



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90109136.7

〔51〕 Int.Cl⁵

C08J 5/18

〔43〕 公开日 1991年5月8日

〔22〕申请日 90.10.5

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

〔30〕优先权

代理人 曹恒兴

〔32〕89.10.5 〔33〕FI 〔31〕894734

〔71〕申请人 生物信息公司

地址 芬兰赫尔辛基

〔72〕发明人 汉纳·劳里·索米内恩

// C08L 91:00

说明书页数: 13 附图页数:

〔54〕发明名称 生物降解覆盖膜及其制备方法

〔57〕摘要

一种可生物降解的薄膜的制备方法，该薄膜由合成聚合物和可生物降解的聚合物组成。通过在酶作用下，生物聚合物颗粒表面分解并释放小分子，将所述可生物降解的聚合物在水悬浮液中制成小颗粒。当达到所希望颗粒大小时，植物油在体系中乳化，得到的用酶蛋白涂敷过的颗粒。同时，用酶使该生物聚合物的降解作用中断，把在前面的步骤中得到的用油涂敷的颗粒从悬浮液中分离出来，除去小分子，然后该颗粒进行预干燥，磨碎。将生物聚合物与合成聚合物和薄膜中常用的其它添加剂在薄膜挤出机中混合，制备最终薄膜。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种生物降解薄膜的制备方法，该薄膜由合成聚合物和可生物降解的聚合物组成，其特征在于该方法包括下述步骤：

a) 在水悬浮液中，在酶作用下，从生物聚合物颗粒表面分解并释放出小分子，由所述的可生物降解的聚合物制成小颗粒；

b) 当达到所希望的颗粒大小时，植物油在体系中被乳化，在步骤a) 中得到的用酶蛋白涂敷过的颗粒被植物油涂敷；同时，用酶使该生物聚合物颗粒的降解作用中断；

c) 从悬浮液中分离出在前面步骤中得到的用油涂敷过的颗粒，除去小分子，然后，将颗粒预干燥并磨碎，

d) 将生物聚合物与合成聚合物和薄膜中常用的其它添加剂在薄膜挤出机中混合，制备最终的薄膜。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于把催化剂加入薄膜中制备最终薄膜。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于通过在薄膜中加入以下原料制备最终的薄膜。

1) 将在步骤c) 中得到的生物聚合物颗粒与构成薄膜原料的合成聚合物进行造粒制成的一种预混合生物聚合物，

2) 可能还有通过催化剂与合成聚合物混合得到的预混合催化剂，和

3) 可能的添加剂及可能的更多的合成聚合物。

4. 根据权利要求1的方法，其特征在于步骤a) 中制备的颗粒大小为0. 5—10微米，最好在5微米以下。

5. 根据权利要求3的方法，其特征在于步骤1) 中可降解的生

物聚合物的比例为 60—80%，最好为 60%。

6. 根据权利要求 1—5 的任一权利要求的方法，其特征在于步骤 a) 中使用的酶是 α —淀粉酶，它分解淀粉糊精，并且最好它是一种其作用由温度决定的酶，或分解来自纤维素的纤维素糊精的内葡萄糖酶，或分解来自纤维素的纤维生物活素的纤维生物活素水解酶。

7. 根据权利要求 1—6 的任一权利要求的方法，其特征在于步骤 b) 中使用的植物油是大豆油，菜籽油或相应的油。

8. 根据权利要求 1—7 的任一权利要求的方法，其特征在于在步骤 c) 中把 CaCl_2 加入到水中，使离子强度，PH 和 Ca^{2+} 浓度适合于 α —淀粉酶，然后加热该混合物，使温度适合于酶，然后借助乳化剂将油混入其中。

9. 根据权利要求 1—8 的任一权利要求的方法，其特征在于磨碎步骤 c) 中的颗粒，使颗粒在加热下相互间高速碰撞，得到绝对干燥的原料。

10. 根据权利要求 3—9 任一权利要求的方法，其特征在于步骤 1) 中用螺杆挤出机进行造粒，然后空气干燥。

11. 根据权利要求 1—10 任一权利要求的方法，其特征在于合成聚合物的熔融指数 S_1 大约为 4。

12. 根据权利要求 2—11 任一权利要求的方法，其特征在于步骤 2) 中使用的催化剂是已知的植物油的氧化剂，例如 Fe^{3+} ， Se^{2+} ， Cu^{2+} 或 Zn^{2+} ，用量为 0.05—1%，最好为 0.5%。

