(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114407469 A
(43)申请公布日 2022.04.29

(21)申请号 202210008105.6
(22)申请日 2017.06.13
(30)优先权数据
102016000060486 2016.06.13 IT
(62)分案原申请数据
201780036709.9 2017.06.13
(71)申请人 诺瓦蒙特股份公司
地址 意大利诺瓦拉
(72)发明人 R·庞帝 C·拉索
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
代理人 杨立芳
(51)Int.Cl.
B32B 27/36(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
B32B 27/08(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08L 67/04(2006.01)
A01G 13/02(2006.01)
C08L 25/14(2006.01)
C08L 3/02(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B65D 65/40(2006.01)
B65D 65/46(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

多层可生物降解膜

(57)摘要

本发明涉及多层可生物降解膜,其尤其适合于制造包装并除了高水平的机械性能之外还表现出明显的光学透明性能。

CN 114407469 A

1.包括至少一个第一层A和至少一个第二层B的多层膜,其中层A和B具有A/B/A的相互排列,其中所述层A和层B彼此不同,其中层A包含脂族和/或脂族-芳族可生物降解聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物和其中层B包含:

i)相对于组分i.-v.的总量,30-95重量%的至少一种聚酯,其包含:

a)二羧酸组分,相对于总二羧酸组分含有:

a1)35-70摩尔%衍生自至少一种芳族二羧酸的单元;

a2)65-30摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元;和

a3)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元;和

b)二醇组分,相对于总二醇组分包含:

b1)95-100摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元;和

b2)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元;

ii)相对于组分i.-v.的总量,0.1-50重量%的至少一种天然来源的聚合物,

iii)相对于组分i.-v.的总量,1-40重量%的至少一种聚羟基烷酸酯;

iv)相对于组分i.-v.的总量,0-15重量%的至少一种无机填料;和

v)相对于组分i.-v.的总量,0-5重量%的至少一种包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物的交联剂和/或扩链剂,所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧化物、酸酐、二乙烯基醚基和它们的混合物。

2.根据权利要求1的多层膜,其中层A中的所述脂族-芳族聚酯包含:

c)二羧酸组分,相对于总二羧酸组分包含:

c1)35-70摩尔%衍生自至少一种芳族二羧酸的单元;

c2)65-30摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元;和

c3)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元;和

d)二醇组分,相对于总二醇组分包含:

d1)95-100摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元;和

d2)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

3.根据权利要求2的多层膜,其中组分c2中的饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物包含至少50摩尔%至少一种选自琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯和它们的混合物的酸。

4.根据权利要求3的多层膜,其中组分c2中的饱和脂族二羧酸选自己二酸和壬二酸或它们的混合物。

5.根据权利要求1-4中任一项的多层膜,其中除了层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯之外,所述层A还包含1-40重量%的至少一种聚羟基烷酸酯,相对于层A的总量。

6.根据权利要求1-5中任一项的多层膜,其中层B中的聚酯的组分a2的饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物包含至少50摩尔%至少一种选自琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯和它们的混合物的酸。

7.根据权利要求6的多层膜,其中所述组分a2中的饱和脂族二羧酸选自己二酸和壬二酸或它们的混合物。

8.根据权利要求1-7中任一项的多层膜,其特征在于根据标准ASTM D1003测量的大于90%的透光率值、小于65%的雾度值和大于20%的透明度。

9.根据权利要求1-8中任一项的多层膜,在根据UNI11355的家庭堆肥化处理条件下可生物降解。

10.根据权利要求1的多层膜,其中所述层A和层B彼此不同。

11.根据权利要求1的多层膜,其中所述多层膜的层A的组成不含有淀粉。

12.包括根据权利要求1-11中任一项的多层膜的包装。

13.根据权利要求12的包装,所述包装选自携带商品的袋子和食品包装袋。

14.根据权利要求13的用于水果和蔬菜的袋。

15.包括根据权利要求1-11中任一项的多层膜的地膜。

多层可生物降解膜

[0001] 本发明专利申请是申请号2017800367099、申请日2017年6月13日、发明名称“多层可生物降解膜”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 描述

[0003] 本发明涉及尤其适合用于制造各种包装，尤其是携带商品的袋子和食品包装袋例如用于水果和蔬菜的袋的多层可生物降解膜。除了具有高水平的机械性能，尤其是高弹性模量之外，所述膜还具有明显的光学透明性能。

[0004] 包装，尤其是食品包装袋例如用于水果和蔬菜的袋的制备要求使用结合了好的机械性能与对消费者有利的其它性能，例如尤其是光学透明性能的膜，所述光学透明性能使消费者能够通过从外面识别所含物品而使用包装。

[0005] 在可生物降解包装领域，除了机械和光学问题之外，还需要使用一旦已经完成其主要用途就能够降解的材料，从而不会在环境中产生废物积累。开发组合了这些不同性能的可生物降解膜事实上是一个挑战，这种挑战要求通常彼此非常不协调的不同需求得到平衡。事实上，虽然可以通过使用分担膜的最终性能中的每一种的材料(根据它们的不同特性)的组合物达到机械性能和生物降解性的特别标准，但是达到高的光学透明性能经常特别被所述组合物的多相性质妨碍。对于可生物降解包装膜的制造商来说，这意味着他们必须决定是否使用具有高水平机械和生物降解性能和非最佳光学透明性能的膜或反之使用与包装的光学性能有关的方面，从而接受在机械和生物降解性能方面次等的性能。

[0006] 因此如果可以开发能够平衡这些对立要求的膜，即因此表现出高水平生物降解性和机械性能，尤其是高弹性模量，和明显的光学透明性能的膜，则这将使克服上述所存在的问题成为可能。

[0007] 本发明解决这一问题并提供能够合适地平衡这些不同要求的解决方案。特别地，本发明涉及包括至少一个第一层A和至少一个第二层B的多层膜，其中所述层A和层B彼此不同，其中层A包含可生物降解脂族和/或脂族-芳族聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物，和其中层B包含：

[0008] i)相对于组分i.-v.的总量，30-95重量％，优选50-85重量％的至少一种聚酯，其包含：

[0009] a)二羧酸组分，相对于总二羧酸组分包含：

[0010] a1)35-70摩尔％，优选40-60摩尔％，更优选45-60摩尔％衍生自至少一种芳族二羧酸的单元；

[0011] a2)65-30摩尔％，优选60-40摩尔％，更优选55-40摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元；

[0012] a3)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0013] b)二醇组分，相对于总二醇组分包含：

[0014] b1)95-100摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0015] b2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元；

[0016] ii)相对于组分i.-v.的总量，0.1-50重量％，优选5-40重量％的至少一种天然来

源的聚合物；

[0017] iii)相对于组分i.-v.的总量，1-40重量％，优选2-30重量％的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0018] iv)相对于组分i.-v.的总量，0-15重量％的至少一种无机填料；

[0019] v)相对于组分i.-v.的总量，0-5重量％，优选0-0.5重量％至少一种包含至少一种具有两个和/或更多官能团的化合物的交联剂和/或扩链剂，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧化物、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物。

[0020] 根据本发明的多层膜的一个特别的特征是其层结构包括至少一个包含脂族-芳族和/或脂族可生物降解聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物的层(层A)和至少一个包含聚合物组合物的层(层B)，所述聚合物组合物包含组分i.-v.。已经令人惊奇地发现，具有这种材料组合的多层膜具有出奇好的机械性能、生物降解和光学性能，从而使得它适合于制备各种包装。

[0021] 特别地，根据本发明的多层膜的层B结构上包含连续相和分散相，从而使所述膜在工业堆肥化处理条件下，更优选在家庭堆肥化处理中根据标准UNI11355是可快速生物降解的。所述膜还具有高水平的机械性能且是极其薄的；如果例如呈不超过50cm高，不超过40cm宽(有或者没有角撑板)的袋子形式且在具有手柄的袋子情况下，所述手柄具有5-3cm的宽度和小于15μm，更优选小于12μm的厚度，则所述袋子在jogging test条件下能够承载至少3kg，甚至更优选至少4kg的重量。作为举例，一种类型的手工jogging test可以认为是从地面提升袋子40cm连续10次而没有产生任何撕裂。虽然个体层B的结构具有的光学性能显著低于广泛地用于生产包装的不可生物降解材料，例如HDPE的那些，但是根据本发明的多层膜由于其结构(提供至少一个层A和至少一个层B的组合)而具有与HDPE的那些相似的光学性能，同时维持层B的生物降解性特性(工业堆肥化处理，更优选家庭可堆肥化处理能力和/或在涉及厌氧生活的处理前的机械混合方法中的可分散性)。特别地，多层膜具有大于90％，优选大于91％的透光率性能，小于65％，优选小于55％的雾度和大于20％，优选大于40％的透明度。

[0022] 本发明还涉及各种包装，尤其是携带商品的袋子和食品包装袋例如包括所述多层膜的食品和蔬菜袋。

[0023] 根据本发明的多层膜包括至少一个层A和至少一个层B，优选特征在于选自A/B和A/B/A的相互排列。

[0024] 尤其地，本发明涉及以下方案：

[0025] 第1项.包括至少一个第一层A和至少一个第二层B的多层膜，其中所述层A和层B彼此不同，其中层A包含脂族和/或脂族-芳族可生物降解聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物和其中层B包含：

