



(10) 申请公布号 CN 118019639 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280065459.2

(22) 申请日 2022.09.16

(30) 优先权数据

21199291.2 2021.09.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/075722 2022.09.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/052144 EN 2023.04.06

(71) 申请人 雀巢产品有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 D·诺德奎斯特 F·多勒克

E·克罗伊西尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马青霞 刘金辉

(51) Int.Cl.

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

可生物降解的层压膜和由其制成的容器

(57) 摘要

本发明提供一种具有层结构A/B的可生物降解的层压膜,其中0.5  $\mu$ m至7  $\mu$ m厚的层A包含聚氨酯或丙烯酸酯粘合剂;并且其中5  $\mu$ m至150  $\mu$ m厚的层B包含脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族聚酯,其中该脂肪族-芳香族聚酯如下构成:b1-i) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的C6-C18脂肪族二羧酸;b1-ii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的芳香族二羧酸;b1-iii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,98摩尔%至100摩尔%的1,3-丙二醇或1,4-丁二醇;b1-iv) 基于组分b1-i至组分b1-iii,0重量%至2重量%的增链剂和/或支化剂。本发明还涉及一种食品和/或饮料容器,该食品和/或饮料容器包括基材和如上所述的可生物降解的层压膜涂层。

1. 一种具有层结构A/B的可生物降解的层压膜,其中0.5 $\mu\text{m}$ 至7 $\mu\text{m}$ 厚的层A包含聚氨酯或丙烯酸酯粘合剂;并且其中5 $\mu\text{m}$ 至150 $\mu\text{m}$ 厚的层B包含脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族聚酯,其中所述脂肪族-芳香族聚酯如下构成:

b1-i) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的C6-C18脂肪族二羧酸;

b1-ii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的芳香族二羧酸;

b1-iii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,98摩尔%至100摩尔%的1,3-丙二醇或1,4-丁二醇;

b1-iv) 基于组分b1-i至组分b1-iii,0重量%至2重量%的增链剂和/或支化剂。

2. 根据权利要求1所述的层压膜,其中层B由以下物质构成:

b1) 60重量%至100重量%的脂肪族-芳香族聚酯,所述脂肪族-芳香族聚酯选自由以下组成的组:聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯、聚壬二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯和聚癸二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯;

b2) 0重量%至15重量%、优选3重量%至12重量%的聚羟基链烷酸酯、优选聚乳酸;

b3) 0重量%至25重量%、优选3重量%至20重量%的矿物填料。

3. 根据权利要求1或2所述的层压膜,其中层A由水性聚氨酯分散体形成,其中至少60重量%的所述聚氨酯由以下物质构成:

a1) 至少一种二异氰酸酯;

a2) 至少一种聚酯醇;

a3) 至少一种双官能羧酸,所述双官能羧酸选自由二羟基羧酸和二氨基羧酸组成的组;并且

其中所述聚氨酯的玻璃化转变温度低于20 $^{\circ}\text{C}$ 或所述聚氨酯的熔点不高于20 $^{\circ}\text{C}$ 并且具有低于10J/G的熔化焓。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的层压膜,其中层B具有10 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的层厚度,并且基于层B的总重量,含有0.05重量%至0.3重量%的芥酸酰胺或优选地硬脂酸酰胺。

5. 具有层结构A/B/C/B的可生物降解的层压膜,其中层A和层B具有权利要求1至4中给出的含义,并且层C是由聚乙醇酸、乙烯乙醇或优选聚乙烯醇组成的阻隔层。

6. 根据权利要求5所述的层压膜,其中所述阻隔层由单独的层C'/C/C'组成,并且层C由聚乙烯醇构成,并且C'是粘合促进剂层。

7. 一种具有层结构A/B/C/B'的可生物降解的层压膜,所述层A、层B和层B'具有权利要求1至4中给出的含义,并且层B'具有10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 的层厚度,并且基于层B'的总重量,含有0.2重量%至0.5重量%的芥酸酰胺、硬脂酸酰胺或优选山嵛酸酰胺。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的层压膜用于基材的复合膜层压的用途,所述基材选自由可生物降解的膜、金属膜、金属化膜、玻璃纸或优选纸或纸板组成的组。

9. 食品和/或饮料容器,所述食品和/或饮料容器包括基材和可生物降解的层压膜涂层,所述可生物降解的层压膜是根据权利要求1至7中任一项所述的。

10. 根据权利要求9所述的食品和/或饮料容器,其中所述基材是纸或纸板,所述容器内部包括咖啡或茶产品。

11. 根据权利要求9至10中任一项所述的食品和/或饮料容器,所述食品和/或饮料容器被构造为胶囊、囊包、小袋、匣盒等。

## 可生物降解的层压膜和由其制成的容器

### [0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种具有层结构A/B的可生物降解的层压膜,其中0.5 $\mu\text{m}$ 至7 $\mu\text{m}$ 厚的层A包含聚氨酯或丙烯酸酯粘合剂;并且其中5 $\mu\text{m}$ 至150 $\mu\text{m}$ 厚的层B包含脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族聚酯,其中该脂肪族-芳香族聚酯如下构成:

[0003] b1-i) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 二羧酸;

[0004] b1-ii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的对苯二甲酸;

[0005] b1-iii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,98摩尔%至100摩尔%的1,3-丙二醇或1,4-丁二醇;

