



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C08L 101/16 (2019.08); C08L 23/12 (2019.08); C08L 91/06 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019113563, 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: RU 2363711 C1, 10.08.2009. RU  
2681909 C1, 13.03.2019. US 20170107366 A1,  
20.04.2017. US 9493640 B2, 15.11.2016. CN  
108929484 A, 04.12.2018.

(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 гидрофобный полимер - полипропилен 40-48 мас. %, биоразлагаемые наполнители - рисовую лузгу 40-43 мас. % и кукурузный крахмал 5-10 мас. %, краситель - двуокись титана 2 мас. % и технологические добавки - рисовое масло 0,5 мас. %, капролактамы 1,5 мас. %, моностеарат глицерина 2 мас. %, полиэтиленовый воск 1 мас. %. Изобретение позволяет получить композицию с температурой размягчения 100°C и биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течении 12-13 месяцев. 1табл.

краситель - двуокись титана 2 мас. % и технологические добавки - рисовое масло 0,5 мас. %, капролактамы 1,5 мас. %, моностеарат глицерина 2 мас. %, полиэтиленовый воск 1 мас. %. Изобретение позволяет получить композицию с температурой размягчения 100°C и биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течении 12-13 месяцев. 1табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08L 101/16 (2019.08); C08L 23/12 (2019.08); C08L 91/06 (2019.08)*(21)(22) Application: **2019113563, 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) 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 a hydrophobic polymer – polypropylene 40–48 wt%, biodegradable fillers – rice husks – 40–43 wt% and corn starch 5–10

wt%, dye – titanium dioxide 2 wt% and process additives – rice oil 0.5 wt%, caprolactam 1.5 wt%, glycerol monostearate 2 wt%, polyethylene wax 1 wt%.

EFFECT: invention enables to obtain a composition with a softening temperature of 100 °C and biological destructibility after the service life during 12–13 months.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к биологически разрушаемым термопластичным композициям, а именно к композициям на основе синтетических термопластичных полимеров, содержащим природные наполнители и может быть использовано для создания изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях.

5 Наполнение полимеров биоразлагаемыми материалами природного происхождения, такими как крахмал, древесная мука, лузга злаковых культур удешевляет полимерные композиции и позволяет значительно уменьшить экологическую нагрузку на природу после их использования, что особенно важно для упаковочных материалов и одноразовой посуды.

10 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  
15 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  
20 посуды из-за выделения следов аммиака.

Известна биodeградируемая термопластичная композиция включающая полиэтилен, биоразлагаемый наполнитель - крахмал, гидроксипропилметилцеллюлозу, глицерин (патент РФ №\_2570905, МПК C08b 3/02, C08L 101/16, опубл. 20.12.2015 г.). Термопластичная композиция имеет низкую температуру размягчения, а невысокое  
25 содержание биоразлагаемого наполнителя-крахмала приводит к удлинению периода биологического разрушения.

Известна лигноцеллюлозная полимерная композиция, также состоящая из термопластичного полимерного связующего (8-25 мас. %), древесно-растительного  
30 наполнителя (70-90 мас. %), которая дополнительно содержит натриевую соль полиэтиленполиаминометиленфосфоновой кислоты (0,5-1,0 мас. %) и целевые добавки - остальное (патент РФ №2493184, МПК C08L 97/02, опубл. 20.09.2013 г.). Термопластичное полимерное связующее выбрано из группы виниловых полимеров на основе винилхлорида или его сополимеров с винилацетатом, полимеров на основе этилена, пропилена, их сополимеров. Недостатком композиции с точки зрения  
35 биоразложения во влажной среде, является ее повышенная водостойкость (водопоглощение за сутки составляет 0,4%).

Известен состав композиции (в мас. ч.): полиэтилен - 100, древесная мука - 70, бентонит - 6, сшитый поливиниловый спирт - 3, компатибилизатор - 12, наноразмерные неорганические частицы (сульфат кальция и оксид железа) - 4 (патент РФ №2451697,  
40 МПК C08L 23/06, 27.05.2012 г.) с использованием в качестве биоразлагаемого материала недорогих и доступных отходов механической обработки древесины (древесной муки). Недостатками композиции являются: большое содержание полиолефина (полиэтилена) - до 65%, что приводит к замедлению биоразложения, малое содержание биоразлагаемого наполнителя, а также наличие в составе сшитого поливинилового  
45 спирта не растворимого в холодной воде, что также замедляет биоразложение.

Известен состав композиционного материала с использованием рисовой лузги, целлюлозы, крахмала и воды с добавлением в смесь природной смолы (желатин, гуммиарабик, гидрогенизированная канифоль) и лигнина, с дополнительным введением

наноразмерного порошка диоксида кремния в качестве наполнителя и получением пастообразного материала, который подвергается распылительной сушке и в результате получают продукт в форме синтетического порошкового материала (Patent US №9637636, Int. C1. C08L 97/00, опублик. 2.05.2017). Недостатками композиции является низкая термостойкость из-за наличия легкоплавких природных смол.