[0026] i)相对于组分i.-v.的总量，30-95重量％的至少一种聚酯，其包含：

[0027] a)二羧酸组分，相对于总二羧酸组分含有：

[0028] a1)35-70摩尔％衍生自至少一种芳族二羧酸的单元；

[0029] a2)65-30摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元；

[0030] a3)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0031] b)二醇组分，相对于总二醇组分包含：

[0032] b1)95-100摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0033] b2)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元；

[0034] ii)相对于组分i.-v.的总量,0.1-50重量%的至少一种天然来源的聚合物,

[0035] iii)相对于组分i.-v.的总量,1-40重量%的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0036] iv)相对于组分i.-v.的总量,0-15重量%的至少一种无机填料；

[0037] v)相对于组分i.-v.的总量,0-5重量%的至少一种包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物的交联剂和/或扩链剂,所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧化物、酸酐、二乙烯基醚基和它们的混合物。

[0038] 第2项.根据第1项的多层膜,其中层A中的所述脂族-芳族聚酯包含：

[0039] c)二羧酸组分,相对于总二羧酸组分包含：

[0040] c1)35-70摩尔%衍生自至少一种芳族二羧酸的单元；

[0041] c2)65-30摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元；

[0042] c3)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0043] d)二醇组分,相对于总二醇组分包含：

[0044] d1)95-100摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0045] d2)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

[0046] 第3项.根据第2项的多层膜,其中组分c2中的饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物包含至少50摩尔%至少一种选自琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯和它们的混合物的酸。

[0047] 第4项.根据第3项的多层膜,其中组分c2中的饱和脂族二羧酸选自己二酸和壬二酸或它们的混合物。

[0048] 第5项.根据第1-4项中任一项的多层膜,其中除了层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯之外,所述层A还包含1-40重量%的至少一种聚羟基烷酸酯,相对于层A的总量。

[0049] 第6项.根据第1-5项中任一项的多层膜,其中层B中的聚酯的组分a2的饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物包含至少50摩尔%至少一种选自琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯和它们的混合物的酸。

[0050] 第7项.根据第6项的多层膜,其中所述组分a2中的饱和脂族二羧酸选自己二酸和壬二酸或它们的混合物。

[0051] 第8项.根据第1-7项中任一项的多层膜,其中层A和B具有选自A/B和A/B/A的相互排列。

[0052] 第9项.根据第8项的多层膜,其中层A和B具有相互A/B/A排列。

[0053] 第10项.根据第1-9项中任一项的多层膜,其特征在于根据标准ASTM D1003测量的大于90%的透光率值、小于65%的雾度值和大于20%的透明度。

[0054] 第11项.根据第1-10项中任一项的多层膜,在根据UNI11355的家庭堆肥化处理条件下可生物降解。

[0055] 第12项.包括根据第1-11项中任一项的多层膜的包装。

[0056] 第13项.根据第12项的包装,选自携带商品的袋子和食品包装袋。

[0057] 第14项.根据第13项的用于水果和蔬菜的袋。

[0058] 第15项.包括根据第1-11项中任一项的多层膜的地膜。

[0059] 层A

[0060] 至于层A,其包含至少一种脂族和/或脂族-芳族聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物。在脂族-芳族聚酯情况下,其优选包含:

[0061] c)二羧酸组分,相对于总二羧酸组分包含:

[0062] c1)35-70摩尔%,优选40-60摩尔%,更优选45-60摩尔%衍生自至少一种芳族二羧酸的单元;

[0063] c2)65-30摩尔%,优选60-40摩尔%,更优选55-40摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元;

[0064] c3)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元;

[0065] d)二醇组分,相对于总二醇组分包含:

[0066] d1)95-100摩尔%衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元;

[0067] d2)0-5摩尔%衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

[0068] 组分c1中的芳族二羧酸优选选自苯二甲酸型芳族二羧酸,优选对苯二甲酸或间苯二甲酸,更优选对苯二甲酸,和杂环形二羧酸芳族化合物,优选2,5-呋喃二羧酸、2,4-呋喃二羧酸、2,3-呋喃二羧酸、3,4-呋喃二羧酸,更优选2,5-呋喃二羧酸,它们的酯、盐和混合物。在一个优选的实施方案中,所述芳族二羧酸包含:

[0069] -1-99摩尔%,优选5-95摩尔%,更优选10-80摩尔%对苯二甲酸、其酯或盐;

[0070] -99-1摩尔%,优选95-5摩尔%,更优选90-20摩尔%2,5-呋喃二羧酸、其酯或盐。

[0071] 组分c2中的饱和脂族二羧酸优选选自饱和C_2-C_{24},优选C_4-C_{13},更优选C_4-C_{11}二羧酸,它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4烷基酯,它们的盐和它们的混合物。优选地,饱和脂族二羧酸选自琥珀酸、2-乙基琥珀酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十六烷二酸、十八烷二酸和它们的C_{1-24}烷基酯。在本发明的一个优选的实施方案中,饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物包含至少50摩尔%,优选大于60摩尔%,更优选大于65摩尔%琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯和它们的混合物。在一个尤其优选的实施方案中,所述混合物包含己二酸和壬二酸或由己二酸和壬二酸组成并按5-40摩尔%,更优选10-35摩尔%的量含有壬二酸,相对于己二酸和壬二酸的总量。

[0072] 组分c3中的不饱和脂族二羧酸优选选自衣康酸、富马酸、4-亚甲基庚二酸、3,4-双(亚甲基)壬二酸、5-亚甲基壬二酸,它们的C_1-C_{24},优选C_1-C_4烷基酯,它们的盐和它们的混合物。在本发明的一个优选的实施方案中,不饱和脂族二羧酸包含混合物,所述混合物含至少50摩尔%,优选大于60摩尔%,更优选大于65摩尔%衣康酸和其C_1-C_{24},优选C_1-C_4酯。更优选,不饱和脂族二羧酸由衣康酸组成。

[0073] 至于组分d1中的饱和脂族二醇,它们优选选自1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、双脱水山梨糖醇、双脱水甘露糖醇、双脱水艾杜糖醇、环己烷二醇、环己烷甲烷二醇、二亚烷基二醇和具有100-4000的分子量的聚亚烷基二醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇和它们的混合物。优选地,二醇组分包含至少50摩尔%的一种或多种选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇的二醇。更优选,所述二醇组分包含1,4-丁二醇或由1,4-丁

二醇组成。

[0074] 至于组分d2中的不饱和脂族二醇，它们优选选自顺式2-丁烯-1,4-二醇、反式2-丁烯-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、顺式2-戊烯-1,5-二醇、反式2-戊烯-1,5-二醇、2-戊炔-1,5-二醇、顺式2-己烯-1,6-二醇、反式2-己烯-1,6-二醇、2-己炔-1,6-二醇、顺式3-己烯-1,6-二醇、反式3-己烯-1,6-二醇、3-己炔-1,6-二醇。

[0075] 在脂族聚酯的情况下，其优选包含：

[0076] e)二羧酸组分，相对于总二羧酸组分包含：

[0077] e1)95-100摩尔％衍生自至少一种脂族二羧酸的单元；

[0078] e2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0079] f)二醇组分，相对于总二醇组分包含：

[0080] f1)95-100摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0081] f2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

[0082] 组分e1中的饱和脂族二羧酸优选选自饱和C_2-C_{24}，优选C_4-C_{13}，更优选C_4-C_{11}二羧酸，它们的C_1-C_{24}，优选C_1-C_4烷基酯，它们的盐和它们的混合物。优选地，饱和脂族二羧酸选自琥珀酸、2-乙基琥珀酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十六烷二酸、十八烷二酸和它们的C_{1-24}烷基酯。

[0083] 组分e2中的不饱和脂族二羧酸优选选自衣康酸、富马酸、4-亚甲基庚二酸、3,4-双(亚甲基)壬二酸、5-亚甲基壬二酸，它们的C_1-C_{24}，优选C_1-C_4烷基酯，它们的盐和它们的混合物。在本发明的一个优选的实施方案中，不饱和脂族二羧酸包含混合物，所述混合物含至少50摩尔％，优选大于60摩尔％，更优选大于65摩尔％衣康酸和其C_1-C_{24}，优选C_1-C_4酯。更优选，不饱和脂族二羧酸由衣康酸组成。

[0084] 至于组分f1中的饱和脂族二醇，它们优选选自1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、双脱水山梨糖醇、双脱水甘露糖醇、双脱水艾杜糖醇、环己烷二醇、环己烷甲烷二醇、二亚烷基二醇和具有100-4000的分子量的聚亚烷基二醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇和它们的混合物。优选地，二醇组分包含至少50摩尔％的一种或多种选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇的二醇。更优选，所述二醇组分包含1,4-丁二醇或由1,4-丁二醇组成。

[0085] 至于组分f2中的不饱和脂族二醇，它们优选选自顺式2-丁烯-1,4-二醇、反式2-丁烯-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、顺式2-戊烯-1,5-二醇、反式2-戊烯-1,5-二醇、2-戊炔-1,5-二醇、顺式2-己烯-1,6-二醇、反式2-己烯-1,6-二醇、2-己炔-1,6-二醇、顺式3-己烯-1,6-二醇、反式3-己烯-1,6-二醇、3-己炔-1,6-二醇。