[0006] b1-iv) 基于组分b1-i和组分b1-iii,0重量%至2重量%的增链剂和/或支化剂。

[0007] 此外,本发明涉及上文提及的层压膜用于涂布基材(诸如特别是纸或纸板)的用途。

[0008] 具体地,本发明涉及膜在基材上用于构造食品或饮料容器的用途。容器可以是刚性的、半刚性的或柔性的。

[0009] 包装特别用于食品和饮料行业中。它们通常由通过合适的粘合剂粘结在一起的复合膜组成,粘结的膜中的至少一个膜是聚合物膜。高度需要可以在使用后通过堆肥来处置的可生物降解的复合膜包装。

[0010] 迄今为止,文献中已经采用了各种方法:

[0011] WO 2010/034712描述了一种用可生物降解的聚合物挤出涂布纸的方法。一般来说,在该方法中不使用粘合剂。可通过WO 2010/034712中描述的方法获得的涂布的纸不适用于每种应用,这是由于对纸的有限的粘附性、纸复合物的机械性质、阻隔性质和生物降解。

[0012] WO 2012/013506描述了水性聚氨酯分散体粘合剂用于生产部分可工业堆肥的复合膜的用途。工业堆肥装置中的降解在高湿度下、在某些微生物的存在下和约55 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生。对柔性包装关于其可生物降解性的要求持续增加,因此现今对家庭可堆肥性的要求对于许多应用经常是需要的。WO 2012/013506中描述的复合膜不能充分满足该标准,并且在它们的机械性质和阻隔性质方面也不适合于所有的柔性包装应用。

[0013] 因此,本发明的目的是提供在可生物降解性方面得到改善,优选是家庭可堆肥的,对基材、优选对纸具有良好粘附性,并且还满足其它要求的层压膜。

[0014] 令人惊奇的是,本文开头描述的层压膜满足这些标准。

[0015] 下面更详细地描述本发明。

[0016] 层A也可称为粘合剂层,并提供层B与基材之间的粘结。层A具有0.5 $\mu\text{m}$ 至7 $\mu\text{m}$ 的厚度,并含有聚氨酯或丙烯酸酯粘合剂。

[0017] 优选地,层A中的粘合剂基本上由分散在水中作为聚合物粘合剂的至少一种聚氨酯和任选的添加剂(诸如填料、增稠剂、消泡剂等)组成,如WO 2012/013506中详细描述。在WO 2012/013506(对其作出明确引用)中描述的聚氨酯粘合剂的基本特征列举如下:

[0018] 聚合物粘结剂优选作为水或水与沸点优选低于150 $^{\circ}\text{C}$ (1巴)的水溶性有机溶剂的混合物中的分散体存在。水特别优选作为唯一的溶剂。水或其它溶剂不包括在用于粘合剂

组成的重量数据中。

[0019] 优选地,聚氨酯分散体粘合剂是可生物降解的。例如,如果根据ISO 14855 (2005) 标准测量,20天后以 $C_{O_2}$ 形式释放的气态碳与所用材料的总碳含量的比率为至少30%、优选至少60%或至少80%,则给出本申请含义内的可生物降解性。

[0020] 聚氨酯优选一方面主要由多异氰酸酯、特别是二异氰酸酯组成,另一方面由作为反应物的聚酯二醇和双官能羧酸组成。优选地,聚氨酯由至少40重量%、更优选至少60重量%并且非常特别优选至少80重量%的二异氰酸酯、聚酯二醇和双官能羧酸构成。

[0021] 聚氨酯可以是无定形的或半结晶的。如果聚氨酯是半结晶的,则熔点优选低于80°C。优选地,为此目的,聚氨酯含有基于聚氨酯超过10重量%、超过50重量%或至少80重量%的量的聚酯二醇。特别合适的是以商品名Epotal<sup>®</sup>销售的巴斯夫股份公司(BASF SE)的聚氨酯分散体。

[0022] 总体上,聚氨酯优选由以下物质构成:

[0023] a) 二异氰酸酯,

[0024] b) 二醇,其中

[0025] b1) 基于二醇(b)的总量,10摩尔%至100摩尔%的聚酯二醇,并且具有500g/mol至5000g/mol的分子量,

[0026] b2) 基于二醇(b)的总量,0摩尔%至90摩尔%具有60g/mol至500g/mol的分子量,

[0027] c) 至少一种选自二羟基羧酸和二氨基羧酸的双官能羧酸,

[0028] d) 不同于单体(a)至单体(c)且含有反应性基团的任选其它多价化合物,该反应性基团为醇羟基、伯氨基或仲氨基或异氰酸酯基,以及

[0029] e) 不同于单体(a)至单体(d)且具有反应性基团的任选单价化合物,该反应性基团为醇羟基、伯氨基或仲氨基或异氰酸酯基。

[0030] 特别地,优选如PCT/EP2021/054570中所述的层A中的家庭可堆肥粘合剂。在PCT/EP2021/054570中描述的聚氨酯粘合剂的基本特征(其在本文中被明确引用)列举如下:

[0031] PCT/EP2021/054570的水性聚氨酯分散体粘合剂适用于制备在家庭堆肥条件(25°C±5°C)下可生物降解的复合膜,其中至少一层B和第二基材使用聚氨酯分散体粘合剂A粘结,并且

[0032] 其中基材中的至少一种基材是在家庭堆肥条件下可生物降解的聚合物膜,并且其中至少60重量%的聚氨酯由以下物质组成:

[0033] (a) 至少一种二异氰酸酯

[0034] (b) 至少一种聚酯二醇,以及

[0035] (c) 至少一种选自二羟基羧酸和二氨基羧酸的双官能羧酸;

[0036] 其中聚氨酯具有低于20°C的玻璃化转变温度并且不具有高于20°C的熔点或者具有高于20°C的熔点且具有小于10J/g的熔化焓,并且

[0037] 其中优选地,聚氨酯粘合剂的层A在家庭堆肥条件下在360天内 $CO_2$ 和水中分解至大于90重量%;并且其中优选地,聚氨酯粘合剂的层A是家庭可堆肥的,并且

