

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 101/16 (2023.05); C08L 23/16 (2023.05); C08K 13/02 (2023.05); C08L 3/02 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2022117082, 23.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.06.2022Дата регистрации:
11.11.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.06.2022

(43) Дата публикации заявки: 25.12.2023 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 11.11.2024 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

107150, Москва, Бойцовая улица, 22/2, кв. 23,
Ашрапову Фархату Умаровичу

(72) Автор(ы):

Ашрапов Фархат Умарович (RU),
Ашрапова Тахмина Фархатовна (RU),
Урчукова Таужан Абдурахмановна (RU),
Бойко Андрей Андреевич (BY),
Подденежный Евгений Николаевич (BY),
Дробышевская Наталья Евгеньевна (BY),
Дробышевский Николай Сергеевич (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"КРАМБИОПЛАСТ" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 3369766 B1, 23.10.2019. KR
101344471 B1, 24.12.2013. JP 2002249666 A,
06.09.2002. RU 2725606 C2, 03.07.2020. SU
1100290 A1, 30.06.1984.

(54) Биологически разрушаемая композиция, включающая кофейные отходы

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов. Предложена биологически разрушаемая композиция, содержащая, мас.%: блок-сополимер пропилена и этилена - 45-55, кофейные отходы с влажностью 0,1-3% - 20-25,

кукурузный крахмал - 12-15, лигнин в качестве модификатора - 5-8, в качестве биндера смесь из моностеарата глицерина - 3-5 и полиэтиленового воска - 2-3. Технический результат – создание биоразлагаемой термопластичной композиции с повышенной биоразлагаемостью. 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 101/16 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C08L 101/16 (2023.05); C08L 23/16 (2023.05); C08K 13/02 (2023.05); C08L 3/02 (2023.05)

(21)(22) Application: **2022117082, 23.06.2022**

(24) Effective date for property rights:
23.06.2022

Registration date:
11.11.2024

Priority:

(22) Date of filing: **23.06.2022**

(43) Application published: **25.12.2023 Bull. № 36**

(45) Date of publication: **11.11.2024 Bull. № 32**

Mail address:

**107150, Moskva, Bojtsovaya ulitsa, 22/2, kv. 23,
Ashrapovu Farkhatu Umarovichu**

(72) Inventor(s):

**Ashrapov Farkhat Umarovich (RU),
Ashrapova Takhmina Farkhatovna (RU),
Urchukova Tauzhan Abdurakhmanovna (RU),
Bojko Andrej Andreevich (BY),
Poddenezhnyj Evgenij Nikolaevich (BY),
Drobyshevskaya Natalya Evgenevna (BY),
Drobyshevskij Nikolaj Sergeevich (BY)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **BIODEGRADABLE COMPOSITION CONTAINING COFFEE WASTE**

(57) Abstract:

FIELD: biodegradable materials; polyolefins.

SUBSTANCE: invention relates to the production of biodegradable materials based on polyolefins. A biologically degradable composition is proposed containing, wt.%: block copolymer of propylene and ethylene: 45-55, coffee waste with a moisture content

of 0.1-3%: 20-25, corn starch: 12-15, lignin as a modifier: 5-8, a mixture of glycerol monostearate as a binder: 3-5 and polyethylene wax: 2-3.

EFFECT: creation of a biodegradable thermoplastic composition with increased biodegradability.

1 cl, 1 tbl, 3 ex

**C 2
9 5 9 6 6 2 8 2 9 5 9
R U**

**R U
2 8 2 9 9 5 9
C 2**

Изобретение относится к получению биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов, применяемых в производстве различных термоформованных изделий (потребительской тары, посуды и пр.), эксплуатируемых как в контакте с пищевыми продуктами, так и в технологических целях для народного хозяйства (коррексы для

5 цветочной и овощной рассады, упаковка).

Одним из возможных направлений получения биологически разрушаемых материалов является модификация традиционных полимеров. Сочетание синтетического полимера с природными органическими наполнителями (например, крахмалом, рисовой лузгой, древесной мукой), или отходами потребления, таких как кофейная гуща, может

10 придавать материалу новый набор свойств, в частности повышенную способность к быстрому биоразложению.

Известна полимерная композиция, содержащая природный крахмал и гидрофобный этиленвиниловый полимер (патент RU 2073037, МПК C08L 3/02, опубл. 10.02.1997).

