

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039308**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.01.12**

(51) Int. Cl. **C08L 23/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201991087**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.11.21**

---

(54) **РАЗЛАГАЕМЫЙ ПОЛИМЕР И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

---

(31) **1619746.9; 16275171.3**

(56) **US-A-5216043**

(32) **2016.11.22; 2016.12.02**

(33) **GB; EP**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/079914**

(87) **WO 2018/095905 2018.05.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ПОЛИМАТЕРИА ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:  
**Чэпмэн Грэхэм, Уоллис Кристофер,  
Хилл Гэвин (GB)**

(74) Представитель:  
**Парамонова К.В., Угрюмов  
В.М., Лыу Т.Н., Глухарёва А.О.,  
Гизатуллина Е.М., Строкова О.В.,  
Христофоров А.А., Гизатуллин Ш.Ф.,  
Костюшенкова М.Ю., Лебедев В.В.,  
Николаева О.А. (RU)**

---

(57) Настоящее изобретение предлагает разлагаемую полимерную композицию, содержащую (a) полиолефин, (b) два или более соединений переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%, где соединения переходных металлов содержат фрагмент стеарат, (c) моно- или полиненасыщенную C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%, где переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов содержат (i) железо, марганец и медь, или (ii) марганец и медь, или (iii) железо и марганец. Кроме того, настоящее изобретение относится к аддитивной композиции для получения вышеуказанной разлагаемой полимерной композиции путем добавления в полиолефин, а также к способу получения разлагаемой полимерной композиции.

---

**B1**

**039308**

**039308**

**B1**

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, в частности к разлагаемой композиции с регулируемой скоростью разложения и улучшенными свойствами материала, а также к способу ее получения.

Полимерные материалы имеют многочисленные преимущества и могут представлять собой прочные химически и биологически инертные материалы при относительно низкой стоимости. К сожалению, многие из указанных характеристик делают затруднительной их утилизацию без нанесения глубокого ущерба окружающей среде. Низкая стоимость и благоприятные механические свойства часто позволяют использовать полимерные материалы в течение очень короткого срока службы. Это приводит к быстрому накоплению отходов, которые являются инертными по отношению к большинству физических и химических видов воздействия, которому они подвергаются в процессе традиционной утилизации (например, при захоронении на мусорных полигонах).

По мере того как человечество становится более осведомленным о своем воздействии на климат, экосистемы и планету в целом, возрастает потребность в уменьшении количества неразлагаемых отходов, утилизируемых на мусорных полигонах. Соответственно растет спрос на разлагаемые альтернативы для традиционных полимерных материалов. В частности, существует большой спрос на разлагаемые полимерные композиции, из которых могут быть сформованы листы и пленки для применения в разнообразных обычных изделиях, таких как упаковки.

Разработан ряд разлагаемых полимерных композиций. Однако существуют значительные недостатки, связанные с указанными традиционными разлагаемыми полимерами. Традиционные разлагаемые полимеры (такие как алифатические сложные полиэфиры) обычно оказываются более сложными и затруднительными для переработки, в результате чего уменьшается производительность. Указанные материалы имеют значительно более высокую плотность и меньшую прочность, чем традиционные неразлагаемые товарные полимеры.

В патенте США № 4016117 раскрыто применение биоразлагаемых материалов-наполнителей, таких как крахмал, и автоокисляющихся веществ, таких как жир, которые при воздействии переходных металлов в почве образуют пероксиды, которые воздействуют на связи между атомами углерода в смоле.

В патенте США № 4931488 раскрыто добавление биологически разлагаемого вещества (крахмала), соединения железа ( $\text{FeOH}(\text{стеарат})_2$ ) и жирной кислоты или сложного эфира жирной кислоты (например, соевого масла, которое представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот) в термопластический полимер. Получаемая в результате пластическая композиция разлагается под действием тепла, и/или ультрафиолетового излучения, и/или солнечного излучения. Указанные композиции имеют недостатки, представляющие собой скорости абиотического разложения и биоразложения.

Соответственно оказывается желательным предложение разлагаемых полимерных композиций и способа их получения, которые решают по меньшей мере некоторые из проблем предшествующего уровня техники, или по меньшей мере предложение их применимых в промышленности альтернатив.

Кроме того, признак настоящего изобретения заключается в том, что содержащие добавки пластмассы на основе полиолефинов до начала разложения могут быть переработаны в существующих схемах переработки полиолефинов.

### Сущность изобретения

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложена разлагаемая полимерная композиция, содержащая

(a) полиолефин;

(b) два или более соединений переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%, где соединения переходных металлов содержат фрагмент стеарат;

(c) моно- или полиненасыщенную  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{24}$ -карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%; и

(d) синтетический каучук в количестве от 0,04 до 0,2 мас.%;

где переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов содержат

(i) железо, марганец и медь, или

(ii) марганец и медь, или

(iii) железо и марганец.