[0038] 其中优选地,如果在25°C±5°C下在需氧堆肥至多180天的时段之后,材料的初始干重的至多10%以>2mm的筛分级分存在,则由其生产的层压膜A/B在家庭堆肥条件下是可生物降解的。

[0039] 优选地,包含聚氨酯粘合剂、层B和/或基材和/或复合膜的膜是家庭可堆肥的。

[0040] 特别合适的是来自巴斯夫股份公司的以商品名Epotal<sup>®</sup>Eco销售的聚氨酯分散体。

[0041] 根据本发明的层B具有5 $\mu$ m至150 $\mu$ m的层厚并且包含脂肪族聚酯和/或脂肪族-芳香族聚酯,该脂肪族-芳香族聚酯如下构成:

[0042] b1-i) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的<sub>C6-C18</sub>二羧酸;

[0043] b1-ii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,30摩尔%至70摩尔%的对苯二甲酸;

[0044] b1-iii) 基于组分b1-i和组分b1-ii,98摩尔%至100摩尔%的1,3-丙二醇或1,4-丁二醇;

[0045] b1-iv) 基于组分b1-i和组分b1-iii,0重量%至2重量%的增链剂和/或支化剂。

[0046] 脂肪族聚酯应理解为意指例如在WO 2010/034711 (在本文中对其明确引用) 中更详细描述 of 的聚酯。

[0047] WO 2010/034711 (i) 的聚酯通常具有如下结构:

[0048] i-a) 基于组分i-a至组分i-b,80摩尔%至100摩尔%的琥珀酸;

[0049] i-b) 基于组分i-a至组分i-b,0摩尔%至20摩尔%的一种或多种<sub>C6-C20</sub>二羧酸;

[0050] i-c) 基于组分i-a至组分i-b,99摩尔%至102摩尔%、优选99摩尔%至100摩尔%的1,3-丙二醇或1,4-丁二醇;

[0051] i-d) 基于组分i-a至组分i-c,0重量%至1重量%的增链剂或支化剂;

[0052] WO 2010/034711的聚酯i的合成优选在单独的组分的直接缩聚反应中进行。在这种情况下,二羧酸衍生物直接与二醇一起在酯交换催化剂的存在下反应以形成高分子量的缩聚物。另一方面,共聚酯还可以通过聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)与<sub>C6-C20</sub>二羧酸在二醇存在下的酯交换获得。锌、铝和特别是钛催化剂通常用作催化剂。钛催化剂(诸如四(异丙基)原钛酸酯并且特别是四异丁氧钛酸酯(TBOT))相对于在文献中经常使用的锡、锑、钴和铅催化剂(诸如二辛酸锡)具有优势,即残留在产物中的残余量的催化剂或催化剂的下游产物的毒性较小。这种情况在可生物降解的聚酯的情况下特别重要,因为它们直接释放到环境中。

[0053] 此外,所提及的聚酯可通过JP 2008-45117和EP-A 488 617中所述的方法制备。已经证明有利的是首先使组分a至组分c反应以形成VZ为50mL/g至100mL/g、优选60mL/g至80mL/g的预聚酯,然后使其与增链剂i-d反应,例如与二异氰酸酯或与含环氧化物的聚甲基丙烯酸酯在增链反应中反应以形成VZ为100mL/g至450mL/g、优选150mL/g至300mL/g的聚酯i。

[0054] 基于酸组分a和酸组分b,所用的酸组分i-a为80摩尔%至100摩尔%、优选90摩尔%至99摩尔%并且更优选92摩尔%至98摩尔%的琥珀酸。琥珀酸可通过石化手段并且优选从可再生原料获得,如例如EPA 2185682中所述。EPA 2185682公开了一种用于从不同的碳水化合物开始用来自巴斯德菌科(Pasteurellaceae)类的微生物生产琥珀酸和1,4-丁二醇的生物方法。

[0055] 基于酸组分i-a和酸组分i-b,酸组分i-b以0摩尔%至20摩尔%、优选1摩尔%至10摩尔%并且更优选2摩尔%至8摩尔%使用。

[0056] 所谓C6-C20二羧酸i-b特别意指己二酸、琥珀酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸和/或C18二羧酸。优选的是琥珀酸、壬二酸、癸二酸和/或十三烷二酸。上文提及的酸可自可再生原料获得。例如,癸二酸可自蓖麻油获得。这种聚酯的特征在于优异的生物降解行为[文

献:聚合物降解和稳定性 (Polym.Degr.Stab.) 2004, 85, 855-863]。

[0057] 二羧酸i-a和二羧酸i-b可以作为游离酸或以形成酯的衍生物的形式使用。特别地,二-C1-至C6-烷基酯(诸如二甲酯、二乙酯、二正丙酯、二异丙酯、二正丁酯、二异丁酯、二叔丁酯、二正戊酯、二异戊酯或二正己酯)可作为形成酯的衍生物提及。也可以使用二羧酸的酸酐。二羧酸或其形成酯的衍生物可以单独使用或作为混合物使用。

[0058] 二醇1,3-丙二醇和1,4-丁二醇也可自可再生原料获得。也可以使用两种二醇的混合物。由于所形成共聚物的较高熔融温度和较好结晶,1,4-丁二醇优选作为二醇。

[0059] 通常,在聚合开始时,将二醇(组分i-c)调节成酸(组分i-a和组分i-b),其中二醇与二酸的比率为1.0:1至2.5:1,优选1.3:1至2.2:1。在聚合期间取出过量的二醇,使得在聚合结束时获得近似等摩尔比。近似等摩尔意指二酸/二醇比率为0.98至1.00。