[0086] 层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯的Mn分子量优选≥20000，更优选≥40000。至于分子量的多分散指数Mw/Mn，其改为优选1.5-10，更优选1.6-5，甚至更优选1.8-2.7。

[0087] 可以使用凝胶渗透色谱(GPC)测量Mn和Mw分子量。这种测定可以用保持在40℃的色谱系统，使用一组两个串联柱(颗粒直径5μm和3μm，具有混合孔隙度)，折光指数检测器，作为洗脱剂(流量0.5ml/min)的氯仿并使用聚苯乙烯作为参考标准进行。

[0088] 层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯的末端酸基含量优选小于100meq/kg，优选

小于60meq/kg，甚至更优选小于40meq/kg。

[0089] 末端酸基含量可以如下测量：将1.5-3g聚酯连同60ml氯仿一起置于100ml烧瓶中。在所述聚酯已经完全溶解后，添加25ml 2-丙醇，然后添加1ml去离子水，然后立即分析。针对NaOH在乙醇中的预先标准化的溶液滴定所获得的溶液。合适的指示器用来测定滴定的终点，例如在非水溶剂中的用于酸碱滴定的玻璃电极。使用以下方程式基于乙醇中的NaOH溶液的消耗量计算末端酸基含量：

[0090] $$\text{末端酸基含量(meq/kg 聚合物)} = \frac{\left[\left(V_{eq} - V_b\right)\cdot T\right]\cdot 1000}{P}$$

[0091] 其中：V_{eq}＝在样品滴定终点时乙醇中的NaOH的ml

[0092] V_b＝在空白滴定中达到pH值9.5所要求的NaOH在乙醇中的溶液的ml；

[0093] T＝所述乙醇中的NaOH溶液的浓度，表示为摩尔/升；

[0094] P＝样品的重量(克)。

[0095] 优选地，层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯具有大于0.3，优选0.3-2，更优选0.4-1.1dl/g的特性粘度(使用Ubbelohde粘度计对在$CHCl_3$中浓度为0.2g/dl的溶液在25℃下测量)。

[0096] 层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯是可生物降解的。在本发明意义中，所谓的可生物降解聚合物是指根据标准EN 13432的可生物降解聚合物。

[0097] 层A中的所述脂族和/或脂族-芳族聚酯可以根据现有技术中已知的方法中的任一种合成。特别地，它可以有利地使用缩聚反应获得。

[0098] 有利地，合成方法可以在适合的催化剂存在下进行。作为适合的催化剂，可以提及例如锡的有机金属化合物，例如锡酸衍生物，钛化合物，例如钛酸正-丁酯(orthobutyl titanate)，铝化合物，例如三异丙基铝，锑和锌和锆的化合物，和它们的混合物。

[0099] 在本发明的另一个实施方案中，层A中的所述脂族聚酯是羟基酸的聚酯，优选聚-ε-己内酯。

[0100] 在层A中，所述至少一种脂族和/或脂族-芳族聚酯有利地与一种或多种其它组分混合。在这种情况下，层A包含组合物，所述组合物包含至少一种脂族和/或脂族-芳族聚酯或聚乙烯醇或它们的共聚物和优选一种或多种不与所述脂族和/或脂族-芳族聚酯或所述聚乙烯醇或它们的共聚物相同的合成或天然来源的，可以可生物降解或可以不可生物降解的聚合物，和优选一种或多种其它组分。

[0101] 至于不与所述脂族和/或脂族-芳族聚酯或所述聚乙烯醇或它们的共聚物相同的合成或天然来源的，不论可生物降解与否的聚合物，它们有利地选自聚羟基烷酸酯、乙烯基聚合物、不是聚酯i.的二酸二醇聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲、聚碳酸酯和它们的混合物。

[0102] 在不可生物降解聚合物的情况下，它们无疑地按比如不会对最终产物的生物降解性有显著影响的量存在。

[0103] 在一个优选的实施方案中，层A中的所述组合物除了所述脂族和/或脂族-芳族聚酯或所述聚乙烯醇或它们的共聚物之外相对于层A的总计还包含1-40重量%，优选5-30重量%的至少一种聚羟基烷酸酯，更优选选自乳酸聚酯、聚-ε-己内酯、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯-戊酸酯、聚羟基丁酸酯-丙酸酯、聚羟基丁酸酯-己酸酯、聚羟基丁酸酯-癸酸酯、聚

羟基丁酸酯-十二烷酸酯、聚羟基丁酸酯-十六烷酸酯、聚羟基丁酸酯-十八烷酸酯、聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯。优选地，所述聚羟基烷酸酯包含至少80重量％的一种或多种乳酸聚酯。

[0104] 在一个优选的实施方案中，所述乳酸聚酯选自聚-L-乳酸、聚-D-乳酸、聚-D-L-乳酸立构复合物，包含大于50摩尔％所述乳酸聚酯的共聚物，或它们的混合物。

[0105] 尤其优选的是含至少95重量％衍生自L-乳酸或D-乳酸或其组合的重复单元的具有大于50000的分子量Mw和50-500Pa.s，优选100-300Pa.s(根据ASTM标准D3835在T＝190℃、剪切速率＝1000s^{-1}、D＝1mm、L/D＝10下测量)的剪切粘度的乳酸聚酯。

[0106] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中，乳酸聚酯包含至少95重量％衍生自L-乳酸的单元，≤5％衍生自D-乳酸的重复单元，具有135-180℃的熔点、55-65℃的玻璃化转变温度(Tg)和1-50g/10min的MFR(根据标准ISO 1133-1在190℃和2.16kg下测量)。具有这些性能的乳酸聚酯的商业实例是例如Ingeo™ Biopolymer 4043D、3251D和6202D制造的产品。

[0107] 乙烯基聚合物中，优选的那些是：聚乙烯、聚丙烯、它们的共聚物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙酸乙基乙烯酯和聚乙烯乙烯基醇、聚苯乙烯、氯化乙烯基聚合物和聚丙烯酸酯。

[0108] 氯化乙烯基聚合物当中，据理解应包括在这里的那些是，除了聚氯乙烯之外，聚偏二氯乙烯、聚氯化乙烯、聚(氯乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(氯乙烯-乙烯)、聚(氯乙烯-丙烯)、聚(氯乙烯-苯乙烯)、聚(氯乙烯-异丁烯)和其中聚氯乙烯占超过50摩尔％的共聚物。所述聚合物可以是无规、嵌段或交替共聚物。

[0109] 至于根据本发明的组合物中的聚酰胺，它们优选选自：聚酰胺6和6,6，聚酰胺9和9,9，聚酰胺10和10,10，聚酰胺11和11,11，聚酰胺12和12,12和它们的所述6/9、6/10、6/11、6/12型的组合，它们的混合物和无规和嵌段共聚物。

[0110] 优选地，根据本发明的组合物中的聚碳酸酯选自：聚碳酸亚烷基酯，更优选聚碳酸亚乙基酯、聚碳酸亚丙基酯、聚碳酸亚丁基酯、它们的混合物和无规和嵌段共聚物。

[0111] 聚醚当中，优选的那些是选自具有70000-500000的分子量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、它们的共聚物和它们的混合物的那些。

[0112] 至于与层A中的脂族和/或脂族-芳族聚酯不相同的二酸二醇聚酯，它们优选包含：

[0113] g)二羧酸组分，相对于总二羧酸组分包含：

[0114] g1)20-100摩尔％衍生自至少一种芳族二羧酸的单元，

[0115] g2)0-80摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元，

[0116] g3)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0117] h)二醇组分，相对于总二醇组分包含：

[0118] h1)95-100摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0119] h2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

[0120] 优选地，所述聚酯的芳族二羧酸g1、饱和脂族二羧酸g2、不饱和脂族二羧酸g3、饱和脂族二醇h1和不饱和脂族二醇h2选自上面对根据本发明的层A中的脂族-芳族聚酯描述的那些。

[0121] 至少一种交联剂和/或扩链剂也可以存在于层A的组合物中以便改进水解稳定性。所述交联剂和/或扩链剂选自具有两个和/或多个官能团的化合物，所述官能团包括异氰酸

酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物。优选地，交联剂和/或扩链剂包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物，所述官能团包括异氰酸酯基。更优选，交联剂和/或扩链剂包含至少25重量%的一种或多种具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物。尤其优选的是具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物与具有两个和/或多个包括环氧基的官能团的化合物的混合物，甚至更优选包含至少75重量%的具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物。

[0122] 具有两个和多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物优选选自对-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷-二异氰酸酯、1,3-亚苯基-4-氯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4-二亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、3-甲基-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、二苯酯二异氰酸酯、2,4-环己烷二异氰酸酯、2,3-环己烷二异氰酸酯、1-甲基2,4-环己基二异氰酸酯、1-甲基2,6-环己基二异氰酸酯、双-(异氰酸酯环己基)甲烷、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、2,4,4-二苯醚三异氰酸酯、多亚甲基-多苯基-多异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、3,3'-二甲苯-4,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(2-甲基-苯基异氰酸酯)、六亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环己基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯和它们的混合物。在一个优选的实施方案中，含异氰酸酯基的化合物是4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0123] 至于具有两个和/或多个包括过氧化物基团的官能团的化合物，它们优选选自过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化异壬酰、二-(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化叔丁基、过氧化二枯基、α,α-二(叔丁基过氧)二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二-叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二鲸蜡基酯、过氧化二碳酸二肉豆蔻酯、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯和它们的混合物。

