

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 870**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 67/04** (2006.01)

**C08L 45/00** (2006.01)

**B29C 55/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2007 E 07820455 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2012 EP 2079782**

54 Título: **Película opaca hecha de PLA simultáneamente estirada**

30 Prioridad:

**05.10.2006 DE 102006047058**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.03.2013**

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)  
BERGSTRASSE  
66539 NEUNKIRCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**BUSCH, DETLEF y  
SCHMITZ, BERTRAM**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 397 870 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Película opaca hecha de pla simultáneamente estirada

[0001] La presente invención se refiere a una película opaca de ácido polihidroxicarboxílico biaxialmente orientada que comprende al menos una capa que comprende un polímero en base a ácidos hidroxicarboxílicos y un copolímero de cicloolefina (COC). La invención se refiere además a un proceso para producir la película de PHC y al uso de la misma.

[0002] Las películas opacas biaxialmente orientadas son conocidas en la técnica anterior. Estas películas se caracterizan por una apariencia visual brillante, blanca nacarada que es deseable para ciertas aplicaciones. Además, tales películas tienen una densidad reducida que permite al usuario obtener un mayor rendimiento.

[0003] EP 1 068 949 (DE 32 199 384) describe una película de PET blanca biaxialmente orientada con al menos una capa que comprende un copolímero de cicloolefina (COC) en una concentración de 2 a 60 % peso en base a la capa. La temperatura de transición vítrea del copolímero de cicloolefina (COC) está en el intervalo de 70 a 270 ° C. Se divulga que el COC lleva a un blanqueamiento de la película de PET. La orientación simultánea, es decir orientar al mismo tiempo en ambas direcciones (dirección máquina y dirección transversal), para producir la película no es recomendable, ya que este estiramiento simultáneo no conduce al grado deseado de blancura.

[0004] WO 03/033574 describe la producción de una película opaca con vacuolas usando métodos de estiramiento simultáneo. Estas películas están hechas de polipropileno y comprenden partículas especiales iniciadoras de vacuolas. Se describe que las partículas deben tener una forma específica o una distribución especial de tamaño con el fin de iniciar vacuolas a pesar del estiramiento simultáneo. Se divulga que las partículas deben ser de tipo varilla o placa. Alternativamente pueden también usarse partículas esféricas si tienen un tamaño mínimo de 3 µm y una distribución estrecha de tamaños.

[0005] EP 1 112 167 describe problemas que ocurren cuando se transfieren tecnologías conocidas del proceso secuencial de tensado a métodos de estiramiento simultáneo. En particular, aditivos incompatibles no generan vacuolas en película de polipropileno durante la producción por métodos de estiramiento simultáneo, como es el caso con la orientación secuencial. EP 1 112 167 describe la resolución de este problema usando agentes espumantes en la orientación simultánea. Los agentes espumantes se descomponen a las temperaturas de extrusión y durante la orientación simultánea y en consecuencia conducen a pequeñas burbujas llenas de gas similares a las vacuolas generadas por partículas incompatibles. Sin embargo, la opacidad y blancura de estas películas de polipropileno son muy insatisfactorias.

[0006] WO 02/088230 describe películas de PLA opacas biaxialmente orientadas que comprenden al menos una capa de 0.5 a 30% en peso de COC que tiene una temperatura de transición vítrea de 70 a 270°C. Este COC especial da lugar a la formación de vacuolas durante la producción de la película de PLA por medio de orientación biaxial secuencial. No se especifican otros métodos para producir la película de PLA. Las propiedades mecánicas de la película necesitan mejorarse.

[0007] En la búsqueda de aditivos adicionales iniciadores de vacuola para películas PLA, se demostró que los mecanismos durante la formación de vacuolas en una matriz PLA son diferentes de los de una matriz de polipropileno. Con las películas de PLA, no sólo la incompatibilidad de las partículas parece ser importante ya que partículas incompatibles con el PLA, como por ejemplo CaCO<sub>3</sub> o polipropileno, no conducen a formación de vacuolas o lo hacen sólo en un alcance completamente insuficiente durante la orientación biaxial. Hasta la fecha, los polímeros COC según WO 02/088230 son de hecho los únicos formadores eficaces de vacuolas en películas de PLA orientadas biaxialmente.

[0008] En principio, la formación de vacuolas se basa en la generación de microfisuras en la interfaz entre el polímero y el aditivo en partículas durante el estiramiento longitudinal. Durante el subsiguiente estiramiento transversal, estas finas grietas longitudinales se abren para formar espacios huecos cerrados llenos de aire. Por ello, parece plausible que la generación de vacuolas durante la orientación simultánea es desproporcionadamente más difícil que durante la orientación secuencial. Ciertamente, se hace evidente en la práctica que las partículas incompatibles en polipropileno que son comunes, tales como CaCO<sub>3</sub> o PBT, no generan vacuolas en absoluto o las generan solamente con una forma selectiva de partícula o tamaño de partícula (ver WO03/033574) durante la orientación simultánea. En consecuencia, se desarrolló para este proceso una tecnología alternativa para generar vacuolas por medio de agentes espumantes.