Согласно одному варианту первого аспекта разлагаемая полимерная композиция дополнительно содержит

(e) сухой крахмал в количестве вплоть до 20 мас.%; и/или

(f) оксид кальция в количестве вплоть до 1 мас.%; и/или

(g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве вплоть до 0,2 мас.%.  
Согласно еще одному варианту первого аспекта полиолефин содержит этиленовый и/или пропиленовый мономеры и необязательно дополнительно содержит мономеры, выбранные из списка, который составляют ацетат, винилацетат, метилметакрилат, виниловый спирт и акриловая кислота.

Согласно еще одному варианту первого аспекта полиолефин выбран из полиэтилена низкой плотности (LDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена средней плотности (MDPE), полиэтилена очень низкой плотности (VLDPE), этиленвинилацетата (EVA), этиленвинилового спирта (EVOH), этилен-метилметакрилатного сополимера

(EMMA) и сополимера этилена и акриловой кислоты (ЕАА).

Согласно еще одному варианту первого аспекта указанная композиция разлагается в течение не более чем 90 сут на воздухе.

Согласно еще одному варианту первого аспекта массовое отношение стеарата железа и стеарата марганца к стеарату меди составляет от 4:1 до 8:1.

Согласно еще одному варианту первого аспекта композиция содержит фенольный антиоксидантный стабилизатор.

Согласно еще одному варианту первого аспекта композиция дополнительно содержит цветную добавку, предпочтительно технический углерод или оксид титана.

Согласно еще одному варианту первого аспекта моно- или полиненасыщенная  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновая кислота представляет собой линейную  $C_{16}$ - $C_{20}$ -карбоновую кислоту, предпочтительно олеиновую кислоту.

Согласно еще одному варианту первого аспекта синтетический каучук содержит ненасыщенный полимер, предпочтительно сополимер стирол-изопрен-стирол, предпочтительнее смесь сополимеров стирол-изопрен-стирол и стирол-изопрен.

Согласно еще одному варианту первого аспекта композиция содержит

(b) два или более стеаратов переходных металлов в суммарном количестве от 0,2 до 0,3 мас.%; и/или

(c) мононенасыщенную линейную  $C_{16}$ - $C_{20}$ -карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,06 мас.%; и/или

(d) синтетический каучук в количестве от 0,08 до 0,12 мас.%; и/или

(e) сухой крахмал в количестве от 0,1 до 0,4 мас.%; и/или

(f) оксид кальция в количестве от 0,1 до 0,3 мас.%; и/или

(g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0,02 до 0,15 мас.%.  
Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложена аддитивная композиция для получения вышеуказанной разлагаемой полимерной композиции путем добавления в полиолефин, причем аддитивная композиция содержит два или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенную  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновую кислоту, синтетический каучук, при этом аддитивная композиция дополнительно содержит полимерный носитель и предназначена для разбавления полиолефина при содержании от 1 до 20 мас.% аддитивной композиции в разлагаемой полимерной композиции.

Согласно одному варианту второго аспекта аддитивная композиция содержит сухой крахмал и/или оксид кальция и/или фенольный антиоксидантный стабилизатор.

Согласно еще одному варианту второго аспекта аддитивная композиция предназначена для разбавления полиолефина при содержании от 1 до 4 мас.% аддитивной композиции в разлагаемой полимерной композиции.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения предложен способ получения вышеуказанной разлагаемой полимерной композиции, причем способ включает

(i) получение вышеуказанной добавки посредством горячей экструзии в атмосфере азота полимерного носителя, двух или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, синтетического каучука;

(iii) смешивание добавки и полиолефина с получением смеси, содержащей от 1 до 20 мас.% добавки.

Согласно одному варианту третьего аспекта стадия (i) включает получение добавки посредством горячей экструзии в атмосфере азота полимерного носителя, двух или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, синтетического каучука и оксида кальция и/или фенольного антиоксидантного стабилизатора.

Согласно еще одному варианту третьего аспекта способ содержит дополнительную стадию (ii) добавления крахмала, причем стадию (ii) осуществляют перед стадией (iii) и после стадии (i).

Согласно еще одному варианту третьего аспекта стадия (iii) включает смешивание добавки и полиолефина с получением смеси, содержащей от 1 до 4 мас.% добавки.

Согласно еще одному варианту третьего аспекта способ дополнительно включает формирование разлагаемой полимерной композиции с получением пленки, имеющей толщину от 5 до 50 мкм, предпочтительно от 10 до 25 мкм.

Согласно еще одному варианту третьего аспекта пленка представляет собой композиционное изделие, дополнительно содержащее целлюлозную подложку.

Согласно еще одному варианту третьего аспекта способ дополнительно включает плоскощелевое экструзионное формирование разлагаемой полимерной композиции с получением листа, имеющего толщину вплоть до 1000 мкм.

Согласно еще одному варианту третьего аспекта способ дополнительно включает инъекционное формирование разлагаемой полимерной композиции с получением формованного пластмассового изделия.

#### Подробное описание

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложена разлагаемая полимерная компози-

ция, содержащая

- (a) полиолефин;
- (b) два или более соединений переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%;
- (c) моно- или полиненасыщенную C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновую кислоту или ее сложный эфир, ангидрид или амид в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%;
- (d) синтетический каучук в количестве от 0,04 до 0,2 мас.%; и необязательно
- (e) сухой крахмал в количестве от 0 до 20 мас.%; и/или
- (f) оксид кальция в количестве от 0 до 1 мас.%; и/или
- (g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0 до 0,2 мас.%;

причем два или более соединений переходных металлов выбраны из соединений железа, марганца, меди, кобальта и церия, при этом переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов являются различными.