[0124] 优选用于根据本发明的组合物的具有两个和/或多个包括碳二亚胺基团的官能团的化合物选自聚(环辛烯碳二亚胺)、聚(1,4-二亚甲基环己烯碳二亚胺)、聚(环己烯碳二亚胺)、聚(乙烯碳二亚胺)、聚(丁烯碳二亚胺)、聚(异丁烯碳二亚胺)、聚(壬烯碳二亚胺)、聚(十二碳烯碳二亚胺)、聚(新戊烯碳二亚胺)、聚(1,4-二亚甲基亚苯基碳二亚胺)、聚(2,2',6,6'-四异丙基二亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® D)、聚(2,4,6-三异丙基-1,3-亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® P-100)、聚(2,6二异丙基-1,3-亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® P)、聚(甲苯基碳二亚胺)、聚(4,4'-二苯甲烷碳二亚胺)、聚(3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基碳二亚胺)、聚(对亚苯基碳二亚胺)、聚(间亚苯基碳二亚胺)、聚(3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷碳二亚胺)、聚(萘碳二亚胺)、聚(异佛尔酮碳二亚胺)、聚(枯烯碳二亚胺)、对亚苯基双(乙基碳二亚胺)、1,6-六亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,8-八亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,10-十亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,12十二亚甲基双(乙基碳二亚胺)和它们的混合物。

[0125] 可以在根据本发明的组合物中有利使用的具有两个和多个包括环氧基的官能团的化合物的实例是所有得自环氧基化油和/或苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯、或缩

水甘油醚甲基丙烯酸甲酯，包括1000-10000的分子量并具有1-30，优选5-25的环氧值/分子的所有聚环氧化物，所选的环氧化物在包括以下物质的组中：二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、双甘油聚缩水甘油醚、1,2-环氧丁烷、聚甘油聚缩水甘油醚、异戊二烯二环氧化物和脂环族二环氧化物、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、缩水甘油基2-甲基苯基醚、甘油丙氧基合三缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、间二甲苯二胺的四缩水甘油醚和双酚A的二缩水甘油醚和它们的混合物。

[0126] 催化剂也可以与具有两个和多个包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐和二乙烯基醚基的官能团的化合物例如上述那些一起用于提高反应性基团的反应性。在聚环氧化物情况下，优选可以使用脂肪酸盐，甚至更优选硬脂酸钙和锌。

[0127] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中，层A中的组合物的交联剂和/或扩链剂包含包括异氰酸酯基的化合物，优选4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯，和/或含碳二亚胺基的化合物，和/或含环氧基的化合物，优选苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯型化合物。

[0128] 填料也可以存在于层A的组合物中，至多10重量％，相对于层A的总量。

[0129] 根据本发明的多层膜的层A的组合物不含有淀粉。

[0130] 除了上述组分以外，层A中的组合物优选还包含选自以下物质中的至少一种其它组分：增塑剂、UV稳定剂、润滑剂、成核剂、表面活性剂、抗静电剂、颜料、阻燃剂、增容剂、木质素、有机酸、抗氧化剂、防霉剂、蜡、加工助剂和优选选自乙烯基聚合物、不是上述脂族-芳族聚酯的二酸二醇聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲或聚碳酸酯的聚合物组分。

[0131] 至于增塑剂，根据本发明的层A的组合物中优选存在一种或多种选自水，含2-22个碳原子的醇，苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二异壬酯，偏苯三酸酯，例如偏苯三酸与C_4-C_{20}一元醇(其优选选自正辛醇和正癸醇)的酯，和具有下述结构的脂族酯：

[0132] R_1-O-C(O)-R_4-C(O)-[-O-R_2-O-C(O)-R_5-C(O)-]$_m$-O-R_3

[0133] 其中：

[0134] R_1选自如下的一种或多种基团：H，C_1-C_{24}类型的线性和支化饱和和不饱和烷基残基，用C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基；

[0135] R_2包含-CH_2-C(CH_3)$_2$-CH_2-和C_2-C_8亚烷基，并包含至少50摩尔％的所述-CH_2-C(CH_3)$_2$-CH_2-基团；

[0136] R_3选自如下的一种或多种基团：H，C_1-C_{24}类型的线性和支化饱和和不饱和烷基残基，用C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基；

[0137] R_4和R_5是相同或不同的，包含一个或多个C_2-C_{22}，优选C_2-C_{11}，更优选C_4-C_9亚烷基，并包含至少50摩尔％的C_7亚烷基。

[0138] m是1-20，优选2-10，更优选3-7的数值。优选地，在所述酯中，基团R_1和/或R_3中的至少一个包含用至少一种C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基，相对于R_1和/或R_3基团的总量，优选按≥10摩尔％，更优选≥20摩尔％，甚至更优选≥25摩尔％的量，所述一元羧酸选自硬脂酸、棕榈酸、9-酮基硬脂酸、10-酮基硬脂酸及其混合物。这种类型的脂族酯的实例描述在意大利专利申请MI2014A000030和PCT申请PCT/EP2015/050336、PCT/EP2015/050338中。

[0139] 当存在于层A中时，所选的增塑剂优选存在至多10重量％，相对于层A本身的组合

物的总重量。

[0140] 润滑剂优选选自脂肪酸的酯和金属盐例如硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝和乙酰基硬脂酸酯。优选地，根据本发明的层A的组合物包含至多1重量％的润滑剂，更优选至多0.5重量％，相对于层A的组合物的总重量。

[0141] 成核剂的实例包括糖精的钠盐，硅酸钙，苯甲酸钠，钛酸钙，氮化硼，全同立构聚丙烯，或低分子量PLA。这些添加剂优选按至多10重量％，更优选2-6重量％的量添加，相对于该组合物的总重量。

[0142] 如果有必要的话，也可添加颜料，例如二氧化钛，粘土，酞菁铜，二氧化钛、硅酸盐、铁氧化物和氢氧化物，炭黑和氧化镁。这些添加剂优选至多添加10重量％。

[0143] 在一个优选的实施方案中，根据本发明的多层膜的层A包含，相对于组分i.-v.的总量：

[0144] i)30-70重量％的至少一种脂族-芳族聚酯；

[0145] ii)20-60重量％的至少一种脂族聚酯；

[0146] iii)1-20重量％的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0147] iv)0-5重量％，优选0-0.5重量％的包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物的至少一种交联剂和/或扩链剂，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物；

[0148] v)0-10重量％，优选0-5重量％的至少一种填料。

[0149] 在一个优选的实施方案中，根据本发明的多层膜的层A包含，相对于组分i.-v.的总量：

[0150] i)60-100重量％的至少一种脂族-芳族聚酯；

[0151] ii)0-20重量％的至少一种脂族聚酯；

[0152] iii)0-40重量％的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0153] iv)0-5重量％，优选0-0.5重量％的包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物的至少一种交联剂和/或扩链剂，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物；

[0154] v)0-10重量％，优选0-5重量％的至少一种填料。

[0155] 在一个优选的实施方案中，根据本发明的多层膜的层A包含，相对于组分i.-v.的总量：

[0156] i)0-20重量％的至少一种脂族-芳族聚酯；

[0157] ii)60-100重量％的至少一种脂族聚酯；

[0158] iii)0-40重量％的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0159] iv)0-5重量％，优选0-0.5重量％的包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物的至少一种交联剂和/或扩链剂，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物；

[0160] v)0-10重量％，优选0-5重量％的至少一种填料。

[0161] 层B

[0162] 至于层B，其包含：

[0163] i)相对于组分i.-v.的总量，30-95重量％，优选50-85重量％的至少一种聚酯，其

包含：

[0164] a)二羧酸组分，相对于所述二羧酸组分的总量包含：

[0165] a1)35-70摩尔％，优选40-60摩尔％，更优选45-60摩尔％衍生自至少一种芳族二羧酸的单元；

[0166] a2)70-35摩尔％，优选60-40摩尔％，更优选55-40摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元；

[0167] a3)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0168] b)二醇组分，相对于所述二醇组分的总量包含：

[0169] b1)95-100摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0170] b2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元；

[0171] ii)相对于组分i.-v.的总量，0.1-50重量％，优选5-40重量％的至少一种天然来源的聚合物；

[0172] iii)相对于组分i.-v.的总量，1-40重量％，优选2-30重量％的至少一种聚羟基烷酸酯；

[0173] iv)相对于组分i.-v.的总量，0-15重量％的至少一种无机填料；

[0174] v)相对于组分i.-v.的总量，0-5重量％，优选0-0.5重量％的至少一种包含至少一种具有两个和/或更多官能团的化合物的交联剂和/或扩链剂，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧化物、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物。

[0175] 聚酯i.的组分a1中的芳族二羧酸优选选自苯二甲酸型芳族二羧酸，优选对苯二甲酸或间苯二甲酸，更优选对苯二甲酸，和杂环形二羧酸芳族化合物，优选2,5-呋喃二羧酸、2,4-呋喃二羧酸、2,3-呋喃二羧酸、3,4-呋喃二羧酸，更优选2,5-呋喃二羧酸，它们的酯、盐和混合物。在一个优选的实施方案中，所述芳族二羧酸包含：