[0009] Se conocen problemas similares respecto a la producción de películas conteniendo vacuolas hechas de tereftalato de polietileno. Incluso con estas películas, la generación de vacuolas en una orientación secuencial es también técnicamente mucho más difícil que con películas de polipropileno, por lo que expresamente no se recomienda el proceso LISIM para producir películas de PET conteniendo vacuolas (ver EP 1 068 949).

[0010] Es el objeto de la presente invención proporcionar películas y envases inocuos para el medio ambiente que, por un lado, se produzcan a partir de materias primas renovables y por otro lado puedan ser desechadas de forma ambientalmente inocua. Adicionalmente, las películas deberían tener una apariencia opaca y una densidad menor que 1.25 g/cm<sup>3</sup>. Además, la película debería tener buenas propiedades mecánicas.

[0011] El objeto se logra mediante un método para producir una película de ácido polihidroxicarboxílico, siendo sus

5 características distintivas que se extruye una masa fundida de ácido polihidroxicarboxílico (PHC) preferiblemente PLA y 0,5 a 30% de copolímero de poliolefina, en base al peso de la mezcla, y opcionalmente aditivos adicionales, en donde la temperatura de fusión es al menos 10°C superior a la temperatura de transición vítrea Tg del COC, se enfría la masa fundida para hacer una película precursora, y a continuación la película precursora enfriada se estira simultáneamente en las direcciones longitudinal y transversal a una temperatura de más de 40°C.

10 [0012] De todas las enseñanzas conocidas sobre orientación simultánea y formación de vacuolas en películas hechas de diferentes polímeros tales como PP, PLA, o PET antes descritos, se concluyó originalmente que es prácticamente imposible producir una película opaca con vacuolas hecha de PLA por orientación simultánea ya que la creación de vacuolas por orientación simultánea en general y la formación de vacuolas específicamente en películas de PLA es particularmente problemática. Era por consiguiente totalmente inesperado que una película opaca de PLA con una densidad reducida y vacuolas pudiera ser producida por medio de orientación simultánea.

[0013] En el sentido de la presente invención, una película de densidad reducida se refiere a una película cuya densidad está por debajo de la densidad calculada a partir de la composición y la densidad de los materiales de partida. Una densidad reducida para películas de PLA es una densidad  $<1.25 \text{ g/cm}^3$ .

15 [0014] En el sentido de la presente invención, una película de PHC opaca orientada biaxialmente se refiere a una película con un grado de blancura de al menos 10 %, preferiblemente más que 20 %, y una opacidad de más que 20 %, preferiblemente más que 25 %. La transmitancia luminosa según ASTM-D 1003-77 de dichas películas opacas es generalmente menor que 95 %, preferiblemente menor que 75 %.

20 [0015] Para conseguir la apariencia visual y densidad reducida deseada, la proporción del copolímero de cicloolefina (COC) en la capa debe ser mayor que 0.5% en peso, en base al peso de la capa. Por otra parte, si el contenido de copolímero de cicloolefina (COC) es mayor que 30% en peso, la película no puede desecharse de forma inocua para el ambiente.

25 [0016] Además, es necesario que la temperatura de transición vítrea del copolímero de cicloolefina (COC) usado sea mayor que 70 °C. Se encontró que con un COC con una temperatura de transición vítrea de menos que 70 °C, no se consiguen los efectos deseados con respecto a la reducción de densidad de la película y con respecto a la apariencia visual de la película. Además, con una temperatura de transición vítrea del COC de menos que 70 °C, la mezcla de materias primas es difícil de procesar (difícil de extruir), ya no se consigue el grado deseado de blancura, y el regenerado usado resulta en una película que es propensa a un creciente color amarillento. Si por otra parte la temperatura de transición vítrea del copolímero de cicloolefina (COC) seleccionado es mayor que 270 °C, la mezcla de materias primas ya no puede dispersarse de forma suficientemente homogénea en el extrusor. Esto da lugar a una película con propiedades no homogéneas.

30 [0017] En una realización preferida del método para producir película según la invención, la temperatura de transición vítrea de los COCs usados está en un intervalo de 90 a 200 °C, y en una realización particularmente preferida en un intervalo de 110 a 160 °C.

35 [0018] Se ha encontrado que por estiramiento simultáneo puede producirse una película opaca brillante con densidad reducida, propiedades mecánicas mejoradas y valores de contracción selectivos. Sorprendentemente, se forman vacuolas en la matriz de polímero de PHC como resultado de la adición de COC a pesar de que la película no se ha estirado secuencialmente, sino simultáneamente. Inesperadamente, la película muestra una mayor resistencia a la tracción en la dirección longitudinal, lo que no se logra con una película con vacuolas orientada secuencialmente. Sorprendentemente, las películas opacas de PHC orientadas simultáneamente se caracterizan por una retracción extremadamente baja, que es significativamente reducida en comparación con películas transparentes de PHC producidas en condiciones de proceso comparables.