[0060] 在一个实施方案中,基于组分i-a至组分i-b的总重量,使用0重量%至1重量%、优选0.1重量%至0.9重量%并且更优选0.1重量%至0.8重量%的支化剂i-d和/或增链剂i-d',该支化剂i-d和/或增链剂i-d'的%基于组分i-a至组分i-b的总重量且选自自由以下组成的组:多官能异氰酸酯、异氰脲酸酯、噁唑啉、羧酸酐(诸如马来酸酐)、环氧化物(特别是含环氧化物的聚(甲基)丙烯酸酯)、至少三官能醇或至少三官能羧酸。一般来说,不使用支化剂,仅使用增链剂。

[0061] 合适的双官能增链剂包括甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯或苯二甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或亚甲基-双(4-异氰酸根合环己烷)。特别优选的是异佛尔酮二异氰酸酯,特别是1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

[0062] 脂肪族聚酯i特别是指聚酯,诸如聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)、聚琥珀酸-共-己二酸丁二醇酯(PBSA)、聚琥珀酸-共-癸二酸丁二醇酯(PBSSe)、聚琥珀酸-共-壬二酸丁二醇酯(PBSAz)或聚琥珀酸-共-十三烷二酸丁二醇酯(PBSBr)。脂肪族聚酯PBS和PBSA例如由三菱化学公司以名称BioPBS®销售。更近的发展描述于W0 2010/034711中。

[0063] 聚酯i通常具有在5000g/mol至100000g/mol的范围内、特别是在10000g/mol至75000g/mol的范围内、优选在15000g/mol至50000g/mol的范围内的数均分子量(Mn),30000g/mol至300000g/mol、优选60000g/mol至200000的g/mol的重均分子量(Mw)和1至6、优选2至4的Mw/Mn比。粘数范围为30g/mL至450g/mL、优选100g/mL至400g/mL(在邻二氯苯/苯酚(重量比50/50)中测量)。熔点在85°C至130°C的范围内,优选在95°C至120°C的范围内。根据DIN EN 1133-1的MVR范围在8cm<sup>3</sup>/10min至50cm<sup>3</sup>/10min、特别是15cm<sup>3</sup>/10min至40cm<sup>3</sup>/10min(190°C,2.16kg)的范围内。

[0064] 层B脂肪族聚酯还包括聚羟基链烷酸酯,诸如聚己内酯(PCL)、聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、聚-3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯(P(3HB)-共-P(3HV))、聚-3-羟基丁酸酯-共-4-羟基丁酸酯(P(3HB)-共-P(4HB))和聚-3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯(P(3HB)-共-P(3HH)),特别是使用聚乳酸(PLA)。

[0065] 优选具有以下性质分布的聚乳酸b2:

[0066] 熔体容积速率(在190°C和2.16kg下根据ISO 1133-1EN的MVR为0.5cm<sup>3</sup>/10分钟至100cm<sup>3</sup>/10分钟,特别是5cm<sup>3</sup>/10分钟至50cm<sup>3</sup>/10分钟)

- [0067] 熔点低于240°C；
- [0068] 玻璃点(Tg)大于55°C
- [0069] 水含量小于1000ppm
- [0070] 残余单体含量(丙交酯)小于0.3%。
- [0071] 分子量大于80000道尔顿。
- [0072] 优选的聚乳酸是来自自然工坊(NatureWorks)的结晶聚乳酸类型(诸如Ingeo<sup>®</sup> 6201D、6202D、6251D、3051D和3251D,特别是4043D和4044D),以及来自道达尔科碧恩(Total Corbion)的聚乳酸(诸如Luminy<sup>®</sup>L175和LX175 Corbion)以及来自海正(Hisun)的聚乳酸(诸如Revode<sup>®</sup>190或110)。道达尔科碧恩(诸如Luminy<sup>®</sup>L175和LX175 Corbion)和来自海正的聚乳酸(诸如Revode<sup>®</sup>190或110),但是无定形聚乳酸等级也可以是合适的,诸如来自自然工坊的Ingeo<sup>®</sup>4060D。
- [0073] 层B中的脂肪族-芳香族聚酯b1应理解为线性、增链和任选支化和增链的聚酯,如例如在W0 96/15173至15176或W0 98/12242对其作出明确引用中所述。也考虑不同的部分芳香族聚酯的共混物。令人感兴趣的最新发展基于可再生原料(参见W0 2010/034689)。特别地,聚酯b1包括诸如ecoflex<sup>®</sup>(巴斯夫股份公司)的产品。
- [0074] 优选的聚酯b1包括含有以下物质作为主要组分的聚酯:
- [0075] b1-i) 基于组分b1-i)和组分b1-ii),30摩尔%至70摩尔%、优选40摩尔%至60摩尔%并且更优选50摩尔%至60摩尔%的脂肪族二羧酸或其混合物,优选如下所述:己二酸,特别是壬二酸、癸二酸和十三烷二酸,
- [0076] b1-ii) 基于组分b1-i)和组分b1-ii),30摩尔%至70摩尔%、优选40摩尔%至60摩尔%并且更优选40摩尔%至50摩尔%的芳香族二羧酸或其混合物,优选如下所述:对苯二甲酸,
- [0077] b1-iii) 基于组分b1-i)和组分b1-ii),98摩尔%至100摩尔%的1,4-丁二醇和1,3-丙二醇;和
- [0078] b1-iv) 基于组分b1-i)至组分b1-iii),0重量%至2重量%、优选0.1重量%至1重量%的增链剂,特别是二官能或多官能异氰酸酯,优选六亚甲基二异氰酸酯,和任选的支化剂,优选:三羟甲基丙烷、季戊四醇,特别是甘油。
- [0079] 脂肪族二羧酸和对应的衍生物b1-i通常是具有6个至18个碳原子、优选9个至14个碳原子的那些。它们可以是直链和支链的。
- [0080] 示例是:己二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸和辛二酸(软木酸)。二羧酸或其形成酯的衍生物可以单独使用或作为它们中的两种或更多种的混合物使用。
- [0081] 优选使用己二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸或它们相应的形成酯的衍生物或它们的混合物。特别优选的是壬二酸或癸二酸或它们相应的形成酯的衍生物或它们的混合物。
- [0082] 特别地,以下脂肪族-芳香族聚酯是优选的:聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚己二酸-共-壬二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAAzT)、聚己二酸-共-癸二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAsT)、聚壬二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBAzT)和聚癸二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBSeT),以及这些聚酯的混合物。

