



(51) МПК
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 101/16 (2019.08); C08L 77/00 (2019.08); C08L 3/02 (2019.08); C08K 5/053 (2019.08); C08K 3/16 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019113564, 29.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.04.2019

Дата регистрации:
22.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.04.2019

(45) Опубликовано: 22.06.2020 Бюл. № 18

Адрес для переписки:
107150, Москва, ул. Бойцовая, 22, корп. 2, кв. 23,
Ашраповой Т.Ф.

(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):

ООО "КРАМБИОПЛАСТ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP 2011241276 A, 01.12.2011. JP
3045534 B2, 29.05.2000. RU 2009114686 A,
10.11.2010. RU 2230760 C2, 20.06.2004. US
20140142226 A1, 22.05.2014.

(54) Способ получения биоразлагаемых композиций

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической и пищевой промышленности, в частности к получению биоразлагаемых пластмасс, и может быть использовано для изготовления формованных или пленочных изделий различного назначения, в том числе пищевого. Способ получения биоразлагаемых композиций включает обработку гранул гидрофобного полимера, в качестве которого используют полиамид ПАБ, жидким пластификатором - пропиленгликолем или глицерином, затем постепенное введение

хлорида кальция безводного и введение биоразлагаемого наполнителя, в качестве которого используют кукурузный крахмал. Смесь тщательно перемешивают и экструдуют при температуре 180-185°C. Технический результат заключается в снижении температуры переработки биоразлагаемой композиции, повышении водопоглощения и улучшении биоразлагаемости полимера. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил., 4 пр.

RU 2 724 250 C1

RU 2 724 250 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 101/16 (2019.08); C08L 77/00 (2019.08); C08L 3/02 (2019.08); C08K 5/053 (2019.08); C08K 3/16 (2019.08)

(21)(22) Application: **2019113564, 29.04.2019**

(24) Effective date for property rights:
29.04.2019

Registration date:
22.06.2020

Priority:

(22) Date of filing: **29.04.2019**

(45) Date of publication: **22.06.2020** Bull. № 18

Mail address:

**107150, Moskva, ul. Bojtsovaya, 22, korp. 2, kv. 23,
Ashrapovoj T.F.**

(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):

OOO "KRAMBIOPLAST" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING BIODEGRADABLE COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry; food industry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical and food industry, in particular to production of biodegradable plastics, and can be used for production of molded or film products for various purposes, including food. Method of producing biodegradable compositions involves treating granules of a hydrophobic polymer, in form of polyamide PA6, a liquid plasticiser – propylene glycol or glycerine, then

gradual introduction of calcium chloride anhydrous and introduction of biodegradable filler, which is represented by corn starch. Mixture is thoroughly mixed and extruded at temperature 180–185 °C.

EFFECT: technical result consists in reduction of processing temperature of biodegradable composition, high water absorption and improved biodegradability of polymer.

1 cl, 1 tbl, 1 dwg, 4 ex

C 1
2 7 2 4 2 5 0
R U

R U
2 7 2 4 2 5 0
C 1

Изобретение относится к химической и пищевой промышленности, в частности к получению биоразлагаемых пластмасс, и может быть использовано для изготовления формованных или пленочных изделий.

5 Известен способ получения биоразлагаемой композиции на основе нейлона (полиамида ПА6), включающей частицы глицина, однородно распределенные в матрице полиамида, которая формируется путем введения глицина в количестве 2 мас. % в состав мономера ϵ -капролактама в реактор с последующей полимеризацией смеси, причем глицин остается в составе биоразлагаемой композиции в виде однородно распределенных частиц (European patent application EP 2842406 A1, Int C1. C08G 69/36 (2006.01), опубл. 10 04.03.2015). Недостатками предлагаемой композиции является высокая температура переработки композита в изделия (250 -260°C), малое водопоглощение за счет большой доли полимера в составе - 98 мас. % и отсюда - увеличенный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов, а также ограниченное применение композиции - в качестве лески для триммеров.