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. Недостатком биоразрушаемой композиции являются недостаточно высокие теплофизические характеристики, в частности-низкая температура размягчения, что приводит к

15 необходимости его эксплуатации при температурах, не превышающих 80°C. Наличие в составе мочевины исключает применение продукта в качестве основы пищевой

20 упаковки и одноразовой посуды из-за выделения аммиака.

Известна биodeградируемая термопластичная композиция включающая полиэтилен, биоразлагаемый наполнитель-крахмал, гидроксипропил-метилцеллюлозу, глицерин (патент RU 2570905, МПК C08L 3/02, C08L 101/16, опубл. 20.12.2015). Термопластичная

25 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 с использованием природного наполнителя, которая содержит полиэтилен, сополимер этилена и

30 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 (патент RU 2418014, МПК C08L 23/06, опубл. 10.05.2011). Основным недостатком состава-низкие теплофизические и гидролитические характеристики композита, что приводит

35 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 биоразлагаемая термопластичная композиция (патент RU 2473578, C1

40 МПК C08L, опубл. 27.01.2013) для создания материалов и изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях, которая включает лигноцеллюлозный наполнитель, связующий агент и полиэтилен в качестве полимерной основы. Связующий агент представляет собой сополимер этилена и винилацетата. В качестве лигноцеллюлозного наполнителя используют дешевые, не представляющие

45 пищевой и кормовой ценности отходы технологических производств и природные материалы, выбранные из костры льняной, лузги подсолнечника, лигносульфоната натрия, листвы, соломы. Композиция характеризуется высокой способностью к биоразложению и соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для

переработки с использованием традиционных процессов и оборудования. Основной недостаток состава-низкие теплофизические и гидролитические характеристики композита, что приводит к уменьшенной термостойкости и водостойкости изделий, получаемых из этого композита при нагреве (размягчение в горячей воде при

5 температурой 60-70°C).

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция, предназначенная для получения биodeградируемых изделий (патент RU 2645677, МПК C1 C08L 23/06, опубл. 27.02.2018). Композиция содержит полиэтилен, кукурузный крахмал, в качестве пластификатора глицерин и сорбитол. Композиция обладает хорошими реологическими

10

и эксплуатационными характеристиками, а также биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течение 18 месяцев. Основной недостаток состава-низкие теплофизические характеристики композита, что приводит к малой термостойкости изделий, получаемых из этого композита при нагреве до температуры 60-80°C, а также длительный срок биоразложения из-за наличия в составе большого процента

15

полиолефина. Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция (патент RU 2349612, МПК B65D 1/00, опубл. 20.03.2009), содержащая полиолефин-сополимер этилена и винилацетата, биоразлагаемый наполнитель-какао-вещество, являющееся отходом технологического процесса переработки какао-бобов и поверхностно-активное вещество

20

из ряда моноэфиров дикарбоновых кислот. Получаемая композиция является термически недостаточно стойкой, не может применяться для горячих продуктов и напитков, вследствие относительно низкой температуры размягчения (60-70°C).

В описании патента (Patent US №7311864 B2, Int. Cl. B29C 45/00, опубл. 25.12.2007) предлагается состав изделий, изготовленных с использованием кофейных отходов, включающий порошок кофе-гуаки, термореактивную смолу (меламин, фенол, мочевины или полиуретан), смешанную с крахмалом, карбонатом кальция, тальком и волокнистым наполнителем. Все ингредиенты применяются в порошкообразной форме с размерами порошков, близкими к размерам частиц кофейной гуаки, а последняя высушивается до влажности от 5% до 15%. Изделия изготавливаются методом термоформования при

25

температуре 110-150°C. Для окончательной доводки требуется грубая и тонкая шлифовка заготовок. Недостатком также является невозможность вторичной переработки изделий после использования, так как основой композита является термореактивная смола. Сведений о сроках биоразложения не приводится.

30

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав композиции, включающей 20-50 мас. % кофейных отходов с влажностью 0,1-3%, 40-70 мас. % пластика, выбранного из группы: полистирол, упрочненный высокопрочным полистиролом, полипропиленом, полиэтиленом, 5-25 мас. % карбоната кальция, 3-10 мас. % модификатора, в качестве которого используется смесь совмещающего агента 1,8-6 мас. % и биндера 1,2-4 мас. %.