[0176] -1-99摩尔％，优选5-95摩尔％，更优选10-80摩尔％对苯二甲酸、其酯或盐；

[0177] -99-1摩尔％，优选95-5摩尔％，更优选90-20摩尔％2,5-呋喃二羧酸、其酯或盐。

[0178] 聚酯i.的组分a2中的饱和脂族二羧酸优选选自饱和C_2-C_{24}，优选C_4-C_{13}，更优选C_4-C_{11}二羧酸，它们的C_1-C_{24}，优选C_1-C_4烷基酯，它们的盐和它们的混合物。优选地，饱和脂族二羧酸选自琥珀酸、2-乙基琥珀酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、巴西基酸、十六烷二酸、十八烷二酸和它们的C_{1-24}烷基酯。在本发明的一个优选的实施方案中，饱和脂族二羧酸包含混合物，所述混合物包含至少50摩尔％，优选大于60摩尔％，更优选大于65摩尔％琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、巴西基酸、它们的C_1-C_{24}，优选C_1-C_4酯和它们的混合物。在一个尤其优选的实施方案中，所述混合物包含己二酸和壬二酸或由己二酸和壬二酸组成并按5-40摩尔％，更优选10-35摩尔％的量含有壬二酸，相对于己二酸和壬二酸的总量。

[0179] 聚酯i.的组分a3中的不饱和脂族二羧酸优选选自衣康酸、富马酸、4-亚甲基庚二酸、3,4-双(亚甲基)壬二酸、5-亚甲基壬二酸，它们的C_1-C_{24}，优选C_1-C_4烷基酯，它们的盐和它们的混合物。在本发明的一个优选的实施方案中，不饱和脂族二羧酸包含混合物，所述混合物含至少50摩尔％，优选大于60摩尔％，更优选大于65摩尔％衣康酸和其C_1-C_{24}，优选C_1-C_4酯。更优选，不饱和脂族二羧酸包含衣康酸。

[0180] 至于聚酯i.的组分b1中的饱和脂族二醇，它们优选选自1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、双脱水山梨糖醇、双脱水甘露糖醇、双脱水艾杜糖醇、环己烷二醇、环己烷甲烷二醇、二亚烷基二醇和具有100-4000的分子量的聚亚烷基二醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇和它们的混合物。优选地，二醇组分包含至少50摩尔％的一种或多种选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇的二醇。更优选，所述二醇组分包含1,4-丁二醇或由1,4-丁二醇组成。

[0181] 至于聚酯i.的组分b2中的不饱和脂族二醇，它们优选选自顺式2-丁烯-1,4-二醇、反式2-丁烯-1,4-二醇、2-丁炔-1,4-二醇、顺式2-戊烯-1,5-二醇、反式2-戊烯-1,5-二醇、2-戊炔-1,5-二醇、顺式2-己烯-1,6-二醇、反式2-己烯-1,6-二醇、2-己炔-1,6-二醇、顺式3-己烯-1,6-二醇、反式3-己烯-1,6-二醇、3-己炔-1,6-二醇。

[0182] 层B中的聚酯i.的Mn分子量优选≥20000，更优选≥40000。至于分子量的多分散指数Mw/Mn，其改为优选1.5-10，更优选1.6-5，甚至更优选1.8-2.7。

[0183] 可以使用凝胶渗透色谱(GPC)测量Mn和Mw分子量。这种测定可以用保持在40℃的色谱系统，使用一组两个串联柱(颗粒直径5μm和3μm，具有混合孔隙度)，折光指数检测器，作为洗脱剂(流量0.5ml/min)的氯仿并使用聚苯乙烯作为参考标准进行。

[0184] 层B中的聚酯i.的末端酸基含量优选小于100meq/kg，优选小于60meq/kg，甚至更优选小于40meq/kg。

[0185] 可以使用对于层A的脂族-芳族聚酯描述的方法测量末端酸基含量。

[0186] 优选地，层B中的聚酯i.具有大于0.3，优选0.3-2，更优选0.4-1.1dl/g的特性粘度(使用Ubbelohde粘度计对在$CHCl_3$中浓度为0.2g/dl的溶液在25℃下测量)。

[0187] 优选地，层B中的聚酯i.是可生物降解的。对于本发明意义来说，可生物降解聚合物是指根据标准EN 13432可生物降解的聚合物。

[0188] 层B中的所述聚酯i.可以根据现有技术中已知的方法中的任一种合成。特别地，它可以有利地经由缩聚反应获得。

[0189] 有利地，可以在适合的催化剂存在下进行合成方法。作为适合的催化剂，可以提及例如锡的有机金属化合物，例如锡酸衍生物，钛化合物，例如钛酸正-丁酯(orthobutyl titanate)，铝化合物，例如三异丙基铝，锑、锌和锆的化合物，和它们的混合物。

[0190] 层B的组合物包含0.1-50重量％，优选5-40重量％的至少一种天然来源的聚合物，相对于组分i.-v.的总量。在层B的组合物中，天然来源的组合物(组分ii.)有利地选自淀粉，壳多糖，壳聚糖，藻酸盐，蛋白例如谷蛋白、玉米蛋白、酪蛋白，胶原，明胶，天然橡胶，松香酸和它们的衍生物。优选地，在层B的组合物中，天然来源的聚合物是淀粉。

[0191] 术语“淀粉”在这里是指所有类型的淀粉，即：面粉、天然淀粉、水解淀粉、变性淀粉(destructured starch)、糊化淀粉、增塑淀粉、热塑性淀粉、包含复合淀粉的生物填料或它们的混合物。根据本发明尤其适合的是淀粉例如马铃薯、玉米、木薯和豌豆淀粉。

[0192] 可以容易变性并且具有高初始分子量的淀粉，例如马铃薯或玉米淀粉已经证明是尤其有利的。

[0193] 淀粉可以按原样存在或呈化学改性形式，例如呈具有0.2-2.5的取代度的淀粉酯、

羟基丙基化淀粉或脂肪链改性淀粉形式。

[0194] 此处提到“变性淀粉”参考在专利EP-0 118 240和EP-0 327 505中包括的教导,此种淀粉是指已经被加工使得在光学显微镜下在偏振光中基本上不具有所谓的"偏光十字(Maltese crosses)"和在相差光学显微镜下基本上不具有所谓的"重影(ghosts)"。

[0195] 有利地,借助挤出方法,在110-250℃,优选130-180℃的温度下,优选在0.1-7MPa,优选0.3-6MPa的压力下,使淀粉变性,从而优选在所述挤出期间提供大于0.1kWh/kg的比能。

[0196] 淀粉的变性优选相对于淀粉的重量,在1-40重量%选自水和含2-22个碳原子的多元醇中的一种或多种增塑剂存在下进行。至于水,它也可以是天然存在于淀粉中的水。在多元醇当中,优选的那些是具有1-20个羟基含有2-6个碳原子的多元醇,它们的醚,硫醚和有机和无机酯。多元醇的实例是甘油、二甘油、聚甘油、季戊四醇、聚甘油乙氧基化物、乙二醇、聚乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、山梨糖醇单乙酸酯、山梨糖醇二乙酸酯、山梨糖醇单乙氧基化物、山梨糖醇二乙氧基化物及其混合物。在一个优选的实施方案中,在甘油或含甘油,更优选含2-90重量%甘油的增塑剂的混合物存在下,使淀粉变性。优选地,根据本发明的变性和交联淀粉包含1-40重量%增塑剂,相对于淀粉的重量。

[0197] 当存在时,层B的组合物中的淀粉优选以具有圆形或椭圆形截面或者在任何情况下类似于椭圆的截面的颗粒形式存在,所述椭圆具有使用所述颗粒的主轴测量的小于1微米,更优选小于0.5μm平均直径的算术平均直径。

[0198] 层B的组合物包含1-40重量%,优选2-30重量%的至少一种聚羟基烷酸酯(组分iii.),优选选自乳酸聚酯、聚-ε-己内酯、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸酯-戊酸酯、聚羟基丁酸酯-丙酸酯、聚羟基丁酸酯-己酸酯、聚羟基丁酸酯-癸酸酯、聚羟基丁酸酯-十二烷酸酯、聚羟基丁酸酯-十六烷酸酯、聚羟基丁酸酯-十八烷酸酯、聚-3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯,相对于组分i.-v.的总量。优选地,所述聚羟基烷酸酯包含至少80重量%的一种或多种乳酸聚酯。

[0199] 在一个优选的实施方案中,所述乳酸聚酯选自聚-L-乳酸、聚-D-乳酸、聚-D-L-乳酸立构复合物,包含大于50摩尔%所述乳酸聚酯的共聚物,或它们的混合物。

[0200] 尤其优选的是含至少95重量%衍生自L-乳酸或D-乳酸或其组合的重复单元的具有大于50000的分子量Mw和50-500Pa.s,优选100-300Pa.s(根据ASTM标准D3835在T＝190℃、剪切速率＝1000s^{-1}、D＝1mm、L/D＝10下测量)的剪切粘度的乳酸聚酯。