45 [0019] La película preparada por el método según la invención tiene una sola capa o múltiples capas. Las realizaciones de capa única están construidas de la misma forma que la capa conteniendo COC descrita más adelante. Las realizaciones multi-capas tienen al menos dos capas y siempre comprenden la capa que contiene COC y al menos una capa adicional, la capa que contiene COC siendo la capa base, siendo opcionalmente también la capa que contiene COC la capa intermedia o de cubierta de la película multi-capas. En una realización preferida, la capa que contiene COC forma la capa base de la película con al menos una capa de cubierta, preferiblemente con capas de cubierta a ambos lados, estando opcionalmente presente(s) en uno o ambos lados una(s) capa(s) intermedia(s). La película también puede tener capas que contienen COC con vacuolas.

50 [0020] En una realización adicional preferida, la capa que contiene COC forma una capa intermedia de la película multi-capas. Realizaciones adicionales con capas intermedias que contienen COC tienen cinco capas y tienen a los lados de una capa base que opcionalmente tiene COC una capa intermedia que contiene COC a ambos lados. En una realización adicional, la capa que contiene COC puede formar capa(s) de cubierta sobre la capa base o sobre la capa intermedia. Opcionalmente, ambas capas de cubierta pueden contener COC. En el sentido de la presente invención, la capa base es la capa que tiene más del 30 % hasta el 100 %, preferiblemente 50 a 90 %, del espesor total de la película y tiene el mayor espesor de capa. Las capas de cubierta son las capas que forman las capas externas de la película. Las capas intermedias están naturalmente dispuestas entre la capa base y las capas de cubierta.

5 [0021] La capa que contiene COC, que es opcionalmente la única capa de la película de la invención comprende un polímero I de al menos un ácido hidroxicarboxílico, al menos un COC y opcionalmente aditivos adicionales, cada uno en cantidades eficaces. Esta capa contiene generalmente al menos 50 hasta 99.5% en peso, preferiblemente 70 a 99% en peso, lo más preferiblemente 80 a 95% en peso, de un polímero I hecho de al menos ácido hidroxicarboxílico, en base al peso de la capa. Los polímeros I hechos de al menos un ácido hidroxicarboxílico son homopolímeros o copolímeros hechos de unidades polimerizadas de ácidos hidrocarboxílicos preferiblemente alifáticos. Entre los PHC adecuados para la presente invención están en particular los ácidos polilácticos. En adelante, se hace referencia a éstos como PLA. El término PLA se refiere aquí también tanto a homopolímeros, que están compuestos sólo de unidades de ácido láctico, como copolímeros, que contienen predominantemente unidades de ácido láctico (>50 %) en combinación con otras unidades de ácidos hidrocarboxílicos alifáticos.

10 [0022] Adecuados monómeros de ácidos polihidroxicarboxílicos (PHC) alifáticos incluyen en particular ácidos mono-, di- o trihidroxicarboxílicos o ésteres cíclicos diméricos de los mismos, entre los que se prefiere el ácido láctico en su forma D- o L-. Un PLA adecuado es por ejemplo el ácido poliláctico de Cargill Dow (NatureWorks®). La producción de ácido poliláctico se conoce en la técnica anterior y se lleva a cabo por polimerización catalítica de apertura del anillo de lactida (1,4-dioxano-3,6-dimetil-2,5-diona), el éster cíclico dimérico del ácido láctico; a menudo se hace referencia a PLA como polilactida. En las siguientes publicaciones, se describe la producción de PLA - US 5,208,297, US 5,247,058, o US 5,357,035.

15 [0023] Se prefieren los ácidos polilácticos que están compuestos exclusivamente de unidades de ácido láctico. De éstos, son particularmente preferidos homopolímeros de PLA que comprenden 80 – 100% en peso de unidades de ácido L-láctico, que corresponden a 0 a 20% en peso de unidades de ácido D-láctico. Para reducir la cristalinidad, pueden incluirse aún mayores concentraciones de unidades de ácido D-láctico como comonomero. Opcionalmente, el ácido poliláctico puede tener además unidades de ácido hidroxicarboxílico alifático diferente del ácido láctico como monómero, por ejemplo unidades de ácido glicólico, unidades de ácido 3-hidroxipropanoico, unidades de ácido 2,2-dimetil-3- hidroxipropanoico, u homólogos superiores de ácidos hidroxicarboxílicos con hasta 5 átomos de carbono.

20 [0024] Se prefieren polímeros de ácido láctico (PLA) con un punto de fusión de 110 a 170 °C, preferiblemente 125 a 165 °C, y un índice de flujo de fusión (medido según DIN 53 735 con una carga de 2.16 N a 190°C) de 1 a 50g/10 min, preferiblemente de 1 a 30 g/10 min. El peso molecular del PLA está en el intervalo de al menos 10.000 a 500.000 (promedio en número), preferiblemente 50.000 a 300.000 (promedio en número). La temperatura de transición vítrea Tg está en un intervalo de 40 a 100 °C, preferiblemente 40 a 80 °C.

25 [0025] De acuerdo con la invención, la capa que contiene COC o la película en el caso de realizaciones de capa única, comprende un copolímero de cicloolefina (COC) en una cantidad de al menos 0,5% en peso, preferiblemente 1 a 30% en peso y particularmente preferible 5 a 20% en peso, en base al peso de la capa o en base al peso de la película en realizaciones de capa única.

