

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 770**

51 Int. Cl.:

B32B 9/02	(2006.01) D21H 17/53	(2006.01)
B32B 27/22	(2006.01) D21H 17/67	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01) G02B 27/00	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)	
C08L 67/02	(2006.01)	
D21H 13/24	(2006.01)	
A01G 9/14	(2006.01)	
B32B 27/36	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	
C08L 67/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2006** **E 06702051 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 1837363**

54 Título: **Película u hoja mate**

30 Prioridad:

11.01.2005 JP 2005004160
11.03.2005 JP 2005069286

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2014

73 Titular/es:

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101 , JP

72 Inventor/es:

SUKIGARA, MASAYUKI;
ITADA, MITSUYOSHI y
YATSUZUKA, MICHIIRO

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 524 770 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 u hoja mate

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a una película u hoja de resina biodegradable que tiene buenas propiedades de estabilidad de formación de película y capacidad de procesamiento, así como unas características antiincrustantes y propiedades excelentes de acabado mate o sin brillo. Además, la presente invención se refiere a una película u hoja sin brillo (de tipo mate) termocontraíble o no termocontraíble con características antiincrustantes, y a un material de embalaje, un material agrícola para invernadero y para película de cubrición del suelo, un papel pintado que elimina el brillo para mostrar un aspecto reposado de alta calidad, una pantalla, una decoración de interiores, un artículo de uso cotidiano, un sobre, un archivador, material escolar, tal como un producto de cubierta procesada, material de escritura, un cuaderno, un producto de papel (incluidos un recipiente de papel, papel para pantalla deslizante y una pantalla deslizante), un producto de tela, un producto de fibra, un mantel o una placa difusora de luz, que se obtienen mediante la laminación de la película u hoja sobre los otros materiales.

TÉCNICA ANTERIOR

En términos generales, se han utilizado ampliamente como material de embalaje películas transparentes y brillantes con utilización de diversos materiales de resina, tales como tereftalato de polietileno, polipropileno y polietileno. En cambio, se ha dicho que las películas u hojas mates utilizadas convencionalmente en papeles pintados, pantallas, sobres y materiales de escritura diversos, no apropiados para la luz difusa y que tienen un brillo reducido, tienen el efecto de aumentar el atractivo y el deseo de los consumidores por los productos básicos también en la industria del embalaje, y han tenido demanda. Haciendo referencia a la película u hoja mate, por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer una película mate para papel pintado que se compone de un copolímero de etileno-alcohol vinílico, que comprende el 1% en peso o más de una sustancia de carga inorgánica y tiene un brillo del 60% o menor; el documento de patente 2 da a conocer una película mate de poliéster estirado biaxialmente para embalaje que contiene el 1% en peso o más de partículas inactivas, tales como partículas inorgánicas u orgánicas con un diámetro de partículas específico y con un brillo del 35% o menor, así como un valor de turbidez del 80% o menor; y el documento de patente 3 da a conocer una película de polipropileno mate endurecida con un brillo del 30% o menor y una turbidez del 18% o menor.

Sin embargo, con el propósito de proteger el medio ambiente en relación con la eliminación de estos materiales de resina, ha surgido una demanda de materiales con bajas calorías de combustión, degradables en el suelo y seguros. Se han llevado a cabo intensas investigaciones en productos constituidos por una resina biodegradable, tal como un poliéster alifático, tal como una resina de ácido poliláctico, específicamente recipientes o artículos moldeados, tales como películas, hojas y botellas, fibras, telas no tejidas, artículos expandidos y materiales compuestos de los mismos. Sin embargo, se ha llevado a cabo poca investigación sobre películas biodegradables con mejores características antiincrustantes y propiedades de acabado mate. El documento de patente 4 da a conocer un poliéster biodegradable que presenta una temperatura de transición vítrea T_g de 30°C o mayor, por ejemplo, una película u hoja estirada de ácido poliláctico compuesta por una resina de ácido poliláctico y que comprende, principalmente, una mezcla de resina de ácido poliláctico y poliéster biodegradable, con una temperatura de transición vítrea T_g de 0°C o menor. Sin embargo, aunque se mejora la resistencia al impacto de la misma, desafortunadamente no se especifica que se alcancen características antiincrustantes ni propiedades de acabado mate en su uso práctico.

Por ejemplo, el documento de patente 5 da a conocer una película y una hoja estiradas de ácido poliláctico que contienen una resina de ácido poliláctico que comprende, principalmente, una mezcla de resina de ácido poliláctico y partículas inactivas. Esto es, se da a conocer una película estirada de ácido poliláctico blanca y opaca que comprende el 20% en peso de carbonato de calcio, con un diámetro medio de partículas de 0,6 μm , o el 15% en peso de una resina de poliestireno y el 5% en peso de óxido de titanio (los pesos de resina de poliestireno y óxido de titanio representan el 20% en peso como partículas inactivas). Sin embargo, no se puede obtener la película con una buena propiedad de acabado mate mediante la mera adición de partículas inorgánicas y partículas orgánicas. El documento de patente 5 no da a conocer ninguna mejora de la propiedad de acabado mate.