13. 根据权利要求 1—12 任一权利要求的方法，其特征在于最终薄膜中各组份的比例为：0.01—0.1% 催化剂；10—60% 生物聚合物，优选的是 40%；40—80% 合成聚合物，优

选的是60%。

14. 由合成聚合物和可生物降解的聚合物组成的可生物降解薄膜，其特征在于所述可生物降解聚合物以颗粒形式均匀地分布在合成聚合物中，在所述可生物降解的颗粒周围有一层蛋白质膜，然后是一层油膜。

15. 根据权利要求14的薄膜，其特征在于薄膜材料中可生物降解的聚合物和可能的催化剂的比例足以使颗粒之间及可能的催化剂之间通过油层形成物理接触。

16. 根据权利要求14或15的薄膜，其特征在于薄膜厚度是10—80微米。

17. 根据权利要求14—16任一权利要求的薄膜，其特征在于可降解聚合物的粒度小于10微米，优选的为0.05—5微米，根据颗粒大小，它在薄膜中的量为10—60%。

18. 根据权利要求14—17任一权利要求的薄膜，其特征在于可生物降解的聚合物是淀粉，合成聚合物的熔融指数S_I大约为4，例如聚乙烯(LDPE)。

19. 根据权利要求14—18任一权利要求的薄膜，其特征在于催化剂是(例如) Fe^{3+} , Cu^{2+} , Se^{2+} 或 Zn^{2+} ，其量为0.01—0.1%。

20. 根据权利要求14—19任一权利要求的薄膜，其特征在于薄膜中的物质是0.01—0.1%催化剂，10—60%，最好40%生物聚合物和40—90%，最好60%合成聚合物。

说 明 书

生物降解复盖膜及其制备方法

本发明涉及生物降解复盖膜的制备方法，该膜由合成聚合物和生物材料组成。

本发明也涉及由合成聚合物和生物材料组成的生物降解复盖膜。

人们已知植物能在由玻璃或塑料制成的复盖物的暖房内生长，透明的复盖物能使可见光范围内的短波和长波透过，且已知暖房复盖物透过的短波辐射比长波辐射多，这样，在暖房内产生光的热效应，短波辐射被转变成长波辐射。

在早就已知的方法中，暖房的结构以复盖物在地表形成弓形的方式而被用于田地里，使复盖物施用于地表面。在这些田地里的应用中，复盖材料是塑料或纸，植物通过它们生长。这种已知技术具有下述优点：使用透明复盖物使温度升高，使短波辐射转变成热，使用纸复盖物还能防止水份蒸发，而且使用透光的薄膜，能阻止复盖物下杂草的生长。

使用透明复盖物与不使用任何复盖物时一样，都需要相同数量的除草剂，在某些情况下，由于使用了透明复盖物，湿气被浓缩于薄膜的内表面，这样在生长的植物周围形成了杂草生长的良好条件，甚至需要更多的除草剂。而且，薄膜之间露出来的土址（用于固定薄膜的垄）使杂草的生长条件改善。

先前已知的薄膜常常由于紫外线辐射作用而分解成碎片。人们曾试图得到这样的薄膜，它借助于紫外光降解到微生物能继续降解的程度，并最终使薄膜完全降解。然而在这些采用先前的已知的方法中，

降解是不完全的。实际上，由于紫外光不能透过土址使薄膜降解，因此被土址复盖的复盖膜的边缘留在田里。甚至小块土址或薄膜上的尘土阻止使聚合物链降解的紫外光能量进入薄膜。理论上，在植物开始把薄膜复盖起来之后，紫外光使薄膜继续降解到不会在地里引起任何问题的碎片。事实上，由紫外光作用引起的降解是不完全的，由于所谓的复合膜中合成聚合物本身不产生生物降解，因此田地里的塑料越来越多。生物降解作用是在由微生物产生的酶的作用下产生的，由于酶只有在水存在下才起作用，合成聚合物不吸收水份，因此不产生生物降解。