[0201] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中,乳酸聚酯包含至少95重量%衍生自L-乳酸的单元,≤5%衍生自D-乳酸的重复单元,具有135-180℃的熔点、55-65℃的玻璃化转变温度(Tg)和1-50g/10min的MFR(根据标准ISO 1133-1在190℃和2.16kg下测量)。具有这些性能的乳酸聚酯的商业实例是例如Ingeo™ Biopolymer 4043D、3251D和6202D制造的产品。

[0202] 在层B的组合物中,相对于组分i.-v.的总量存在0-15重量%的至少一种无机填料(组分iv.),其优选选自高岭土,重晶石,粘土,滑石,钙和镁、铁和铅的碳酸盐,氢氧化铝,硅藻土,硫酸铝,硫酸钡,氧化硅,云母,二氧化钛,硅灰石。

[0203] 在本发明的一个优选的实施方案中,层B的组合物中的无机填料包括呈颗粒形式存在的滑石、碳酸钙或它们的混合物,所述颗粒具有相对于颗粒的主轴测量的小于10微米的算术平均直径。已经事实上发现,上述类型的不以所述算术平均直径为特征的填料证明

在含它们的物体的工业堆肥化处理期间显著更低的可粉碎能力(disintegratability)特性。

[0204] 在层B的组合物中，相对于组分i.-v.的总量，还存在0-5重量%，优选0-0.5重量%的至少一种交联剂和/或扩链剂(组分v.)以便改进水解稳定性。

[0205] 所述交联剂和/或扩链剂选自具有两个和/或多个官能团的化合物，所述官能团包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐或二乙烯基醚基和它们的混合物。优选地，交联剂和/或扩链剂包含至少一种具有两个和/或多个官能团的化合物，所述官能团包括异氰酸酯基。更优选，交联剂和/或扩链剂包含至少25重量%的一种或多种具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物。尤其优选的是具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物与具有两个和/或多个包括环氧基的官能团的化合物的混合物，甚至更优选包含至少75重量%的具有两个和/或多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物。

[0206] 具有两个和多个包括异氰酸酯基的官能团的化合物优选选自对-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷-二异氰酸酯、1,3-亚苯基-4-氯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4-二亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、3-甲基-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、二苯酯二异氰酸酯、2,4-环己烷二异氰酸酯、2,3-环己烷二异氰酸酯、1-甲基2,4-环己基二异氰酸酯、1-甲基2,6-环己基二异氰酸酯、双-(异氰酸酯环己基)甲烷、2,4,6-甲苯三异氰酸酯、2,4,4-二苯醚三异氰酸酯、多亚甲基-多苯基-多异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、3,3'-二甲苯-4,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(2-甲基-苯基异氰酸酯)、六亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环己基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯和它们的混合物。在一个优选的实施方案中，含异氰酸酯基的化合物是4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0207] 至于具有两个和/或多个包括过氧化物基团的官能团的化合物，它们优选选自过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化异壬酰、二-(叔丁基过氧异丙基)苯、过氧化叔丁基、过氧化二枯基、α,α-二(叔丁基过氧)二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二-叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二鲸蜡基酯、过氧化二碳酸二肉豆蔻酯、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯和它们的混合物。

[0208] 优选用于根据本发明的组合物的具有两个和/或多个包括碳二亚胺基团的官能团的化合物选自聚(环辛烯碳二亚胺)、聚(1,4-二亚甲基环己烯碳二亚胺)、聚(环己烯碳二亚胺)、聚(乙烯碳二亚胺)、聚(丁烯碳二亚胺)、聚(异丁烯碳二亚胺)、聚(壬烯碳二亚胺)、聚(十二碳烯碳二亚胺)、聚(新戊烯碳二亚胺)、聚(1,4-二亚甲基亚苯基碳二亚胺)、聚(2,2',6,6'-四异丙基二亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® D)、聚(2,4,6-三异丙基-1,3-亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® P-100)、聚(2,6-二异丙基-1,3-亚苯基碳二亚胺)(Stabaxol® P)、聚(甲苯基碳二亚胺)、聚(4,4'-二苯甲烷碳二亚胺)、聚(3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基碳二亚胺)、聚(对亚苯基碳二亚胺)、聚(间亚苯基碳二亚胺)、聚(3,3'-二甲基-4,4'-二苯甲烷碳二亚胺)、聚(萘碳二亚胺)、聚(异佛尔酮碳二亚胺)、聚(枯烯碳二亚

胺)、对亚苯基双(乙基碳二亚胺)、1,6-六亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,8-八亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,10-十亚甲基双(乙基碳二亚胺)、1,12-十二亚甲基双(乙基碳二亚胺)和它们的混合物。

[0209] 可以在根据本发明的组合物中有利使用的具有两个和多个包括环氧基的官能团的化合物的实例是所有得自环氧基化油和/或苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯、或缩水甘油醚甲基丙烯酸甲酯,包括1000-10000的分子量并具有1-30,优选5-25的环氧值/分子的所有聚环氧化物,所选的环氧化物在包括以下物质的组中:二乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、双甘油聚缩水甘油醚、1,2-环氧丁烷、聚甘油聚缩水甘油醚、异戊二烯二环氧化物和脂环族二环氧化物、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、缩水甘油基2-甲基苯基醚、甘油丙氧基合三缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、间二甲苯二胺的四缩水甘油醚和双酚A的二缩水甘油醚和它们的混合物。

[0210] 催化剂也可以与具有两个和多个包括异氰酸酯、过氧化物、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁唑啉、环氧基、酸酐和二乙烯基醚基的官能团的化合物例如上述那些一起用于提高反应性基团的反应性。在聚环氧化物情况下,优选可以使用脂肪酸盐,甚至更优选硬脂酸钙和锌。

[0211] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中,层B中的组合物的交联剂和/或扩链剂包含包括异氰酸酯基的化合物,优选4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯,和/或含碳二亚胺基的化合物,和/或含环氧基的化合物,优选苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯型化合物。

[0212] 在层B中,除了上述的组分i.-v.之外,还可以有利地存在一种或多种其它组分。在这种情况下,层B包含组合物,所述组合物包含组分i.-v.和优选一种或多种不与组分i.、ii.和iii.相同的可以可生物降解或可以非生物降解的合成或天然来源的聚合物,连同可能的一种或多种其它组分。

[0213] 至于所述不与组分i.、ii.和iii.相同的可以可生物降解或可以非生物降解的合成或天然来源的聚合物,它们有利地选自包括以下物质的组:乙烯基聚合物、与聚酯i.不相同的二酸二醇聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲、聚碳酸酯和它们的混合物。

[0214] 乙烯基聚合物中,优选的那些是:聚乙烯、聚丙烯、它们的共聚物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙酸乙基乙烯酯和聚乙烯乙烯基醇、聚苯乙烯、氯化乙烯基聚合物、聚丙烯酸酯。

[0215] 氯化乙烯基聚合物当中,据理解应包括在这里的那些是,除了聚氯乙烯之外,聚偏二氯乙烯、聚氯化乙烯、聚(氯乙烯-乙酸乙烯酯)、聚(氯乙烯-乙烯)、聚(氯乙烯-丙烯)、聚(氯乙烯-苯乙烯)、聚(氯乙烯-异丁烯)和其中聚氯乙烯占超过50摩尔%的共聚物。所述聚合物可以是无规、嵌段或交替共聚物。

[0216] 至于根据本发明的组合物中的聚酰胺,它们优选选自包括以下物质的组:聚酰胺6和6,6,聚酰胺9和9,9,聚酰胺10和10,10,聚酰胺11和11,11,聚酰胺12和12,12和它们的所述6/9、6/10、6/11、6/12型的组合,它们的混合物和无规和嵌段共聚物。

[0217] 优选地,根据本发明的组合物中的聚碳酸酯选自包括以下物质的组:聚碳酸亚烷基酯,更优选聚碳酸亚乙基酯、聚碳酸亚丙基酯、聚碳酸亚丁基酯、它们的混合物和无规和嵌段共聚物。

[0218] 聚醚当中，优选的那些是选自具有70000-500000的分子量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、它们的共聚物和它们的混合物的那些。

[0219] 至于与层B中的聚酯i.不相同的二酸二醇聚酯，它们优选包括：

[0220] i)二羧酸组分，相对于总二羧酸组分包含：

[0221] i1)20-100摩尔％衍生自至少一种芳族二羧酸的单元，

[0222] i2)0-80摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二羧酸的单元，

[0223] i3)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二羧酸的单元；

[0224] j)二醇组分，相对于总二醇组分包含：

[0225] j1)95-100摩尔％衍生自至少一种饱和脂族二醇的单元；

[0226] j2)0-5摩尔％衍生自至少一种不饱和脂族二醇的单元。

[0227] 优选地，所述聚酯的芳族二羧酸i1、饱和脂族二羧酸i2、不饱和脂族二羧酸i3、饱和脂族二醇j1和不饱和脂族二醇j2选自上面对根据本发明的层B中的聚酯i描述的那些。