15 Известен способ получения биоразлагаемой композиции на основе полиамида ПА6 и полилактида (ПЛА), заключающийся в реактивном смешивании расплавленного полиамида и полилактида в соотношении от 10 до 90 об. % ПЛА в смесителе при температуре 220°C (М.Ю. Мешанкина и др. Биоразлагаемые смеси, полученные реактивным смешиванием полилактида и полиамида-6 // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б., 2016, Том 58, №2, С. 167-179). Недостатками предлагаемой 20 композиции является высокая температура переработки композита в изделия (250-260°C), малое водопоглощение. Однако результатов биоразложения в статье не приводится.

Известен способ получения биоразлагаемой композиции на основе полиамида ПА6, 25 крахмала, диспергатора и вспомогательного агента, который осуществляется в двухшнековом экструдере, с температурами по зонам: 200-230°C, 195-225°C, 195-225°C, 185-225°C, 185-225°C, 175-205°C, 175-205°C, 175-205°C, причем температура головки экструдера составляет 195-230°C. В качестве диспергирующего компонента, 30 отделяющего частицы крахмала друг от друга и препятствующего их агломерации, используется горный воск, а в качестве вспомогательного агента - антиокисляющая добавка - antioxidant 1098. Однако известно, что температура начала термодеструкции крахмала составляет 185°C (А.А. Ольхов, Е.А. Григорьева, А.В. Хватов, А.А. Попов, Х.С. Абзальдинов / Технологические свойства биоразлагаемых композиционных 35 материалов на основе полиэтилена и крахмала // Вестник технологического университета - 2015. - Т.18, №16 - С. 105-110), поэтому получить биоразлагаемый однородный коммерческий продукт заявленного состава на основе полиамида ПА6 при температурах 195-230°C без включений продуктов термодеструкции крахмала таким способом практически невозможно (Патент Китая CN 103224653, опубл. 31.07.2013).

Известен способ получения гранулированного композита на основе полиамида ПА6 40 (нейлона б), состоящий из стадии получения расплава, модифицированного безводным хлоридом кальция, вводимого в нейлон б с целью снижения температуры переработки, и стадии добавления в расплав алюмосиликата - органо-модифицированного монтмориллонита, вводимого для улучшения механических характеристик (Патент Китая CN 102286199В, опубл. 01.05.2013). Однако способ не заявлен как способ 45 получения биоразлагаемой композиции и результатов биоразложения в патенте не приводится.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения биоразлагаемых композиций, включающий обработку гранул гидрофобного

полимера аппретирующей добавкой - олеиновой кислотой и введение в гидрофобный полимер наполнителя, в качестве которого используют модифицированный крахмал THERMTECH, в молекулу которого входят одновременно фрагменты простых эфиров и сложноэфирные группы на основе фосфорной кислоты различной степени замещенности (Патент РФ №2445326, C08L 3/04, опубл. 20.03.2012). Смесь тщательно перемешивают и экструдуют при температуре 190-200°C. Недостатком прототипа является повышенная температура переработки композиции (190-200°C), а также использование в качестве гидрофобных полимеров полиолефинов с практически нулевым водопоглощением, в частности полиэтилена или полипропилена, причем получаемая в результате реализации способа биоразлагаемая композиция отличается малым водопоглощением и длительным периодом химического и биологического разрушения. Кроме того, в результате биоразложения образуются фрагменты полиолефинов - микропластик, который может попадать в почву, воду и вызывать нежелательные последствия в виде повреждений растений и животных.

15 Техническая задача изобретения заключается в разработке способа получения биоразлагаемых композиций, включающих гидрофобный полимер и кукурузный крахмал, позволяющего снизить температуру переработки биоразлагаемых композиций до 180-185°C, повысить водопоглощение композиций и увеличить способность композиций к биоразложению.

20 Техническая задача решается тем, что в способе получения биоразлагаемых композиций, включающий смешивание гранул гидрофобного полимера с наполнителем, дальнейшее экструдирование полученной смеси, согласно изобретению, в гидрофобный полимер, в качестве которого используют гранулированный полиамид ПА6, вводят жидкий пластификатор, далее добавляют постепенно модифицирующую добавку - хлорид кальция безводный и затем кукурузный крахмал в качестве наполнителя, смесь тщательно перемешивают и экструдуют при температуре 180-185°C, при этом композицию готовят при следующем соотношении компонентов, мас. %: полиамид ПА6 50,5 - 60,5; пластификатор 10-14; хлорид кальция безводный 5,5-6,5; кукурузный крахмал 20-33.