在生物降解速度起重要作用之前，由例如大约 1 2 0 0 0 连续碳原子组成的合成聚合物的分子链应降解到数十个碳原子长的 5 0 0 个小链段。然而在聚合物降解到含有上千个碳原子的链段这一阶段，塑料薄膜的结构基本上已经改变了。以这种方式降解的塑料薄膜会引起严重的自然问题，因此，目前已减少使用这种薄膜，这些问题也是由降解可能产生的毒性残余物引起的。

这种方法也是以前已知的，即生长季节结束后，把薄膜从地里取出来，但是，使用这些薄膜非常昂贵，而且，在先前的已知方法中，主要使用很薄的薄膜，因为它们的制备比较便宜。然而由于薄膜很容易风化。很难从地里除去。在先前已知的解决方案中，由于需要固定垄，薄膜之间必须留下露出来的土壤，因此薄膜只能复盖大约 5 0 — 7 0 % 生长面积。

在申请人较早的申请 F I — 8 9 1 9 0 5 中，薄膜的降解问题已得到改善，通过用绗缝的办法把薄膜固定在被种植的表面，这样整个生长面积会被薄膜复盖了。在 F I — 8 9 1 9 0 5 号

申请的解决方案中，因为整个薄膜都在地面上，改善了紫外光使薄膜降解。然而，由于已知的薄膜不产生生物降解，即使使用了可紫外降解的薄膜，仍然有越来越多的塑料留在地里。

可生物降解的材料之所以能降解是由于它们的化学结构不同，当它们放在土里或者以另一种方式使它们与微生物接触时，在微生物能生长的条件下，通过微生物如食用伞菌和细菌的作用使它们降解。在此使用的术语“可生物降解的”是指在这种类型的降解中，降解是通过生物组织如微生物的作用而产生的。当我们参考例如乙烯聚合物的降解时，在不同的添加剂或其它物质的作用下，乙烯聚合物降解成小片，使用术语“可降解的”，这种类型的降解与微生物无关。

人们已经尝试研究塑料薄膜的生物降解，甚至采用不同的方法进行证明，例如用霉菌培养的方法。（与 A S T M 标准方法， S T E G — 2 1 — 7 0 1 9 8 0 比较，该方法用于研究塑料的所谓生物降解）。然而，霉菌在塑料薄膜上生长不表现出任何关于生物降解情况，尽管霉菌在生长。人们认为霉菌在塑料薄膜上的生长与薄膜中添加剂的量有关，而对合成聚合物本身没有影响。

一般，据说如果薄膜材料不含抗氧剂，而含有例如使合成聚合物分子的 C — C 键断裂的紫外催化剂，则薄膜材料就降解成碎片。如果塑料分子含有双键，甚至没有任何催化剂而只用很少的能量就被降解。

合成材料的生物降解需要亲水性水溶性基团。聚合物必须断开，形成能进行酶降解的亲水性基团，例如羧基或羧基。薄膜的生物降解产物必须是水，二氧化碳和生物量。

人们已经做了若干次尝试，制备由合成聚合物和生物聚合物相结合而组成的可生物降解的薄膜，其中通常加入对紫外光敏感的催化剂。用光使合成聚合物降解的物质作催化剂是已知的，例如可从 E P — 2 3 0 1 4 3 公开专利中得知。

可以认为如果借助于可生物降解的聚合物，使合成塑料含有亲水性基团，则它能吸收水份。淀粉是本发明中最便宜的可生物降解的聚合物。由于淀粉的价格低于聚乙烯，所以使用淀粉明显地降低了薄膜的生产成本。如果单独使用淀粉，形成的薄膜很脆，对水很敏感，通常淀粉必须与能应用于薄膜上能得到满意产品的其它物质结合使用。聚乙烯（P E）是使用最普遍的用于制备所需物理性能的薄膜的合成聚合物，然而，用高淀粉比例（淀粉 $>30\%$ （重量））的组合物用吹塑技术生产 P E — 薄膜的早期尝试未获得成功。其原因是淀粉是一种颗粒很粗的物质（粒度为 20—150 微米），不能制成薄膜。此外在吹塑技术中，用正常的吹塑温度（170—200°C）进行吹塑时，淀粉颗粒和熔融的物料以不同的速度移动这就是形成带孔的脆的和易碎的薄膜的原因。换言之，用吹塑法不可能制得这样的薄膜，因为这样的薄膜太厚。

