



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 499 007** (13) **C2**

(51) МПК

C08G 63/00 (2006.01)

C08G 63/02 (2006.01)

C08G 63/06 (2006.01)

C08G 63/127 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/181 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010142992/04, 26.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.03.2008 IT MI2008A000507

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2012 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 20.11.2013 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006097353 A1, 21.09.2006. WO
03089490 A2, 30.10.2003. EP 1721935 A1,
15.11.2006. RU 2137784 C1, 20.09.1999.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.10.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/053586 (26.03.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/118377 (01.10.2009)

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ"

(72) Автор(ы):

**БАСТИОЛИ Катя (ИТ),
РАЛЛИС Анджелос (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

НОВАМОНТ С.п.А. (ИТ)

(54) БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПОЛИЭФИР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СОДЕРЖАЩИЕ ЕГО ИЗДЕЛИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к биоразлагаемому смешанному алифатически-ароматическому сложному полиэфиру, пригодному для экструзионного покрытия, содержащему звенья, образованные из по меньшей мере дикарбоновой кислоты и по меньшей мере диола, с длинноцепочечными разветвлениями, и, по существу, свободному от геля, характеризующемуся вязкостью при сдвиге от 800 до 1600 Па*с, константой термостойкости менее чем $1,5 \cdot 10^{-4}$, прочностью расплава от 2 до 4,5 г и

относительным удлинением при разрыве более 30. Биоразлагаемый сложный полиэфир может быть получен посредством способа реактивной экструзии, из линейного предшественника полиэфира, содержащего звенья, образованные дикарбоновой кислотой и диолом, и имеющего показатель текучести расплава от 5 г/10 мин до 30 г/10 мин и содержание концевой ненасыщенности от 0,1 до 1% моль/моль. Способ осуществляют с добавлением пероксидов, эпоксидов и карбодиимидов. Также объектами изобретения являются слоистое изделие, состоящее по

меньшей мере из основы, и по меньшей мере первого слоя, состоящего из сложного полиэфира в соответствии с изобретением, растяжимая пленка, многослойные пленки и композиция, пригодная для нанесения покрытия методом экструзии, состоящая из биоразлагаемого смешанного алифатически-ароматического сложного эфира и полимера

молочной кислоты. Технический результат - получение биоразлагаемых сложных полиэфиров, обладающих физико-химическими характеристиками, дающими возможность получать тонкие пленки с высокой стабильностью расплава и высокой прозрачностью. 8 н. и 13 з.п. ф-лы, 7 ил., 4 пр.

RU 2 4 9 9 0 0 7 C 2

RU 2 4 9 9 0 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 63/00 (2006.01)*C09D 167/00* (2006.01)*C08G 63/02* (2006.01)*B32B 27/36* (2006.01)*C08G 63/06* (2006.01)*C08G 63/127* (2006.01)*C08G 63/16* (2006.01)*C08G 63/181* (2006.01)*C08G 63/91* (2006.01)*C08L 67/00* (2006.01)*C08L 67/02* (2006.01)*C08L 67/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010142992/04**, 26.03.2009(24) Effective date for property rights:
26.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
26.03.2008 IT MI2008A000507(43) Application published: **10.05.2012** Bull. 13(45) Date of publication: **20.11.2013** Bull. 32(85) Commencement of national phase: **26.10.2010**(86) PCT application:
EP 2009/053586 (26.03.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/118377 (01.10.2009)

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-PATENT"

(72) Inventor(s):

**BASTIOLI Katja (IT),
RALLIS Andzhelos (IT)**

(73) Proprietor(s):

NOVAMONT S.p.A. (IT)**(54) BIODEGRADABLE POLYESTER, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND ARTICLES CONTAINING SAID POLYESTER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a biodegradable mixed aliphatic-aromatic polyester suitable for an extrusion coating, which contains links formed from at least a dicarboxylic acid and at least a diol, with long-chain branches, and substantially free from gel, characterised by shear viscosity of 800-1600 Pa*s, heat-resistance constant of less than $1.5 \cdot 10^{-4}$, melt strength of 2-4.5 g and ultimate elongation greater than 30. The biodegradable polyester can be obtained by reactive extrusion from a linear polyester precursor containing links formed by dicarboxylic acid and diol

and having melt flow index from 5 g/10 min to 30 g/10 min and terminal unsaturation content of 0.1-1% mol/mol. The method is realised by adding peroxides, epoxides and carbodiimides. The invention also relates to a layered article consisting of at least a base and at least a first layer consisting of the polyester disclosed herein, an extensible film, multilayer films and a composition suitable for extrusion coating, which consists of a biodegradable mixed aliphatic-aromatic ester and polylactic acid.

EFFECT: obtaining biodegradable polyesters, having physical and chemical properties which enable to obtain thin films with high melt stability and high transparency.

21 cl, 7 dwg, 4 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к биоразлагаемому сложному полиэфиру, в частности, пригодному для экструзионного покрытия, содержащему звенья, образованные по меньшей мере из дикарбоновой кислоты и по меньшей мере диола, с

5 длинноцепочечными разветвлениями (изометрическими по отношению к главным цепям полиэфира), и по существу свободному от геля, характеризующемуся оптимальной адгезией к бумаге, отличной способностью к герметизации и обрабатываемостью в системах нанесения покрытий методом экструзии.

10 Биоразлагаемый полиэфир (сложный полиэфир) в соответствии с изобретением может быть получен посредством способа реактивной экструзии, исходя из предшественника полиэфира, содержащего звенья, образованные по меньшей мере дикарбоновой кислотой и по меньшей мере диолом, по существу линейного, с

15 определенной вязкостью и концентрацией реакционноспособных сайтов, предпочтительно таких как концевые функциональные группы, которые, благодаря специальным реагентам, способным к взаимодействию с этими реакционноспособными сайтами, дают возможность трансформации нескольких цепей предшественника полиэфира в изометрические разветвления этого полиэфира.

20 Следующим объектом изобретения является слоистое изделие, состоящее по меньшей мере из основы, предпочтительно бумаги, и по меньшей мере первого слоя, состоящего из полиэфира в соответствии с изобретением.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

25 Ламинирование бумажных основ полимерными материалами является крайне полезным способом, поскольку оно дает возможность улучшения жесткости, водостойкости и барьерных свойств бумаги и открывает дополнительные возможности обработки, такой как тепловая сварка. Однако слоистое изделие на бумажной основе с полимерами, такими как полиэтилен, нелегко использовать

30 вторично или утилизировать, поскольку полиэтилен можно отделить от бумаги только с очень большим трудом в процессе вторичного использования. Вторичное использование или утилизация полимерного слоя, удаленного во время обработки, таким образом, представляет очень серьезную проблему по окончании срока службы слоистых изделий на бумажной основе.

35 В US 2006/0051603 A1 описаны слоистые изделия на бумажной основе с полиэфирами из дикарбоновой кислоты и диола. Использование полимеров данного типа предпочтительно, поскольку, когда их отделяют от бумаги, их можно компостировать (превращать в компост). Альтернативно можно компостировать все

40 слоистое изделие. Однако в US 20006/0051603 A1 описано слоистое изделие, содержащее по меньшей мере два полимерных слоя, состоящих из двух различных полиэфиров, обладающих различным термическим поведением и различными свойствами адгезии к бумаге.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

45 Изобретение относится к биоразлагаемому полиэфиру (сложному полиэфиру), в частности, пригодному для нанесения покрытия методом экструзии, содержащему звенья, образованные по меньшей мере из дикарбоновой кислоты и по меньшей мере диола, с длинноцепочечными разветвлениями, по существу свободному от геля, характеризующемуся в расплавленном состоянии вязкостью при сдвиге от 800 до 1600

50 Па·с при градиенте потока $\dot{\gamma}=103,7 \text{ с}^{-1}$, измеренной при 180°C капилляром, имеющим диаметр=1 мм и $L/D=30$, константой термостойкости менее чем $1,5 \times 10^{-4}$ при 180°C и $\dot{\gamma}=103,7 \text{ с}^{-1}$, прочностью расплава от 2 до 4,5 при 180°C, относительным удлинением

при разрыве более 30 при 180°C. Предпочтительно полиэфир в соответствии с изобретением имеет температуру плавления от 55 до 170°C, модуль упругости от 40 до 1000 МПа и среднемассовую молекулярную массу M_w , измеренную с помощью ГПХ (гельпроникающей хроматографии) от 115000 до 200000. Вышеописанный биоразлагаемый сложный полиэфир предпочтительно получают способом реактивной экструзии, исходя из по существу линейного предшественника полиэфира из дикарбоновой кислоты и диола с ПТР (показателем текучести расплава) от 5 г/10 мин. до 30 г/10 мин. при 190°C и 2,16 кг, и содержащего активные сайты. Предшественник полиэфира предпочтительно имеет среднемассовую молекулярную массу, измеренную с помощью ГПХ, в интервале от 80000 до 160000. В контексте настоящего изобретения под выражением "активный сайт" предшественника полиэфира подразумевают концевую функциональную группу, которая дает возможность реакции трансформации цепи предшественника полиэфира в изометрические разветвления самого полиэфира.

Такие активные сайты могут представлять собой, например, концевые ненасыщенности, в количествах 0,1-1% моль/моль, измеренных с помощью ^1H ЯМР, 300 МГц, или концевые кислотные группы в количествах 10-200 мэкв КОН/кг полимера, либо и то, и другое. Способ реактивной экструзии осуществляют посредством добавления соединения, выбранного из пероксидов, эпоксидов и карбодиимидов.

Как правило, биоразлагаемый полиэфир может быть описан как "сорт для покрытий", поскольку его можно обрабатывать оборудованием для покрытия методом экструзии, обычно используемым для ламинирования бумаги полиэтиленом. Предпочтительно полиэфир "сорта для покрытий" получают посредством добавления органических пероксидов к по существу линейному полиэфир.