[0228] 除了上述组分以外，层B中的组合物优选还包含选自以下物质中的至少一种其它组分：增塑剂、UV稳定剂、润滑剂、成核剂、表面活性剂、抗静电剂、颜料、阻燃剂、增容剂、木质素、有机酸、抗氧化剂、防霉剂、蜡、加工助剂和优选选自乙烯基聚合物、不是上述脂族-芳族聚酯的二酸二醇聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲或聚碳酸酯的聚合物组分。

[0229] 至于增塑剂，除了优选用于制备上述变性淀粉的增塑剂以外，在根据本发明的层B的组合物中还优选存在一种或多种选自苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二异壬酯，偏苯三酸酯，例如偏苯三酸与C_4-C_{20}一元醇(其优选选自正辛醇和正癸醇)的酯，和具有下述结构的脂族酯中的增塑剂：

[0230] R_1-O-C(O)-R_4-C(O)-[-O-R_2-O-C(O)-R_5-C(O)-]$_m$-O-R_3

[0231] 其中：

[0232] R_1选自如下的一种或多种基团：H，C_1-C_{24}类型的线性和支化饱和和不饱和烷基残基，用C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基；

[0233] R_2包含-CH_2-C$(CH_3)_2$-CH_2-和C_2-C_8亚烷基，并包含至少50摩尔％的所述-CH_2-C$(CH_3)_2$-CH_2-基团；

[0234] R_3选自如下的一种或多种基团：H，C_1-C_{24}类型的线性和支化饱和和不饱和烷基残基，用C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基；

[0235] R_4和R_5是相同或不同的，包含一个或多个C_2-C_{22}，优选C_2-C_{11}，更优选C_4-C_9亚烷基，并包含至少50摩尔％的C_7亚烷基。

[0236] m是1-20，优选2-10，更优选3-7的数值。优选地，在所述酯中，基团R_1和/或R_3中的至少一个包含用至少一种C_1-C_{24}一元羧酸酯化的多元醇残基，相对于R_1和/或R_3基团的总量，优选按≥10摩尔％，更优选≥20摩尔％，甚至更优选≥25摩尔％的量，所述一元羧酸选自硬脂酸、棕榈酸、9-酮基硬脂酸、10-酮基硬脂酸及其混合物。这种类型的脂族酯的实例描述在意大利专利申请MI2014A000030和PCT申请PCT/EP2015/050336、PCT/EP2015/050338中。

[0237] 当存在于层B中时，所选的增塑剂优选存在至多10重量％，相对于层B本身的组合物的总重量。

[0238] 润滑剂优选选自脂肪酸的酯和金属盐例如硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝和乙酰基硬脂酸酯。优选地，根据本发明的层B的组合物包含至多1重量％的润滑剂，更优选至多

0.5重量%,相对于层B的组合物的总重量。

[0239] 成核剂的实例包括糖精的钠盐,硅酸钙,苯甲酸钠,钛酸钙,氮化硼,全同立构聚丙烯,或低分子量PLA。这些添加剂优选按至多10重量%,更优选2-6重量%的量添加,相对于该组合物的总重量。

[0240] 如果有必要的话,也可添加颜料,例如二氧化钛,粘土,酞菁铜,硅酸盐、铁氧化物和氢氧化物,炭黑和氧化镁。这些添加剂优选至多添加10重量%。

[0241] 优选地,根据本发明的多层膜的所述层A和/或B的聚酯包含至少10摩尔%具有可再生来源的芳族二羧酸和/或脂族二羧酸和/或二醇。根据本发明,可以认为具有可再生来源的产物是从这样的来源获得的,即该来源根据它们的性质是可再生的并且基于人类生命的时间标定是用不完的并且它们的使用因此不会负面影响后代对自然资源的可获得性。可再生来源的单体的实例是癸二酸、琥珀酸、2,5-呋喃二羧酸、壬二酸、1,4-丁二醇。

[0242] 根据本发明的多层膜包括至少一个层A和至少一个层B,优选特征在于选自A/B和A/B/A的相互关系,其中所述层A和层B彼此不同。根据本发明的多层膜可以有利地包括一个或多个层A和一个或多个层B,以及另外的层,例如粘结层或阻隔层,或金属膜。在根据本发明的多层膜中,层A的总体和层B的总体之间的比例为0.05-1.2。优选地,在根据本发明的多层膜中,层A的总体和层B的总体之间的比例为0.1-0.6。根据本发明的具有A/B,优选A/B/A型层排列的多层膜具有总厚度,其中A层的厚度之和小于B层的厚度,优选小于B/2,更优选小于B/3。根据本发明的多层膜有利地具有小于50微米,更优选小于15微米,甚至更优选小于13微米的总厚度。

[0243] 可以有利地使用电子显微镜对液氮中的断裂表面测量层的厚度。

[0244] 相对于层A和B按中间位置布置(排列A/C/B,其中C是另外层)或按非中间位置布置(排列A/B/C或C/A/B,其中C是另外层)的另外层然而也可以存在。

[0245] 根据本发明的多层膜可以根据本领域中已知的那些方法中的任一种,经由例如共挤出、涂覆/铺展或层压方法制备。在一个优选的实施方案中,根据本发明的多层膜可以经由共挤出方法,优选与泡膜-成型方法(a bubble film-forming process)有关的共挤出方法获得。

[0246] 用于制备根据本发明的多层膜的设备和特定工艺条件(例如对于共挤出和成膜)取决于旨在制备所述多层膜的层的组合物和数目。由于组分和层的特定组合,根据本发明的多层膜具有这样的特性,即它允许高水平生物降解性能,机械性能,尤其是高弹性模量,和明显的光学透明性能之间的最佳平衡。这使得它尤其适合于制备广泛范围的制品,例如各种包装,尤其是携带商品的袋子和食品包装袋例如包括所述多层膜的用于水果和蔬菜的袋。

[0247] 至于光学性能,大于90%,更优选大于91%的透光率值,小于65%,更优选小于55%的雾度值和大于20%,更优选大于40%的透明度(根据标准ASTM D1003测量)是尤其优选的,这允许根据本发明的多层膜尤其适合于上述的应用。

[0248] 根据本发明的多层膜在根据UNI11355的家庭堆肥化处理条件下是可生物降解的。优选地,当表现出小于15微米,优选小于13微米的总厚度时,所述多层膜在根据UNI1135的家庭堆肥化处理条件下是可生物降解的。

[0249] 根据本发明的多层膜由于它们在低温下的高分解度,连同强机械性能而可应用于

制备地膜,因此能够有效地发挥它们保护地面的作用,例如阻止野草生长和减少水消耗,而无需在使用后移除。

[0250] 优选地,包含根据本发明的组合物的所述地膜的分解在地上,在28℃±2的温度下发生,并且分解度可以经由定期的观察可见地测定。优选地,根据本发明的多层膜将在180天后不再可见。

[0251] 现将基于许多不希望用来进行限制的实施例说明本发明。

[0252] 实施例1-具有A/B排列的双层膜

[0253] 组合物A(层A)的制备:将29.7kg/h聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(具有47.5摩尔%的对苯二甲酸含量,相对于总二羧酸组分,MFR 11g/10min(190℃,2.16kg)和酸度50meq/kg),9.1kg/h Ingeo 3251D聚乳酸("PLA")(MFR 58g/10min(190℃,2.16kg)),1.0kg/h包含10重量%Joncryl ADR4368CS(苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯共聚物)和90重量%Ingeo 4043D聚乳酸("PLA")的母料,0.2kg/h包含10%由Croda制造的Crodamide SR Bead和90%聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)的母料供给在以下条件下工作的OMC EBV60/36双螺杆挤出机:

[0254] 螺杆直径(D)=58mm;

[0255] L/D=36;

[0256] 螺杆转速=140rpm;

[0257] 热分布=60-150-180-210×4-150×2℃;

[0258] 通量:40kg/h;

[0259] 在10个区当中的8区中真空脱气。

[0260] 所获得的颗粒具有7g/10分钟的MFR(190℃,2.16kg,根据标准ISO 1133-1"Plastics-determination of the melt mass-flow rate(MFR)and melt volume flow rate(MVR)of thermoplastics-Part 1:Standard method")。组合物B(层B)的制备:将28.3kg/h聚(己二酸丁二醇酯-共聚-壬二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(具有30摩尔%的壬二酸含量,相对于己二酸和壬二酸的总量,和48.3摩尔%的对苯二甲酸含量,相对于二羧酸组分的总量,MFR 5g/10min(190℃,2.16kg)和酸度47meq/kg),1.4kg/h Ingeo 4043D聚乳酸("PLA")(MFR 2.7g/10min(190℃,2.16kg)),16kg/h热塑性玉米淀粉,0.1kg/h由Anderson Development Company制备的Almatex PD-4440,0.1kg/h由Croda制造的Crodamide ER微珠和0.1kg/h由Nisshinbo Chemical Inc.制造的Carbodilite HMV15CA供给在以下条件下工作的OMC EBV60/36型号双螺杆挤出机:

[0261] 螺杆直径(D)=58mm;

[0262] L/D=36;

[0263] 螺杆转速=160rpm;

[0264] 热分布=60-150-180-210×4-150×2℃;

[0265] 通量:46.1kg/h;

[0266] 在10个区当中的8区中真空脱气。

[0267] 所获得的颗粒具有2.4g/10分钟的MFR(160℃,5kg,根据标准ISO 1133-1"Plastics-determination of the melt mass-flow rate(MFR)and melt volume flow rate(MVR)of thermoplastics-Part 1:Standard method")。