以前也曾试图在淀粉颗粒周围引入化学键有助于合成聚合物的混合。这样的薄膜在 U S — 4, 337, 181, G B — 1, 487050 和 G B — 1485833 公开专利中已描述了。在这些已知薄膜中，由于该材料至少在理论上湿润到某种程度，因此理论上酶能使该材料降解，然而这是一种非常昂贵的技术，尽管如此该材料还有下述缺点：抗张强度差，必须制成厚膜，膜不能拉伸。

人们也曾试图在薄膜材料中加入其它活性基团，例如双键。当该

材料含有双键并与氧和金属催化剂（如 Fe^{3+} ）反应时，形成反应性过氧化物—C—O—O—C—。这样，形成游离氧原子和游离基，在它们的作用下碳原子之间的双键降解，例如形成羧基和断开的碳氢键。这一现象已被应用于包含金属催化剂的薄膜中（例如 E P — 86310154.9 专利公开）。如果周围有水，当薄膜材料含有羧基 R COOH 时，通过被生物的酶作用而降解，换言之，通过向薄膜材料中加入活性基团和催化剂，在一定条件下能得到可生物降解的 RCOOH —基团。要制备这些材料也很贵。

在 U S P 4 3 3 7 1 8 1 中，使用添加剂中和共聚物中的部分官能羧基，淀粉、乙烯、丙烯酸共聚物，还可与聚乙烯混合，吹塑成薄膜。该方法使得应用湿淀粉成为可能，但需要贵重的添加剂。按照 E P 0 2 3 0 1 4 3 专利公开，使用含有光敏物质和乙烯／一氧化碳共聚物的可光降解的物质，可使光降解变得更为方便，优选的光敏物质是重金属二硫代氨基甲酸盐或重金属二硫代膦酸盐。如已经说明的那样，含有羧基的乙烯共聚物可用紫外光降解，但其寿命不长。

另外，U S P 3 9 0 1 8 3 8 作为现有技术提出来，它包含由可生物降解的热塑性聚合物和可降解的乙烯聚合物组成的薄膜，热塑性聚合物和乙烯聚合物在通用混合器中进行混合并在磨中粉碎。从 G B 专利 1 4 8 3 8 3 8 可知，这样的可生物降解的薄膜是已知的，它含有均匀地分散在形成非生物降解的不溶于水的薄膜材料中的可生物降解的物质，可生物降解的物质的量为薄膜材料重量的 40—60%（重量）。在该方法中，可生物降解的物质是能吸水的细粉末。在该专利的解决方案中，薄膜是由这些物质的分散液制成的，换句话说，薄膜是由在有机溶剂中或水体系中的分散液制成的，根据其物理性质，

它完全不能用作物生长薄膜。

总之，一般认为复盖膜的降解有两方面的问题，一方面复盖膜一旦使用，不希望它们产生降解，另一方面，当它们用过后必须返回到生态系，不对环境产生有害影响。那么大分子应分解成较小的化合物，这些化合物本身又可作微生物的食物，从而返回到食物链。大部分工业乙烯基塑料（如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯）和芳烃聚酯耐微生物降解。被生物降解的聚合物只是那些深度氧化产物，例如纤维素，脂族聚酯和聚酯基聚氨酯的衍生物。由于它们可降解成水溶性短键，所以可用作微生物的食物。降低分子量及改变化学结构的处理使聚合物曝露于微生物的生物降解作用下，例如，用硝酸酸化聚乙烯时，获得蜡状化合物，它能使喜温的食用伞菌在上面生长。强紫外辐射也能使塑料发生化学变化，例如形成羧基，酮就是微生物代谢作用的一部分。

因此紫外辐射，可光降解的添加剂，地表面形状，添加剂，抗氧剂和分子量对聚乙烯的生物降解作用都有影响，可用石蜡的生物降解与聚乙烯的降解进行比较，开始降解时，主要影响因素是紫外光和或氧化剂，但羧基一旦形成后，微生物开始进攻这些基团，使聚乙烯键降解成较小的链段，最终产物为二氧化碳和水。生物降解和环境因素有很强的协合作用，因为降解作用是各种因素包括温度，紫外光，水，微生物和它们的食物相结合的结果，因此其结果决不能只用一种因素进行解释。水的存在是生物降解的必要条件。