35

(патент EP 3369766 A1, Int. Cl. C08J 5/04, опубл. 05.09.2018 г.). Состав совмещающего агента и состав биндера в заявке не приводится, а полученный продукт формируется в гранулированной форме. Недостатками являются низкая термостойкость, плохая биоразлагаемость композиции за счет большого содержания пластика-до 70 мас. % и наличия неорганического наполнителя, препятствующего полному биоразложению,

40

Задача изобретения-создание термостойкой термопластичной композиции с повышенной биоразлагаемостью с использованием смеси органических наполнителей-кофейных отходов и кукурузного крахмала, изделия из которой разрушаются под действием влаги и микрофлоры почвы.

45

Это достигается тем, что биоразлагаемая композиция содержит блок-сополимер пропилена и этилена 45-55 мас. %, порошок кофейных отходов 20-25 мас. % с влажностью 0,1-3%, кукурузный крахмал 12-15 мас. %, модификатор, в состав которого входит совмещающий агент-гидролизный лигнин 5-8 мас. % и биндер-смесь моностеарата глицерина 3-5% и полиэтиленового воска 2-3 мас. %.

Используемый для наполнения порошок кофейных отходов имеет следующий состав, мас. %: целлюлоза 8,6; гемицеллюлоза 36,7; лигнин 25-33; белок 6,7-13,6; липиды 10-20; полифенолы 2,5; кофеин 0,02; минеральная составляющая 0,82-3,52 (азот, калий, фосфор, магний) [Stylianou, M. A. Potential environmental applications of spent coffee grounds / M.A. Stylianou, et al. // 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. - Greece, 2017. - P. 22.].

В силу природного происхождения кофе, низкой стоимости кофейных отходов в виде кофейной гущи-отходов приготовления молотого кофе, содержащей активные нутриенты для микроорганизмов и грибов, а также микроэлементы, способствующие удобрению почвы, целесообразно ее использование в качестве одного из органических наполнителей биоразлагаемых полимеров.

Кукурузный крахмал представляет собой порошок белого цвета с размерами зерен 10-15 мкм, массовая доля воды-не более 16,5%. Введение в состав биоразлагаемой композиции кукурузного крахмала способствует ее ускоренному гидролитическому и биологическому разрушению.

В качестве полимера, выполняющего роль дисперсионной среды, использовался блок-сополимер пропилена и этилена, обладающий следующими физико-химическими характеристиками: плотность 0,9 г/см³, ПТР 10-15 г/10 мин, модуль упругости при изгибе не менее 1300 МПа. Предлагаемый полимер обладает улучшенными физико-механическими характеристиками по сравнению с полипропиленом-высокой эластичностью, высокой деформационной теплостойкостью при переработке, повышенной морозостойкостью, что способствует широкому применению получаемых биоразлагаемых изделий в различных видах упаковки в интервале температур от -40 до +120°C.

В качестве совмещающего агента между гидрофобным блок-сополимером, гидрофильными частицами крахмала и порошком кофейных отходов применяли лигнин гидролизный-аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³ коричневого цвета. Молекулярная масса 5000-10000. С химической точки зрения лигнин представляет собой сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу. Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40-88%, полисахаридов от 13 до 45%, смолистых и веществ лигногуминового комплекса от 5 до 19% и зольных элементов - от 0,5 до 10%. Гидролизный лигнин относится к гидрофобно-гидрофильным веществам, поэтому частично растворяется в воде, а также в органических растворителях. По данным статьи [Hye Jung Lee, Hyun Kyung Lee, Eunju Lim, Young Seok Song. Synergistic effect of lignin / polypropylene as a compatibilizer in multiphase eco-composites // Composites Science and Technology. - 2015. - Vol. 118, №10, P. 193-197] полипропилен хорошо совмещается с лигнином и способствует формированию однородной структуры композитов. Лигнин в природе перерабатывается различными грибами, насекомыми, земляными червями и бактериями. Основным продуктом разложения лигнина в природе является гумус. Лигнин является безвредным для человека и окружающей среды.

Моностеарат глицерина является стеариновым производным глицерина, служит для улучшения совместимости ингредиентов и достижения гомогенности системы, а также

в качестве одного из инициаторов биоразложения и относится к экологически безвредным биоразлагаемым веществам-пищевая добавка Е 417.

Полиэтиленовый воск используется для уменьшения адгезии композиции к стенкам цилиндра экструдера при ее переработке в расплавленном состоянии. Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 95-100°C, предельной температурой эксплуатации не менее 100°C и биологической разрушаемостью в природных условиях-в компосте, а также в увлажненной почве после срока эксплуатации в течение 8-10 месяцев.

