(54) **BIOLOGICALLY DEGRADABLE THERMOPLASTIC COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the chemical industry, in particular to the compositions of biodegradable plastics, and can be used for the manufacture of molded products for various purposes, including food. Composition contains polypropylene 35–40 wt. %, corn starch 50–55 wt. %, ethylene vinyl acetate 4–5 wt. %, glycerol monostearate 3–4 wt. %, polyethylene wax 1 wt. %, titanium dioxide 2 wt. %.

polyethylene wax 1 wt. %, titanium dioxide 2 wt. %.

EFFECT: according to the invention the composition has rheological characteristics that meet the requirements applicable to materials for processing on equipment traditional for plastics, as well as the required performance characteristics, including biological degradability after a lifetime of 12–13 months.

1 cl, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к составам биоразрушаемых пластиков и может быть использовано для изготовления формованных изделий различного назначения, в том числе пищевого. Одним из возможных направлений получения биологически разрушаемых материалов является модификация традиционных полимеров. Сочетание синтетического полимера с природным наполнителем может придавать материалу новый набор свойств.

В настоящее время широкое распространение в качестве наполнителей получили природные биоразлагаемые природные полимеры, такие как крахмал, целлюлоза, хитозан, желатин и др. Особый интерес вызывает крахмал как наиболее дешевый вид сырья, основным источником промышленного производства которого служит кукуруза, картофель, пшеница, рис и некоторые другие растения.

Известна полимерная композиция, содержащая природный крахмал и гидрофобный этиленвиниловый полимер (патент РФ №2073037, МПК C08L 3/02, опубл. 10.02.1997 г.). Композиция состоит из сополимера этилена и винилового спирта, деструктурированного крахмала и воды. Композиция дополнительно может включать глицерин, мочевины и поливиниловый спирт или сополимер этилена и акриловой кислоты. Смешение компонентов проводят в экструдере. Недостатком биоразрушаемой композиции являются недостаточно высокие теплофизические характеристики, в частности - низкая температура размягчения, что приводит к необходимости его эксплуатации при температурах, не превышающих 80°C. Наличие в составе мочевины исключает применение продукта в качестве основы пищевой упаковки и одноразовой посуды из-за выделения следов аммиака.

Известна биodeградируемая термопластичная композиция включающая полиэтилен, биоразлагаемый наполнитель - крахмал, гидроксипропилметилцеллюлозу, глицерин (патент РФ №2570905, МПК C08L 3/02, C08L 101/16, опубл. 20.12.2015 г.). Термопластичная композиция имеет низкую температуру размягчения, низкую максимальную температуру при длительной эксплуатации, а невысокое содержание биоразлагаемого наполнителя-крахмала приводит к удлинению периода биологического разрушения.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе природных полимеров, включающая диацетат целлюлозы, пластификатор - триацетин и биоразлагаемый наполнитель - крахмал. При этом она содержит дополнительный биоразлагаемый наполнитель - лигнин гидролизный (патент РФ №2174132, МПК C08L 1/12, опубл. 27.09.2001 г.). Термопластичная композиция характеризуется пониженной максимальной температурой при длительной эксплуатации - от 60 до 80°C, размягчается в горячей воде, а малое содержание биоразлагаемого наполнителя - крахмала приводит к удлинению периода биологического разрушения.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием природного наполнителя, которая содержит полиэтилен, сополимер этилена и винилацетата, биоразлагаемый наполнитель, в качестве которого используют крахмал, и технологические добавки, в качестве которых используют неионогенное поверхностно-активное вещество - лаурилмиристил и шунгит в качестве минерального наполнителя (пат. РФ № RU 2418014, МПК C08L 23/06, опубл. 10.05.2011). Основным недостатком состава - низкие теплофизические и гидролитические характеристики композита, что приводит к незначительной термостойкости и водостойкости изделий, получаемых из этого композита (размягчение в горячей воде при температуре 80-90°C). Другим недостатком композиции является длительность процесса биоразложения из-за малого содержания (до 30 мас. %) природного растительного компонента - крахмала.