Настоящее изобретение также относится к слоистому изделию, содержащему по меньшей мере жесткую или гибкую основу и по меньшей мере первый слой, содержащий биоразлагаемый полиэфир для нанесения покрытия методом экструзии в соответствии с изобретением.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фиг.1 представляет собой поперечный срез слоистого изделия в соответствии с изобретением. Цифрой 10 указано слоистое изделие, 11 - основа, 12 - слой биоразлагаемого полимера в соответствии с изобретением.

На фиг.2А и 2В представлены кривые вязкости/градиента потока двух полимеров в соответствии с изобретением (треугольник) по сравнению с их по существу линейными полимерными предшественниками (круг). Видно заметное повышение вязкости обоих полимеров в соответствии с изобретением в области с низкими показателями сдвига, то есть значений, характерных для экструзионной головки систем покрытия методом экструзии.

На фиг.3А и 3В представлены кривые прочности при растяжении (отношения силы к растяжению), полученные с помощью капиллярного реометра на материалах в расплавленном состоянии. Полимеры в соответствии с изобретением (треугольник) сравнивают с их по существу линейными полимерными предшественниками (круг). Заметное повышение прочности расплава полимера в соответствии с изобретением по отношению к полимерному предшественнику абсолютно очевидно.

На фиг.4А и 4В представлены две кривые со значениями прочности расплава при различных температурах для полимера в соответствии с изобретением (треугольник), его по существу линейного полимерного предшественника (квадрат) и полиэтилена

низкой плотности для покрытия методом экструзии (круг, Novex 19 N 430). Как можно заметить, оба полимера в соответствии с изобретением имеют значения прочности расплава, полностью сравнимые со значениями для полиэтилена низкой плотности, с очевидными отличиями от их предшественников полиэфиров.

5 СВЕДЕНИЯ. ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предпочтительно биоразлагаемый сложный полиэфир из дикарбоновой кислоты и диола с длинноцепочечными разветвлениями и по существу свободный от геля, в соответствии с настоящим изобретением, может быть получен способом реактивной 10 экструзии, который осуществляют путем добавления пероксидов в количествах в интервале от 0,001 до 0,1%, предпочтительно 0,004-0,09%, и более предпочтительно 0,006-0,03% масс/масс по отношению к предшественнику полиэфира, эпоксидов в количествах 0,05-1%, предпочтительно 0,2-0,5% масс/масс по отношению 15 к предшественнику полиэфира, карбодиимидов в количествах 0,05-1,5%, предпочтительно 0,1-1% и более предпочтительно 0,15-0,8% масс/масс по отношению к предшественнику полиэфира.

Примеры пероксидов, которые можно предпочтительно использовать, выбраны из 20 группы диалкилпероксидов, таких как: бензоилпероксид, лауроилпероксид, изононаноилпероксид, ди-(трет-бутилпероксиизопропил)бензол, трет-бутилпероксид, дикумилпероксид, альфа, альфа'-ди(трет-бугилперокси)диизопропилбензол, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, трет-бутилкумилпероксид, ди-трет-бутилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бугилперокси)гекс-3-ин, ди(4-трет- 25 бутилциклогексил)пероксидикарбонат, дицетилпероксидикарбонат, димиристилпероксидикарбонат, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат и их смеси.

Примерами пероксидов, которые можно предпочтительно использовать, являются 30 все полиэпоксиды из эпоксидированных масел и/или из стирола глицидилового эфира метилметакрилата, где глицидиловый эфир метилметакрилата включен в диапазоне молекулярных масс от 1000 и 10000, и число эпоксидов на молекулу находится в интервале от 1 до 30 и предпочтительно от 5 до 25, а эпоксиды, выбраны из группы, включающей: диэтиленгликоля диглицидиловый эфир, полиэтиленгликоля 35 диглицидиловый эфир, глицерина полиглицидиловый эфир, диглицерина полиглицидиловый эфир, 1,2-эпоксибутан, полиглицерина полиглицидиловый эфир, изопрена диэпоксид и циклоалифатический диэпоксид, 1,4-циклогександиметанола диглицидиловый эфир, глицидил-2-метилфениловый эфир, глицерина пропоксилата триглицидиловый эфир, 1,4-бутандиола диглицидиловый эфир, сорбита 40 полиглицидиловый эфир, глицерина диглицидиловый эфир, тетраглицидиловый эфир мета-кислолдиамин и диглицидиловый эфир бисфенола А, а также их смеси.

Для повышения реакционной способности реакционных групп можно также использовать катализаторы. В случае полиэпоксидов можно, например, использовать 45 соли жирных кислот. Особенно предпочтительны стеараты кальция и цинка.

Примеры карбодиимидов, которые можно предпочтительно использовать, выбраны из группы, включающей: поли(циклооктиленкарбодиимид), поли(1,4-диметиленциклогексilenкарбодиимид), поли(циклогексilenкарбодиимид), поли 50 (этиленкарбодиимид), поли(бутиленкарбодиимид), поли(изобутиленкарбодиимид), поли(нониленкарбодиимид), поли(додециленкарбодиимид), поли(неопентилкарбодиимид), поли(1,4-диметиленфениленкарбодиимид), поли(2,2',6,6'-тетра-изопропилдифениленкарбодиимид) (Stabaxol® D), поли(2,4,6-триизопропил-1,3-

фениленкарбодиимид) (Stabaxol® P-100), поли(1,3,5-триизопропилфенилен-2,4-карбодиимид), поли(2,6-диизопропил-1,3-фениленкарбодиимид) (Stabaxol® P), поли(толуилкарбодиимид), поли(4,4'-дифенилметанкарбодиимид), поли(3,3'-диметил-4,4'-бифениленкарбодиимид), поли(пара-фениленкарбодиимид), поли(мета-фениленкарбодиимид), поли(3,3'-диметил-4,4'-дифенилметанкарбодиимид), поли(нафтиленкарбодиимид), поли(изофороноккарбодиимид), поли(куменкарбодиимид), пара-фениленбис(этилкарбодиимид), 1,6-гексаметиленбис(этилкарбодиимид), 1,8-октаметиленбис(этилкарбодиимид), 1,10-декаметиленбис(этилкарбодиимид), 1,12-додекаметиленбис(этилкарбодиимид) и их смеси.

Предпочтительно сложный полиэфир из дикарбоновой кислоты и диола в соответствии с настоящим изобретением характеризуется в расплавленном состоянии вязкостью при сдвиге 900-1300 Па·с, более предпочтительно 1000-1250 Па·с при 180°C и градиенте потока $y=103,7 \text{ с}^{-1}$, константой термостойкости менее чем 1×10^{-4} , более предпочтительно менее чем $0,8 \times 10^{-4}$ при 180°C, прочностью расплава 2,3-4 и более предпочтительно 2,5-3 г при 180°C, относительным удлинением при разрыве более 50 и более предпочтительно более 70 при 180°C.

Предпочтительно сложный полиэфир из дикарбоновой кислоты и диола в соответствии с настоящим изобретением имеет температуры плавления от 70°C до 160°C и более предпочтительно от 100°C до 145°C, модуль упругости 50-600 МПа и более предпочтительно от 70 до 250 МПа и среднемассовую молекулярную массу M_w от 120000 до 180000 и более предпочтительно от 130000 до 160000.

Биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с настоящим изобретением неожиданно проявляет прочность расплава при 240°C порядка примерно двукратного значения того же параметра LDPE (полиэтилен низкой плотности, от англ. "Low-Density Polyethylene") для покрытия методом экструзии ПТР=7 г/10 мин. при 300°C.

Сложный полиэфир из дикарбоновой кислоты и диола в соответствии с настоящим изобретением может быть предпочтительно получен способом экструзии, исходя из по существу линейного предшественника полиэфира с ПТР от 7 г/10 мин. до 20 г/10 мин., и более предпочтительно от 9 г/10 мин. до 15 г/10 мин. при 190°C и 2,16 кг, вязкостью при сдвиге 500-700 Па·с при 180°C при градиенте потока $y=103,7 \text{ с}^{-1}$. Предпочтительно предшественник полиэфира имеет среднемассовую молекулярную массу M_w 100000-130000. Вышеописанный способ реактивной экструзии должен дать возможность нескольким цепям по существу линейного предшественника полиэфира стать разветвлениями полиэфира в соответствии с изобретением в результате того, что реагенты, способные к использованию концевых реакционноспособных сайтов предшественника полиэфира, таких как функциональные группы, используются в концентрации, подходящей для получения по существу свободного от геля полиэфира, такого как полиэфир в соответствии с изобретением.

Предпочтительно биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с изобретением может быть получен способом реактивной экструзии, исходя из по существу линейного предшественника полиэфира с содержанием концевой ненасыщенности 0,1-0,8%, предпочтительно 0,2-0,7% моль/моль, измеренным с помощью ^1H ЯМР 300 МГц.

Что касается измерения содержания ненасыщенности, его можно осуществить с помощью ^1H ЯМР 300 МГц, используя импульсную последовательность снятия данных, характеризующуюся фазой импульса 30°, спектральным диапазоном = 4 кГц; задержкой 5 секунд и проведением 6000 сканирований.

Концевые ненасыщенности можно создать посредством контролируемого

разложения во время фазы полимеризации, либо во время обработки предшественника полимера, либо посредством добавления подходящих ненасыщенных мономеров.

Под контролируемым разложением подразумевают термическую обработку, в процессе которой полимер поддерживают при температуре выше его температуры плавления в замкнутом пространстве в течение времени, необходимого для образования ненасыщенности.

Предпочтительно биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с изобретением может быть получен способом реактивной экструзии, исходя из по существу линейного предшественника полиэфира, имеющего содержание концевых кислотных групп в количестве 10-200, более предпочтительно 15-150, даже более предпочтительно 20-70 мэкв. КОН/кг полимера.