El documento de patente 6 da a conocer un material de película mate que comprende, principalmente, una resina biodegradable. Sin embargo, el ejemplo específico de dicha película es una película obtenida mediante la aplicación de un agente mate sobre la superficie de una película estirada biaxialmente de ácido poliláctico a fin de que muestre propiedades de acabado mate. Aunque se han descrito procesos generales que amasan el agente mate en la resina biodegradable y la conforman por extrusión en estado fundido, no se da a conocer en ningún caso una composición de resina para obtener una película de acabado mate biodegradable que presente una buena estabilidad de formación de película, una buena capacidad de procesamiento y características antiincrustantes.

Por otro lado, el documento de patente 7 da a conocer una película mate que contiene una resina de ácido poliláctico que comprende, principalmente, una mezcla de resina de ácido poliláctico y almidón modificado

químicamente. Sin embargo, la película obtenida tiene un alargamiento a la rotura bajo, y se convierte en una película frágil. En particular, desafortunadamente, cuando una película fina de 20 μm o menor se lamina sobre otros materiales, la película se rompe fácilmente.

5 Documento de patente 1: Patente japonesa 3172559

Documento de patente 2: JP-A-2002-200724

Documento de patente 3: JP-B-3175306

10

Documento de patente 4: JP-B-3138196

Documento de patente 5: JP-A-2001-49003

15 Documento de patente 6: JP-A-2004-66513

Documento de patente 7: JP-A-2004-131726

20 El documento WO 02/078944 A1 da a conocer una composición biodegradable que comprende un polímero termoplástico blando biodegradable y un polímero termoplástico rígido biodegradable, así como una sustancia de carga, que puede ser almidón.

25 El documento JP 2004-147613 A da a conocer una composición biodegradable con propiedades de formación de película, que comprende ácido poliláctico, un copoliéster alifático-aromático biodegradable, almidón, un plastificante y una sustancia de carga inorgánica.

OBJETO DE LA PRESENTE INVENCION

30 Un objeto de la presente invención consiste en dar a conocer una película u hoja de resina biodegradable que tiene buenas propiedades de estabilidad de formación de película y capacidad de procesamiento, así como unas características antiincrustantes y propiedades de acabado mate excelentes.

35 Los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos con el fin de obtener una película con características antiincrustantes, propiedad de acabado mate, estabilidad de formación de película y capacidad de procesamiento utilizando una resina biodegradable. Como resultado, los presentes inventores han descubierto que se puede obtener una película u hoja con una buena estabilidad de formación de película y una buena capacidad de procesamiento, además de características antiincrustantes y propiedad de acabado mate, mediante la utilización de una mezcla que contiene una resina biodegradable que comprende un peso específico de un poliéster biodegradable con una temperatura de transición vítrea T_g de 10°C o menor, y de un poliéster biodegradable con una temperatura de transición vítrea T_g de 30°C o mayor, y una sustancia de carga en una proporción específica, con lo que se materializa la presente invención.

Es decir, la presente invención consiste en lo siguiente.

45 (1) Una película u hoja mate de una sola capa, que comprende una resina biodegradable (A), un almidón (B) y un plastificante (D), en la que la película u hoja mate de una sola capa comprende entre el 70% y el 91,9% en peso de la resina biodegradable (A) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D), comprendiendo la resina (A) una mezcla que comprende entre el 20% y el 50% en peso de un poliéster alifático-aromático biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea T_g de 10°C o menor, y entre el 50% y el 80% en peso de un condensado biodegradable de ácido poliláctico (a2), con una temperatura de transición vítrea T_g de 30°C o mayor, determinándose la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido, según la norma JIS-K-7121, y en la que el total de los poliésteres biodegradables (a1) y (a2) constituye el 100% en peso;

50 entre el 8% y el 25% en peso de almidón (B) como sustancia de carga, con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D); y

entre el 0,1% y el 5% en peso de plastificante (D) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D),

60 una de cuyas superficies, como mínimo, tiene un brillo superficial (brillo a 45 grados), medido según la norma ASTM-D2457-70, del 60% o menor.

65 (2) La película u hoja mate de una sola capa, según el punto (1), que comprende, además, 10 partes en peso o menos de una sustancia de carga inorgánica (E) y/o un polímero de partículas finas (F) como sustancia de carga, con respecto a 100 partes en peso del total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D).

(3) La película u hoja mate multicapa, que comprende la película u hoja mate de una sola capa, según el punto (1) o (2), en la que la película u hoja mate está laminada de tal modo que una superficie de la película u hoja mate, que tiene un brillo superficial del 60% o menor, es, como mínimo, una superficie exterior de la película u hoja mate multicapa.

(4) La película u hoja mate multicapa, según el punto (3), que comprende:

una capa laminada sobre la otra superficie de la película u hoja mate multicapa, y que contiene una resina que comprende el 40% en peso o más de poliéster biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor.

(5) La película u hoja mate de una sola capa, según el punto (1), en la que la película u hoja mate de una sola capa comprende:

entre el 60% y el 99% en peso de resina biodegradable (A) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y polímero de partículas finas (F); y

entre el 1% y el 40% en peso de sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) como sustancia de carga, con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y polímero de partículas finas (F).

(6) La película u hoja mate de una sola capa, según el punto (5), en la que la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) tiene o tienen un diámetro medio de partículas de 10 µm o menor, medido utilizando un dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas de tipo de difracción/dispersión de láser.

(7) La película u hoja mate de una sola capa, según el punto (5), que comprende, además, el 15% en peso o menos de almidón (B) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F).