[0083] 根据澳大利亚标准AS 5810-2010和ISO 14855-1 (2012),由于更好的家庭可堆肥性,聚己二酸-共-壬二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAAzT)、聚己二酸-共-癸二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAsEzT)、聚壬二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAzT)和聚癸二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBSeT),以及聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)与聚壬二酸-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAzT)和聚癸二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯(PBSeT)的共混物是特别优选的。

[0084] 芳香族二羧酸或其形成酯的衍生物b1-ii可以单独使用或作为它们中的两种或更多种的混合物使用。对苯二甲酸或其形成酯的衍生物(诸如对苯二甲酸二甲酯)是特别优选的。

[0085] 二醇b1-iii-1,4-丁二醇和1,3-丙二醇-可作为可再生原料获得。也可以使用所述二醇的混合物。

[0086] 一般来说,使用基于聚酯的总重量0重量%至1重量%、优选0.1重量%至1.0重量%并且更优选0.1重量%至0.3重量%的支化剂和/或基于聚酯的总重量0重量%至1重量%、优选0.1重量%至1.0重量%的增链剂(b1-vi)。优选将二官能或多官能异氰酸酯、优选六亚甲基二异氰酸酯用作增链剂,并将多元醇(诸如优选三羟甲基丙烷、季戊四醇和特别是甘油)用作支化剂。

[0087] 聚酯b1通常具有在5000g/mol至100000g/mol的范围内、特别是在10000g/mol至75000g/mol的范围内、优选在15000g/mol至38000g/mol的范围内的数均分子量(Mn),30000g/mol至300000g/mol、优选60000g/mol至200000的g/mol的重均分子量(Mw)和1至6、优选2至4的Mw/Mn比。粘数范围为50g/mL至450g/mL、优选80g/mL至250g/mL(在邻二氯苯/苯酚(重量比50/50)中测量)。熔点在85°C至150°C的范围内,优选在95°C至140°C的范围内。

[0088] 聚酯b1的根据EN ISO 1133-1EN(190°C,2.16kg重量)的MVR(熔体容积速率)通常为0.5cm<sup>3</sup>/10min至20cm<sup>3</sup>/10min、优选5cm<sup>3</sup>/10min至15cm<sup>3</sup>/10min。根据DIN EN 12634的酸值通常为0.01mg KOH/g至1.2mg KOH/g、优选0.01mg KOH/g至1.0mg KOH/g,并且特别优选0.01mg KOH/g至0.7mg KOH/g。

[0089] 一般来说,基于层B的总重量,0重量%至25重量%、特别是3重量%至20重量%的至少一种选自自由以下组成的组的无机填料b3:白垩、石墨、石膏、导电炭黑、氧化铁、硫酸钙、白云石、高岭土、二氧化硅(石英)、碳酸钠、碳酸钙、二氧化钛、硅酸盐、硅灰石、云母、蒙脱石和滑石。优选的矿物填料是二氧化硅、高岭土和硫酸钙,并且特别优选的是碳酸钙和滑石。

[0090] 层B的优选实施方案包括:

[0091] b1)60重量%至100重量%的脂肪族-芳香族聚酯,该脂肪族-芳香族聚酯选自自由以下组成的组:聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯、聚壬二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯和聚癸二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯;

[0092] b2)0重量%至15重量%、优选3重量%至12重量%的聚羟基链烷酸酯、优选聚乳酸;

[0093] b3)0重量%至25重量%、优选3重量%至20重量%的矿物填料。

[0094] 在一个实施方案中,层B不含任何润滑剂或脱模剂。该实施方案表现出与层厚度高达150μm的层A的非常好的相容性,使得层压膜对基材(诸如特别是纸或板)的粘附性非常好。这通过以下事实显示:当试图将膜再次从纸或板上脱离时发生纤维撕裂。

[0095] 在另一实施方案中,基于层B的总重量,层B含有0.05重量%至0.3重量%的润滑剂或脱模剂,诸如芥酸酰胺或优选地硬脂酸酰胺。该实施方案表现出与层厚度高达50 $\mu\text{m}$ 的层A的非常好的相容性,使得层压膜对基材(诸如特别是纸或板)的粘附性非常好。这通过以下事实显示:当试图将膜再次从纸或板上脱离时发生纤维撕裂。另一方面,如果在层B中使用润滑剂或脱模剂(诸如山嵛酸酰胺),则观察到与层A的相容性较差。