Эти предшественники сложного полиэфира из дикарбоновой кислоты и диола, по существу линейные, предпочтительно выбраны из алифатических и смешанных алифатически-ароматических биоразлагаемых сложных полиэфиров.

Что касается алифатических сложных полиэфиров из дикарбоновой кислоты и диола, их получают, исходя из алифатических дикарбоновых кислот и с алифатических диолов.

Что касается смешанных алифатически-ароматических сложных полиэфиров, они имеют ароматическую часть, в основном, состоящую из полифункциональных ароматических кислот, и алифатическую часть, состоящую из алифатических дикарбоновых кислот и алифатических диолов, а также их смесей.

Под полифункциональными ароматическими кислотами подразумевают дикарбоновые ароматические соединения типа фталевой кислоты и их эфиры, предпочтительно терефталевую кислоту, фурандикарбоновую кислоту и их эфиры, предпочтительно 2,5-фурандикарбоновую кислоту, и их комбинации.

Под алифатическими дикарбоновыми кислотами подразумевают алифатические дикарбоновые кислоты с числом атомов углерода от C_2 до C_{13} и их эфиры, такие как щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глюконовая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, себаценовая кислота, ундекановая кислота, додекановая кислота и брассиловая кислота.

Предпочтительны дикарбоновые кислоты из возобновляемых источников, их эфиры и смеси, такие как себаценовая кислота, азелаиновая кислота, брассиловая кислота и янтарная кислота, более предпочтительно себаценовая кислота.

В сложных полиэфирах типа дикарбоновой кислоты и диола в соответствии с настоящим изобретением под диолами подразумевают соединения с двумя гидроксильными группами. Предпочтительны алифатические диолы C_2 - C_{13} .

Примеры алифатических диолов включают: 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, 1,11-ундекандиол, 1,12-додекандиол, 1,13-тридекандиол, 1,4-циклогександиметанол, неопентилгликоль, 2-метил-1,3-пропандиол, диангидросорбит, диангидроманнит, диангидроидит, циклогександиол, циклогексанметандиол, изосорбид и их смеси. Особенно предпочтительны бутандиол и этиленгликоль, а также их смеси.

По существу линейные смешанные алифатически-ароматические полиэфиры характеризуются содержанием ароматических кислот в интервале от 40 до 70%, предпочтительно от 45 до 60% моль/моль и более предпочтительно от 50 до 60% моль/моль.

Предпочтительно разветвляющие агенты можно добавлять к предшественникам полимеров в количествах менее чем 0,5%, предпочтительно менее чем 0,2%. Эти разветвляющие агенты выбраны из группы полифункциональных молекул, таких как поликислоты, полиолы, полиэпоксиды и их смеси.

Примерами поликислот являются: 1,1,2-этантрикарбоновая кислота, 1,1,2,2-этантетракарбоновая кислота, 1,3,5-пентатрикарбоновая кислота, 1,2,3,4-циклопентатетракарбоновая кислота, яблочная кислота, лимонная кислота, винная кислота, 3-гидроксиглутаровая кислота, муциновая кислота, тригидроксиглутаровая кислота, гидроксиизофталевая кислота, их производные и смеси.

Примерами полиолов являются: глицерин, гексантириол, пентаэритрит, сорбит, триметилолэтан, маннит, 1,2,4-бутантириол, ксилит, 1,1,4,4-тетракис(гидроксиметил)циклогексан, арабит, адонит, идит и их смеси.

Алифатические и смешанные алифатически-ароматические полиэфиры по изобретению могут содержать сомомеры типа оксикислот в процентах, не превышающих 30%, и предпочтительно не превышающих 20%, как статистические (нерегулярные), так и в виде блоков.

Предпочтительны оксикислоты типа D и L молочной, гликолевой, масляной, валериановой, гексановой, гептановой, октановой, нонановой, декановой, ундекановой, додекановой, тридекановой, тетрадекано во и, пентадекановой, гексадекановой, гептадекановой и октадекановой кислоты. Предпочтительны оксикислоты типа, содержащего 3 или 4 атома углерода в главной цепи.

Хотя это менее предпочтительно, изобретение может также включать полиэфиры типа оксикислоты с числом атомов углерода в главной цепи в среднем выше, чем 4.

Смеси различных сложных полиэфиров по изобретению также включены в изобретение.

Биоразлагаемые сложные полиэфиры в соответствии с изобретением предпочтительно являются биоразлагаемыми в соответствии со стандартом EN 13432.

Физико-химические характеристики сложного полиэфира в соответствии с настоящим изобретением являются такими, чтобы гарантировать в процессе нанесения покрытия методом экструзии высокую прочность и термостойкость расплава, низкое сужение (разность между шириной слоя полимерного слоистого изделия, подаваемого из экструдера, и шириной слоя полимерного слоистого изделия на бумажной основе), ограниченное варьирование на поперечном срезе (вследствие явлений резонанса при вытяжке экструдата или нестабильности пленки) расплавленной пленки, высокое относительное удлинение при разрыве и приемлемое потребление мощности двигателя экструдера.

Что касается измерения вязкости расплава при сдвиге, стандарт ASTM D-3835-90 "Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer" используют при $T=180^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma}=103,7 \text{ c}^{-1}$ с капилляром $D=1 \text{ мм}$ и $L/D=30$.

Что касается измерения температуры плавления, ее можно измерить с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Определение можно осуществить при приведенном ниже температурном профиле:

- 1 -е сканирование от -20°C до 180°C при $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- 2-е сканирование от 180°C до -20°C при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- 3-е сканирование от -20°C до 180°C при $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Температуру плавления принимают за значение эндотермического пика на термограмме 3-го сканирования.

Модуль упругости измеряют в соответствии со стандартом ASTM D-638-91 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics". Модуль упругости можно также измерить в соответствии со стандартом ASTM D-882-91 (растяжение при 23°C и 55% RH, Vo=50 мм/мин).

Что касается среднемассовой молекулярной массы Mw, ее можно измерить с помощью гелипроникающей хроматографии. Определение можно осуществлять с помощью системы, поддерживаемой при температуре 40°C, используя набор из трех колонок в серии (диаметр частиц 5 мкм и пористость 500 Å, 1000 Å и 10000 Å, соответственно), детектор показателя преломления, хлороформ в качестве элюента (ток 1 мл/мин), и используя полистирол в качестве стандартного образца. Что касается измерения ПТР, его измеряют при 190°C и 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-123 8-89 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer".

Измерение концевых кислотных групп можно осуществить, как описано ниже: 1,5-3 г полиэфира в соответствии с изобретением помещают в колбу Эрленмейера на 100 мл. 60 мл хлороформа добавляют для растворения смолы. После полного растворения добавляют 25 мл 2-пропанола и непосредственно перед определением 1 мл деионизированной воды. Раствор, полученный таким образом, титруют предварительно стандартизованным раствором КОН/этанол, используя подходящий индикатор для определения эквивалентной точки титрования, такой как, например, стеклянный электрод, предназначенный для использования при неводных кислотно-основных титрованиях. Содержание концевых кислотных групп вычисляют на основании потребления раствора КОН/этанол на основе приведенного ниже уравнения:

$$\text{Содержание концевых кислотных групп (мэкв. КОН/кг полимера)}_{\text{aa}} = \frac{[(V_{\text{eq}} - V_{\text{b}}) \cdot T] \cdot 100}{P}$$

где:

V_{eq} = мл раствора КОН/этанол в эквивалентной точке для титрования образца;

V_{b} = мл раствора КОН/этанол, необходимого для достижения pH=9,5 во время холостого титрования;

T = концентрация в моль/л раствора КОН/этанол;

P = г образца.

Что касается константы термостойкости (K) расплава, ее измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 3835, Приложение, поддерживая расплав при данной температуре и измеряя в два различных момента времени значение вязкости расплава.

Константу термостойкости (K) выражают как $(\ln(\eta_1/\eta_2))/(t_2-t_1)$, то есть отношение между натуральным логарифмом (η_1/η_2) и разностью (t_2-t_1), где t_1 и t_2 указывают два различных постоянных периода нахождения расплава при тестируемой температуре, а η_1 и η_2 показывают соответствующие вязкости расплава. Тест проводят при $T=180^\circ\text{C}$,

$\eta=103,7 \text{ с}^{-1}$ с капилляром $D=1 \text{ мм}$ и $L/D=30$. Что касается прочности расплава и относительного удлинения при разрыве, их измеряют в соответствии с

международным стандартом ISO 16790:2005, при 180°C и $\eta=103,7 \text{ с}^{-1}$, используя капилляр диаметром 1 мм и $L/D=30$ и растяжение с постоянным ускорением 12 мм/сек^2 и длиной растяжения 110 мм. Относительное удлинение при разрыве представлено максимальным значением относительного удлинения перед установлением области резонансной неустойчивости кривой относительного удлинения при растяжении полимера. Относительное удлинение представляет собой отношение скорости

растяжения к скорости расплава на выходе из капилляра. Прочность расплава представляет собой максимальную силу, зарегистрированную на нити расплава перед установлением области резонансной неустойчивости кривой относительного удлинения при растяжении.

Числовые значения, указанные в описании и в формуле изобретения данной заявки, следует понимать как включающие числовые значения, которые отличаются от указанного значения менее чем на погрешность эксперимента общепринятых методик измерения типа, описанного в настоящей заявке, для определения этого значения.

Характеристическая прочность расплава сложных полиэфиров из дикарбоновой кислоты и диола в соответствии с изобретением, в частности, связана с присутствием длинноцепочечных разветвлений. Эта характеристика дает возможность крайне эффективно использовать полимер в общепринятом оборудовании для нанесения покрытий методом экструзии, гарантируя низкие значения сужения даже при очень низкой толщине слоя расплава, высокой стабильности пленки полимерного покрытия, высокие скорости обработки и высокие температуры.