30 [0026] Los copolímeros de cicloolefina son homopolímeros o copolímeros compuestos de unidades polimerizadas de cicloolefina y opcionalmente olefinas acíclicas como comonomero. Para la presente invención son adecuados polímeros de cicloolefina que comprenden 0.1 a 100% en peso, preferiblemente 10 a 99% en peso, particularmente preferible 50-95% en peso, cada uno en base a la masa total del polímero de cicloolefina, de unidades polimerizadas de cicloolefina. Polímeros de cicloolefina particularmente adecuados se describen en detalle en EP 1 068 949, a la que se hace aquí referencia explícita.

35 [0027] Entre los copolímeros de cicloolefina antes descritos y revelados en EP 1 068 949, se prefieren en particular los que comprenden unidades polimerizadas de olefinas policíclicas con una estructura básica de norborneno, especialmente preferible norborneno o tetraciclododeceno. Los copolímeros de cicloolefina (COC) que comprenden unidades polimerizadas de olefinas acíclicas, en particular etileno, son también particularmente preferidas. De nuevo, son especialmente preferidos copolímeros de norborneno/etileno y tetraciclododeceno/etileno que comprenden 5 a 80% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso de etileno (en base al peso del copolímero).

40 [0028] Los polímeros de cicloolefina genéricamente descritos antes y en EP 1 068 949 tienen generalmente temperaturas de transición vítrea entre 100°C y 400 °C. Copolímeros de cicloolefina (COC) con una temperatura de transición vítrea de más de 70 °C, preferiblemente más que 90 °C, y lo más preferiblemente mayores que 110 °C, pueden usarse en la invención. El índice de viscosidad (Dekalin, 135 °C, DIN 53 728) está ventajosamente entre 0.1 y 200 ml/g, preferiblemente entre 50 y 150 ml/g.

45 [0029] La producción de los polímeros de cicloolefina tiene lugar por una catálisis heterogénea u homogénea con compuestos organometálicos y se describe en numerosos documentos. Sistemas catalizadores adecuados basados en catalizadores mixtos hechos de compuestos de titanio o vanadio en combinación con compuestos organoaluminicos se describen en DD 109 224, DD 237 070, y EP-A-0 156 464. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, y EP-A-0 503 422 describen la producción de copolímeros de cicloolefina (COC) con catalizadores basados en complejos solubles de metaloceno. Los métodos de síntesis de polímeros de cicloolefina descritos en las publicaciones antes mencionadas se incorporan aquí por referencia.

[0030] Los copolímeros de cicloolefina se incorporan en la película bien como granulado puro o como concentrado de

granulado (mezcla madre) pre-mezclando el granulado de PHC, preferiblemente PLA, con el copolímero de cicloolefina (COC) o la mezcla madre de copolímero de cicloolefina (COC) y luego alimentándolos a la extrusora. En la extrusora, los componentes se mezclan más y se calientan a temperatura de procesamiento. Es ventajoso para el método de la invención que la temperatura de extrusión esté por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  del copolímero de cicloolefina (COC), generalmente al menos 10 °C, preferiblemente 15 a 100 °C, lo más preferible 20 a 150 °C, por encima de la temperatura de transición vítrea del copolímero de cicloolefina (COC).

[0031] Además de la capa que contiene COC, la película puede comprender preferiblemente capas adicionales incluyendo la capa base, una capa intermedia o una capa de cubierta. Estas capas adicionales están compuestas del ácido polihidroxicarboxílico (PHC) antes descrito para la capa que contiene COC. El PLA es similarmente preferido para estas capas adicionales.

[0032] La capa que contiene COC y las otras capas pueden comprender adicionalmente aditivos comunes tales como agentes neutralizantes, estabilizantes, agentes separadores, lubricantes y otros materiales de relleno. Ventajosamente, se añaden al polímero o mezcla de polímeros antes de la fusión. Por ejemplo, se usan como estabilizantes compuestos de fósforo, tales como ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfórico.

[0033] Agentes separadores típicos son partículas inorgánicas y/u orgánicas, por ejemplo, carbonato de calcio, sílice amorfa, talco, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario, fosfato de litio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, óxido de aluminio, negro de carbón, dióxido de titanio, caolín, o partículas de polímero reticulado, por ejemplo poliestireno, acrilato, partículas de PMMA o siliconas reticuladas. Es también particularmente adecuada la mica moscovita que tiene un tamaño medio de partícula (promedio en peso) de 4.0 – 12  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 6 a 10  $\mu\text{m}$ . Como se conoce generalmente, la mica está compuesta de silicatos tipo copo, cuyo factor de forma está preferiblemente en el intervalo de 5 a 50. La concentración de agente separador es generalmente 0.01 hasta un máximo de 1% en peso, en base al peso de la capa de cubierta. Las realizaciones transparentes no deberían contener más de 0.5% en peso para un bajo enturbiamiento. Pueden también elegirse como aditivos mezclas de dos o más agentes separadores diferentes o mezclas de agentes separadores con la misma composición pero diferente tamaño de partícula. Las partículas pueden añadirse directamente o por medio de mezclas madre a los polímeros de las capas individuales de la película en las respectivas concentraciones ventajosas durante la extrusión. Los agentes separadores se añaden preferiblemente a la(s) capa(s) de cubierta.