本发明的目的是一种薄膜，该薄膜先紫外光降解，然后生物降解，尽管如此，该薄膜的强度能维持一个生长季节，然后在下一个生长季节期间被生物降解。

更详细地说，本发明的目的是是一种薄膜，该薄膜可用紫外光降解，它能键合水，因此也是可生物降解的，本发明的意图是制备分两步降解的一种材料，首先将该材料粉碎，当其处于土址中时最终被生物降解，该薄膜必须有一定的机械强度，使它能经受应用条件，并且最迟在下一个生长季节期间降解，也就是说在第一个生长季节之后才发生最终的生物降解。

更详细地说，本发明的目的是制备一种以合成聚合物（例如聚烯烃，如聚乙烯或聚丙烯）和可生物降解的聚合物（例如淀粉或纤维素）为基础的可生物降解的薄膜。

此外，本发明的目的是为了避免由生物聚合物和合成聚合物组成的早期材料的缺陷，也就是厚而脆的薄膜，昂贵的制备技术及不完全的或太慢的生物降解这些缺陷。

为达到上述目的，本发明的方法的主要特征在于该方法包括下述步骤：

a) 借助于酶的作用，在水悬浮液中把所述的可生物降解聚合物分解成小颗粒，从生物聚合物颗粒表面分解并释放出分子量小的化合物，

b) 当达到所需颗粒大小时，植物油在体系中被乳化，在步骤(a)中得到的用酶蛋白涂敷的颗粒再用植物油涂敷，同时，酶的降解作用中断。

c) 从悬浮液中分离出在上面步骤中得到的用油涂敷过的颗粒，除去小的分子，然后，将颗粒预干燥，再磨碎，

d) 用薄膜挤出机制备最终的薄膜，生物聚合物与合成聚合物和薄膜常用的添加剂在挤出机中混合。

本发明塑料薄膜的又一个主要特征是：

所述的可生物降解聚合物以颗粒状均匀地分布在合成聚合物中，在可生物降解的颗粒周围有一个蛋白质层，该蛋白质层被油膜复盖。

本发明的优选实施方案具有从属权利要求的特征。

下面详细说明本发明，但并不意味着对本发明的限制。

用于本发明的合成聚合物可以是任何烯烃并且其熔融指数是没有问题的。线性化合物（如LLDPE，LDPE或HDPE）或支链化合物两者均能使用，然而这些聚合物应具备一定的性质。例如，合成材料和生物材料必须相适应。换句话说在可能使用的预混合制剂或原批料的制备中以及在薄膜的吹塑和拉伸中，与合成聚合物混合的生物聚合物必须能耐受合成聚合物的熔融温度。在本发明中，生物聚合物能均匀地分布在合成聚合物中是由于其颗粒小和涂敷方法的结果。此外聚合物必须不含防止紫外光降解和过氧化物降解的抗氧剂。所用的生物聚合物可用不同的原料制备，例如淀粉，纤维素，黑麦面粉，小麦面粉和其它被碾磨的生物材料。在生物聚合物与合成聚合物混合的早期尝试中由于颗粒太大而产生一些问题，它不能制成薄膜，此外大颗粒很难混合到熔融体中。本发明中，使用小于10微米的小颗粒，最好为0.5—5微米，制得的薄膜厚度为20—40微米，在有些情况下甚至制得10微米厚的薄膜。当颗粒大小象本发明中的那么小时，合成聚合物薄膜中很容易含有40%未经化学改性的生物聚合物材料。先前的已知方法不能用碾磨法制得这样小的颗粒。例如 α -淀粉酶(α -1,4-葡聚糖-4-葡聚糖水解酶)使从较大颗粒逐渐释放出来的淀粉糊精分解。如果使用纤维素，可用纤维素酶，如1,4

α -D-葡聚糖酶，它使来自纤维素的纤维素糊精或纤维生物活素水解酶分解，其产物为纤维生物活素，这样，生物聚合物最终被完全降解并溶于水中。当仅仅希望使本发明的生物聚合物颗粒降解到一定大小时，当获得所需要的粒径后，通过向猛烈搅拌的悬浮液中加入植物油及通用的乳化剂，可容易地使该工艺过程中断，这样在颗粒表面的酶蛋白上形成植物油层，如大豆油，菜籽油或其它相应的油。生物聚合物和油的单纯混合并不导致所希望的最终结果，但生物聚合物颗粒溶于水，例如把氯化钙(CaCl_2)加入悬浮液中，使离子强度适合于酶，在 α -淀粉酶的情况下，酶的辅助因素 Ca^{2+} 浓度适合于 α -淀粉酶的作用。并调节悬浮液的 pH 值，使其适合于酶的作用。按照本发明，使用 α -淀粉酶较好，其活性由温度决定（例如高温 α -淀粉酶 K L A A）。如果使用淀粉，生物聚合物先在冷水中进行混合以防止凝胶化，然后使该体系温热到适合于酶作用的温度，在使用 K L A A 的情况下大约为 55°C。