(8) La película u hoja mate multicapa, según la el punto (3), que comprende la película u hoja mate de una sola capa, según cualquiera de los puntos (5) a (7), laminada de tal modo que una superficie que tiene un brillo superficial del 60% o menor es, como mínimo, una superficie exterior.

(9) La película u hoja mate multicapa, según el punto (8), que comprende:

una capa laminada sobre la otra superficie y que contiene una resina que comprende el 40% en peso o más de poliéster biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor.

(10) Un procedimiento para producir la película u hoja mate, según cualquiera de los puntos (1) a (9), que comprende las siguientes etapas:

seleccionar una resina no adhesiva, como mínimo, con respecto a una superficie de la película u hoja mate;

poner en contacto la superficie de la película u hoja mate con la capa de resina no adhesiva, a fin de formar una película u hoja coextruida; y a continuación

retirar la capa de resina no adhesiva a fin de obtener la película u hoja mate.

(11) Un material de embalaje, que comprende la película u hoja mate, según cualquiera de los puntos (1) a (9).

(12) Un material agrícola, que comprende la película u hoja mate, según cualquiera de los puntos (1) a (9).

(13) Un papel pintado que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (5).

(14) Una decoración de interiores que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (9).

(15) Un producto de papel que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (9).

(16) Un producto de tela que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (9).

(17) Una placa difusora de luz que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (9).

(18) Un pantalla que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según uno de los puntos (1) a (9)

Dado que la resina biodegradable (A), como componente principal de la película u hoja mate, según la presente invención, que presenta características antiincrustantes, es biodegradable, la película u hoja mate es ventajosa de cara a la protección del medio ambiente y a la hora de desechar la película u hoja mate tras el uso. Incluso si la superficie de la película u hoja mate se ensucia, la misma tiene una función de prevención de la suciedad por la que ésta se puede eliminar con detergente, agua o una goma de borrar, y tiene una buena estabilidad de formación de película y una buena capacidad de procesamiento. Además, la película u hoja mate se utiliza de forma independiente o con la película u hoja mate laminada sobre los otros materiales, y tiene los efectos de proporcionar características antiincrustantes y propiedades de acabado mate a un material de embalaje y un material agrícola; y los efectos de eliminar el brillo en un papel pintado, una pantalla, una decoración de interiores, un artículo de uso cotidiano, material escolar, material de escritura, un cuaderno, un producto de papel (incluidos un recipiente de papel y un papel de pantalla deslizante), un producto de tela, un producto de fibra o un mantel, para proporcionar un aspecto reposado de alta calidad, una función de prevención de la suciedad y una función de difusión de la luz en una placa difusora de luz.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

En lo sucesivo, la presente invención se describe específicamente centrándose en el modo preferente.

Una película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, está compuesta principalmente por una mezcla que comprende una resina biodegradable (A) que, en última instancia, es descompuesta por microorganismos, y una sustancia de carga.

Tal como se describe en las páginas 30 a 32 de "Resin/Filler Kneading Technology" (editor: Kazuhiro Takasu, primera edición publicada el 31 de marzo de 2000), publicado por TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., entre los ejemplos de sustancias de carga utilizadas en la presente invención se incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, nitruros, otros compuestos inorgánicos, carbones, sustancias orgánicas (incluidos polímeros de partículas finas compuestos de polvo orgánico y resina, como almidón y almidón modificado), según cada composición. Además, las sustancias de carga se clasifican en fibras, agujas, tabulares, esféricas, granulares y otras formas, según cada forma.

De éstas, es preferible, haciendo referencia a la forma de la sustancia de carga, que una película delgada, de 15 μm o menor, que contenga la sustancia de carga esférica o granular, sea difícil de romper en la formación de la película, y que tenga una excelente estabilidad de formación de película. Según cada composición de la sustancia de carga, es preferible que la sustancia de carga orgánica flexible difícilmente desgarre la película delgada de 15 μm o menor en la formación de la película, y que la película tenga una excelente estabilidad de formación de película en comparación con la sustancia de carga inorgánica, que tiene una dureza elevada. Dado que el diámetro medio de partículas de la sustancia de carga afecta a la rotura de la película en la formación de la película delgada de 15 μm o menor, preferentemente, la sustancia de carga tiene un diámetro medio de partículas de 10 μm o menor. Más preferentemente, la sustancia de carga tiene un diámetro medio de partículas de 5 μm o menor, de forma particularmente preferente un diámetro medio de partículas de 3 μm o menor, y está dispersada en una resina de matriz que forma la película.

Como sustancia de carga, en la presente invención, se incluye el almidón. El almidón se utiliza por su forma, suavidad, diámetro medio de partículas y biodegradabilidad. Es decir, el almidón tiene una estabilidad de formación de películas y una capacidad de procesamiento mejores que las del talco, teniendo en cuenta la forma de las partículas y su suavidad. Preferentemente, el almidón tiene una forma de partículas casi esférica en comparación con el almidón modificado, tal como el almidón químicamente desnaturalizado; el almidón que tiene un diámetro de partículas comprendido entre aproximadamente 2 μm y 3 μm se dispersa fácil y uniformemente; y el almidón tiene una propiedad de acabado mate excelente, además de estabilidad de formación de película y capacidad de procesamiento.