[0034] Como agentes antiestáticos son particularmente adecuados ésteres de glicerina de ácido graso en los que una, dos o las tres funciones alcohol son esterificadas con un ácido graso. Se prefieren los monoésteres, en los que sólo un grupo alcohol de la glicerina está esterificado con un ácido graso conocidos como monoésteres de glicerina de ácido graso. Los ácidos grasos adecuados de estos compuestos tienen una longitud de cadena de 12 a 20 átomos C. Se prefiere el ácido esteárico, ácido láurico, o ácido oleico. El monoestearato de glicerol (GMS) ha demostrado ser particularmente ventajoso. El éster de glicerol de ácido graso se usa preferiblemente en la capa de cubierta y en particular en una cantidad de 1 a 10% en peso, más preferiblemente 2 a 6% en peso. En una realización particularmente ventajosa respecto al comportamiento antiestático, GMS se combina con uno de los agentes separadores antes descritos.

[0035] En otra realización posible, se añaden partículas a base de almidón a la capa de cubierta en una cantidad de 0.01 – 10% en peso, en particular 0.01 a 5% en peso, en base al peso de la capa de cubierta, para mejorar el comportamiento antiestático y separador. Son adecuadas variedades de algodón modificadas y no modificadas, por ejemplo en base a almidón de patata, almidón de maíz, o almidón de trigo. El tamaño original de las partículas es relativamente no crítico porque las partículas de algodón se reducen en tamaño durante la extrusión de la película. Las partículas de almidón tienen generalmente un tamaño absoluto de partícula de 1 a 15  $\mu\text{m}$  y pueden tener cualquier forma regular o irregular de partícula.

[0036] Para mejorar el grado de blancura de la película de PHC, la capa que contiene COC o al menos una de las capas adicionales puede comprender un pigmento. A este respecto, se ha mostrado particularmente útil elegir sulfato de bario con un tamaño medio de partícula de 0.3 – 0.8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0.4 – 0.7  $\mu\text{m}$ , o dióxido de titanio con un tamaño medio de partícula de 0.05 - 1  $\mu\text{m}$  como aditivos adicionales. La película obtiene por ello una apariencia blanca brillante. En estas realizaciones, la capa que contiene COC y/o una capa adicional comprenden en general 1 a 25% en peso, preferiblemente más que 1 a 20% en peso, y más preferiblemente 1 a 15% en peso de pigmentos, en cada caso en base al peso de la capa.

[0037] El espesor total de la película puede variar dentro de límites amplios y depende del uso pretendido. Las realizaciones preferidas de la película según la invención tienen espesores totales de 4 a 200  $\mu\text{m}$ , prefiriéndose 8 a 150  $\mu\text{m}$ , en particular 10 a 100  $\mu\text{m}$ . El espesor de la(s) capa(s) intermedia(s) opcionalmente presente(s) se selecciona en general independientemente de las otras capas entre 0.5 a 15  $\mu\text{m}$  cada una, siendo preferidos espesores de capa intermedia de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular 1 a 8  $\mu\text{m}$ . Cada uno de los valores especificados se refiere a una capa intermedia. El espesor de la(s) capa(s) de cubierta se selecciona independientemente de las otras capas y está preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 5  $\mu\text{m}$ , more preferiblemente 0.2 a 3  $\mu\text{m}$ , siendo iguales o diferentes las capas de cubierta aplicadas en ambos lados en lo que se refiere a espesor y composición. En consecuencia, el espesor de la capa base resulta de la diferencia del espesor total de la película y el espesor de la(s) capa(s) de cubierta e intermedia(s) aplicada(s) y en consecuencia puede variar dentro de amplios límites de forma análoga al espesor total.