Ниже приведено дальнейшее описание настоящего изобретения. В следующих разделах различные аспекты настоящего изобретения представлены более подробно. Каждый аспект, представленный таким образом, может быть объединен с любым другим аспектом или аспектами, если четко не указано другое условие. В частности, любой признак, указанный как предпочтительный или преимущественный, может быть объединен с любым другим признаком или признаками, указанными как предпочтительные или преимущественные.

Настоящее изобретение относится к разлагаемой полимерной композиции. В следующем описании использован термин "разлагаемый полимер", который означает синтетические полимерные композиции, которые разлагаются, образуя CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, биомассу и неорганические соли в нормальных условиях компостирования и в других средах.

Разлагаемая полимерная композиция содержит полиолефин. Он представляет собой основную массу композиции, например, предпочтительно составляя по меньшей мере 50 мас.%. В следующем описании использован термин "полиолефин", который означают класс полимеров, содержащих повторяющиеся звенья общей формулы  $-\text{[CH}_2\text{CRR}'\text{]}-$ , где индивидуальные R и R' предпочтительно выбраны из списка, который составляют водород, метил, этил, ацетат, винилацетат, метилметакрилат, виниловый спирт и акриловая кислота. Предпочтительно полиолефин составляет остаток разлагаемой полимерной композиции помимо перечисленных компонентов. Предпочтительно разлагаемая полимерная композиция содержит менее чем 5% и предпочтительнее менее чем 1% других ингредиентов; наиболее предпочтительно в разлагаемой полимерной композиции практически отсутствуют дополнительные ингредиенты или примеси.

Предпочтительно полиолефин содержит этиленовый и/или пропиленовый мономеры и необязательно содержит дополнительные мономеры, выбранные из списка, который составляют ацетат, винилацетат, метилметакрилат, виниловый спирт и акриловая кислота. Предпочтительно полиолефин выбран из LDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, VLDPE, EVA, EVON, EMMA и EAA.

Разлагаемая полимерная композиция содержит два или более соединений переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 0,3 мас.%. В следующем описании использован термин "переходный металл", который означает любой из элементов-металлов групп IVB-VIII, IB и IIB или 4-12 периодической системы элементов. Предпочтительные переходные металлы представляют собой железо, марганец, медь, кобальт и церий; предпочтительно, когда используют железо, оно присутствует в степени окисления +3, и когда используют медь, она присутствует в степени окисления +2. Указанные соединения катализируют разложение. Содержание больших количеств переходного металла увеличивает стоимость разлагаемой композиции и может приводить к накоплению переходного металла в местах утилизации отходов. Кроме того, поскольку переходный металл играет роль катализатора в процессе разложения, увеличение содержания переходного металла выше указанного уровня приводит к уменьшению воздействия на скорость разложения.

Два или более соединений переходных металлов выбирают из соединений железа, марганца, меди, кобальта и церия, и переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов являются различными. Предпочтительно два или более соединений переходных металлов выбирают из соединений железа(III), марганца меди, кобальта и церия и переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов являются различными.

Предпочтительно переходный металл в двух или более соединениях переходных металлов представляет собой

- (i) железо, марганец и медь, или
- (ii) марганец и медь, или
- (iii) железо и марганец.

Температура полимерной композиции и ее облучение светом может также воздействовать на скорость ее разложения. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что выбор переходного металла может быть использован для дополнительного регулирования указанного воздействия. В частности, авторы настоящего изобретения обнаружили, что железо представляет собой более эффективный фотокатализатор, в то время как марганец представляет собой более эффективный катализатор процесса

термического разложения. Таким образом, компонент переходного металла может быть использован для регулирования скорости разложения в зависимости от предполагаемого воздействия тепла и света на конкретное изделие.

Конкретные переходные металлы могут воздействовать на свойства полимерной композиции. Например, соединения железа могут окрашивать полимерную композицию.

Кроме того, другие металлы, такие как медь, преимущественно увеличивают скорость разложения, но вследствие своей токсичности могут делать полимерную композицию неподходящей для определенных применений, таких как применение в качестве пищевой обертки. Соответственно можно избежать использования железа в цветочувствительных композициях и при этом можно избежать использования меди, если изделие предназначено для применения в пищевой промышленности.

Лиганды в соединениях металлов предпочтительно представляют собой неорганические лиганды и/или насыщенные органические лиганды. Лиганды в соединениях металлов предпочтительно не содержат моно- или полиненасыщенную  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновую кислоту или ее сложный эфир, ангидрид или амид.

Предпочтительно соединения переходных металлов содержат фрагменты, выбранные из стеарата, карбоксилата, ацетилацетоната, триазациклонана или комбинации двух или более фрагментов. Предпочтительно соединения переходных металлов могут присутствовать при массовом отношении стеарата железа и стеарата марганца к стеарату меди, составляющем от 4:1 до 8:1. Предпочтительно соединения переходных металлов могут присутствовать при отношении стеарата железа(III) и стеарата марганца к стеарату меди, составляющем от 4:1 до 8:1.