30 В качестве жидкого пластификатора используют пропиленгликоль или глицерин. Полиамид ПА 6 является продуктом гидролитической полимеризации ε-капролактама, соответствует химической формуле $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$, относится к цепным аморфно-кристаллическим полимерам. В основе цепи ПА амидная группа $-\text{CONH}-$. Полиамид ПА 6 имеет высокий уровень водопоглощения, составляющий 1,4-1,6 мас. % за 24 часа при 23°C, и низкую стойкость к солнечной радиации, что объясняет его недолговечность. В композитах подвержен медленному биоразложению. Полиамид ПА6 является хрупким полимером, поэтому для улучшения процессов экструзии и последующего формования изделий из полиамида ПА6 используются жидкие пластификаторы - пропиленгликоль, глицерин.

40 Хлорид кальция безводный CaCl_2 - кальциевая соль соляной кислоты. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E509. Считается безвредным.

Известно, что полиамид ПА6, модифицированный хлоридом кальция, имеет более низкую температуру плавления, чем чистый полиамид ПА6, аморфную структуру, поэтому более подвержен биоразложению (C.Joussot-Dubien, R. Engel and M. Vertt. Low-temperature extrusion and properties of solid polyamide-6/calcium chloride complexes//Laboratoire des Polymer - 1994. - Vol.35, №17. - P. 3691-3697; Dianxin Liu, Qiang Zheng, Shengjun Lu, Cheng Li, Pan Lu, Jie Yu. A New Method to Prepare Low Melting Point Polyamide-6 and Study Crystallization Behavior of Polyamide-6 / Calcium Chloride Complex by Rheological Method//

J. Appl. Polym. Sci. 2015, DOI: 10.1002/APP.41513).

На фигуре представлен фрагмент молекулы полиамида ПА6, модифицированного хлоридом кальция (Zhongkai Yang, Huihui Yin, Xiaoning Li, Zhendong Liu, Qingxiu Jia. Study on Dry Spinning and Structure of Low Mole Ratio Complex of Calcium Chloride-Polyamide 6//
5 Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - Vol.118. - P. 1996-2004).

При контакте изготовленных из композиции изделий 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
10 увеличивается в 2-4 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 (бактерий, микромицетов). Хлорид кальция также впитывает проникающую воду, тем самым обеспечиваются условия для биоразложения модифицированного полиамида
15 ПА6, и, соответственно, механического разрушения материала в целом.

Количественное содержание жидкой пластифицирующей добавки, которая одновременно является смачивателем поверхности гранул полиамида ПА6, должно обеспечивать высокую эффективность пластифицирования полиамида ПА6 при минимальном расходе. Исходя из этого, использование пластификатора в количестве
20 менее 10 мас.% неэффективно, а в количестве более 14 мас.% технологически неоправданно и экономически нецелесообразно.

Такая композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер, термопластавтомат).

Способ получения биоразлагаемых композиций осуществляют следующим образом.

В смеситель вносят гранулы гидрофобного полимера ПА6 в количестве 50,5-60,5 мас.%, при перемешивании обрабатывают жидким пластификатором - пропиленгликолем или глицерином в количестве 10-14 мас.%, затем при интенсивном непрерывном перемешивании постепенно добавляют безводный хлорид кальция в качестве добавки,
30 понижающей температуру переработки полиамида ПА6 в количестве 5,5-6,5 мас.%, затем добавляют кукурузный крахмал в качестве биоразлагаемого наполнителя в количестве 20-33 мас.%. Смесь экструдируют при температуре 180-185°C в двухшнековом экструдере с последующим гранулированием и загрузкой гранул в одношнековый
35 термопластавтомат для получения биоразлагаемых изделий.

Способ получения биоразлагаемых композиций поясняется следующими примерами.