В контексте настоящего изобретения под высокой стабильностью пленки подразумевают колебание края полимерного покрытия менее чем 10 мм. В частности, эта высокая стабильность пленки полимерного покрытия сравнима с LDPE (полиэтиленом низкой плотности) сорта для нанесения покрытия методом экструзии. Вследствие высокой стабильности пленки расплавленного покрытия полимер в соответствии с настоящим изобретением вызывает крайне низкое колебание краев полимерного покрытия, предотвращая проблемы качества также и при высоких скоростях обработки.

Способ реактивной экструзии в соответствии с настоящим изобретением действительно вызывает снятие реологических кривых полимеров, подобных кривым коммерческих полиэфиров (таких как Ecoflex® 7011 от фирмы BASF AG), но с полностью отличающейся прочностью расплава. Биоразлагаемые сложные полиэфиры в соответствии с изобретением действительно способны выдерживать растягивающие силы, применяемые даже при значительно более высоких температурах, чем температуры плавления обычных полиэфиров, имеющих в продаже, таким образом, давая возможность как резкого уменьшения явлений сужения, так и стабильности пленки расплавленного покрытия, необходимой для промышленного способа нанесения покрытия методом экструзии.

Биоразлагаемые сложные полиэфиры в соответствии с изобретением, благодаря сочетанию высокой текучести, высокой эластичности, высокой прочности расплава и высокого относительного удлинения при разрыве, дают возможность получать очень тонкие пленки с более высокой стабильностью расплава, чем ПВХ для пищевых пленок. Эти пленки могут также характеризоваться высокой прозрачностью, в частности, когда способ реактивной экструзии осуществляют с использованием пероксидов в качестве реакционных молекул, поскольку их добавляют в очень малых количествах. Этот аспект делает полимер по данному изобретению особенно пригодным для контакта с пищевыми продуктами.

Высокая термическая стабильность расплава полиэфиров в соответствии с изобретением дает возможность получать слоистые изделия на бумажной основе способами нанесения покрытия методом экструзии при температурах вплоть до 300°C. Эти температуры полностью сравнимы с теми, которые используют в общепринятых системах, использующих полиэтилен. Эта высокая термостойкость вместе с высокой стабильностью пленки расплавленного покрытия, подаваемого из экструдера,

представляет собой четко отличимый элемент полимера для нанесения покрытия методом экструзии в соответствии с изобретением по отношению к обычным имеющимся в продаже биоразлагаемым полиэфирам, таким как Eastar-bio® от фирмы Eastman Chemical или полимеры молочной кислоты, которые невозможно обрабатывать при таких высоких температурах вследствие их более низкой термостойкости. Значения вязкости в расплавленном состоянии сложных полиэфиров в соответствии с изобретением также дают возможность эффективной адгезии к бумажным основам. Они также способны гарантировать высокую производительность при обычных температурах обработки, не подвергая риску термостойкость полимера.

Вышеописанные физико-химические характеристики дают возможность эффективно подавать сложный полиэфир в соответствии с настоящим изобретением в общепринятые системы нанесения покрытия методом экструзии, обычно используемые для полиэтилена, без особых модификаций в структуре и условиях применения этих механизмов. Действительно, особая комбинация термических, эластических и реологических свойств полимера в соответствии с изобретением дает возможность определять его как "сорт для покрытия". Это дает возможность признания дополнительного значительного отличия полимера в соответствии с изобретением от обычных полиэфиров, таких как Eastarbio® и Ecoflex®, которые вместо этого представляют значительные трудности в процессе обработки в обычных системах нанесения покрытия методом экструзии, прежде всего, за счет проблем сужения и нестабильности расплавленного покрытия, без проведения особо сложных модификаций.

В особенно предпочтительной форме осуществления по существу свободный от геля биоразлагаемый сложный полиэфир из дикарбоновой кислоты и диола с длинноцепочечными разветвлениями получают посредством реактивной экструзии с органическими пероксидами.

Естественно, биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с изобретением можно смешивать с другими биоразлагаемыми и небiorазлагаемыми полимерами.

Типы полимеров, которые можно смешивать со сложными полиэфирами по изобретению, включают полиолефины, полиамиды, алифатические и смешанные алифатически-ароматические полиэфиры, полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат и политриметилентерефталат, а также их комбинации. Другие полимеры могут представлять собой деструктурированные и комплексованные крахмалы и модифицированные крахмалы, которые описаны в патентах, принадлежащих компании Novamont, полиспирты и их производные, гидроксипропилцеллюлозу, ацетат целлюлозы, пропионат целлюлозы, бутират целлюлозы, алканоат целлюлозы и их комбинации, а также сополимеры и их смеси, пластифицированные или непластифицированные, сложные эфиры целлюлозы в целом, биоразлагаемые алифатические сложные полиэфиры, простые эфиры, уретаны, смешанные алифатически-ароматические сложные полиэфиры. В случае полиолов и их производных они включают поливиниловый спирт (PVOH) как таковой и модифицированный пластификаторами, такими как глицерин, этиленгликоль, пентаэритрит, сорбит, маннит и т.д., и их комбинации, а также полиалкеноксиакрилат, имеющийся в продаже как Vinex от Air Products and Chemicals. Пример производного гидроксипропилцеллюлозы или гидроксипропилкрахмала включает гидроксипропилцеллюлозу - неионный простой эфир целлюлозы типа KLUCCEL, изготавливаемый фирмой Hercules. Сложные эфиры целлюлозы включают

ацетаты (Tenites Eastman, также включая пропионаты и бутираты), ацетопропионат целлюлозы и ацетобутират целлюлозы. Примеры биоразлагаемых алифатических сложных полиэфиров включают полигидроксibuтират (PHB), полигидроксibuтират-валерат (PHBV), полигидроксibuтират-алканоаты типа C₆-C₂₂, поликапролактон, полибутиленсукцинат, имеющийся в продаже как Bionolle 1000 Showa, полибутиленсукцинатадипат типа Bionolle 3000 Showa, полимер гликолевой кислоты (PGA), различные сорта полимера молочной кислоты (PLA), полибутиленоксалат, полиэтиленадипат, полипарадиоксанон. Примеры простых эфиров включают полипропиленоксид и сополимеры пропиленоксида и полиэтиленоксида, а также сополимеры полиэтиленоксида. Примеры поликарбонатов включают полиэтиленкарбонат, полибутиленкарбонат и политриметилкарбонат и их производные. Примеры уретанов включают уретаны из сложных полиэфиров и простых полиэфиров и их смесей. Смешанные алифатически-ароматические сложные полиэфиры включают сополимер полибутиленсукцината и терефталата типа BIOMAX Dupont. В особенно предпочтительной форме осуществления указанные полимеры можно смешивать в количествах менее чем 20% масс/масс от биоразлагаемого сложного полиэфира в соответствии с изобретением.

Биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с изобретением можно также смешивать с технологическими добавками, такими как разделительные смазки, пластификаторы, наполнители, смазывающие вещества, нуклеирующие агенты и сурфактанты, антистатические агенты, пигменты и добавки для улучшения адгезии. Известные полимерные добавки с низкой молекулярной массой можно также добавлять для повышения клейкости пленки, как в случае самосклеивающихся пищевых пленок.

Что касается разделительных смазок, их можно добавлять к сложному полиэфирu в соответствии с изобретением, чтобы способствовать отделению поверхностного полимерного слоя слоистого изделия на бумажной основе от охлаждающих валков системы нанесения покрытия методом экструзии. Действительно, охлаждающие валки, как правило, следует держать при высокой температуре, не создавая, однако, проблем адгезии полимера к валку. Этот подход предотвращает явления конденсации на охлаждающем валке. В случае сложного полиэфира по изобретению охлаждающий валок, как правило, держат при такой же или при более высокой температуре, чем температура окружающей среды. Температура стеклования полиэфира по изобретению, как правило, ниже, чем температура охлаждающего валка. В связи с этим может быть полезным добавление добавок, которые дают возможность значительного уменьшения адгезии к охлаждающему валку.

Эти добавки можно добавлять двумя путями: либо путем добавления полимеров, способных к образованию частиц, диспергированных в расплаве сложного полиэфира по изобретению, имеющих более высокую температуру стеклования, чем температура охлаждающего валка, и более высокую вязкость при низких скоростях сдвига, либо путем добавления одной или более чем одной разделительной смазки (как непосредственно, так и в виде маточных смесей), которые мигрируют к поверхности, создавая тонкий слой, который предотвращает явления клейкости.

В случае добавления полимеров, способных к образованию частиц, диспергированных в расплаве, присутствие твердых частиц на поверхности охлаждающего валка уменьшает поверхность контакта с ним, уменьшая, таким образом, явления адгезии. Во втором случае производные целлюлозы и крахмалов, как таковых и пластифицированных, представляет особый интерес. Ацетопропионаты

и ацетобутираты целлюлозы, пластифицированные или непластифицированные ацетином, особенно пригодны.

В случае добавления разделительных смазок, которые мигрируют к поверхности и создают тонкий слой, который предотвращает явления клейкости, они могут быть предпочтительно выбраны из группы, включающей сложные эфиры жирных кислот и амиды, а также соли металлов, мыла, парафин или углеводородные воски, такие как: стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат алюминия, стеарамиды, эрукамиды, бегенамиды, осветленный пчелиный воск, свечной воск, LDPE с высоким ПТР, такой как Eastman Epolene N21, Epolene E20 и Lofio HOB7119.

Пластификаторы могут быть выбраны из группы сложных эфиров глицерина и, в частности: глицерилдиацетата, глицерилдистеарата.

Что касается наполнителей, они могут быть неорганическими и/или органическими.

Примерами особенно предпочтительных неорганических наполнителей являются: тальк, глины, кремнезем, слюда, каолин, диоксид титана и волластонит.