В качестве альтернативы в качестве дополнения могут также присутствовать определенные неионные лиганды, которые играют активную роль в разложении. Когда присутствуют неионные лиганды, в данном качестве предпочтительно выбирают амины, имины, амиды, фосфиты, фосфины и карбены. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что такие неионные лиганды могут производить преимущественное воздействие на скорость разложения композиции, сохраняя при этом основные свойства материала. Неионные лиганды предпочтительно составляют по меньшей мере 5% лигандов и предпочтительно вплоть до 50% лигандов, предпочтительно от 10 до 40% лигандов.

Лиганды переходных металлов предпочтительно выбирают таким образом, чтобы сделать переходные металлы физически и химически совместимыми с полимером. Преимущественно выбор лигандов может влиять на каталитическую активность переходных металлов. Лиганды могут быть выбраны таким образом, чтобы сделать металл совместимым с конкретным используемым полиолефином и регулировать скорость разложения полимерной композиции.

Разлагаемая полимерная композиция содержит моно- или полиненасыщенную  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%, предпочтительно от 0,04 до 0,06 мас.%. В следующем описании использован термин "карбоновая кислота", который означает ряд соединений, молекулы которых содержат карбоксильный фрагмент -COOH. Карбоновая кислота согласно настоящему изобретению является моно- или полиненасыщенной и имеет углеродный скелет, содержащий от 14 до 24 атомов углерода, причем она содержит по меньшей мере одну двойную связь в своем углеродном скелете. Углеродный скелет карбоновой кислоты может быть линейным, разветвленным или ароматическим. Предпочтительно моно- или полиненасыщенная карбоновая кислота представляет собой  $C_{16}$ - $C_{20}$ -карбоновую кислоту. Предпочтительные карбоновые кислоты представляют собой олеиновую, линолеиновую и коричную кислоты, наиболее предпочтительной карбоновой кислотой является олеиновая кислота.

В качестве альтернативы, разлагаемая полимерная композиция содержит сложный эфир, ангидрид или амид моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%, предпочтительно от 0,04 до 0,06 мас.%.

Компоненты карбоновой кислоты или ее сложного эфира, ангидрида или амида предпочтительно являются "свободными" или "некоординированными" в том смысле, что они не составляют часть соединения переходного металла.

Когда разлагаемая полимерная композиция содержит сложный эфир моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, спиртовой компонент предпочтительно представляет собой  $C_1$ - $C_{30}$ -спирт, предпочтительнее насыщенный прямоцепочечный  $C_1$ - $C_{30}$ -спирт.

Когда разлагаемая полимерная композиция содержит ангидрид моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, этот ангидрид может быть симметричным или несимметричным. Второй компонент карбоновой кислоты предпочтительно представляет собой  $C_1$ - $C_{30}$ -карбоновую кислоту, предпочтительнее насыщенную прямоцепочечную  $C_1$ - $C_{30}$ -карбоновую кислоту.

Когда разлагаемая полимерная композиция содержит амид моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, этот амид может представлять собой первичный, вторичный или третичный амид. Когда присутствует вторичный или третичный амид, каждая из углеродных цепей предпочтительно содержит от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительнее каждая углеродная цепь представляет собой  $C_1$ - $C_{30}$ -алкильную группу.

Если не указано иное условие, когда в настоящем описании обсуждаются признаки карбоновой кислоты, предусмотрено, что они также распространяются на ее сложный эфир, ангидрид или амид.

Не желая ограничиваться теорией, авторы считают, что моно- или полиненасыщенная  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновая кислота в полимерной композиции подвергается автоокислению с образованием пероксидов, которые могут воздействовать на связи между атомами углерода в полимерной цепи, делая полимер чувствительным к нормальным процессам разложения. Присутствующие переходные металлы катализируют автоокисление, увеличивая скорость разложения полимерной композиции.

Содержание более чем 0,08 мас.% моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты может сделать полимер чрезмерно чувствительным к воздуху. Чрезмерное автоокисление карбоновой кислоты может производить относительно высокие концентрации пероксидов и вызывать быстрое разложение полимерной структуры. Это может создавать проблемы сокращения срока службы. С другой стороны, содержание менее чем 0,04 мас.% моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты может приводить к чрезмерно низкой скорости разложения. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что содержание от 0,04 до 0,08 мас.% моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты позволяет регулировать скорость разложения на желательных уровнях для многочисленных применений.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что линейные мононенасыщенные кислоты, в частности олеиновая кислота, проявляют наибольшее воздействие на скорость разложения. Это нельзя было прогнозировать на основании химической устойчивости указанных соединений в чистом виде, поскольку, как правило, чем больше двойных связей содержит карбоновая кислота, тем более чувствительной к окислению она является.