Предлагаемая композиция изготавливается следующим образом.

10 Подготовка кофейных отходов.

Кофейные отходы в виде кофейной гущи подвергают сушке при температуре 90-105°C в течение 2-3 часов до влажности 0,1-3%, затем рассеивают на вибросите с размерами ячеек 0,5 мм до состояния однородного порошка.

Изготовление композиционного материала

15 Пример 1. В качестве полимерной основы использовали блок-сополимер пропилена и этилена марки РР 8548N (ГОСТ 26996-86). В качестве биоразлагаемого наполнителя использовали порошок кукурузного крахмала с размерами частиц 10-14 мкм, высший сорт, ГОСТ 32159-2013, мае. доля влаги - 12,8%; в качестве пластификатора использовали гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87), с содержанием смолистых и жирных веществ 8-20 15%, плотностью 1350 кг/м³, со средневесовым молекулярным весом 3000-40000. В качестве биндера использовали смесь моностеарата глицерина НГ-60 (чистота 98,1%, температура плавления 64,5°C) и полиэтиленового воска марки ПВ200, номер CAS 68441-17-8, плотность 0,9 г/см³, температура плавления 107°C.

25 Гранулы блок-сополимера пропилена и этилена в количестве 55 мас. % смешивают в скоростном обогреваемом турбосмесителе с 15 мас. %, кукурузного крахмала при температуре 115°C, далее добавляют в смеситель 5 мас. % гидролизного лигнина, далее в смеситель загружают биндер в виде смеси моностеарата глицерина 3 мас. % и полиэтиленового воска 2 мас. %; далее выдерживают смесь при этой температуре в течение 20-30 мин для удаления избыточной влаги, добавляют в смеситель порошок 30 кофейных отходов в количестве 20 мас. %, продолжают вращение в течение 5 мин, затем перегружают смесь в охлаждаемый турбосмеситель, где температура смеси снижается до 25-30°C и после этого охлажденную шихту перегружают в бункер. Из бункера смесь поступает в двухшнековый экструдер для расплавления и гомогенизации. 35 Температура расплава на выходе из щелевой головки экструдера 180-185°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 стаканы, одноразовую посуду, лотки или контейнеры.

40 Пример 2. Приготовление композиции по примеру 1. Количество блок-сополимера пропилена и этилена 45 мас. %, количество кукурузного крахмала 14 мас. %, количество гидролизного лигнина 8 мас. %, количество моностеарата глицерина 5 мас. %, количество полиэтиленового воска 3 мас. %, количество кофейных отходов 25 мас. %.

45 Пример 3. Приготовление композиции по примеру 1. Количество блок-сополимера пропилена и этилена 51 мас. %, количество кукурузного крахмала 12 мас. %, количество гидролизного лигнина 8 мас. %, количество моностеарата глицерина 5 мас. %, количество полиэтиленового воска 2 мас. % количество кофейных отходов 22 мас. %. В таблице приведен технический результат по примерам.

Таблица

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль: РР 8548N (ГОСТ 26996-86).	Параметры по примерам		
			1	2	3
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 230°C	ГОСТ 11645-73	10-15	8,6	7,0	2,8
Температура размягчения, °С	ГОСТ 15088-2014	110	110	100	100
Водопоглощение за 24 час, мас. %	ГОСТ 4650-80	0,02	11,5	9,6	8,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013)	Более 50 лет	10	9	8

Таким образом создана биологически разрушаемая композиция с использованием блок-сополимера пропилена и этилена и биоразлагаемого наполнителя-смеси кофейных отходов и кукурузного крахмала с улучшенными теплофизическими характеристиками- температурой размягчения 100-110°C, а также уменьшенным периодом биоразложения, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за период от 8 до 10 месяцев.

(57) Формула изобретения

Биологически разрушаемая композиция для изготовления термоформовочных изделий, содержащая кофейные отходы, пластик, наполнитель и модификатор, отличающаяся тем, что в качестве пластика содержит блок-сополимер пропилена и этилена, в качестве наполнителя содержит кукурузный крахмал, а модификатор состоит из совмещающего агента в виде гидролизного лигнина и биндера, включающего смесь моностеарата глицерина и полиэтиленового воска при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Блок-сополимер пропилена и этилена	45-55
Кофейные отходы с влажностью 0,1-3%	20-25
Кукурузный крахмал	12-15
Гидролизный лигнин	5-8
Моностеарат глицерина	3-5
Полиэтиленовый воск	2-3