Наиболее близкой по технической сущности к изобретению является биологически разрушаемая термопластичная композиция, включающая отходы полиэтилена (67-76,5 мас. %); рисовую лузгу (20-30 мас. %); олигомерный краситель (1-2 мас. %), двуокись титана (0,5-1 мас. %) (патент РФ №2363711, МПК C08L 23/6, опублик. 10.08.2009 г.).

Недостатком композиции является большое содержание в составе полиолефина (полиэтилена), что обеспечивает низкую термостойкость получаемых из композиции изделий, т.к. полиэтилен размягчается при температуре 80-90°C, что исключает использование изделий из композиции для горячих напитков, пищи и нагрев в СВЧ-печи. Также для данного материала характерно малое водопоглощение за счет большой доли гидрофобного полимера и длительный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов.

Задача изобретения - создание термопластичной композиции с улучшенными теплофизическими характеристиками - более высокой температурой размягчения, а также уменьшенным периодом биоразложения, с использованием смеси рисовой лузги и кукурузного крахмала, изделия из которой разрушаются под действием влаги и микрофлоры почвы.

Решение технической задачи достигается тем, что биологически разрушаемая термопластичная композиция для изготовления изделий содержит гидрофобный полимер - полипропилен в интервале 40-48 мас. %, биоразлагаемые наполнители - рисовая лузга в интервале 40-48 мас. % и кукурузный крахмал в интервале 5-10 мас. %, краситель - двуокись титана 2 мас. % и технологические добавки: рисовое масло 0,5 мас. %, капролактан 1,5 мас. %, моностеарат глицерина 2 мас. %, воск полиэтиленовый 1 мас. %.

Достоинством предлагаемой композиции, в отличие от прототипа, является повышенная термостойкость получаемых изделий, а также уменьшенный период биологического разрушения.

Технологические добавки функционального назначения (совмещающий агент, лубрикант, краситель) выбирались по принципу необходимости создания гетерогенной системы с заданными реологическими характеристиками в выбранном температурном интервале переработки 170-190°C.

Используемая в качестве компонента комплексного наполнителя рисовая лузга (шелуха) по химическому составу близка к древесине и включает целлюлозу (28-48%), лигнин (12-16%) и гемицеллюлозу (23-28%) (А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С.Кривоногов, О.В.Стоянов. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов / Вестник Казанского технологического университета. - 2014. -Т.17, №21. - С. 160-163). В отличие от древесины в рисовой лузге содержится до 19% кремнезема. Частицы рисовой лузги обладают гидрофобно-гидрофильной поверхностью, поэтому совместимы как с гидрофобным полимером - полипропиленом, так и с гидрофильным наполнителем - кукурузным крахмалом. Рисовая лузга измельчается на шаровой мельнице до состояния порошка со средним размером частиц от 100 до 140 мкм.

Кукурузный крахмал (КК) представляет собой порошок белого цвета с размерами зерен от 10 до 15 мкм, массовая доля воды - не более 16,5%.

Введением смеси биоразлагаемого наполнителя в состав полимерного композита

обеспечивается уменьшение периода биологического разрушения. Применение смеси биоразлагаемого наполнителя с содержанием ниже 45 мас. % от общей массы шихты и содержание гидрофобного полимера выше 48 мас. % приводит к увеличению периода биологического разрушения. Содержание смеси биоразлагаемого наполнителя выше 53 мас. % от общей массы шихты ведет к быстро нарастающей потере прочностных свойств биоразлагаемого полимерного материала.

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 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 пористых частиц рисовой лузги и, соответственно, 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 улучшения совместимости рисовой лузги, кукурузного крахмала и полипропилена, и гомогенизации расплава. Моностеарат глицерина также является биоразлагаемым материалом.

Рисовое масло используется в качестве диспергирующего агента для рисовой лузги, препятствует слипанию частиц рисовой лузги и способствует однородному распределению частиц рисовой лузги в матрице полипропилена.

Капролактam, хим. формула  $C_6H_{11}NO$ , лактам  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, относится к группе амидов, белое, гигроскопичное, кристаллическое твердое вещество, плотность (при  $70^{\circ}C$ )  $1,01 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{пл}=69-70^{\circ}C$ ,  $T_{кип}=270^{\circ}C$ . Используется в качестве смачивающего и пластифицирующего агента для кукурузного крахмала, способствует встраиванию гидрофильного крахмала в матрицу полипропилена.

Полиэтиленовый воск является лубрикантом и применяется в качестве процессинговой добавки при экструзии расплавленной композиции.