En primer lugar se describe específicamente una película mate que utiliza almidón como sustancia de carga. Con el fin de obtener la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, en lo que se refiere a la proporción en peso de cada componente de una mezcla de una resina biodegradable (A), que comprende una mezcla que contiene un poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea T_g de 10°C o menor y un poliéster biodegradable (a2) con una temperatura de transición vítrea T_g de 30°C o mayor, y en la que el total de los poliésteres biodegradables (a1) y (a2) es del 100% en peso, almidón (B) y plastificante (D) (el total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D) es del 100% en peso), la proporción en peso de la resina biodegradable (A) está comprendida entre el 70% y el 91,9% en peso; la proporción en peso del almidón (B) está comprendida entre el 8% y el 25% en peso; y la proporción en peso del plastificante (D) está comprendida entre el 0,1% y el 45% en peso. La proporción en peso del almidón (B) es del 8% en peso o mayor, teniendo en cuenta la

propiedad de acabado mate. Además, la proporción en peso del plastificante (D) es del 0,1% en peso o mayor con el fin de dispersar uniformemente el almidón (B) en la resina biodegradable (A).

La resina biodegradable (A) comprende una mezcla que contiene entre el 20% y el 50% en peso de un poliéster alifático-aromático biodegradable (a1) y entre el 50% y el 80% en peso de un condensado biodegradable de ácido poliláctico (a2), y el total de los poliésteres biodegradables (a1) y (a2) es del 100% en peso.

La resina biodegradable (A) de (a1), (a2) utilizada en la presente invención es un polímero con un grado de biodegradabilidad, medido según, como mínimo, uno de los ensayos de biodegradabilidad (OECD 301 C, JIS K6950 (2000), JIS K6951 (2000) o JIS K6953 (2000)) especificados por la Identification and Labeling Committee of the Biodegradable Plastic Society es del 60% o mayor dentro del período descrito en cada método de ensayo.

El poliéster biodegradable (a1) que se utiliza en la presente invención y tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor es un poliéster alifático-aromático que tiene una estructura en la que una parte del poliéster biodegradable se sustituye por un compuesto aromático dentro del intervalo en el que la biodegradabilidad no se ve afectada. El poliéster es una composición polimérica que contiene uno, dos, o más poliésteres biodegradables con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor, preferentemente de 0°C o menor, y más preferentemente de -20°C o menor, mediante calorimetría diferencial de barrido (JIS-K-7121). Si la Tg del poliéster biodegradable (a1) es mayor de 10°C, a menudo se reducen la capacidad de procesamiento y el alargamiento de la película obtenida.

Entre los ejemplos de poliésteres alifáticos-aromáticos se incluyen un copolímero de ftalato y succinato de polibutileno, un copolímero de ftalato y succinato de polietileno, un copolímero de ftalato y adipato de polibutileno, un copolímero de ftalato y adipato de polietileno, un copolímero de tereftalato y glutarato de polietileno, un copolímero de tereftalato y glutarato de polibutileno, un copolímero de ftalato, adipato y succinato de polibutileno, un copolímero de (etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), ácido succínico y ácido tereftálico), un copolímero de (butanodiol, CHDM, ácido adipico y ácido ftálico), un copolímero de (etilenglicol, CHDM, ácido adipico y ácido ftálico), un copolímero de (etilenglicol, CHDM, glutarato y ácido tereftálico), un copolímero de (butanodiol, CHDM, ácido glutárico y ácido tereftálico) y un copolímero de (butanodiol, CHDM, ácido succínico, ácido adipico y ácido ftálico).

El poliéster biodegradable (a1) que se utiliza en la presente invención y que tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor es un poliéster alifático-aromático que presenta biodegradabilidad. Entre los ejemplos específicos del mismo se incluyen un copolímero de ftalato y succinato de polibutileno, un copolímero de ftalato y succinato de polietileno, un copolímero de ftalato y adipato de polibutileno, un copolímero de ftalato y adipato de polietileno, un copolímero de tereftalato y glutarato de polietileno, un copolímero de tereftalato y glutarato de polibutileno, y un copolímero de ftalato, adipato y succinato de polibutileno. De forma particularmente preferente, el poliéster alifático-aromático, que tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor y biodegradabilidad, tiene el efecto de ser capaz de dispersar uniformemente el almidón por su compatibilidad con el almidón y exhibir una buena propiedad de acabado mate como efecto de la adición del almidón, además de los efectos de proporcionar flexibilidad a la película obtenida y de mejorar su estabilidad de formación de película.

Como método de polimerización para obtener el poliéster biodegradable (a1), se pueden utilizar procedimientos conocidos, tales como procesos directos y procesos indirectos. El peso molecular promedio en peso del poliéster biodegradable (a1) está comprendido preferentemente entre 20.000 y 500.000, más preferentemente entre 50.000 y 250.000. La película que tiene un peso molecular menor de 20.000 puede no exhibir propiedades físicas prácticas, tales como resistencia mecánica y resistencia al impacto, y la que tiene un peso molecular mayor de 500.000 puede ser inferior en cuanto a capacidad de procesamiento por moldeo.

Los poliésteres biodegradables (a2) que tienen una temperatura de transición vítrea Tg de 30°C o mayor se obtienen por condensación y polimerización de ácido poliláctico y un copolímero del mismo. Los poliésteres biodegradables (a2) incluyen ácido poliláctico y un copolímero del mismo.