整个工艺过程在一大反应器中进行，反应器中有一个用罩罩着的混合器。用已知方法例如用恒温器调节温度。向该系统中加入酶，当酶的活性和其它性质给定时，精确地调节混合物的温度，pH 值及离子强度，并确定降解所需的时间，得到所要求的颗粒大小。确定酶的浓度，使其能定量地复盖生物聚合物颗粒，这样在颗粒上形成一层蛋白质。当达到新要求的颗粒大小时，借助于乳化剂以小液滴加入油，结果在围绕着生物聚合物颗粒的蛋白质层周围形成油层，由于油使酶与水分离并使它与酶蛋白结合，从而阻止酶的作用，降解工艺立即停止。在上述方法中油层聚集在蛋白质层周围，油的量为生物聚合物量的 0.5—15%，这是由生物聚合物的质量及混合条件决定的。在

这一阶段，把油加入生物聚合物—酶体系中，进一步猛烈搅拌该混合物，然后迅速降温，最好降到10°C以下。现在，希望用蛋白质和油涂敷的制得的颗粒从悬浮液中分离出来，并与溶于悬浮液中的小分子分离，在用淀粉的情况下首先与糊精分离，并与较低的糖分离，这时，停止混合，通过使它们沉淀或离心，把颗粒从悬浮液中分离出来。从本发明的观点出发，极其重要的是得到的生物聚合物颗粒没有分解产物，因为，如果相反，在制备最佳原批料中及制备薄膜过程中会重新形成大颗粒，例如，在制备温度下糊精被燃烧。例如，酶分解淀粉糊精得到小的颗粒，必须从混合物中除去分解的糊精，因此，颗粒被离心分离或轻轻倒出。重要的是要除去所有的糊精，干燥前用水洗涤颗粒，然后磨碎并与其它薄膜材料混合。不直接进行干燥，因为这样会形成颗粒凝聚物，它含有小分子如糊精，因此必须用倾机法或离心法分离颗粒，除去水相。分离后，用（例如）喷雾干燥法使悬浮液中的颗粒干燥。干燥以后把颗粒磨碎。最好用所谓的F P方法（Oy Finnpulva Ab提出的一种精细粉碎技术，参考它们的小册子）进行磨碎。该方法是这样进行的，颗粒在高压下在小容器中迅速地相互碰撞，换句话说，它们不是机械粉碎。空气和被磨碎的混合材料通过两个切口导入处于合适角度的碰撞线，温度保持在合适的范围内，在该温度下材料绝对干燥，然而，本发明中也可以用其它已知的方法（即使不是优选的）进行粉碎，例如用碾磨法。磨碎以后，最好在螺杆挤出机中使颗粒和合成聚合物一起造粒，该颗粒含有大约60—70%生物聚合物。这些颗粒构成所谓原批料或预混合制剂，它含有生物聚合物和合成聚合物。把从螺杆挤出机出来的熔块切成小球并在空气中冷却，还可用水冷却，然后干燥。合适的合成聚合物的例子是

聚乙烯。一般聚合物不能进行造粒，除非它有随生物聚合物而定的合适的熔融指数。这些颗粒构成生物聚合物和合成聚合物的预混合制剂。

如果希望薄膜中含有催化剂，也可制备颗粒状的第二种预混合制剂，它由金属催化剂和能在挤出机中进行加工的合成聚合物组成。例如金属催化剂是无水 FeCl_3 ，它在预混合物中的浓度为 0.1—1%。其它适用的金属催化剂有 Cu^{2+} , Se^{2+} , Zn^{2+} ，也就是说，它们为已知的植物油的氧化剂，当 $\text{C}-\text{C}$ 键断开时，为了形成羧基，这种已知的氧化剂是必要的。这样，从这些基团开始碳链被生物降解。