Разлагаемая полимерная композиция содержит синтетический каучук в количестве, составляющем от 0,04 до 0,2 мас.%, предпочтительно от 0,08 до 0,12 мас.%, наиболее предпочтительно приблизительно 0,1 мас.%. В следующем описании использован термин "каучук", который означает вязкие эластичные полимеры. Каучуки представляют собой аморфные полимеры, которые существуют при температурах выше своей температуры стеклования. Предпочтительно каучук согласно настоящему изобретению представляет собой ненасыщенный каучук, предпочтительнее каучук согласно настоящему изобретению представляет собой полиизопрен, стирол-изопрен (SI), стирол-изопрен-стирол (SIS) или смесь двух или более указанных полимеров.

Содержание каучука может преимущественно улучшать механические свойства полимерной композиции. Кроме того, каучуки, как правило, имеют менее высокую химическую устойчивость, чем полученный полимеризацией в объеме полиолефин. Соответственно содержание каучука может улучшать скорость разложения без неблагоприятного воздействия на физические свойства полимера. Таким образом, он, по-видимому, выступает в качестве сокатализатора.

Преимущественно присутствие синтетического каучука в полимерной композиции улучшает эластичность. Это позволяет противодействовать охрупчиванию полимерной композиции, вызываемому другими добавками. Содержание менее чем 0,04% синтетического каучука может делать полимер чрезмерно хрупким и непригодным. Содержание более чем 0,12% синтетического каучука может приводить к высокой скорости разложения и может неблагоприятно воздействовать на свойства полимерного материала. Кроме того, авторы считают, что содержание синтетического каучука увеличивает скорость разложения без необходимости увеличения содержания переходного металла, крахмала или карбоновой кислоты.

Разлагаемая полимерная композиция необязательно содержит сухой крахмал в количестве, составляющем от 0 до 20 мас.%, предпочтительно от 0 до 10 мас.%, предпочтительнее от 0,1 до 1 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,4 мас.%. В следующем описании использован термин "крахмал", который означает полисахарид, содержащий большое число (как правило, от 500 до 2000000) мономерных звеньев глюкозы, соединенных гликозидными связями. Крахмал согласно настоящему изобретению представляет собой сухой крахмал, то есть крахмал, содержащий менее чем 5 мас.% воды и предпочтительно менее чем 1 мас.% воды; наиболее предпочтительно в крахмале практически отсутствует вода.

Содержание больших количеств крахмала может увеличивать плотность и уменьшать прочность при растяжении полимера. Кроме того, высокое содержание крахмала может вызывать проблемы сокращения срока хранения вследствие быстрого разложения. Высокое содержание крахмала делает полимерную композицию чувствительной к косметическому и физическому повреждению вследствие воздействия воды и микроорганизмов. Если содержание крахмала является недостаточным, добавка может производить незначительное воздействие на скорость биоразложения.

Разлагаемая полимерная композиция необязательно содержит оксид кальция в количестве, составляющем от 0 до 1 мас.%, предпочтительно от 0 до 0,4 мас.%, предпочтительнее от 0,1 до 0,3 мас.%. В следующем описании использован термин "оксид кальция", который означает кристаллическое твердое вещество, имеющее химическую формулу  $CaO$ . Преимущественно оксид кальция в процессе реакции иммобилизует воду в композиции. Это стабилизирует композицию в ходе обработки и может уменьшать вероятность поверхностных дефектов и обесцвечивания конечного изделия. Неожиданно и непредсказуемо авторы настоящего изобретения также обнаружили, что увеличение содержания оксида кальция в полимерной композиции может увеличивать скорость разложения. Преимущественно содержание  $CaO$  может быть использовано для улучшения разлагаемости без необходимости увеличения содержания переходного металла в крахмале. Содержание более чем 0,4 мас.%  $CaO$  приводит к охрупчиванию полимера.

Разлагаемая полимерная композиция необязательно содержит производящую кислород добавку. Производящие кислород добавки могут быть органическими или неорганическими. В качестве производящей кислород добавки предпочтительно выбирают нитраты, пероксиды, сульфаты и фосфаты или комбинации двух или более указанных веществ. Производящая кислород добавка предпочтительно представляет собой нитрат кальция. Предпочтительно производящая кислород добавка присутствует в количестве от 0,1 до 1,0 мас.%. Обнаружено, что производящая кислород добавка дополнительно увеличивает скорость окисления полимера.

Разлагаемая полимерная композиция необязательно содержит фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0 до 0,2 мас.%, предпочтительно от 0,02 до 0,15 мас.%. Фенольные антиоксидантные стабилизаторы хорошо известны в технике и представляют собой, например, Irganox 1076 и Irganox 1010. Обнаружено, что фенольный антиоксидантный стабилизатор обеспечивает улучшенное регулирование скорости разложения полимера. В частности, содержание фенольного антиоксидантного стабилизатора может задерживать начало разложения, увеличивая срок хранения изделия и период, в течение которого изделие может быть переработано на существующих линиях переработки полиолефинов.

Предпочтительно полимер разлагается в течение не более чем 90 сут на воздухе. Для определенных применений охрупчивание полимера должно происходить в течение не более чем 90 сут в природной среде, например в поле. Этот результат может быть достигнут посредством настоящего изобретения.

Предпочтительно композиция дополнительно содержит цветную добавку, например, но не исключительно, технический углерод или оксид титана.