Известна биоразрушаемая термопластичные композиция с составом: кукурузный крахмал 40-50 мас. %, полиэтилен 40-45 мас. %, сополимер этилена и акриловой кислоты 3-9 мас. % и с добавкой лубрикантов - полиэтиленгликоля и кукурузного масла (Patent US №5162392, Int.Cl⁵. C08L 3/02, 10.11.1992). Недостатками композиции являются низкая температура размягчения и медленное биоразложение из-за большого содержания гидрофобного полиэтилена и акрилового сополимера.

Наиболее близкой к изобретению является биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием крахмала и наномодификатора, которая содержит полиэтилен в интервале 13,5-77,8 мас. %, биоразлагаемый наполнитель, в качестве которого используют крахмал картофельный в интервале 20,0-80,0 мас. % и технологические добавки, в качестве которых используют олигоэпоксифир в наноформе с содержанием в интервале 2-5 мас. %, неионогенное поверхностно-активное вещество - синтанол АЛМ-2 с содержанием в интервале 0,1-1,0 мас. %, катионное поверхностно-активное вещество - четвертичные аммониевые соединения с содержанием в интервале 0,1-0,5 мас. % (патент РФ №2490289, МПК C08L 101/16, опубл. 20.08.2013). Недостатками такой биологически разрушаемой термопластичной композиции являются низкие теплофизические характеристики композита, что приводит к низкой температуре размягчения, низкой максимальной температуре изделий при длительной эксплуатации получаемых из этого композита (размягчение в горячей воде при температуре около 90°С), а также длительный срок биоразложения материала - от 18 до 40 мес.

Задача изобретения - создание термопластичной композиции с улучшенными теплофизическими характеристиками, т.е. более высокой температурой размягчения и увеличенной максимальной температурой эксплуатации, а также уменьшенным периодом биоразложения, с использованием смеси кукурузного крахмала с полипропиленом и сополимером этилена и винилацетата, изделия из которой разрушаются под действием влаги и микрофлоры почвы.

Решение технической задачи достигается тем, что биологически разрушаемая термопластичная композиция для изготовления изделий включающая полипропилен (ПП) в интервале 35-40 мас. %, этиленвинилацетат в интервале 4-5 мас. % и в качестве биоразлагаемого наполнителя - кукурузный крахмал в интервале 50-55 мас. %, содержит технологические добавки: моностеарат глицерина в интервале 3-4 мас. %, воск полиэтиленовый 1 мас. % и двуокись титана 1 мас. %.

Достоинством предлагаемой композиции, в отличие от прототипа, является повышенная температура размягчения материала и увеличенная максимальная температура эксплуатации изделий, а также уменьшенный период биологического разрушения.

Технологические добавки функционального назначения: модификатор структуры полипропилена - этиленвинилацетат, смачивающий и совмещающий агент - моностеарат глицерина, краситель- двуокись титана, выбирались по принципу необходимости создания гетерогенной системы с заданными реологическими характеристиками в выбранном температурном интервале переработки от 180 до 190°С на экструдере.

В качестве биологически разрушаемого наполнителя выбран кукурузный крахмал (КК), который представляет собой порошок белого цвета с размерами зерен 10-15 мкм, массовой долей воды не более 16,5%. Зерна кукурузного крахмала в отличие от других видов крахмалов характеризуются меньшими размерами, малым разбросом размеров частиц, поэтому в качестве наполнителя являются предпочтительными.

Этиленвинилацетат (сэвилен) представляет собой сополимер этилена с винилацетатом, в котором содержание винилацетата обычно варьируется от 2,5 до 40 мас. %. По своим

свойствам сэвилена напоминает полиэтилен высокого давления (LDPE), однако обладает более высокой прозрачностью и гибкостью, но при этом имеет пониженную твердость по сравнению с LDPE.