Предпочтительные органические наполнители выделяют из сырья возобновляемого происхождения, и они выбраны из группы, включающей: целлюлозу и нативные крахмалы или модифицированные крахмалы.

В сочетании или в качестве альтернативы использованию наполнителей, можно также использовать химические или физические обработки поверхности, например, добавление материалов, подходящих для уменьшения поверхности контакта между поверхностным полимерным слоем слоистого изделия на бумажной основе в соответствии с настоящим изобретением и поверхностью в непосредственном контакте с ним. Примерами этих обработок являются обработки коронным разрядом или пламенем.

Смазывающие вещества выбраны из группы, включающей сложные эфиры или соли металлов жирных кислот, такие как стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат алюминия и ацетилстеарат.

Примеры нуклеирующих агентов включают тальк, натриевую соль сахараина, силикат кальция, бензоат натрия, титанат кальция, нитрид бора, изотактический полипропилен, PLA (полимолочная кислота, от англ. "Poly Lactic Acid") с низкой молекулярной массой и PBT (полибутилентерефталат, от англ. "Poly Buthylene Therephthalate").

Анионные, катионные и неионные сурфактанты можно смешивать с по существу свободным от геля биоразлагаемым сложным полиэфиром с длинноцепочечными разветвлениями с целью модификации свойств водопороницаемости и, в частности, для увеличения свойств передачи воды слоистого изделия на бумажной основе в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с изобретением можно использовать антистатические агенты. Предпочтительными антистатическими агентами являются катионные, анионные и неионные сурфактанты.

Что касается катионных сурфактантов, они, как правило, состоят из объемного катиона, часто содержащего длинную алкильную цепь (например, соль четвертичного аммония, фосфония или сульфония), четвертичная группа которого может необязательно составлять часть кольца (то есть имидазолин). В большинстве случаев анион представляет собой хлоридный, сульфатный или нитратный ион, образованный в процессе кватернизации.

Анионные сурфактанты, как правило, состоят из алкилсульфонатов, сульфатов, фосфатов, фосфонатов, дитиокарбаматов, где карбоксилаза в основном

нейтрализована щелочными металлами или щелочноземельными металлами.

Неионные антистатические агенты представляют собой нейтральные сурфактанты, часто обладающие значительно более низкой полярностью, чем вышеописанные ионные соединения, и включающие сложные и простые эфиры полиэтоксилата, сложные эфиры или амиды жирных кислот, моно- и диглицериды жирных аминов.

При необходимости можно также добавлять пигменты и красители или стабилизаторы цвета, такие как диоксид титана, глины, фталоцианин меди, карбонат кальция, тальк, слюда, кремнезем, силикаты, оксиды и гидроксиды железа, углеродная сажа и оксид магния.

При некоторых применениях может быть удобным добавлять добавки для улучшения адгезии полимерного слоя к субстрату. Как правило, на эти агенты могут ссылаться как на проклеивающие вещества. Подразумевают, что эти добавки склонны к уменьшению вязкости полимера по изобретению, и что это, в свою очередь, облегчает адгезию этого полимера к субстрату, в частности, к бумаге.

Эти добавки предпочтительно будут добавлять в количествах в интервале от 1 до 10% масс/масс и более предпочтительно от 3 до 6% масс/масс.

Настоящее изобретение также относится к слоистому (многослойному) изделию, содержащему по меньшей мере жесткую или гибкую основу и по меньшей мере первый слой, содержащий биоразлагаемый полиэфир для нанесения покрытия методом экструзии в соответствии с изобретением.

В предпочтительной форме осуществления слоистое изделие в соответствии с настоящим изобретением состоит по меньшей мере из жесткой или гибкой основы и по меньшей мере первого слоя, содержащего 80% биоразлагаемого полиэфира для нанесения покрытия методом экструзии в соответствии с изобретением.

В характерном случае биоразлагаемый полиэфир в соответствии с настоящим изобретением плавят в системе нанесения покрытия методом экструзии, где этот расплав наслаивают на жесткую или гибкую основу таким образом, чтобы получить слоистое изделие. Особенно предпочтительными жесткими основами являются основы, состоящие из одного или более чем одного слоя бумаги и картона.

Что касается гибких основ, настоящее изобретение относится к многослойным изделиям, в которых сложный полиэфир по изобретению ламинирован одной или более чем одной другой гибкой пленкой или экструдирован на один или более чем один другой гибкий субстрат, такой как состоящий из PLA (полимера молочной кислоты), целлофана, ацетата целлюлозы, ацетата крахмала, деструктурированного крахмала, либо содержащий деструктурированный крахмал, модифицированный и немодифицированный.

В особенно предпочтительной форме осуществления слоистое изделие в соответствии с настоящим изобретением является многослойным, где основа состоит из одной или более чем одной жесткой основы и из одной или более чем одной гибкой основы.

В дополнение к жесткой или гибкой основе и биоразлагаемому сложному полиэфир в соответствии с изобретением, в слоистое изделие в соответствии с изобретением может быть встроен один или более чем один слой из различных материалов.

Примерами изделий, которые могут быть получены с использованием такого множества слоев, являются многослойные изделия, которые объединяют слои других полимеров, которые модифицируют свойства полимера по изобретению в контакте с бумагой. В частности, эта группа включает многослойные (слоистые) изделия с

наружной поверхностью, обладающей улучшенными барьерными свойствами, как в случае контейнеров для горячих жидкостей, оберток для гамбургеров и контейнеров для еды на вынос.

В случае, когда необходимы высокие барьерные свойства для воды, также возможно осуществлять вакуумные обработки для напыления алюминия или кремнезема/силикатов на наружный слой слоистого изделия в соответствии с изобретением. Кроме того, когда требуются высокие барьерные свойства для кислорода и воды, возможно покрывать, например, способами нанесения покрытия методом экструзии, биоразлагаемый сложный полиэфир в соответствии с изобретением на одно- или многослойные гибкие пленки. Такие гибкие пленки предпочтительно состоят из биоразлагаемых материалов возобновляемого происхождения (таких как, например, PLA), обладающих высоким модулем упругости и предварительно обработанных путем нанесения покрытия осаждением из паров неорганическими материалами, такими как, например, алюминий, кремнезем и силикаты. Прочность и сила адгезии биоразлагаемого полиэфира в соответствии с изобретением предотвращает образование дефектов. Это улучшает качество слоя, покрытого неорганическими материалами.

Благодаря отличным качествам, сложный полиэфир в соответствии с изобретением можно в любом случае использовать в иных способах, чем нанесение покрытия методом экструзии, таких как способ получения пленки экструзией с раздувом. Таким образом, настоящее изобретение также включает пленку, полученную из полиэфира по изобретению экструзией с раздувом. Действительно, благодаря отличной стабильности его расплава, сложный полиэфир в соответствии с изобретением дает возможность его оптимальной обработки раздувом, с возможностью получения пленки толщиной 5 мкм. Ее можно, таким образом, использовать в качестве растяжимой пленки упаковок для промышленных и пищевых продуктов или в качестве компонента соэкструдированных пленок.

Эти пленки можно использовать при соэкструзии в качестве внутреннего укрепляющего слоя или в качестве наружного водоотталкивающего слоя пленки с высоким кислородным барьером, состоящей из деструктурированного крахмала и его комбинаций с гидрофильными и гидрофобными полимерами или PLA. В любом случае пленки по изобретению могут содержать вышеуказанные полимеры.

Изделия, полученные из слоистых изделий в соответствии с настоящим изобретением, составляют часть изобретения. Такие изделия включают: коробки, чашки, тарелки, упаковки для пищевых продуктов в целом, такие как баки для масла, маргарина, сыров в целом, пакеты или коробки для кормов для животных, слоистую бумажную фольгу для обертывания, контейнеры и обертки для различных типов пищевых продуктов, среди прочего гамбургеров и мяса, стаканчики для мороженого и йогурта, крышки, гибкие пленки для упаковки пищевых продуктов с высокими барьерными свойствами в отношении воды и кислорода, пригодные для пищевых продуктов, чувствительных к окислению и/или влажности, и, в частности, бисквитов, кофе и чипсов. Изделия, полученные путем экструзии-ламинирования, в которых два слоя бумаги или картона связаны слоем сложного полиэфира по изобретению, также составляют часть изобретения. Эти полуобработанные изделия можно использовать для получения контейнеров для сахара, детергентов или в любом случае порошков, которые особенно чувствительны к воздуху.

Наконец, биоразлагаемый полиэфир в соответствии с изобретением проявляет предпочтительные свойства герметизации, которые дают возможность использовать

его без клеев.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ Пример 1

Синтезировали сополимер полибутиленсебацата и терефталата (PBST) с содержанием терефталевой кислоты=56% моль/моль, с ПТР=10 (при 190°C и 2,16 кг), вязкостью при сдвиге при 180°C и $\eta=103,7 \text{ с}^{-1}=620 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и содержанием концевой ненасыщенности =0,48% моль/моль. Что касается измерения содержания ненасыщенности, его осуществляли с помощью ^1H ЯМР, 300 МГц, используя импульсную последовательность снятия данных, характеризующуюся фазой импульса 30°, спектральным диапазоном=4 кГц, задержкой 5 секунд и проведением 6000 сканирований. Диапазон частот для определения составляет между 4,9 и 6,2 млн⁻¹. Анализируемый образец получали путем приготовления раствора полимера в дейтерированном хлороформе при концентрации 65 мг/мл. 270 кг этого PBST в гранулированной форме подавали вместе с 40 г альфа, альфа-ди(трет-бутилперокси)диизопропилбензолом (LuregoxH) (что соответствовало 0,0148% масс/масс по отношению к PBST) в двухчервячный экструдер при приведенных ниже условиях:

- температурный профиль экструдера: 30-100-200-170-150×3-160°C
- скорость вращения двух шнеков: 240 об/мин
- давление головки: 98 кг/см²
- активная дегазация.