- 5 [0038] Las diferentes realizaciones de la película según la invención antes descritas pueden usarse como sustrato para una metalización subsiguiente. A este respecto, particularmente las realizaciones que están metalizadas en la superficie de una capa que contiene COC, es decir realizaciones de capa única y aquéllas con una capa apropiada que contiene COC como capa de cubierta, han mostrado ser particularmente ventajosas. Se ha encontrado que capas de COC y polímero hechas de al menos un ácido hidroxicarboxílico tienen particularmente buena adherencia al metal.
- [0039] Además, la película opaca descrita puede usarse como película de etiqueta y película de envasado para envasar alimentos y bienes de consumo. Debido a ventajosas propiedades de torsión conocidas de la película de PLA y que no se afectan por la adición de COCs formadores de vacuolas, la película es también muy adecuada para envases de torsión para caramelos, tampones y similares.
- 10 [0040] La invención se refiere a un método para producir la película opaca de PHC conteniendo vacuolas, preferiblemente película de PLA. De acuerdo con la invención, la película de PHC, preferiblemente película de PLA, se produce por métodos de estiramiento simultáneo. Métodos de estiramiento simultáneo incluyen dentro del significado de la presente invención métodos que usan una boquilla anular. Estos métodos son conocidos per se en la técnica.
- 15 [0041] Durante un estiramiento según el método LISIM o MESIM antes descrito, la película es calentada generalmente en la zona de precalentamiento a una temperatura de estiramiento entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión del ácido polihidroxicarboxílico. Para PLA, se prefiere una temperatura de 60 – 150 °C, preferiblemente 70 – 110 °C, más preferiblemente 80 – 100 °C, a la que finalmente ocurre el estiramiento simultáneo. Los factores de estiramiento pueden elegirse flexiblemente, de forma que la película puede cumplir diferentes requerimientos dependiendo del campo de aplicación. El factor de estiramiento en la dirección transversal para películas de PLA es 4 – 20 7, preferiblemente 5 – 7, y el respectivo factor de estiramiento en la dirección longitudinal es 3 – 6, preferiblemente 4 – 6.
- [0042] El estiramiento de la película es seguido por la fijación térmica descrita (tratamiento térmico) en la que la película es mantenida durante alrededor de 0,1 a 10 segundos a una temperatura de 60 a 150 °C. Luego, la película es bobinada de manera convencional por medio de un dispositivo de bobinado.
- 25 [0043] Opcionalmente, la película puede recubrirse para establecer propiedades adicionales. Los recubrimientos típicos son recubrimientos promotores de adherencia, antiestáticos, mejoradores de deslizamiento, o de acción liberadora. Opcionalmente, estos recubrimientos adicionales se aplican por recubrimiento en línea usando dispersiones acuosas antes de la orientación transversal o fuera de línea.
- 30 [0044] La película según la invención se caracteriza por un buen grado de blancura y buena opacidad. Es ideal para envasar alimentos y bebidas sensibles a la luz y/o al aire y alimentos semi-lujosos. Además, es también adecuada para uso en aplicaciones industriales, por ejemplo en la producción de láminas para gofrar o como película de etiquetas. Se encontró que al añadir COC, se generan en la película espacios huecos tipo vacuola, que reducen la densidad de la película en comparación con la densidad correspondiente de las materias primas. Según la invención, la densidad está en el intervalo de 0.6 a 1 g/cm<sup>3</sup>.
- 35 [0045] La película se caracteriza además por valores de retracción sorprendentemente bajos. Esto es deseable en algunas aplicaciones de envasado. Es particularmente sorprendente en este aspecto que en comparación con películas transparentes de PHC orientadas simultáneamente, la mera adición de COC produce esta significativa reducción de retracción. Por ello, según la invención pueden producirse películas de PLA con una retracción longitudinal y transversal menor de 3% cada una, preferiblemente >0 a 2 %, más preferiblemente >0 a 1 %, por orientación simultánea en 40 combinación con la adición de COC. Estos son valores de retracción extremadamente bajos para las películas de PLA de alta retracción inherente.
- [0046] Sin embargo, para otras aplicaciones las condiciones de proceso pueden variarse de tal forma que la retracción en la dirección longitudinal y/o transversal sea mayor que 3 % y puede ajustarse en un intervalo muy amplio para aplicaciones individuales. Por ello, por el método de la invención pueden producirse películas con retracción moderada 45 en un intervalo de ≥3 a 8 % en la dirección de máquina o transversal. Para otras aplicaciones, como por ejemplo etiquetas retráctiles, pueden sin embargo también producirse películas muy retráctiles con una retracción de >8 a 50 %, preferiblemente 10 a 40 %, en la dirección de máquina y/o transversal.
- 50 [0047] El método de la invención tiene por tanto también la ventaja de que las propiedades de retracción de las películas de PHC pueden variarse en un intervalo muy amplio por una variación comparativamente simple de las condiciones del proceso. Mediante un ajuste apropiado de las diferentes temperaturas en las zonas de fijado y mediante ligeros ajustes en la convergencia, pueden cubrirse casi todos los intervalos de retracción desde baja, media a alta. En consecuencia, el método ofrece ventajas logísticas considerables ya que con la misma fórmula de película pueden producirse películas con diferentes propiedades de retracción, e incluso no retráctiles, de la misma composición.
- 55 [0048] En el contexto de una variante particularmente preferida del método de la invención, el copolímero de cicloolefina (COC) tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 80 a 200 °C.
- [0049] Dentro del contexto de otra variante particularmente preferida del método de la invención, el copolímero de cicloolefina (COC) es polinorborno, polidimetiloctahidronaftaleno, policiclopenteno, o poli(5-metil)norborneno.