[0096] 此外,根据本发明的组分i至组分v的化合物可以含有本领域技术人员已知的其他添加剂。例如,塑料技术中常用的添加剂,诸如稳定剂;成核剂,诸如上文已提及的矿物填料b3或结晶聚乳酸;脱模剂,诸如硬脂酸酯(特别是硬脂酸钙);增塑剂(增塑剂),诸如柠檬酸酯(特别是柠檬酸乙酰基三丁酯),甘油酸酯(诸如三乙酰基甘油或乙二醇衍生物),表面活性剂(诸如聚山梨醇酯、棕榈酸酯或月桂酸酯);抗静电剂、UV吸收剂;UV稳定剂;防雾剂、颜料,或优选地Fa.巴斯夫股份公司的可生物降解的染料Sicoversal<sup>®</sup>。添加剂以基于层B为0重量%至2重量%、特别是0.1重量%至2重量%的浓度使用。增塑剂可以以0.1重量%至10重量%存在于本发明的层B中。

[0097] 食品工业中的大部分食品和/或饮料对氧气阻隔或香味阻隔提出了高要求。在此,具有附加的阻隔层C的层状结构被证明是有利的。合适的层结构例如是A/B/C/B,其中层A和层B具有先前提及的含义,并且层C是由聚乙醇酸(PGA)、乙烯乙烯醇(EVOH)或优选聚乙烯醇(PVOH)组成的阻隔层。

[0098] 阻隔层C通常具有2 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ 的厚度,并且优选由聚乙烯醇组成。合适的PVOH例如是来自三菱化学公司(Mitsubishi Chemicals)的G-聚合物,特别是G-聚合物BVE8049。由于PVOH不能充分地粘附到生物聚合物层B上,因此阻隔层优选由单独的层C'/C/C'构成,其中层C'代表粘合促进剂层。合适的粘合促进剂例如是来自三菱化学公司的共聚物BTR-8002P。粘合促进剂层通常具有2 $\mu\text{m}$ 至6 $\mu\text{m}$ 的厚度。在这些情况下,层压膜具有例如A/B/C'/C/C'/B或B'的总体层结构。

[0099] 另一种合适的层结构是A/B/C/B',层A、层B和层C具有上文给出的含义,并且层B'具有10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 的层厚度,并且除了对于层B提及的组分之外,基于层B'的总重量,还含有0.2重量%至0.5重量%的芥酸酰胺、硬脂酸酰胺或优选山嵛酸酰胺作为滑润剂或脱模剂。

[0100] 根据本发明的层压膜用于选自由可生物降解的膜、金属膜、金属化膜、玻璃纸或优选纸产品组成的组的基材的复合膜层压。

[0101] 为了本发明的目的,术语“纸产品”包括所有类型的纸和板。

[0102] 用于生产所述纸产品的合适纤维包括所有常用类型,例如机械纸浆、漂白和未漂白化学纸浆、来自任何一年生作物的纸浆和废纸(包括损纸形式,经涂布或未经涂布)。上述纤维可以单独使用或作为它们的任何混合物使用,以生产由其制成纸产品的纸浆。例如,术语木质纸浆包括碎木质纸浆、热机械纸浆(TMP)、化学热机械纸浆(CTMP)、压缩木质纸浆、半化学纸浆、高产率化学纸浆和精炼纸浆(RMP)。示例性化学纸浆包括硫酸盐纸浆、亚硫酸盐纸浆和苏打纸浆。用于纸浆生产的合适一年生植物的示例包括水稻、小麦、甘蔗和洋麻。

[0103] 在每种情况下基于纸干物质的固体含量,通常将0.01重量%至3重量%、优选0.05重量%至1重量%的量的施胶剂加入纸浆中,根据待完成的纸的所需施胶程度而变化。纸还可以含有其它物质,例如淀粉、颜料、染料、荧光增白剂、杀生物剂、纸增强剂、固定剂、消泡剂、保留剂和/或脱水助剂。

[0104] 生产的复合膜优选具有以下结构:

[0105] (i) 具有30g/m<sup>2</sup>至600g/m<sup>2</sup>、优选40g/m<sup>2</sup>至400g/m<sup>2</sup>、更优选50g/m<sup>2</sup>至150g/m<sup>2</sup>的基重的纸,

[0106] ii) 总厚度为5.5μm至300μm、优选10μm至150μm并且特别优选15μm至100μm的根据本发明的层压膜。

[0107] 各种各样的材料可用于纸层,例如白色或褐色牛皮纸板、纸浆、废纸、瓦楞纸板或筛网。

[0108] 纸-膜复合物的总厚度通常介于31g/m<sup>2</sup>与1000g/m<sup>2</sup>之间。80μm至500μm的纸-膜复合物可优选通过层压生产,并且50μm至300μm的纸-膜复合物通过挤出涂布是特别优选的。

[0109] 在根据本发明的层压膜中,基材(例如纸)针对矿物油和其它类型的油以及针对油脂和湿气具有防护作用,因为层压膜发挥对应的阻隔效果。另一方面,当层压膜用于食品包装时,食品可保护免受例如存在于废纸中的矿物油和矿物质的影响,因为层压膜发挥这种阻隔效果。此外,因为层压膜可以与自身以及与纸、纸板、玻璃纸和金属密封,因此它使得能够生产例如咖啡杯、饮料纸盒或用于冷冻产品的纸盒。特别适用于食品和/或饮料容器的是胶囊、囊包(pod)、小袋(pouch)、匣盒(cartridge)等,并且优选地包括咖啡和/或茶。