Двуокись титана используется в композиции в качестве окрашивающего агента белого цвета, который придает изделиям из композиции светло-кремовый цвет.

Такая композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер, термопластавтомат). Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее  $100^{\circ}C$  и биологической разрушаемостью в компосте после срока эксплуатации в течение 12-13 месяцев.

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

Пример 1. В качестве полимера, выполняющего роль дисперсионной среды, использовали полипропилен марки 01130, ОАО Уфаоргсинтез, РФ, обладающий следующими характеристиками: плотность,  $900 \text{ кг/м}^3$ ; показатель текучести расплава 10,0-15,0 г/10 мин (при  $2,16 \text{ кг/230}^{\circ}C$ ), в качестве биологически разрушаемого

наполнителя использовали порошок рисовой лузги с размерами частиц в интервале 100-140 мкм и крахмал кукурузный пищевой, ГОСТ Р51965-2002.

Гранулы полипропилена (ПП) в количестве 48 мас. % смешивают с моностеаратом глицерина 2 мас. % и полиэтиленовым воском 1 мас. % в скоростном обогреваемом турбосмесителе при температуре 90-100°C, затем в смеситель добавляют порошок рисовой лузги 40 мас. %, кукурузный крахмал 5 мас. %, рисовое масло 0,5 мас. % и капролактама 1,5 мас. %, далее добавляют в смеситель 2 мас. % порошка двуокиси титана, продолжают нагрев смеси при температуре 80-90°C для получения гомогенной смеси и удаления избыточной влаги из рисовой лузги и крахмала в течение 20-30 мин, затем перегружают смесь в охлаждаемый турбосмеситель для охлаждения до температуры 25-30°C и после этого смесь перегружают в бункер. Из бункера смесь 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 толщиной 0,5-0,6 мм закручивается в рулон. Из ленты методом горячего прессования изготавливают одноразовую посуду или контейнеры.

Пример 2. Приготовление композиции по примеру 1. Количество ГШ 40 мас. %, количество рисовой лузги 40 мас. %, количество крахмала 10 мас. %, количество рисового масла 0,5 мас. %, количество капролактама 1,5 мас. %, количество моностеарата глицерина - 2 мас. %, полиэтиленового воска - 1 мас. % и двуокиси титана - 2 мас. %

Пример 3. Приготовление композиции по примеру 1. Количество ПП 40 мас. %, количество рисовой лузги 43 мас. %, количество крахмала 5 мас. %, количество рисового масла 0,5 мас. %, количество капролактама 1,5 мас. %, количество моностеарата глицерина - 2 мас. %, полиэтиленового воска - 1 мас. % и двуокиси титана 2 мас. %

30

35

40

45

В таблице приведен технический результат по примерам.

| 5  | Определяемые параметры                                     | Методы испытаний  | Контроль (полипропилен) | Прототип | Параметры по примерам |     |      |
|----|--|---|-------------------------|----------|-----------------------|-----|------|
|    |  |   |                         |          | 1                     | 2   | 3    |
| 10 | Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 230°C         | ГОСТ 11645-73   | 13,5                    | 15       | 4,6                   | 2,8 | 2,8  |
| 15 | Температура размягчения, °C                                | ГОСТ 16337-77<br>-полиэтилен<br>ТУ 6-05-11-05-73 - полипропилен | 100                     | 80-90    | 100                   | 100 | 100  |
| 20 | Водопоглощение за 24 час, мас. %                           | ГОСТ 4650-80  | 0                       | 6        | 9,6                   | 8,5 | 11,5 |
| 25 | Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес. | ГОСТ Р 54530-2011   | 0                       | 18       | 13                    | 12  | 12   |

Таким образом, создана термопластичная композиция с улучшенными теплофизическими характеристиками, т.е. более высокой температурой размягчения 100°C, а также уменьшенным периодом биологической разрушаемости с использованием биоразлагаемого наполнителя, состоящего из смеси рисовой лузги и кукурузного крахмала, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за период от 12 до 13 месяцев.

#### (57) Формула изобретения

Биологически разрушаемая термопластичная композиция, содержащая полимер, биоразлагаемый наполнитель и краситель - двуокись титана, отличающаяся тем, что дополнительно содержит технологические добавки - рисовое масло, капролактam, моностеарат глицерина и полиэтиленовый воск, а в качестве полимера содержит полипропилен и в качестве биоразлагаемого наполнителя - рисовую лузгу и кукурузный крахмал при следующем соотношении компонентов, мас. %:

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| полипропилен          | 40-48 |
| рисовая лузга         | 40-43 |
| кукурузный крахмал    | 5-10  |
| двуокись титана       | 2     |
| рисовое масло         | 0,5   |
| капролактam           | 1,5   |
| моностеарат глицерина | 2     |
| полиэтиленовый воск   | 1     |