Соответственно настоящее изобретение предлагает композицию на основе определенной комбинации ингредиентов, которая позволяет получить идеальную разлагаемую композицию. В частности, разложение можно регулировать в соответствии с применением, выбранным для смеси используемых указанных ингредиентов.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения предложена разлагаемая полимерная композиция, которая содержит полиолефин вместе с одним или несколькими из следующих веществ:

(b) два или более соединений переходных металлов, предпочтительно стеараты переходных металлов, в суммарном количестве от 0,2 до 0,3 мас.%; и/или

(c) мононенасыщенная линейная C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>-карбоновая кислота или ее сложный эфир, ангидрид или амид в количестве от 0,04 до 0,06 мас.%; и/или

(d) синтетический каучук в количестве от 0,08 до 0,12 мас.%; и/или

(e) сухой крахмал в количестве от 0,1 до 0,4 мас.%; и/или

(f) оксид кальция в количестве от 0,1 до 1 мас.%, предпочтительно 0,1 до 0,3 мас.%; и/или

(g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0,02% до 0,15 мас.%;

причем два или более соединений переходных металлов выбраны из соединений железа(III), марганца, меди, кобальта и церия, при этом переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов являются различными.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложена аддитивная композиция для получения разлагаемой полимерной композиции при добавлении в полиолефин, причем аддитивная композиция содержит два или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенную C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновую кислоту или ее сложный эфир, ангидрид или амид синтетический каучук и необязательно сухой крахмал и/или фенольный антиоксидантный стабилизатор и/или оксид кальция, и при этом аддитивная композиция дополнительно содержит полимерный носитель и предназначена для разбавления полиолефина при содержании от 1 до 20 мас.% и предпочтительно от 1 до 4 мас.% аддитивной композиции в разлагаемой полимерной композиции.

Аддитивная композиция является подходящей для получения полимерной композиции согласно настоящему изобретению.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение предлагает способ получения разлагаемой полимерной композиции, причем способ включает

(i) получение аддитивной композиции посредством горячей экструзии в атмосфере азота полимерного носителя, двух или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенной C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновой кислоты, синтетического каучука и необязательно оксида кальция и/или фенольного антиоксидантного стабилизатора;

(ii) необязательное добавление крахмала;

(iii) смешивание добавки и полиолефина с получением смеси, содержащей от 1 до 20 мас.% добавки, предпочтительно от 1 до 4 мас.% добавки.

Предпочтительно добавка может быть получена способом, включающим смешивание следующих веществ в расчете на объединенную массу добавки и полимера:

(a) два или более соединения переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%;

(b) моно- или полиненасыщенная C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновая кислота или ее сложный эфир, ангидрид или амид в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%;

- (с) синтетический каучук в количестве от 0,04 до 0,2 мас.%; и необязательно
- (d) сухой крахмал в количестве от 0 до 20 мас.%; и/или
- (е) оксид кальция в количестве от 0 до 1 мас.%; и/или
- (f) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0 до 0,2 мас.%;

причем два или более соединений переходных металлов выбраны из соединений железа, марганца, меди, цинка, титана, кобальта и церия, при этом переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов являются различными.

Данный способ является подходящим для получения полимерной композиции согласно настоящему изобретению. Аддитивная композиция согласно настоящему изобретению является подходящей для применения в данном способе.

Добавление крахмала после стадии горячей экструзии предотвращает воздействие повышенной температуры на крахмал. Когда высокая температура воздействует на крахмал, он разлагается с образованием декстринов. Таким образом, добавление крахмала после стадии горячей экструзии сохраняет его структуру и предотвращает бурое окрашивание и преждевременное ослабление полимерной структуры.

Способ согласно настоящему изобретению может дополнительно включать формование полимерной композиции с получением пленки, имеющей толщину от 5 до 50 мкм, предпочтительно от 10 до 25 мкм.

Пленка может быть нанесена на целлюлозную подложку, такую как бумага или картон.

Способ согласно настоящему изобретению может включать формование полимерной композиции с получением листа, имеющего толщину, составляющую вплоть до 1000 мкм, предпочтительно от 100 до 750 мкм.

Способ согласно настоящему изобретению может включать плоскощелевое экструзионное формование разлагаемой полимерной композиции с получением листа, имеющего толщину вплоть до 1000 мкм. Затем такой лист может быть подвергнут термоформованию с получением многочисленных изделий с применением известных технологий. В качестве альтернативы способ может включать инъекционное формование разлагаемой полимерной композиции с получением формованного пластмассового изделия, такого как контейнер или бутылка.

Разлагаемый полимер согласно настоящему изобретению может иметь регулируемую скорость разложения. То есть скорость разложения полимера можно регулировать посредством выбора определенных дополнительных компонентов и их количеств. Для определенных применений, в частности для некоторых сельскохозяйственных применений, охрупчивание пленки должно происходить в течение 90 сут. Последующее биоразложение должно происходить достаточно быстро, чтобы предотвращать долгосрочное накопление полимерных фрагментов. С другой стороны, для достижения достаточного срока хранения и срока службы разложение должно начинаться только после определенного периода времени. Для большинства изделий, которые проходят через обычную цепь продовольственной розничной торговли этот период может быть продолжительным и составлять два года.