El ácido poliláctico y el copolímero del mismo son un homopolímero de ácido poliláctico, un copolímero que contiene el 50% en peso o más de una unidad monomérica de ácido láctico, o una mezcla de los mismos. El ácido poliláctico y el copolímero son un homopolímero de ácido poliláctico, un copolímero de ácido láctico y un compuesto seleccionado dentro del grupo que comprende los otros ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas, o una mezcla de los mismos. Cuando el contenido de unidades monoméricas de ácido láctico es menor del 50% en peso, las características antiincrustantes de la película tienden a reducirse. Preferentemente, el ácido poliláctico y el copolímero del mismo son el homopolímero de ácido poliláctico, el copolímero que contiene el 80% en peso de unidad monomérica de ácido láctico, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el ácido poliláctico y el copolímero del mismo son un homopolímero de ácido poliláctico, un copolímero que contiene el 90% en peso de unidad monomérica de ácido láctico, o mezclas de los mismos.

Entre los ejemplos de los monómeros utilizados como componente copolimerizable con el ácido láctico se incluyen los siguientes. Entre los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos se incluyen el ácido glicólico, el ácido 3-hidroxibutírico, el ácido 4-hidroxibutírico, el ácido 3-hidroxivalérico, el ácido 4-hidroxivalérico y el ácido 6-hidroxicaproico. Entre los ejemplos de ésteres alicíclicos se incluyen la glicolida, la lactida, la β-propiolactona, la γ-

butirolactona, la δ -valerolactona, la ϵ -caprolactona y las lactonas en las que varios grupos, tales como un grupo metilo, están sustituidos. Entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos se incluyen el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, el ácido tereftálico y el ácido isoftálico. Entre los ejemplos de alcoholes polivalentes se incluyen alcoholes polivalentes aromáticos, tales como productos de reacción producidos por reacción de bisfenol y óxido de etileno; alcoholes polivalentes alifáticos, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, glicerina, sorbitán, trimetilolpropano y neopentilglicol; y glicoles de éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol.

Como método de polimerización para obtener el poliéster biodegradable (a2) con una temperatura de transición vítrea Tg de 30°C o mayor, se pueden utilizar métodos conocidos, tales como un método de polimerización por condensación y un método de polimerización de apertura de anillo. Se puede utilizar un método para aumentar el peso molecular utilizando un aglutinante, tal como poliisocianato, un compuesto poliepoxi, un anhídrido de ácido y un cloruro de ácido polifuncional. El peso molecular promedio en peso del poliéster biodegradable (a2) con una temperatura de transición vítrea Tg de 30°C o mayor está comprendido preferentemente entre 10.000 y 1.000.000. Si el peso molecular es menor de 10.000, las propiedades mecánicas de la película tienden a ser insuficientes. Si el peso molecular es mayor de 1.000.000, la viscosidad de fusión aumenta y difícilmente se obtiene una película con propiedades físicas estabilizadas en un equipo habitual de procesamiento.

Preferentemente, el poliéster alifático-aromático biodegradable utilizado en la presente invención es un poliéster alifático-aromático biodegradable que contiene el 5% en moles o más de un monómero aromático dentro del intervalo en el que no se pierde la biodegradabilidad. El poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor puede contener el poliéster alifático-aromático, y el poliéster biodegradable (a2) con una temperatura de transición vítrea Tg de 30°C o mayor puede contener el poliéster alifático-aromático.

Entre los ejemplos de almidones (B) utilizados en la presente invención se incluyen los siguientes. El almidón (B), que procede de biomásas producidas por la reacción fotosintética de las plantas verdes, es una sustancia almacenada en órganos tales como la semilla, la raíz o los tubérculos de muchas plantas, tal como se describe en las páginas 40 a 43 de "Plant Metabolism Engineering Handbook" (supervisado por: Atsuhiko Niina, Kazuya Yoshida, editor: Takashi Yoshida, primera edición publicada el 25 de junio de 2002), publicado por NTS Inc. El almidón es una sustancia que se encuentra ampliamente distribuida en el mundo vegetal, que se almacena sobre todo y de forma cuantiosa en el tejido de almacenamiento de cereales como el arroz, el trigo y el maíz, y en los tubérculos como la patata, el boniato y la yuca, y ha sido consumido como alimento por los seres humanos y muchos otros animales desde la antigüedad. El almidón se puede obtener a partir de varios tipos de almidones [fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$], que son una mezcla de amilosa (polímero lineal) y amilopectina (polímero ramificado), por ejemplo, almidón de maíz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de arroz, almidón de trigo o almidón de yuca. Preferentemente, la propiedad de acabado mate de la película mate que contiene el almidón (B) no desaparece fácilmente tras la laminación debido al calor. El almidón (B) no se ve fácilmente afectado por las composiciones de resina de matriz y las condiciones de formación de película, y se forman fácilmente partículas con un diámetro de partículas comprendido entre 2 μ m y 3 μ m y que tienen una forma casi esférica.