Полученный в результате продукт имел вязкость при сдвиге при 180°C = 1194 Па·с, константу термостойкости=0,58×10⁻⁴, прочность расплава при 180°C=2,8 г и относительное удлинение при разрыве при 180°C > 80. Затем полученный таким образом продукт в гранулированной форме подавали в систему нанесения покрытия методом экструзии, обладающую приведенными ниже характеристиками:

- Диаметр шнека экструдера=60 мм (L/D=30)
- Температурный профиль экструдера: 210-230-250-260-240-235°C
- Скорость вращения шнека экструдера: 70 об/мин
- Температура охлаждающего вала: окружающей среды
- Высота головки (воздушная щель): 140 мм
- Отверстие щеки мундштука = 0,7 мм
- Ширина пленки = 550 мм
- Скорость линии: 100 м/мин
- Используемая бумага: картон для чашек.

Пример 2

Синтезировали сополимер полибутиленсебацата и терефталата (PBST) с содержанием терефталевой кислоты=56% моль/моль, с ПТР=11,1 (при 190°C и 2,16 кг), вязкостью при сдвиге при 180°C = 580 Па·с и содержанием концевой ненасыщенности = 0,42% моль/моль.

280 кг этого PBST в гранулированной форме подавали вместе с 67 г альфа, альфа'-ди(трет-бутилперокси)диизопропилбензолом (LuregoxH) (что соответствовало 0,0239% масс/масс по отношению к PBST) в двухчервячный экструдер при приведенных ниже условиях:

- температурный профиль экструдера: 30-100-200×3-180-155-165°C
- скорость вращения двух шнеков: 200 об/мин
- давление головки: 93 кг/см²
- активная дегазация.

Полученный в результате продукт имел вязкость при сдвиге при 180°C=1170 Па·с,

константу термостойкости= $0,3 \times 10^{-4}$, прочность расплава при $180^{\circ}\text{C}=2,6$ г и относительное удлинение при разрыве при $180^{\circ}\text{C}>50$.

Затем полученный таким образом продукт в гранулированной форме подавали в такую же систему нанесения покрытия методом экструзии, как в Примере 1.

Пример 3

Синтезировали сополимер полибутиленсебацата и терефталата (PBST) с содержанием терефталевой кислоты= 56% моль/моль, с ПТР= $10,6$ (при 190°C и $2,16$ кг), вязкостью при сдвиге при $180^{\circ}\text{C}=590$ Па·с и содержанием концевой ненасыщенности= $0,51\%$ моль/моль.

280 кг этого PBST в гранулированной форме подавали вместе с 45 г альфа, альфа'-ди(трет-бутилперокси)диизопропилбензолом (Luregox F) (что соответствовало $0,016\%$ масс/масс по отношению к PBST) в двухчервячный экструдер при приведенных ниже условиях:

- температурный профиль экструдера: $30-100-200 \times 3-180-155-165^{\circ}\text{C}$
- скорость вращения двух шнеков: 210 об/мин
- давление головки: 94 кг/см²
- активная дегазация.

Полученный в результате продукт имел вязкость при сдвиге при $180^{\circ}\text{C}=1200$ Па·с, константу термостойкости= $0,2 \times 10^{-4}$, прочность расплава при $180^{\circ}\text{C}=2,9$ г и относительное удлинение при разрыве при $180^{\circ}\text{C}>50$.

Затем полученный таким образом продукт в гранулированной форме подавали в такую же систему нанесения покрытия методом экструзии, как в Примере 1.

Пример 4 (сравнительный)

Синтезировали 280 кг сополимера полибутиленадипата и терефталата (PBAT) с содержанием терефталевой кислоты= 47% моль/моль с ПТР= $3,2$ (при 190°C и $2,16$ кг), вязкостью при сдвиге при $180^{\circ}\text{C}=1185$ Па·с и содержанием концевой ненасыщенности $<0,1\%$ моль/моль, подавали вместе с 33 г альфа, альфа'-ди(трет-бутилперокси)диизопропилбензолом (Luregox F) (что соответствовало $0,012\%$ масс/масс по отношению к PBAT) в двухчервячный экструдер при приведенных ниже условиях:

- температурный профиль экструдера: $30-100-200 \times 3-180-155-165^{\circ}\text{C}$
- скорость вращения двух шнеков: 210 об/мин
- давление головки: 94 кг/см²
- активная дегазация.

Полученный в результате продукт имел вязкость при сдвиге при $180^{\circ}\text{C}=1125$ Па·с, константу термостойкости= $0,4 \times 10^{-4}$, прочность расплава при $180^{\circ}\text{C}=1,9$ г и относительное удлинение при разрыве при $180^{\circ}\text{C}>80$. Затем его подавали в такую же систему нанесения покрытия методом экструзии, как в Примере 1.

Расплавленные полимеры примера 1, 2 и 3 показали высокую стабильность пленки и низкое сужение в полимерном покрытии. Полученные слоистые изделия (полуобработанные) проявляли отличную адгезию полимерного слоя к бумажному субстрату. Затем полученные полуобработанные изделия использовали для изготовления, в соответствии с общепринятыми методами обработки, стаканчиков для мороженого и йогурта с соответствующими крышками, характеризующиеся отличными барьерными свойствами для воды.

Расплавленный полимер Примера 4, напротив, показал низкую стабильность пленки и высокое сужение в полимерном покрытии.

Формула изобретения

1. Биоразлагаемый смешанный алифатически-ароматический сложный полиэфир, содержащий звенья, образованные по меньшей мере дикарбоновой кислотой и по меньшей мере диолом, имеющий длинноцепочечные разветвления, по существу, свободный от геля и характеризующийся в расплавленном состоянии вязкостью при сдвиге от 800 до 1600 Па·с, измеренной в соответствии со стандартом ASTM D-3835-90, при 180°C, градиенте потока $y=103,7 \text{ с}^{-1}$ капилляром D=1 мм, L/D=30; константой термостойкости K менее чем $1,5 \cdot 10^{-4}$, измеренной в соответствии со стандартом ASTM D-3835, приложение при 180°C, градиенте потока $y=103,7 \text{ с}^{-1}$ капилляром D=1 мм, L/D=30, прочностью расплава от 2 до 4,5 г и относительным удлинением при разрыве более 30, измеренным в соответствии с международным стандартом ISO 16790:2005 при 180°C, градиенте потока $y=103,7 \text{ с}^{-1}$ капилляром D=1 мм, L/D=30 и при растяжении с постоянным ускорением 12 мм/с² и длине растяжения 110 мм, где сложный полиэфир может быть получен способом, характеризующимся тем, что он включает реактивную экструзию предшественника полиэфира, содержащего звенья, образованные по меньшей мере дикарбоновой кислотой и по меньшей мере диолом, где предшественник полиэфира является, по существу, линейным, имеет показатель текучести расплава от 5 г/10 мин до 30 г/10 мин при 190°C и 2,16 кг и имеет содержание концевой ненасыщенности в количествах от 0,1 до 1% моль/моль, где способ реактивной экструзии осуществляют с добавлением соединения, выбранного из пероксидов, эпоксидов и карбодиимидов.

2. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.1, отличающийся тем, что, по существу, линейный предшественник полиэфира имеет показатель текучести расплава от 7 г/10 мин до 20 г/10 мин при 190°C и 2,16 кг, вязкость при сдвиге от 500 до 700 Па·с при градиенте скорости $g=100 \text{ с}^{-1}$ и имеет содержание концевой ненасыщенности в количествах от 0,1 до 0,8% моль/моль.

3. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.1, отличающийся тем, что реактивную экструзию осуществляют путем добавления пероксидов в количествах от 0,001 до 0,1%, эпоксидов в количествах от 0,05 до 1% мас./мас., карбодиимидов в количествах от 0,05 до 1,5% мас./мас.

4. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.1, отличающийся тем, что, по существу, линейный предшественник полиэфира выбран из группы алифатических и смешанных алифатически-ароматических биоразлагаемых сложных полиэфиров.

5. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.4, отличающийся тем, что алифатические биоразлагаемые сложные полиэфиры получают, исходя из алифатических дикарбоновых кислот и алифатических диолов.

6. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.4, отличающийся тем, что смешанные алифатически-ароматические биоразлагаемые сложные полиэфиры имеют ароматическую часть, в основном, состоящую из полифункциональных ароматических кислот, и алифатическую часть, состоящую из алифатических дикарбоновых кислот и алифатических диолов и их смесей.

7. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.6, отличающийся тем, что полифункциональные ароматические кислоты представляют собой производные фталевой кислоты и ее эфиров, фурандикарбоновой кислоты и ее эфиров, и их комбинации.

8. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.5 или 6, отличающийся тем, что алифатические дикарбоновые кислоты имеют число атомов углерода от C₂ до C₁₃.

9. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.8, отличающийся тем, что алифатическая дикарбоновая кислота представляет собой себациновую кислоту.

10. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.6, отличающийся тем, что, по существу, линейные смешанные алифатически-ароматические сложные полиэфиры имеют содержание ароматических кислот от 40 до 70% моль/моль.

11. Биоразлагаемый сложный полиэфир по п.1, который является биоразлагаемым в соответствии со стандартом EN 13432.

12. Слоистое изделие, содержащее по меньшей мере жесткую или гибкую основу и по меньшей мере первый слой, содержащий биоразлагаемый сложный полиэфир по п.1.

13. Слоистое изделие по п.12, отличающееся тем, что жесткая основа состоит из одного или более чем одного слоя бумаги и картона.

14. Слоистое изделие по п.12, отличающееся тем, что гибкая основа состоит из одной или более чем одной гибкой пленки.

15. Слоистое изделие по п.12, отличающееся тем, что основа состоит из одной или более чем одной жесткой основы и одной или более чем одной гибкой основы.