- [0050] Dentro del contexto de otra variante particularmente preferida del método de la invención el ácido polihidrocarboxílico, preferiblemente el ácido poliláctico, tiene un punto de fusión de 110 - 170 ° C y un índice de flujo de fusión de 1-50 g/10 min.
- 5 [0051] Dentro del contexto de otra variante particularmente preferida del método de la invención, la capa que contiene COC forma la capa base de la película y adicionalmente se aplica a uno o ambos lados de la capa base una capa de recubrimiento, dicha(s) capa(s) de recubrimiento estando compuestas de al menos un ácido hidroxicarboxílico.
- [0052] Dentro del contexto de otra variante particularmente preferida del método de la invención al menos una superficie de la película está metalizada.
- [0053] Para la caracterización de las materias primas y películas, se usaron los siguientes valores:
- 10 [0054] Grado de Blancura y Opacidad
- [0055] La determinación del grado de blancura y la opacidad se realiza por medio del fotómetro eléctrico de reflectancia "ELREPHO" de Zeiss, Oberkochen (Alemania), iluminante estándar C, 2 DEG, observador estándar. La opacidad se determina de acuerdo con DIN 53 146. El grado de blancura se define como  $WG = RY + 3RZ - 3RX$ . WG = grado de blancura, RX, RY, RZ = coeficientes respectivos de reflexión cuando se usan los filtros de medición de color Y, Z, y X. Como estándar blanco de reflectancia, se usa una pieza prensada de sulfato de bario (DIN 5033, Parte 9). Se da una descripción detallada por ejemplo en Hansl Loos "Farbmessung" ("Medida de Color"), publicada por Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989).
- 15 Transmitancia luminosa
- La transmitancia luminosa se mide según ASTM-D 1033-77.
- 20 [0056] Retracción:
- [0057] Los valores de retracción longitudinal y transversal se basan en la extensión lineal respectiva de la película (longitudinal L<sub>0</sub> y transversal Q<sub>0</sub>) antes del proceso de retracción. La dirección longitudinal es la dirección de máquina; la dirección en ángulo recto al recorrido de la máquina se define de forma correspondiente como la dirección transversal. La muestra de película de 10 cm \* 10 cm se retrae en un horno de aire circulante a 100 °C por un período de 5 min. A continuación, se determinan otra vez las extensiones lineales remanentes longitudinal y transversalmente (L<sub>1</sub> y Q<sub>1</sub>). La diferencia de las longitudes así determinadas respecto a las longitudes originales L<sub>0</sub> y Q<sub>0</sub> multiplicada por 100 se da como % de retracción.
- 25 [0058]  $L_0 - L_1$
- [0059] Retracción longitudinal  $L_s[\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100[\%]$
- 30 [0060] L<sub>0</sub>
- [0061]  $Q_0 - Q_1$
- [0062] Retracción transversal  $Q_s[\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100[\%]$
- [0063] Q<sub>0</sub>
- [0064] Este método de determinación de la retracción longitudinal y transversal está de acuerdo con DIN 40634.
- 35 Temperatura de Transición Vítreo
- [0065] La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> se determinó con muestras de película (DIN 73 765) usando DSC (Differential Scanning Calorimetry). Se usó un DSC 1090 de DuPont. La velocidad de calentamiento fue de unos 20 K/min y el peso inicial era de unos 12 mg. En la primera operación de calentamiento, se determinó la temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>. Las muestras mostraron frecuentemente relajación de entalpía (un pico) al comienzo de la transición vítrea por etapas. La temperatura a la que el cambio por etapas de la capacidad calorífica – independiente de la relajación de entalpía en forma de pico – alcanzó la mitad de su altura en la primera operación de calentamiento se usó como T<sub>g</sub>. En todos los casos, sólo se observó una etapa única de transición vítrea en el termograma durante el primer calentamiento.
- 40 [0066] La invención se explica a continuación por medio de realizaciones de ejemplo.
- 45 [0067] Ejemplo 1:
- [0068] Se produjo por extrusión y subsiguiente orientación simultánea en una unidad LISIM una película opaca de PLA de tres capas con un espesor de 30 µm. La capa base se componía de cerca de 90% en peso de una materia prima de ácido poliláctico semicristalino (4042D de NatureWorks® con un punto de fusión de 145 °C y un índice de flujo de fusión de unos 3 g/10 min a 210 °C y una temperatura de transición vítrea de 60 °C) y cerca de 10% en peso de COC (Ticona

Topas 6013 S-04) con una Tg de 140 °C. La materia prima de ácido poliláctico 4042D de NatureWorks® se usó al 100 % como materia prima de capa de recubrimiento. El espesor de las capas individuales de recubrimiento fue 3 µm. Las capas comprendían además agentes estabilizantes y neutralizantes en cantidades acostumbradas. Las condiciones de producción en las etapas individuales del proceso fueron:

- 5 [0069] Extrusión: temperaturas 170 – 200 °C  
 [0070] Temperatura del rodillo de estirado: 30 °C  
 [0071] Temperatura de estirado en el marco LISIM: 92 °C  
 [0072] Índice de estirado longitudinal: 4.5  
 [0073] Índice de estirado transversal (efectivo): 5.5
- 10 [0074] Ajuste: temperatura: 135 °C  
 [0075] Ejemplo 2:  
 [0076] Se produjo una película con la misma composición descrita en el Ejemplo 1. De forma análoga al procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se produjo por extrusión y subsiguiente orientación simultánea en una unidad LISIM una película de PLA opaca de tres capas teniendo también un espesor de 30 µm. En términos de condiciones de producción, la temperatura de estirado y la temperatura de fijación se redujeron en comparación con el Ejemplo 1. Los ajustes en las etapas individuales del proceso fueron como sigue:
- 15 [0077] Extrusión: temperaturas 170 – 200 °C  
 [0078] Temperatura del rodillo de estirado: 30 °C  
 [0079] Temperatura de estirado en el marco LISIM: 88 °C
- 20 [0080] Índice de estirado longitudinal: 4.5  
 [0081] Índice de estirado transversal (efectivo): 5.5  
 [0082] Ajuste: temperatura: 90 °C  
 [0083] Ejemplo Comparativo 1:  
 [0084] Una película opaca de PLA de tres capas con un espesor de 50 µm se produjo por extrusión y subsiguiente orientación por etapas primero en la dirección longitudinal y luego en la dirección transversal. La capa base se componía de cerca de 90% en peso de una materia prima de ácido poliláctico semicristalino (4042D de NatureWorks® con un punto de fusión de 145 °C y un índice de flujo de fusión de unos 3 g/10 min a 210 °C y una temperatura de transición vítrea de 60 °C) cerca de 10% en peso de COC (Ticona Topas 6013 S-04) con una Tg de 140 °C. La materia prima de ácido poliláctico (4060D de NatureWorks®) se usó como materia prima de capa de recubrimiento. El espesor de las capas individuales de recubrimiento fue 3 µm. Las capas comprendían además agentes estabilizantes y neutralizantes en cantidades acostumbradas. Las condiciones de producción en las etapas individuales del proceso fueron:
- 25 [0085] Extrusión: temperaturas 170 – 200 °C  
 [0086] Temperatura del rodillo de estirado: 30 °C
- 30 [0087] Estirado longitudinal: temperatura: 68 °C  
 [0088] Índice de estirado longitudinal: 2.5  
 [0089] Estirado transversal: temperatura: 78 °C  
 [0090] Índice de estirado transversal (efectivo): 5.5  
 [0091] Ajuste: temperatura: 135 °C
- 40 [0092] Las propiedades de la película según la invención y del ejemplo comparativo se resumen en la tabla siguiente:  
 [0093]



# ES 2 397 870 T3

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej.C. 1
Densidad g/cm <sup>3</sup>	1.00	0.90	1.05
Opacidad / %	54	60	64
Grado de blancura / %	56	60	65
Resistencia a tracción MD N/mm <sup>2</sup>	120	120	70
Resistencia a tracción TD N/mm <sup>2</sup>	135	135	225
Retracción MD / %	1	20	2
Retracción TD / %	1	22	11

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para producir una película de ácido polihidroxicarboxílico, caracterizado porque se extruye una mezcla de ácido polihidroxicarboxílico, preferiblemente PLA y 0.5 a 30 % en peso de copolímero de cicloolefina(COC), en base al peso de la mezcla, y opcionalmente aditivos adicionales, esta temperatura de fusión siendo al menos 10°C por encima de la temperatura de transición vítrea Tg del COC, se enfría la masa fundida para hacer una película precursora, y a continuación la película precursora enfriada se estira simultáneamente en las direcciones longitudinal y transversal a una temperatura de más de 40°C.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la película se estira a un factor de estirado de 3 a 6 en la dirección longitudinal y a un factor de estirado de 4 a 7 en la dirección transversal.
- 15 3. El método según la reivindicación 3, caracterizado porque la masa fundida se extruye a través de una boquilla plana y el estirado simultáneo se realiza mediante pinzas, que pueden moverse sobre raíles guía divergentes y son aceleradas en la dirección de movimiento de la película durante el estirado, de forma que se aumenta la separación de las pinzas entre sí, de forma que el estirado de la película en la dirección transversal tiene lugar simultáneamente con el estirado longitudinal.
- 20 4. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la aceleración de las pinzas se lleva a cabo mediante motores lineales controlados.
- 5 5. El método según la reivindicación 3, caracterizado porque las pinzas están interconectadas por una junta tipo tijera, y la separación de las pinzas se ajusta separando la junta tipo tijera.
- 20 6. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de cicloolefina (COC) tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 80 a 200°C.
7. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la película tiene menos que 3% de retracción, preferiblemente menos que 2%, en las direcciones longitudinal y transversal.
8. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la película tiene  $\geq 3\%$  de retracción, preferiblemente  $> 8-50\%$ , en las direcciones longitudinal y transversal
- 25 9. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de cicloolefina (COC) es polinorborno, polidimetiloctahidronaftaleno, policiclopenteno, o poli(5-metil)norborno.
10. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido polihidroxicarboxílico está compuesto de unidades de ácido láctico.
- 30 11. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido polihidroxicarboxílico tiene un punto de fusión de 110 a 170°C y un índice de flujo de fusión de 1 a 50 g/10min.
12. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa que contiene COC forma la capa base de la película, y se aplican a esta capa base en uno o ambos lados capas de recubrimiento compuestas de al menos un ácido polihidroxicarboxílico.
- 35 13. El método según la reivindicación 13, caracterizado porque la película es de una capa y consiste en la capa que contiene COC.
14. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la película tiene una densidad de menos que 1,25 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente 0,6 a 1 g/cm<sup>3</sup>.
15. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la película está metalizada en al menos una superficie.