El plastificante (D) utilizado en la presente invención se puede seleccionar entre los de uso habitual en este campo. Son preferentes los que no sangran y son sustancias inofensivas y seguras para el organismo humano. Entre los ejemplos de plastificantes se incluyen ésteres de ftalato, ésteres de ácido dibásico alifático, ésteres de ácido hidroxipolicarboxílico, ésteres de alcohol polivalente, ésteres de ácido graso, ésteres de fosfato, un plastificante epoxi y alcoholes polivalentes alifáticos. Los plastificantes más preferentes son los ésteres de ácido dibásico alifático, los ésteres de ácido hidroxipolicarboxílico, los ésteres de alcohol polivalente, los ésteres de ácido graso, un plastificante epoxi y los alcoholes polivalentes alifáticos. Los plastificantes aún más preferentes son ésteres y alcoholes polivalentes alifáticos sintetizados a partir de dos o más compuestos seleccionados dentro del grupo que comprende ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos. Un plastificante particularmente preferente es un alcohol polivalente alifático para el almidón (B) y un éster sintetizado a partir de dos o más compuestos seleccionados dentro del grupo que comprende ácidos carboxílicos alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor y alcoholes alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor para el almidón modificado (C).

Entre los ejemplos de ésteres de ftalato se incluyen ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo. Entre los ejemplos de ácidos dibásicos alifáticos se incluyen succinato de diisodecilo, adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, azelato de dioctilo, sebacato de dibutilo y sebacato de dioctilo. Entre los ejemplos de ésteres de ácido hidroxipolicarboxílico se incluyen acetiltributil citrato (ATBC), acetil tri-2-etilhexil citrato y citrato de tributilo. Es particularmente preferente el ATBC. Entre los ejemplos de ésteres de alcohol polivalente se incluyen triacetato de glicerina, tributirato de glicerina, un plastificante de monoglicérido acetilado, dibenzoato de dietilenglicol, hexaéster de dipentaeritritol y éster de pentaeritritol. Entre los ejemplos de ésteres de ácido graso se incluyen oleato de butilo, acetilricinolato de metilo, éster metílico clorado de ácido graso y ésteres/ésteres de ácido adípico. Entre los ejemplos de ésteres de fosfato se incluyen fosfato de trioctilo y fosfato de tricloroetilo. Entre los ejemplos de plastificantes epoxi se incluyen aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, butilestearato epoxi y octilestearato epoxi. Entre los ejemplos de alcoholes polivalentes alifáticos se incluyen alcoholes polivalentes con dos grupos hidroxilo en una molécula, y entre los ejemplos de alcoholes polivalentes se incluyen etilenglicol,

propilenglicol y butanodiol. Entre los ejemplos de alcoholes polivalentes con 3 o más grupos hidroxilo en una molécula se incluyen glicerina, pentaeritritol, sorbitol y trimetilolpropano. Es particularmente preferente la glicerina.

Preferentemente, la película u hoja mate según la presente invención que presenta características antiincrustantes comprende, además, el 0,1% en peso o más y el 10% en peso o menos de una sustancia de carga inorgánica (E) y/o un polímero de partículas finas (F), con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D). Dado que la adición de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) provoca el efecto de mejorar los puntos de mateado de la película u hoja mostrando una propiedad de acabado mate uniforme, efecto de aumento de la dureza de la superficie de la película y efecto de potenciar sus características antiincrustantes, los efectos se seleccionan preferentemente según la aplicación y el objetivo. Si el contenido de sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) es menor del 0,1% en peso, con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y/o almidón modificado (C) y plastificante (D), apenas se obtiene el efecto de la adición de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F). Si el contenido es mayor del 10% en peso, los efectos de mejora causados por la adición tienden a saturarse, y los efectos alcanzados se reducen con respecto al aumento en la cantidad añadida, lo que resulta económicamente desventajoso. Si el contenido de sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) es mayor del 10% en peso, el peso total de almidón (B) y/o almidón modificado (C), y sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) tiende a aumentar y reduce la estabilidad de formación de película.

Las sustancias de carga inorgánicas (E) utilizadas en la presente invención se describen en las páginas 30, 31 de "Resin/Filler Kneading Technology" (editor: Kazuhiro Takasu, primera edición publicada el 31 de marzo de 2000), publicado por TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD. Entre los ejemplos de sustancias de carga inorgánicas (E) se incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, nitruros, carbones y otras sustancias de carga inorgánicas. Entre los ejemplos de óxidos se incluyen sílice, diatomita, alúmina, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de antimonio y ferritas. Entre los ejemplos de hidróxidos se incluyen el hidróxido de calcio, el hidróxido de magnesio, el hidróxido de aluminio y el magnesio básico. Entre los ejemplos de carbonatos se incluyen el carbonato de calcio, el carbonato de magnesio, el carbonato de zinc, el carbonato de bario, la dawsonita y la hidrotalcita. Entre los ejemplos de sulfatos se incluyen el sulfato de calcio, el sulfato de bario y la fibra de yeso. Entre los ejemplos de silicatos se incluyen el silicato de calcio (wollastonita, xonotlita), el talco, la arcilla, la mica, la montmorillonita, la bentonita, la tierra activada, la sepiolita, la imogolita, la sericita, la fibra de vidrio, perlas de vidrio y "barun" de sílice. Entre los ejemplos de nitruros se incluyen el nitruro de aluminio, el nitruro de boro y el nitruro de silicio. Entre los ejemplos de carbones se incluyen el negro de humo, el grafito, la fibra de carbono, "barun" de carbón y polvo de carbón vegetal. Entre los ejemplos de otras sustancias de carga inorgánicas se incluyen el titanato de potasio, el zirconato-titanato de plomo, el borato de aluminio, el sulfuro de molibdeno, el carburo de silicio, el borato de zinc y fibra de escorias.