16. Изделия, полученные из слоистых изделий по любому из пп. 12-15, выбранные из группы, состоящей из коробок, чашек, тарелок, упаковок для пищевых продуктов в целом, таких как коробки для масла, маргарина, сыров в целом, пакетов или коробок для кормов для животных, слоистой бумажной фольги для обертывания, контейнеров и оберток для различных типов пищевых продуктов, среди прочего гамбургеров и мяса, стаканчиков для мороженого и йогурта, крышек, гибких пленок для упаковки пищевых продуктов с высокими барьерными свойствами в отношении воды и кислорода, пригодных для пищевых продуктов, чувствительных к окислению и/или влажности, и, в частности, пригодных для бисквитов, кофе и чипсов.

17. Растяжимая пленка, полученная из сложного полиэфира по любому из пп.1-11.

18. Многослойная пленка, содержащая сложный полиэфир по любому из пп.1-11.

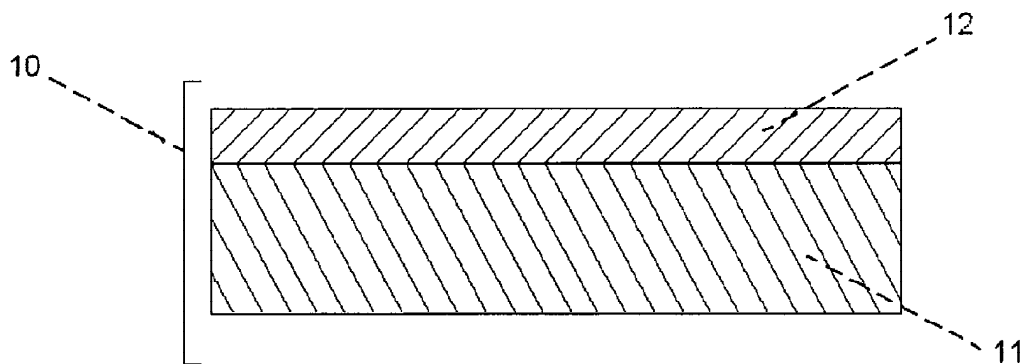
19. Многослойные пленки с барьерными свойствами в отношении кислорода, содержащие сложный полиэфир по любому из пп.1-11.

20. Слоистые изделия с барьерными свойствами в отношении кислорода, содержащие сложный полиэфир по любому из пп.1-11.

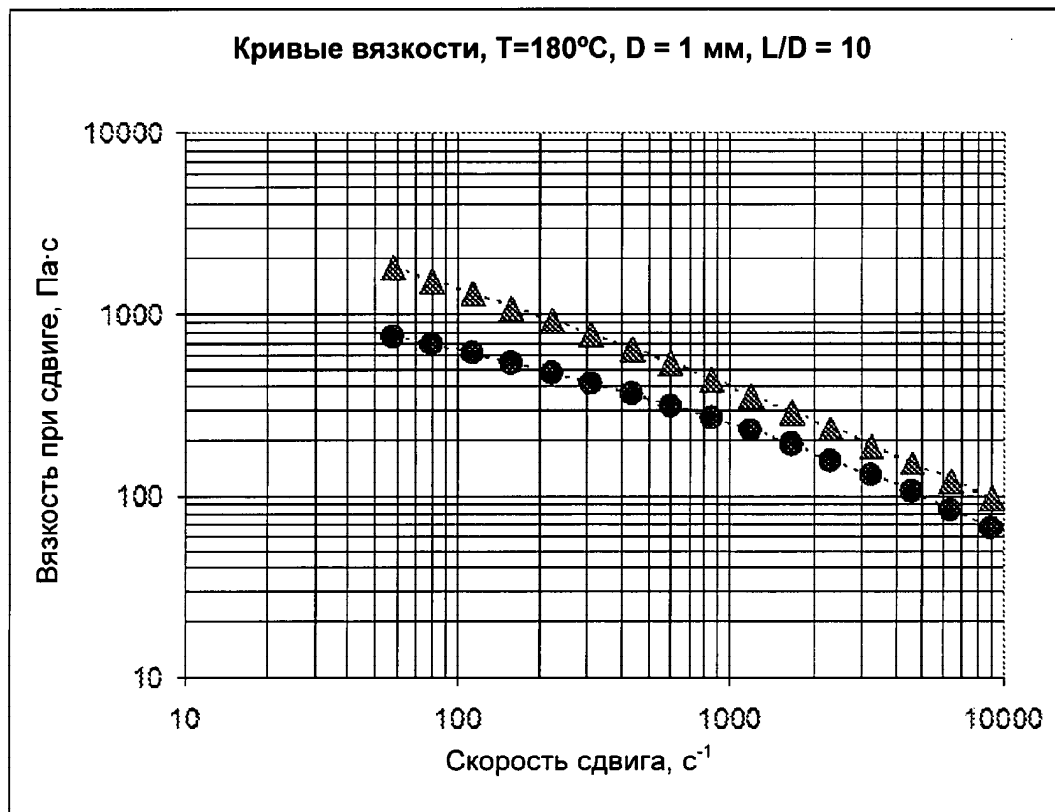
21. Композиция, пригодная для нанесения покрытия методом экструзии, содержащая:

(А) биоразлагаемый смешанный алифатически-ароматический сложный полиэфир, содержащий звенья, образованные из по меньшей мере дикарбоновой кислоты и по меньшей мере диола, который имеет длинноцепочечные разветвления, по существу, свободен от геля и характеризуется в расплавленном состоянии вязкостью при сдвиге от 800 до 1600 Па·с, измеренной в соответствии со стандартом ASTM D-3835-90 при 180°C и градиенте потока $\dot{\gamma}=103,7 \text{ с}^{-1}$ капилляром $D=1 \text{ мм}$, $L/D=30$; константой термостойкости K менее чем $1,5 \cdot 10^{-4}$, измеренной в соответствии со стандартом ASTM D-3835, Приложение, при 180°C и градиенте потока $\dot{\gamma}=103,7 \text{ с}^{-1}$ капилляром $D=1 \text{ мм}$, $L/D=30$, прочностью расплава от 2 до 4,5 г и относительным удлинением при разрыве более 30;

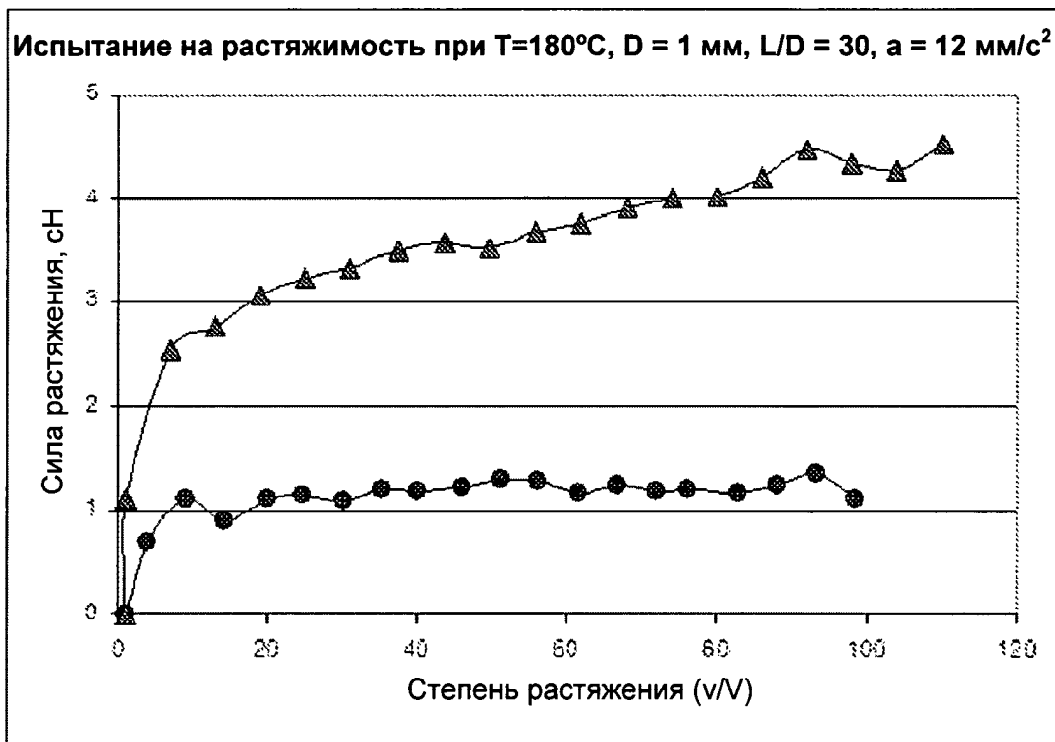
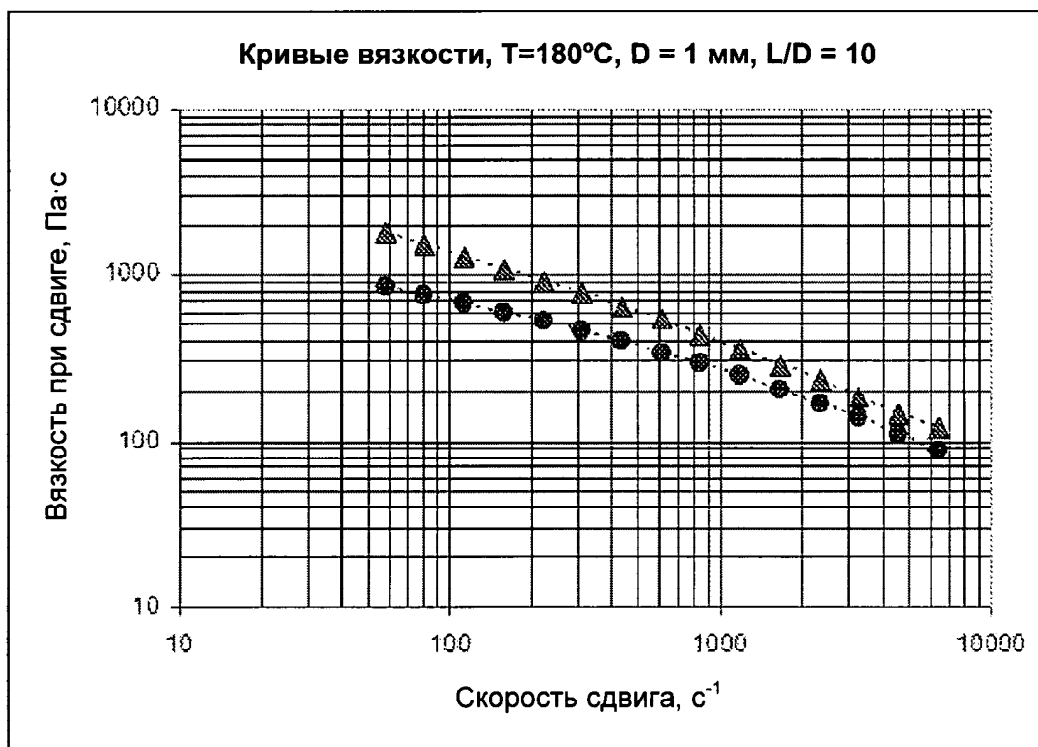
(Б) полимер молочной кислоты.