[0268] 然后将组合物A和组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B排列的双层吹塑膜。为此，以3.3kg/h的通量将组合物A供给在13rpm下工作的具有100-170×4热分布具有35mm的螺杆直径和30的L/D的挤出机。并行地，将组合物B供给经过两个挤出机，第一挤出机的特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在12rpm下工作、在3.3kg/h下工作具有80-154×4热分布，并且第二挤出机特征在于40mm的螺杆直径与30的L/D、在74rpm下工作、具有80-145×4热分布和28.3kg/h的通量。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置在170℃下的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以4.5的吹胀比和20.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0269] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，10％层A，90％层B)(表1)。

[0270] 实施例2-具有A/B/A排列的双层膜

[0271] 将根据实施例1的组合物A和组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B/A排列的三层吹塑膜。为此，以3.3kg/h的通量将组合物A供给具有35mm的螺杆直径与30的L/D在14rpm下工作具有100-170×4热分布的第一挤出机，并以3.3kg/h的通量供给特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在13rpm下工作、具有100-170×4热分布的第二挤出机。以28.3kg/h将组合物B供给具有40mm的螺杆直径与30的L/D、在74rpm下工作、具有80-154×4热分布的挤出机。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置在170℃下的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以4.5的吹胀比和20.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0272] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，20％层A，均匀分布在所述两个层之间，80％层B)(表1)。

[0273] 实施例3(对比)包含组合物B的单层膜的制备

[0274] 将根据实施例1的组合物B同时供给共挤出机以形成具有B/B/B排列的单层吹塑膜。为此，以2.8kg/h的通量将组合物B供给具有35mm的螺杆直径与30的L/D、在18rpm下工作、具有100-145×4热分布的第一挤出机，并以24.3kg/h的通量供给特征在于40mm的螺杆直径与30的L/D、在63rpm下工作、具有80-145×4热分布的第二挤出机，并以2.8kg/h的通量供给特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在18rpm下工作、具有100-145×4热分布的第三挤出机。所述共挤出-吹塑头具有0.9mm的间隙和9的L/D设置在145℃下，将所述单层结构供给以4.5的吹胀比和20.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0275] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，100％组合物B)(表1)。

[0276] 实施例4-具有A/B/A排列的双层膜

[0277] 组合物A(层A)的制备：将31.4kg/h聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(具有47.5摩尔％的对苯二甲酸含量，相对于总二羧酸组分，MFR 11g/10min(190℃，2.16kg)和酸度50meq/kg)，7.6kg/h Ingeo 3251D聚乳酸(“PLA”)(MFR 58g/10min(190℃，2.16kg))，0.8kg/h包含10重量％Joncryl ADR4368CS(苯乙烯-缩水甘油醚-甲基丙烯酸甲酯共聚物)和90重量％Ingeo 4043D聚乳酸(“PLA”)的母料，0.2kg/h包含10％由Croda制造的Crodamide SR Bead和90％聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)的母料供给在为实施例1中的层A规定的条件下工作的OMC EBV60/36型号双螺杆挤出机。

[0278] 所获得的颗粒具有7.5g/10分钟的MFR(190℃，2.16kg，根据标准ISO 1133-1)。

[0279] 将根据实施例4的组合物A和实施例1的组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B/A排列的三层吹塑膜。为此，以2.9kg/h的通量将组合物A供给具有35mm的螺杆直径与30的L/D、在11rpm下工作、具有60-170×4热分布的第一挤出机，并以2.9kg/h的通量供给特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在11rpm下工作、具有60-170×4热分布的第二挤出机。以24.2kg/h将组合物B供给具有40mm的螺杆直径与30的L/D、在64rpm下工作、具有80-145×4热分布的挤出机。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置到170℃的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以4.5的吹胀比和20.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0280] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，20％层A，均匀分布在所述两个层之间，80％层B)(表1)。

[0281] 实施例5-具有A/B/A排列的双层膜

[0282] 组合物A(层A)的制备：将16kg/h聚(癸二酸丁二醇酯)(MFR 3.7g/10min(150℃，2.16kg)和酸度25meq/kg)，20kg/h聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)(具有47.5摩尔％的对苯二甲酸含量，相对于总二羧酸组分，MFR 5.1g/10min(190℃，2.16kg)和酸度37meq/kg)，4kg/h Ingeo 4043D聚乳酸(“PLA”)(MFR 2.5g/10min(190℃，2.16kg))，0.1kg/h由Croda制造的Crodamide ER微珠供给在以下条件下工作的OMC EBV60/36双螺杆挤出机：

[0283] 螺杆直径(D)＝58mm；

[0284] L/D＝36；

[0285] 螺杆转速＝160rpm；

[0286] 热分布＝60-120-160×5-150×2℃；

[0287] 通量：40.1kg/h；

[0288] 在10个区当中的8区中真空脱气。

[0289] 所获得的颗粒具有6g/10分钟的MFR(190℃，2.16kg，根据标准ISO 1133-1“Plastics-determination of the melt mass-flow rate(MFR)and melt volume flow rate(MVR)of thermoplastics-Part 1:Standard method”)。

[0290] 然后将根据实施例5的组合物A和实施例1的组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B/A排列的三层吹塑膜。为此，以2.8kg/h的通量将组合物A供给具有35mm的螺杆直径和30的L/D的在11rpm下工作、具有60-125×4热分布的挤出机。将组合物B供给经过特征在于40mm的螺杆直径与30的L/D、在66rpm下工作、具有80-145×4热分布的挤出机。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置在145℃下的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以4.5的吹胀比和20.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0291] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，20％层A，80％层B)(表1)。

[0292] 实施例6-具有A/B/A排列的双层膜

[0293] 组合物A(层A)的制备：聚(琥珀酸丁二醇酯-共聚-壬二酸丁二醇酯)，具有25摩尔％的壬二酸含量，相对于总二羧酸组分，MFR 6g/10min(190℃，2.16kg)和酸度46meq/kg。

[0294] 将根据实施例6的组合物A和根据实施例1的组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B/A排列的三层吹塑膜。为此，以2.8kg/h的通量将组合物A供给具有35mm的螺杆直径与

30的L/D、在12rpm下工作、具有60-120×4热分布的第一挤出机，并以2.8kg/h的通量供给特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在12rpm下工作、具有60-120×4热分布的第二挤出机。以24.3kg/h将组合物B供给具有40mm的螺杆直径与30的L/D、在63rpm下工作、具有80-145×4热分布的挤出机。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置到145℃的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以4.5的吹胀比和16.8的拉伸比工作的成膜方法。

[0295] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计12微米，20％层A，均匀分布在所述两个层之间，80％层B)(表1)。

[0296] 实施例7-具有A/B/A排列的双层膜

[0297] 组合物A(层A)的制备：聚(己二酸丁二醇酯-共聚-对苯二甲酸丁二醇酯)，具有47.5摩尔％的对苯二甲酸含量，相对于总二羧酸组分，MFR 3.9g/10min(190℃，2.16kg)和酸度33meq/kg。

[0298] 将根据实施例7的组合物A和根据实施例1的组合物B同时供给共挤出机以形成具有A/B/A排列的三层吹塑膜。为此，以2.8kg/h的通量将组合物A供给具有35mm的螺杆直径与30的L/D、在16rpm下工作、具有60-145×4热分布的第一挤出机，并以2.8kg/h的通量供给特征在于35mm的螺杆直径与30的L/D、在16rpm下工作、具有60-145×4热分布的第二挤出机。以24.3kg/h将组合物B供给具有40mm的螺杆直径与30的L/D、在63rpm下工作、具有80-145×4热分布的挤出机。一旦熔融，就将所述两种组合物在具有0.9mm的间隙和L/D为9设置到145℃的共挤出-吹塑头中合并，将所述多层结构供给以3.6的吹胀比和25.2的拉伸比工作的成膜方法。

[0299] 然后在机械和光学性能方面表征所获得的膜(总计10微米，20％层A，均匀分布在所述两个层之间，80％层B)(表1)。

[0300] 表1

[0301]

	膜拉伸强度 ASTM D882 (23℃ 55%RH-Vo 50 mm/min)				埃尔曼多夫撕裂 ASTM D1922 (23 ℃ - 55% RH)		光学性能 ASTM D1003		
	σ_b (MPa)	ε_b (%)	E (MPa)	En_b (kJ/m^2)	方向	力 (N/mm)	透光率%	雾度%	透明度%
实施例 1 (10 微米)	24	874	334	2559	MD	107	92	88	27
					TD	40			
实施例 2 (10 微米)	25	320	355	3003	MD	112	92	38	60
					TD	40			
实施例 3 对比 (10 微米)	30	315	243	3547	MD	161	92	98	8
					TD	309			
实施例 4 (10 微米)	32	351	386	4182	MD	127	92	31	61
					TD	78			
实施例 5 (10 微米)	30	291	332	3425	MD	157	93	61	31
					TD	214			
实施例 6 (12 微米)	28	335	243	3550	MD	173	93	46	34
					TD	203			
实施例 7 (10 微米)	44	331	298	5254	MD	98	92	46	41
					TD	258			