[0110] 该复合膜特别适合于生产用于干燥食品(例如咖啡、茶、汤粉、酱汁粉)的纸袋;用于液体的纸袋;管状层压体;纸载体袋;用于冰淇淋、糖果(例如巧克力和谷物棒)的纸层压材料和共挤出物;和纸带;纸杯、酸奶罐;准备好的食品托盘;包裹纸板(罐头、桶)、用于外包装的湿强度纸盒(酒瓶、杂货);涂布的纸板水果板条箱;快餐盘;装订托盘;饮料纸盒和用于液体(诸如洗涤剂和清洁产品)的纸盒、用于冷冻产品的纸盒、冰淇淋包装(例如冰淇淋杯、包裹材料)(例如冰淇淋杯)、用于锥形冰淇淋锥形杯的包装材料);纸标签;花盆和植物盆。

[0111] 根据本发明生产的复合膜特别适用于生产包装,尤其是食品包装。

[0112] 因此,本发明提供了本文所述的层压膜在制造复合膜中的用途,该复合膜是可生物降解的或优选在家庭堆肥条件下是可生物降解的,并且其中该复合膜是家庭可堆肥柔性包装的一部分。

[0113] 本发明的一个优势是,根据本发明使用的层压膜能够使不同物质(诸如基材和层B)彼此良好地粘合剂粘结,赋予粘结的复合物高强度。此外,根据本发明生产的层压膜表现出良好的可生物降解性,特别是家庭可堆肥性。

[0114] 对于本发明的目的,如果一种物质或物质的混合物根据DIN EN 13432在180天后具有至少90%的生物降解程度百分比,则该物质或物质的混合物满足特征“可生物降解的”。

[0115] 通常,生物降解导致聚酯(共混物)在合理且可检测的时间段内分解。降解可以是酶促的、水解的、氧化的和/或由于暴露于电磁辐射(诸如UV辐射),并且通常主要由微生物(诸如细菌、酵母、真菌和藻类)的作用引起。可生物降解性可以例如通过将聚酯与堆肥混合并将它们储存一定时间来定量。例如,根据DIN EN 13432(参考ISO 14855),允许<sub>不含CO<sub>2</sub></sub>的空气<sub>CO<sub>2</sub>释放</sub>在堆肥期间流过成熟堆肥,并且使其经受限定的温度程序。在此,可生物降解性被定义为样品的净CO<sub>2</sub>释放(在减去没有样品的堆肥的<sub>CO<sub>2</sub>释放</sub>之后)与样品的最大<sub>CO<sub>2</sub>释放</sub>(从样品的碳含量计算)的比率,作为生物降解程度的百分比。可生物降解的聚酯(共混物)通常仅在堆肥几天后就显示出明显的降解迹象,诸如真菌生长、开裂和点蚀。

- [0116] 用于确定可生物降解性的其它方法描述于例如ASTM D 5338和ASTM D 6400-4中。
- [0117] 本发明优选提供在家庭堆肥条件 (25°C ± 5°C) 下可生物降解的层压膜或含有这些层压膜的层压膜。家庭堆肥条件意指层压膜或复合膜在360天内<sub>CO2</sub>和水中降解超过90重量%。
- [0118] 根据澳大利亚标准AS 5810-2010或法国标准NF T 51-800或ISO 14855-1(2012), “在受控堆肥条件下塑料的最终需氧可生物降解性的确定-通过分析释放的二氧化碳的方法”, 在模拟家庭堆肥条件的环境温度 (28°C ± 2°C) 而不是ISO标准14855-1(2012) 中描述的58°C的温度下, 测试家庭可堆肥性。
- [0119] 特征:
- [0120] 通过差示扫描量热法确定玻璃化转变温度 (ASTM D 3418-08, 第二加热曲线的“中点温度”, 加热速率20K/min)。
- [0121] 熔点和熔化焓根据DIN 53765(1994) (熔点=峰值温度) 通过在将聚氨酯膜加热至120°C之后以20K/min加热、以20K/min冷却至23°C、在此退火20小时来确定。
- [0122] 源材料
- [0123] 层A) 的组分
- [0124] a-1) 来自巴斯夫股份公司的**Epotal<sup>®</sup>Eco 3702**, 水性聚氨酯分散体 (参见PCT/EP2021/054570)
- [0125] a-2) 来自巴斯夫股份公司的**Epotal<sup>®</sup>P 100eco**, 水性聚氨酯分散体 (参见W0 2010/034712)
- [0126] 层B) 的组分
- [0127] 组分b1):
- [0128] b1-1) 聚己二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯: 来自巴斯夫股份公司的**ecoflex<sup>®</sup>F C1200** (在2.5cm<sup>3</sup>/10min至4.5cm<sup>3</sup>/10min (190°C, 2.16kg) 下的MVR)
- [0129] b1-2) 聚癸二酸-共对苯二甲酸丁二醇酯: 来自巴斯夫股份公司的**ecoflex<sup>®</sup>FS C2200** (在3cm<sup>3</sup>/10min至5cm<sup>3</sup>/10min (190°C, 5kg) 下的MVR)
- [0130] 组分b2)
- [0131] b2-1) 聚乳酸: (PLA) 来自自然工坊的**Ingeo<sup>®</sup> 4044D** (MVR 1.5cm<sup>3</sup>/10min至3.5cm<sup>3</sup>/10min (190°C, 2.16kg))
- [0132] 组分b3)
- [0133] b3-1) 来自海明斯 (Elementis) 公司的**Plustalc H05C**
- [0134] b3-2) 来自欧米亚 (Omya) 公司的**碳酸钙**
- [0135] 组分b4)
- [0136] b4-1) 来自禾大国际 (Croda International Plc.) 的**Crodamide<sup>™</sup>ER**
- [0137] b4-2) 来自禾大公司的**硬脂酸酰胺Crodamide SRV**
- [0138] b4-3) 来自禾大公司的**山嵛酸酰胺Crodamide BR**
- [0139] 组分b5)
- [0140] b5-1) 来自巴斯夫股份公司的**Joncryl<sup>®</sup> ADR 4468**, 甲基丙烯酸缩水甘油基酯
- [0141] 层C) 的组分