所使用的聚合物的熔融指数最好大约为 4，这就是说塑料薄膜的制备温度为 150°C。因为在优选实施方案中已经制得了催化剂和生物聚合物两者的各自的预混合制剂（“原批料”），在该情况下不在真正的薄膜挤出机中进行有效的混合，代替的是在上述挤出机中已经进行的预混合。如果使用催化剂的话，最好使催化剂与生物聚合物分开的时间尽可能长。

在优选的实施方案中，把原料加到真正的薄膜挤出机中制备最终的薄膜：

a) 催化剂预混合料（原批料 I）包含 0.1—1% 金属催化剂和合成聚合物，

b) 聚合物预混合料（原批料 II）包含 60—80%，最好约 60% 生物聚合物和合成聚合物，和

c) 另外，如果希望并根据情况，还可在薄膜挤出机中进一步加入（例如）1—50% 合成聚合物和添加剂，如颜料及其它光学试剂。

所有那些希望在最终薄膜中存在的化合物都在该薄膜挤出机中进行混合。

薄膜对辐射的透射和吸收决定于加入的颗粒量及所谓的颜料组份。可通过把颜料压入薄膜表面或者将其与薄膜材料混合的方法来加入颜料。使用的颗粒越少，粒度越大，最终薄膜的降解时间越长。另一方面，使用的油或催化剂越多，降解时间就越短。

使催化剂与膜材料保持分开，直到在尽可能后面的步骤中加入到薄膜中，但由于不能肯定土壤中是否有足够的催化剂或者紫外光的降解效果是否充分，一般把催化剂加到薄膜中。直到它到达土壤为止，本发明的材料基本上是干燥的。选择生物聚合物的量及颗粒大小，使它们之间相接触，能吸收水份变湿，这样能用微生物降解。当生物聚合物和合成聚合物的比例合适时，该薄膜在所要求的时间内不碎裂。如果薄膜材料中的颗粒太多，强度性能就变差。通过本发明，所需量的生物聚合物均匀地包含在膜和薄膜中，使膜进行生物降解。由于所有添加剂都具有良好的性能，当它们降解时可作土壤改性剂，因此当薄膜降解时，土壤能得到新的营养。本发明的复盖膜特别有利于植物的生长，它在环境中降解，根据使用（1个月到2年）调节其降解速度。通过考察薄膜的种类（breadth），固定技术和气候条件，来调节薄膜的强度，使它能经受应用条件。并根据用途调节生物材料的颗粒大小。

本发明的薄膜也能作包装材料使用。

本发明提供一种薄膜中含有活性基团的新办法，如生物材料用化学活性基团，用植物油涂敷，它们直接对聚合物的碳一碳键起作用，本发明的颗粒涂层对于合成聚合物的混合颗粒有积极影响。

使用中，把易吸收光的薄膜层对着土壤表面放置，整个薄膜固定在地基表面，调节薄膜降解的速度和方法，使杂草在生长季节期间不

结种子。使该薄膜维持到生长季节结束，并通过“碎片形式”进行降解，这些碎片对收获来说是无害的。在下一个生长季节开始产生最终分解。

本发明薄膜材料的变化可能性范围很大，它具有若干优点。

该薄膜在我们提出的方法中能非常有利地得到使用，植物生长表面的所有面积会被薄膜覆盖，该方法还能阻止杂草的生长（芬兰专利申请号 891906，“Kateviljelyssä käytettävä istutuskalvo ja mikrokasvihuone”）。

该薄膜透光，植物只有在播种和栽植时透过薄膜。薄膜的使用使植物生长的平均温度升高并保持湿度，与此同时能防止土壤中形成温度或湿度梯度，在薄膜下，土壤使草生长过快，也就是说，生物活性增加了并能防止土壤（Comprimation）。植物吸收的食物改善了，需要的肥料减少了，通风（ventilation）较早并增加了产量，植物的抗病能力及保存性能得到改善。

该复盖膜和我们提出的复盖生长技术形成了一种新的生长栽培方法，采用我们开发的使用方法，可很好地利用其优点。（专利申请号 891905，“Menetelmä ja laite kateviljelyssä käytettävän kalvon kiinnittämiseksi”）。

下面是本专利的权利要求书，在由权利要求定义的本发明范围内，可改变本发明的具体内容。