Пример 1. В смеситель вносят гранулы гидрофобного полимера ПА6 в количестве (50,5 г) 50,5 мас.%, затем вводят жидкий пластификатор - пропиленгликоль (10 г) 10 мас.%, затем при интенсивном непрерывном перемешивании постепенно добавляют
40 безводный хлорид кальция в качестве добавки, понижающей температуру переработки полиамида ПА6 в количестве 6,5 г (6,5 мас.%), затем добавляют кукурузный крахмал в качестве биоразлагаемой добавки в количестве 33 г (33 мас.%). Смесь экструдируют при температуре 180-185°C в двухшнековом экструдере с последующим гранулированием и загрузкой гранул в одношнековый
45 термопластавтомат для получения биоразлагаемых изделий. Полученный биоразлагаемый полимер анализируют, определяют показатель текучести расплава, водопоглощение, время биоразложения. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Пример 2. Готовят биоразлагаемый полимер аналогично примеру 1, но количество

полиамида ПА6 составляет 55,5 г (55,5 мас.%), количество безводного хлорида кальция 5,5 г (5,5 мас.%), количество жидкого пластификатора-пропиленгликоля - 13 г (13 мас.%), а количество кукурузного крахмала - 26 г (26 мас.%).

Пример 3. Готовят биоразлагаемый полимер аналогично примеру 1, но количество полиамида ПА6 составляет 60,5 г (60,5 мас.%), количество безводного хлорида кальция 5,5 г (5,5 мас.%), количество жидкого пластификатора-пропиленгликоля 14 г (14 мас.%), а количество кукурузного крахмала - 20 г (20 мас.%).

Пример 4. Готовят биоразлагаемый полимер аналогично примеру 3, но в качестве жидкого пластификатора используют глицерин в количестве 14 г (14 мас.%).

Таблица

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (чистый ПА6)	Прототип	Параметры по примерам			
				1	2	3	4
Показатель текучести расплава, г/10 мин	ГОСТ 11645-73	5	1,64-1,76	2,6	3,2	3,6	3,6
Водопоглощение за 24 час, при 23°С, мас.%	ГОСТ 4650-80	1,4-1,6	1,63-1,87	15,5	12,4	9,6	9,6
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 54530-2011	0	12 -24	6	8	10	10

Как видно из таблицы, получение биоразлагаемого полимера предложенным способом позволяет добиться хороших реологических свойств биоразлагаемого полимера, о чем свидетельствует показатель текучести расплава (ПТР), сопоставимый с ПТР чистого полиамида ПА6. Водопоглощение биоразлагаемых композиций уменьшается с уменьшением концентрации крахмала в композиции, а процесс биоразложения в зависимости от степени наполненности композиции кукурузным крахмалом протекает в течение 6-10 месяцев.

Оптимальное соотношение полимер: биоразлагаемый наполнитель составляет 50,5-60,5:20-33 мас.%, при таком соотношении компонентов продукт обладает хорошими реологическими свойствами, одновременно наблюдается достаточно эффективный процесс биоразложения материала. При добавлении в полимер наполнителя - кукурузного крахмала в количестве менее 20 мас.% процесс биоразложения такого полимера протекает более 12 месяцев. При добавлении в полимер биоразлагаемого наполнителя - кукурузного крахмала в количестве более 33 мас.% происходит ухудшение технологических характеристик продукта (уменьшается прочность материала на разрыв, прочность материала на растяжение и т.д.).

Использование способа получения биоразлагаемых композиций, включающих

полиамид ПА6, модифицированный хлоридом кальция и кукурузный крахмал в качестве биоразлагаемого наполнителя, позволяет:

- снизить температуру переработки биоразлагаемых пластмасс до 180-185°C, что обеспечивает снижение энергетических затрат на процесс экструзии;
- 5 - обеспечить высокое водопоглощение биоразлагаемых композиций после периода эксплуатации;
- обеспечить высокую биоразлагаемость композиций.

(57) Формула изобретения

10 1. Способ получения биоразлагаемых композиций, включающий смешивание гранул гидрофобного полимера с наполнителем, дальнейшее экструдирование полученной смеси, отличающийся тем, что в гидрофобный полимер, к качеству которого используют полиамид ПА6, вводят жидкий пластификатор, далее добавляют постепенно модифицирующую добавку - хлорид кальция безводный, и затем кукурузный крахмал
15 в качестве наполнителя, смесь тщательно перемешивают и экструдировать при температуре 180-185°C, при этом композицию готовят при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полиамид ПА6	50,5-60,5
Пластификатор	10-14
20 Хлорид кальция безводный	5,5-6,5
Кукурузный крахмал	20-30

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве жидкого пластификатора используют пропиленгликоль или глицерин.

25

30

35

40

45