[0142] c-1 (C') 来自三菱化学公司的BTR-8002P粘合促进剂

[0143] c-2来自三菱化学公司的G-聚合物BVE8049 PvOH

[0144] 层B的配混

[0145] 在Coperion MC 40挤出机上生产表1中列举的化合物。将出口处的温度设定为250℃。然后将挤出物在水下造粒。造粒后,将丸粒在60℃下干燥。

[0146] 表1:层B的组成

|      | b1-1 | b1-2 | b2-1 | b3-1 | b3-2 | b4-1 | b4-2 | b4-3 | b5-1 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  | 重量%  |
| I    |      | 71,9 | 8    | 6    | 14   |      |      |      | 0.1  |
| II   | 88,4 |      | 9    |      | 2,4  | 0,1  |      |      | 0.1  |
| III  | 90,7 |      | 9    |      |      |      | 0,2  |      | 0.1  |
| IV   | 87,7 |      | 9    | 3    |      |      | 0.2  |      | 0.1  |
| V    |      | 75,8 | 9    | 15   |      |      |      | 0.2  |      |
| VI   |      | 75,8 | 9    | 15   |      |      | 0.2  |      |      |
| VII  |      | 75,6 | 9    | 15   |      |      | 0,4  |      |      |
| VIII |      | 76   | 9    | 15   |      |      |      |      |      |

[0148] 表2:层压膜的组成

| 实施例  | A    | B   | C ' C | C ' C | C ' C | B/B' | 评定*  |     |
|------|------|-----|-------|-------|-------|------|------|-----|
|      | 4μm  | μm  | 表 1   | 4μm   | 8μm   | 4μm  | 17μm |     |
| 1    | a-1) | 17  | VIII  |       |       |      | +    |     |
| 2    | a-1) | 100 | VIII  |       |       |      | +    |     |
| V-3  | a-1) | 200 | VIII  |       |       |      | -    |     |
| 4    | a-1) | 17  | VIII  | c-1   | c-2   | c-1  | VIII | +   |
| 5    | a-1) | 12  | I     |       |       |      |      | +   |
| 6    | a-1) | 12  | II    |       |       |      |      | +   |
| 7    | a-1) | 12  | III   |       |       |      |      | +   |
| 8    | a-1) | 12  | IV    |       |       |      |      | +   |
| V-9  | a-1) | 60  | IV    |       |       |      |      | -/+ |
| V-10 | a-1) | 17  | V     |       |       |      |      | -   |
| 11   | a-1) | 17  | VI    |       |       |      |      | +   |
| 12   | a-1) | 17  | VI    | c-1   | c-2   | c-1  | V    | +   |
| V-13 | a-1) | 17  | VII   |       |       |      |      | -   |

[0150] \*如下确定层压膜对基材(纸)的粘附性:

[0151] 将基底膜B固定在实验室涂布台上,电晕预处理侧朝上,并使用刮板将待测试的粘合剂直接涂布到膜上。将粘合剂A用热风鼓风机干燥2分钟,然后将层压膜用手动辊施加,并在70℃下在辊层压站中以5米/分钟的辊速度和6.5巴的层压压力压在50gsm至130gsm的不同厚度的纸上。然后使用切割模板将层压材料切割成15毫米宽的条,并使其经受各种储存循环。储存后,将层压条在拉伸测试机上拉开并记录这样做所需的力。在拉伸测试机上以90度的角度和100mm/min的拉出速度进行测试。将测试条在一侧上分裂开,将现在松散的末端中的一个末端夹紧在拉伸测试机的上部夹具中,将另一个末端夹紧在下部夹具中,并且开始测试。

[0152] 表2最后一列中指示的等级(+)意指:观察到纤维撕裂。

[0153] 最后一列中指示的等级(-)意指:没有观察到纤维撕裂。

[0154] 在表2中给出的测试显示,在层中不含脱模剂b4的层压膜对层压膜的总层厚度高达约150 $\mu\text{m}$ 的基材纸表现出非常好的粘附性。如果使用浓度高达0.3重量%的芥酸酰胺b4-1或硬脂酸酰胺b4-2作为脱模剂,则可以在层压膜的总层厚度高达约50 $\mu\text{m}$ 至60 $\mu\text{m}$ 的情况下实现对基材纸的非常好的粘附性。另一方面,如果使用浓度为0.2重量%至0.3重量%的山嵛酸酰胺b4-3作为脱模剂,则在17 $\mu\text{m}$ 的层压膜厚度下对纸的粘附性已经不足。

[0155] 家庭堆肥测试

[0156] 根据法国标准NF T 51-800或ISO 14855-1 (2012),“在受控堆肥条件下塑料的最终需氧可生物降解性的确定-通过分析释放的二氧化碳的方法”,在模拟家庭堆肥条件的环境温度(28 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ )而不是58 $^{\circ}\text{C}$ 的描述的温度下,测试家庭可堆肥性。

[0157] 在上述条件下研究实施例4和实施例12的约60 $\mu\text{m}$ 厚的层压膜的家庭可堆肥性,并且分别在116天和157天后观察到膜的完全(>90%)降解。因此,这些膜满足根据澳大利亚标准AS 5810-2010和ISO 14855-1 (2012)的家庭可堆肥性标准。因此,可以假定具有层结构A/B和层B的组成:I、V至VIII(参见表1)的更薄的膜也是家庭可堆肥的。