Preferentemente, la sustancia de carga inorgánica (E) utilizada en la presente invención tiene forma tabular, esférica o granular. Entre los ejemplos de sustancias de carga tabulares se incluyen el talco, la mica, la sericita, las escamas de vidrio, el carbonato de calcio tabular, el hidróxido de aluminio tabular y la hidrotalcita. Entre los ejemplos de sustancias de carga esféricas y granulares se incluyen el carbonato de calcio, la sílice, la arcilla, diversos productos de minerales triturados, diversas bolas, diversos globos y óxido de zinc de tipo tetrápodo. Entre los ejemplos más preferentes se incluyen el talco, el carbonato de calcio, la arcilla, la sílice, la mica, la sericita y el óxido de titanio. Entre los ejemplos particularmente preferentes se incluyen el talco, la mica, el carbonato de calcio y la sílice.

Preferentemente, la sustancia de carga inorgánica (E) utilizada en la presente invención tiene un diámetro medio de partículas de 10 μm o menor, más preferentemente, un diámetro medio de partículas de 7 μm o menor, y aún más preferentemente un diámetro medio de partículas de 0,1 μm o mayor y de 5 μm o menor. Si se utiliza una sustancia de carga inorgánica con un diámetro de partículas medio menor o igual a 10 μm , la película se rasga, o la sustancia de carga inorgánica forma agujeros sobre la misma como defectos en caso de producirse una película fina de 20 μm o menos. Con ello, la estabilidad de formación de película tiende a reducirse. El diámetro medio de partículas de la sustancia de carga inorgánica se mide utilizando un dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas de tipo de difracción/dispersión de láser.

El polímero de partículas finas (F) utilizado en la presente invención está compuesto por un polímero sintético, un polímero natural, polvo encapsulado y polvo compuesto o similar, tal como se describe en las páginas 257 a 259 de "Frontier Technology of Ultrafine Particle Polymer" (supervisado por: Soichi Muroi, editor: Tsuruo Sakai, primera edición publicada el 26 de abril de 1991), publicado por CMC CO., LTD. Los ejemplos específicos se describen como polímero de partículas finas en el capítulo "Chapter 6, Fine particle Polymer Product List", en las páginas 283 a 294. Esto es, los ejemplos específicos incluyen polímeros de partículas finas obtenidos a partir de resinas, tales como una resina de estireno, una resina de divinilbenceno, una resina fenólica, goma de silicona, una resina de silicona, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, una resina de etileno/ácido acrílico, una resina de metacrilato de metilo (MMA), una resina de politetrafluoroetileno (PTFE), una resina de fluoruro de vinilideno, una resina de uretano, una resina de acetilcelulosa, celulosa, una resina de estireno/acrílico, una resina de benzoguanamina, una resina de benzoguanamina/melamina, una resina de melamina, una resina de acrilato de N-butilo, una resina de urea, una resina de nylon, una resina de poliacetato, una resina de éter de polifenileno, una resina de policarbonato, una resina de tereftalato de polietileno, una resina de tereftalato de polibutileno, otras

resinas de ingeniería, una resina de poliéter éter cetona (PEEK), una resina de poliarilato, una resina de polietersulfona y una resina de polieterimida.

Preferentemente, el polímero de partículas finas (F) utilizado en la presente invención está compuesto por una resina que satisface un criterio cualquiera de entre (1) una temperatura de transición vítrea Tg de 60°C o mayor, (2) un punto de fusión Tm de 100°C o mayor, o (3) un polímero reticulado. Más preferentemente, el polímero de partículas finas (F) utilizado en la presente invención está compuesto por una resina que satisface un criterio cualquiera de entre (1) una temperatura de transición vítrea Tg de 80°C o mayor, (2) un punto de fusión Tm de 120°C o mayor, o (3) un polímero con una temperatura de transición vítrea Tg de 60°C o mayor y reticulado.

Preferentemente, el polímero de partículas finas (F) utilizado en la presente invención tiene un diámetro medio de partículas de 10 µm o menor, más preferentemente, un diámetro medio de partículas de 7 µm o menor, y aún más preferentemente un diámetro medio de partículas de 5 µm o menor. El polímero de partículas finas (F) contiene, como mínimo, un polímero de partículas finas seleccionado dentro del grupo que comprende una resina de silicona, goma de silicona, una resina de politetrafluoroetileno (PTFE), una resina de estireno, una resina de divinilbenceno, una resina de poliacetil, una resina acrílica, una resina de acetilcelulosa, una resina fenólica, una resina de melamina, una resina de benzoguanamina, una resina de benzoguanamina/melamina, una resina epoxi y una resina de nylon. De forma particularmente preferente, el polímero de partículas finas (F) tiene un diámetro medio de partículas comprendido entre 0,1 µm y 3 µm, y contiene, como mínimo, un polímero de partículas finas seleccionado dentro del grupo que comprende una resina de silicona, goma de silicona, una resina de politetrafluoroetileno (PTFE), una resina de estireno, una resina de divinilbenceno, una resina de poliacetil, una resina acrílica, una resina de acetilcelulosa, una resina fenólica, una resina de melamina, una resina de benzoguanamina, una resina de benzoguanamina/melamina, una resina epoxi y una resina de nylon. Si el diámetro medio de partículas del polímero de partículas finas es mayor de 10 µm, tienden a producirse fácilmente defectos en la formación de una película fina de 20 µm o menor, reduciéndose su estabilidad de formación de película. El diámetro medio de partículas del polímero de partículas finas se mide utilizando un dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas de tipo de difracción/dispersión de láser.