Известно, что добавление этиленвинилацетата (сэвилена) в расплав ПП оказывает модифицирующее влияние на рост кристаллитов ПП и свойства композиционного материала (Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер - полимерных композитов на основе полипропилена: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06. - Кабард.- Балкарск. гос. университет, Нальчик, 2014 - 125 с.). При этом определяющим фактором является химическое строение сэвилена. Являясь по большей части аморфным полимером, содержащим полярные ацетатные группы, этиленвинилацетат определяет характер взаимодействия с полимерной матрицей. Образуется более рыхлая структура, вследствие увеличения аморфной части. При этом возможно образование межфазного слоя, который затрудняет передвижение макромолекул ПП к центру кристаллизации. Это сопровождается замедлением скорости роста кристаллитов и снижением степени кристалличности микроструктуры композита, когда доля сэвилена составляет 5-10%. Эти изменения являются результатом межмолекулярной связи, возникающей благодаря наличию полярных ацетатных групп в этиленвинилацетате и как следствие - повышения адгезии последнего к ПП, которое приводит к образованию межфазного слоя. Такой композит представляет собой структуру, где в матрице ПП равномерно распределен сэвилен в виде небольших глобул.

Введением этиленвинилацетата в состав полимерного композита также обеспечивается повышенная степень биологического разрушения за счет разрыхления и частичной аморфизации структуры полипропилена. Применение биоразлагаемого наполнителя (кукурузного крахмала) с содержанием ниже 50 мас. % от общей массы шихты и содержание смеси гидрофобных полимеров выше 45 мас. % приводит к увеличению периода биологического разрушения. Содержание биоразлагаемого наполнителя - кукурузного крахмала выше 55 мас. % от общей массы шихты ведет к быстро нарастающей потере прочностных свойств биоразрушаемого полимерного материала.

Повышение содержания этиленвинилацетата (сэвилена) в составе композиции более 5 мас. % приводит к образованию крупных структурообразований, которые могут переходить в непрерывную фазу и оказывать негативное влияние на физико-механические и теплофизические характеристики композита (снижать механическую прочность, температуру размягчения и предельную температуру эксплуатации изделий). Снижение содержания сэвилена менее 4 мас. % в смеси приводит к повышению вязкости расплава композита и снижению показателя текучести расплава.

При контакте изделий, изготовленных из композиции, с водой после их использования, жидкость по микроскопическим дефектам в матрице композита проникает вглубь материала к поверхности всех частиц, что вызывает постепенное набухание способных к этому компонентов. При набухании кукурузного крахмала в воде объем его частиц увеличивается в 1,5-2 раза и вследствие возникающих при набухании частиц локальных напряжений в композите образуются новые дефекты, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов. Тем самым обеспечиваются условия для набухания и биоразложения и механического разрушения материала в целом.

Моностеарат глицерина (глицерол моностеарат) - химическая формула $C_{21}H_{42}O_4$, является глицериновым эфиром стеариновой кислоты, неионогенное поверхностно-активное вещество, $T_{пл.}=64,5^{\circ}C$. Моностеарат глицерина использовался в композиции

для смачивания поверхности зерен кукурузного крахмала и улучшения совместимости кукурузного крахмала и полипропилена и гомогенизации расплава. Моностеарат глицерина также является биоразлагаемым материалом.

5 Двуокись титана используется в композиции в качестве окрашивающего агента белого цвета, который придает изделиям из композиции матовый белый цвет.

Такая композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер). Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 100°C, максимальной
10 температурой при длительной эксплуатации не менее 100-110°C и биологической разрушаемостью в компосте после срока эксплуатации в течение 12-13 месяцев.

Выбор оптимальных соотношений синтетических полимеров, наполнителя, технологических добавок обусловлен теоретическим пределом наполнения, который определяется силой взаимодействия на границе раздела фаз. Предлагаемая композиция
15 изготавливается следующим образом.