В отличие от традиционных разлагаемых полимерных композиций полимерные композиции согласно настоящему изобретению преимущественно являются совместимыми со многими обычными цветными добавками для полимеров, такими как технический углерод и диоксид титана.

Все процентные соотношения, используемые в настоящем документе, представляют собой массовые соотношения, если не указано иное условие.

### Примеры

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно. Дополнительные преимущества настоящего изобретения становятся очевидными посредством ссылки на подробное описание при его рассмотрении в сочетании с примерами.

Пример 1.

Получена аддитивная композиция, которую составляют, мас.%. i) сухой крахмал - 10,00, ii) стеарат марганца - 4,00, iii) стеарат железа(III) - 8,00, iv) стеарат меди - 1,30, v) олеиновая кислота - 2,00, vi) сополимер SIS/SI - 4,00, vii) оксид кальция - 10, viii) LLDPE - 60,70 мас.%.

Пример 2.

Получена аддитивная композиция, которую составляют, мас.%. i) сухой крахмал - 10,00, ii) стеарат марганца - 2,00, iii) стеарат железа(III) - 10,00, iv) Irganox 1076 - 13,0, v) олеиновая кислота - 1,00, vi) сополимер SIS/SI - 2,00, vii) оксид кальция - 10,00, viii) LLDPE - 52,0.

Пример 3.

Получена аддитивная композиция, которую составляют, мас.%. i) сухой крахмал - 10,00, ii) стеарат марганца - 4,00, iii) стеарат меди - 8,00, iv) олеиновая кислота - 6,00, v) сополимер SIS/SI - 2,00, vi) LLDPE - 70,00.

В примерах 1, 2 и 3 осуществляли горячую экструзию компонентов ii)-viii), а затем отдельно добавляли крахмал. Посредством отдельного добавления после стадий нагревания может быть предотвращено повреждение структуры.

Аддитивную композицию затем смешивали с дополнительным полиолефином и посредством формования получали листы пленки толщиной 15 мкм, которые использовали в изготовлении пакетов для

мусора.

Пример 4.

Получена аддитивная композиция, которую составляют, мас. %: i) стеарат марганца - 4,00, ii) стеарат железа(III) - 8,00, iii) стеарат меди - 1,30, iv) олеиновая кислота - 6,00, v) сополимер SIS/SI - 1,00, vi) оксид кальция - 10,00, vii) LLDPE - 69,70.

Пример 5.

Получена аддитивная композиция, которую составляют, мас. %: i) стеарат марганца - 4,00, ii) стеарат железа(III) - 8,00, iii) стеарат меди - 1,30, iv) олеиновая кислота - 2,00, v) сополимер SIS/SI - 1,00, vi) оксид кальция - 10,00, vii) Irganox 1076 - 10,00, viii) LLDPE - 63,70.

В примерах 4 и 5 компоненты подвергали горячей экструзии.

Композиции кратко описаны в таблице ниже.

	1	2	3	4	5
i) Сухой крахмал	10,0	10,0	10,0		
ii) Стеарат марганца	4,0	2,0	4,0	4,0	4,0
iii) Стеарат железа(III)	8,0	10,0		8,0	8,0
iv) Стеарат меди	1,3		8,0	1,3	1,3
v) Олеиновая кислота	2,0	1,0	6,0	6,0	2,0
vi) Сополимер SIS/SI	4,0	2,0	2,0	1,0	1,0
vii) Оксид кальция	10,0	10,0		10,0	10,0
viii) LLDPE	60,7	52,0	70,0	69,7	63,7
ix) Irganox 1076		13,0			10,0

Аддитивную композицию затем смешивали с дополнительным полиолефином и посредством формования получали листы пленки толщиной 15 мкм, которые использовали в изготовлении пакетов для мусора. Дополнительный полиолефин представлял собой LLDPE и присутствовал в достаточном количестве, чтобы составлять 98 мас. % конечного полимера.

В условиях ускоренного испытания на погодостойкость описанные выше композиции 1-5 проявляли скорость разложения, увеличенную по меньшей мере на 50% по сравнению с чистым полиэтиленом. Кроме того, композиции проявляли скорость разложения, увеличенную по меньшей мере на 10% по сравнению с контрольной композицией, содержащей только полиэтилен и 0,25% стеарата (аналогично содержанию переходного металла). Тем не менее оставались неизменными свойства полиолефиновой пленки, такие как прочность и эластичность.