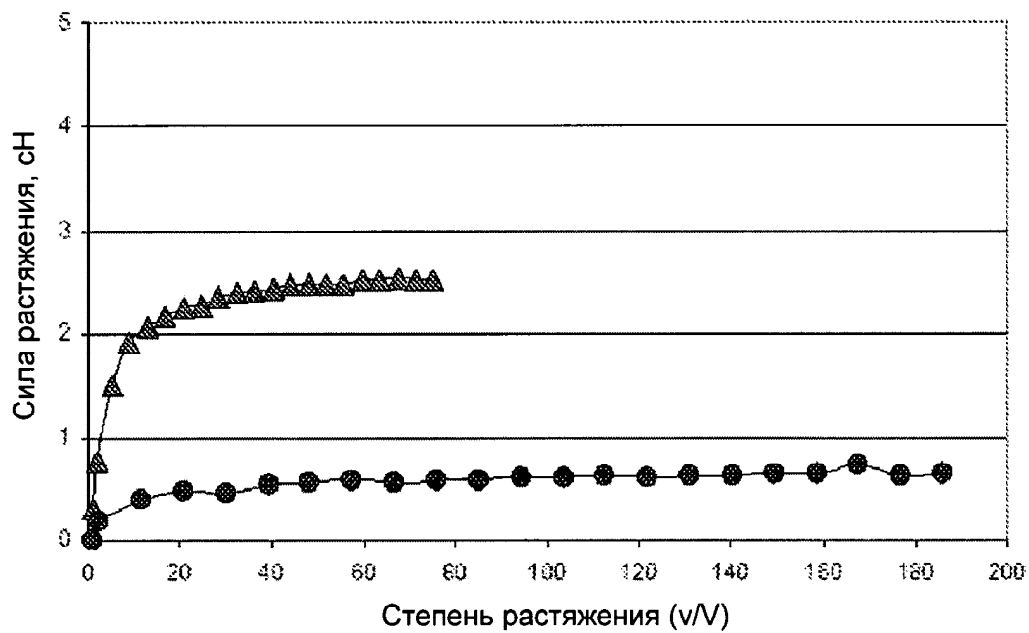
Фиг. 1



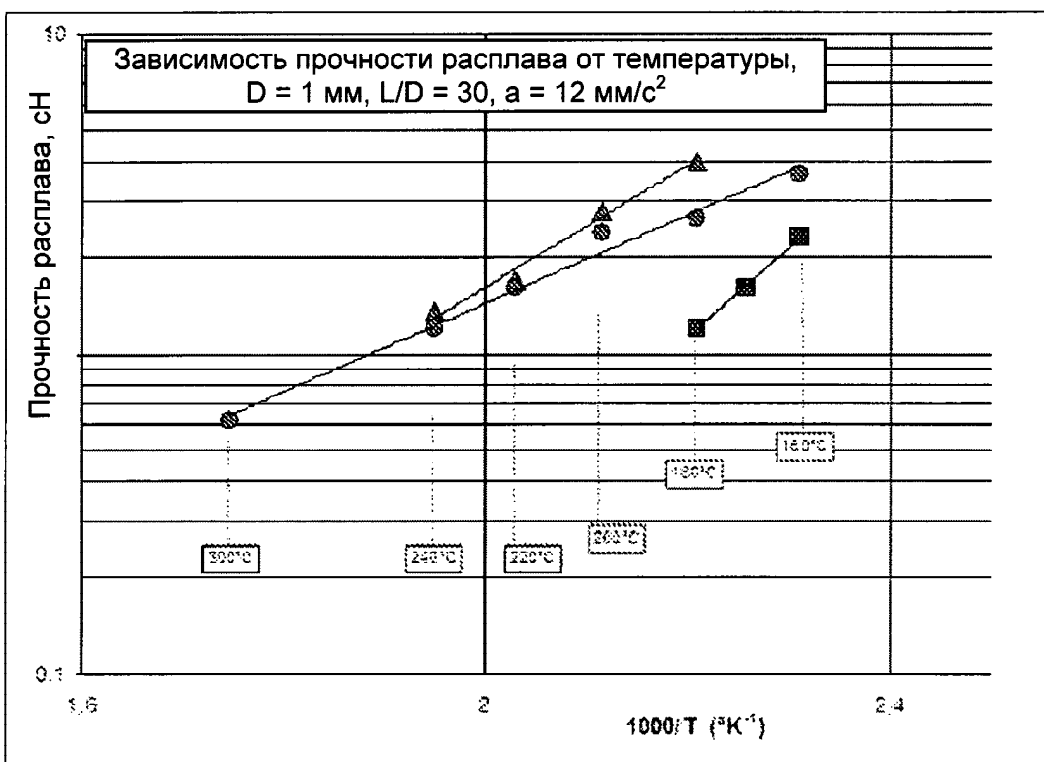
Фиг. 2А



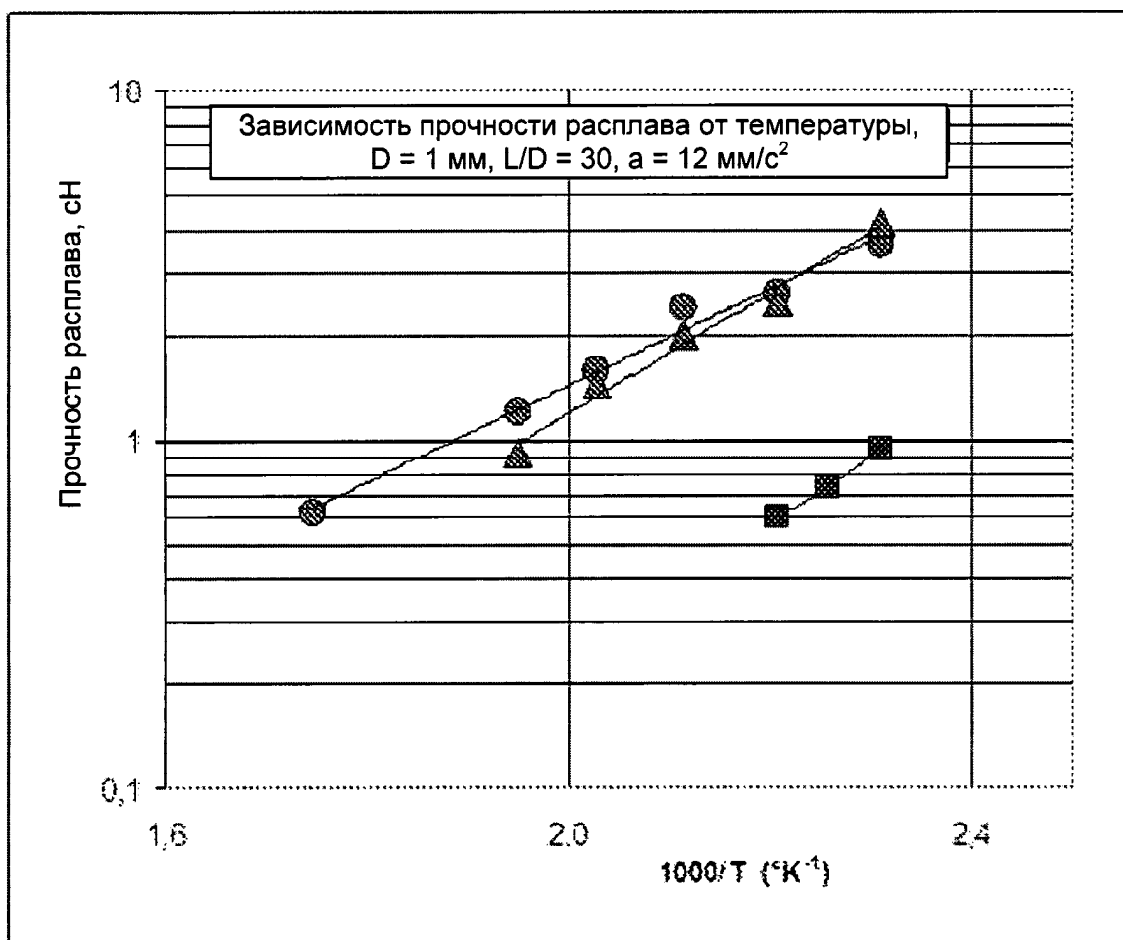
Испытание на растяжимость при $T=180^{\circ}\text{C}$, $D = 1 \text{ мм}$, $L/D = 30$, $a = 12 \text{ мм/с}^2$



Фиг. 3В



Фиг. 4А



Фиг. 4В