Пример 1. В качестве полимеров, выполняющих роль дисперсионной среды, использовали полипропилен гранулированный марки 01130, ОАО «Уфаорг-синтез» РФ, обладающий следующими характеристиками: плотность, 900 кг/м³; показатель
20 текучести расплава 10,0-15,0 г/10 мин при 230°C, этиленвинилацетат - СЭВИЛЕН 11306-075, ТУ 2211-211-0020 3335-201, ПАО «Казаньоргсинтез» РФ, обладающий следующими характеристиками: плотность 930 кг/м³; показатель текучести расплава 5,0-10,0 г/10 мин при 190°C, доля винилацетата - 10-14 мас. %. В качестве биологически разрушаемого наполнителя использовали крахмал кукурузный пищевой, ГОСТ Р51965-2002, сорт
25 высший. Изготовитель: Крахмальный завод «Гулевичский», Краснодарский край, РФ.

В смеситель с лопастной мешалкой загружают кукурузный крахмал 55 мас. %, включают вращение и нагрев до температуры 110-120°C, сушат крахмал до влажности 1%, вносят смачивающую гранулы крахмала добавку - неионогенное поверхностно-активное вещество - моностеарат глицерина 4 мас. %, затем при интенсивном
30 непрерывном перемешивании постепенно добавляют полипропилен 35 мас. %, этиленвинилацетат 4 мас. %, далее - технологические добавки: воск полиэтиленовый 1 мас. % и двуокись титана 1 мас. % и повышают температуру в смесителе до 150-155°C. Затем смесь перегружают в охлаждаемый турбосмеситель для охлаждения до температуры 25-30°C и после этого смесь перегружают в бункер. Из бункера шихта
35 поступает в двухшнековый экструдер для расплавления, гомогенизации и вытягивания ленты. Температура расплава на выходе из щелевой головки экструдера 170-190°C. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и в виде ленты закручивается в рулон толщиной 0,5-0,6 мм. Из ленты методом горячего прессования изготавливают одноразовую посуду или контейнеры.

40 Пример 2. Приготовление композиции по примеру 1. Количество ПП 40 мас. %, количество этиленвинилацетата 5 мас. %, количество крахмала 50 мас. %, количество моностеарата глицерина 3 мас. %, полиэтиленового воска 1 мас. % и двуокиси титана 1 мас. %

45 Пример 3. Приготовление композиции по примеру 1. Количество ПП 38 мас. %, количество этиленвинилацетата 4 мас. %, количество крахмала 52 мас. %, количество моностеарата глицерина 4 мас. %, воска полиэтиленового 1 мас. % и двуокиси титана 1 мас. %

В таблице приведен технический результат по примерам.

Таким образом, создана термопластичная композиция с улучшенными

теплофизическими характеристиками, т.е. более высокой максимальной температурой при длительной эксплуатации изделий 100-110°C, а также уменьшенным периодом биологической разрушаемости с использованием смеси кукурузного крахмала с полипропиленом и этиленвинилацетатом, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за период от 12 до 13 месяцев.

Таблица

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (полипропилен)	Прототип	Параметры по примерам		
				1	2	3
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 230 °С	ГОСТ 11645-73	13,5	8-15	11,6	10,8	9,7
Предельная максимальная температура при длительной эксплуатации, °С	ГОСТ 26996-86	100-110	90	100	100	100
Водопоглощение за 24 час, мас. %	ГОСТ 4650-80	От 0,01 до 0,03	-	4,6	5,5	6,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 54530 - 2011	0	18-40	12	13	13

(57) Формула изобретения

Биологически разрушаемая термопластичная композиция, содержащая полимер, биоразлагаемый наполнитель и неионогенное поверхностно-активное вещество, отличающаяся тем, что дополнительно содержит технологические добавки - воск полиэтиленовый и двуокись титана, в качестве полимера содержит смесь полипропилена и этиленвинилацетата, в качестве биоразлагаемого наполнителя содержит кукурузный крахмал, а в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества содержит моностеарат глицерина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полипропилен 35-40;
 этиленвинилацетат 4-5;
 кукурузный крахмал 50-55;
 моностеарат глицерина 3-4;
 воск полиэтиленовый 1;
 двуокись титана 2.