Хотя в настоящем документе подробно описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, специалисты в данной области техники понимают, что могут быть произведены соответствующие видоизменения без выхода за пределы объема настоящего изобретения или прилагаемой формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Разлагаемая полимерная композиция, содержащая
  - (a) полиолефин;
  - (b) два или более соединений переходных металлов в суммарном количестве от 0,15 до 0,6 мас.%, где соединения переходных металлов содержат фрагмент стеарат;
  - (c) моно- или полиненасыщенную C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>-карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,08 мас.%; и
  - (d) синтетический каучук в количестве от 0,04 до 0,2 мас.%;
 где переходные металлы в двух или более соединениях переходных металлов содержат
  - (i) железо, марганец и медь, или
  - (ii) марганец и медь, или
  - (iii) железо и марганец.
2. Разлагаемая полимерная композиция по п.1, где разлагаемая полимерная композиция дополнительно содержит
  - (e) сухой крахмал в количестве вплоть до 20 мас.%; и/или
  - (f) оксид кальция в количестве вплоть до 1 мас.%; и/или
  - (g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве вплоть до 0,2 мас. %.
3. Разлагаемая полимерная композиция по любому из пп.1 или 2, в которой полиолефин содержит этиленовый и/или пропиленовый мономеры и необязательно дополнительно содержит мономеры, выбранные из списка, который составляют ацетат, винилацетат, метилметакрилат, виниловый спирт и акриловая кислота.
4. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой по-

лиолефин выбран из полиэтилена низкой плотности (LDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена средней плотности (MDPE), полиэтилена очень низкой плотности (VLDPE), этиленвинилацетата (EVA), этиленвинилового спирта (EVOH), этилен-метилметакрилатного сополимера (EMMA) и сополимера этилена и акриловой кислоты (EAA).

5. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, которая разлагается в течение не более чем 90 сут на воздухе.

6. Разлагаемая полимерная композиция по п.1, в которой массовое отношение стеарата железа и стеарата марганца к стеарату меди составляет от 4:1 до 8:1.

7. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, где композиция содержит фенольный антиоксидантный стабилизатор.

8. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, где композиция дополнительно содержит цветную добавку, предпочтительно технический углерод или оксид титана.

9. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой моно- или полиненасыщенная  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновая кислота представляет собой линейную  $C_{16}$ - $C_{20}$ -карбоновую кислоту, предпочтительно олеиновую кислоту.

10. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой синтетический каучук содержит ненасыщенный полимер, предпочтительно сополимер стирол-изопрен-стирол, предпочтительнее смесь сополимеров стирол-изопрен-стирол и стирол-изопрен.

11. Разлагаемая полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, где композиция содержит

(b) два или более стеаратов переходных металлов в суммарном количестве от 0,2 до 0,3 мас.%; и/или

(c) мононенасыщенную линейную  $C_{16}$ - $C_{20}$ -карбоновую кислоту в количестве от 0,04 до 0,06 мас.%; и/или

(d) синтетический каучук в количестве от 0,08 до 0,12 мас.%; и/или

(e) сухой крахмал в количестве от 0,1 до 0,4 мас.%; и/или

(f) оксид кальция в количестве от 0,1 до 0,3 мас.%; и/или

(g) фенольный антиоксидантный стабилизатор в количестве от 0,02 до 0,15 мас. %.

12. Аддитивная композиция для получения разлагаемой полимерной композиции по любому из пп.1-11 путем добавления в полиолефин, причем аддитивная композиция содержит два или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенную  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновую кислоту, синтетический каучук, при этом аддитивная композиция дополнительно содержит полимерный носитель и предназначена для разбавления полиолефина при содержании от 1 до 20 мас.% аддитивной композиции в разлагаемой полимерной композиции.

13. Аддитивная композиция по п.12, где аддитивная композиция содержит сухой крахмал, и/или оксид кальция, и/или фенольный антиоксидантный стабилизатор.

14. Аддитивная композиция по п.12 или 13, где аддитивная композиция предназначена для разбавления полиолефина при содержании от 1 до 4 мас.% аддитивной композиции в разлагаемой полимерной композиции.

15. Способ получения разлагаемой полимерной композиции по любому из пп.1-11, причем способ включает

(i) получение добавки по любому из пп.12-14 посредством горячей экструзии в атмосфере азота полимерного носителя, двух или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, синтетического каучука;

(ii) смешивание добавки и полиолефина с получением смеси, содержащей от 1 до 20 мас.% добавки.

16. Способ по п.15, где стадия (i) включает получение добавки по любому из пп.12-14 посредством горячей экструзии в атмосфере азота полимерного носителя, двух или более соединений переходных металлов, моно- или полиненасыщенной  $C_{14}$ - $C_{24}$ -карбоновой кислоты, синтетического каучука и оксида кальция и/или фенольного антиоксидантного стабилизатора.

17. Способ по п.15 или 16, причем способ содержит дополнительную стадию (ii) добавления крахмала, причем стадию (ii) осуществляют перед стадией (iii) и после стадии (i).

18. Способ по любому из пп.15-17, где стадия (iii) включает смешивание добавки и полиолефина с получением смеси, содержащей от 1 до 4 мас.% добавки.

19. Способ по любому из пп.15-18, дополнительно включающий формование разлагаемой полимерной композиции с получением пленки, имеющей толщину от 5 до 50 мкм, предпочтительно от 10 до 25 мкм.

20. Способ по п.19, в котором пленка представляет собой композиционное изделие, дополнительно содержащее целлюлозную подложку.

21. Способ по любому из пп.15-18, дополнительно включающий плоскощелевое экструзионное формование разлагаемой полимерной композиции с получением листа, имеющего толщину вплоть до 1000 мкм.

22. Способ по любому из пп.15-18, дополнительно включающий инъекционное формование разлагаемой полимерной композиции с получением формованного пластмассового изделия.