Es necesario que la película u hoja mate según la presente invención tenga, como mínimo, una superficie con un brillo superficial (brillo a 45 grados), medido con un medidor de brillo (ASTM-D2457-70), del 60% o menor. Preferentemente, la película u hoja tiene un brillo superficial (brillo a 45 grados) del 30% o menor, más preferentemente del 20% o menor, y de forma particularmente preferente del 10% o menor. La película u hoja con un brillo mayor del 60% tiene una propiedad de acabado mate menor.

Como resinas de materia prima utilizadas para la película u hoja mate según la presente invención, una materia prima de reciclaje granulada o triturada en polvo fino por el reprocesamiento de residuos de corte o similares generados en la formación de la película de resina, además de los materiales vírgenes anteriores, se puede utilizar independientemente o mezclando el material de reciclaje con los materiales vírgenes.

Si es necesario, se pueden incorporar a la película u hoja mate, según la presente invención, aditivos de uso general en el sector técnico, por ejemplo, un antioxidante, un estabilizador de calor, un depresor de la hidrólisis, un absorbente de luz ultravioleta, un lubricante, un agente antiestático, una sustancia ignífuga, un agente de nucleación, un agente de reticulación, un colorante, un agente antibacteriano, un fungicida y un desodorante o similares, dentro del intervalo en el que no se vean afectados los requisitos y características de la presente invención.

Entre los ejemplos de antioxidantes se incluyen antioxidantes fenólicos impedidos, tales como p-t-butilhidroxitolueno y p-t-butilhidroxianisol. Entre los ejemplos de estabilizadores de calor se incluyen el fosfato de trifenilo, el fosfato de trilauro y el fosfato de trisnonilfenilo. Entre los ejemplos de depresores de la hidrólisis se incluyen compuestos de carbodiimida y compuestos de isocianato. Es preferente un compuesto de carbodiimida. Entre los ejemplos de absorbentes de luz ultravioleta se incluyen salicilato de p-t-butilfenilo, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-carboxibenzofenona y 2,4,5-trihidroxi-4-butofenona. Entre los ejemplos de lubricantes se incluyen estearamida, erucamida, estearato de calcio, estearato de zinc, estearato de bario y palmitato de sodio. Entre los ejemplos de agentes antiestáticos se incluyen la N,N-bis(hidroxietil)alquilamina, la alquilamina, el alquilalilsulfonato y el alquilsulfonato. Entre los ejemplos de sustancias ignífugas se incluyen el hexabromociclododecano, el tris-(2,3-dicloropropil)fosfato y el pentabromofenilaliléter. Entre los ejemplos de agentes de nucleación se incluyen el tereftalato de polietileno, el politransciclohexanodimetanoltetereftalato y el palmitato de amida. Entre los ejemplos de agentes antibacterianos se incluyen agentes antibacterianos inorgánicos de plata, agentes antibacterianos de materia inorgánica de zinc y agentes antibacterianos orgánicos como el hinokitiol. Entre los ejemplos de fungicidas se incluyen fungicidas híbridos inorgánicos/orgánicos. Entre los ejemplos de desodorantes se incluyen un desodorante inorgánico (Kesumon (marca comercial)) de Toagosei Co., Ltd.

En segundo lugar, se describe específicamente la película mate que utiliza la sustancia de carga inorgánica y/o el polímero de partículas finas como sustancia de carga.

La película u hoja mate, según la presente invención, está compuesta principalmente por una mezcla que contiene la resina biodegradable (A), que en última instancia es descompuesta por microorganismos, y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F). Con el fin de obtener la película u hoja mate, según la presente invención, en lo que se refiere a la proporción en peso (si el total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y polímero de partículas finas (F) es el 100% en peso) de los componentes de la mezcla de la resina biodegradable (A) que contiene el poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor, y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F), la proporción en peso de resina biodegradable (A) está comprendida, preferentemente, entre el 60% y el 99%; y la proporción en peso de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) está comprendida entre el 1% y el 40%. Más preferentemente, la proporción en peso de la resina biodegradable (A) está comprendida entre el 65% y el 97%, y la proporción en peso de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) está comprendida entre el 3% y el 35%. Aún más preferentemente, la proporción en peso de la resina biodegradable (A) está comprendida entre el 70% y el 95%, y la proporción en peso de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) está comprendida entre el 5% y el 30%. De forma particularmente preferente, la proporción en peso de la resina biodegradable (A) está comprendida entre el 75% y el 93%, y la proporción en peso de la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) está comprendida entre el 7% y el 25%.

Si la proporción de resina biodegradable (A) es menor del 60% en peso y la proporción de sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) es mayor del 40% en peso, la película u hoja obtenida tiende a tener peores propiedades mecánicas, hasta que se vuelve frágil y se reduce la estabilidad de formación de película. Además, la flexibilidad de la película u hoja tiende a reducirse, y esta reducción tiende a empeorar la propiedad de transferencia de irregularidades y la adherencia a un sustrato, con lo que no se siguen las irregularidades en la producción de productos de laminación con irregularidades, como en el procesamiento de relieves. Si la proporción de resina biodegradable (A) es mayor del 99% en peso, la proporción de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) es menor del 1% en peso, y la propiedad de acabado mate es menor. Resulta difícil obtener una película con un brillo superficial (brillo a 45 grados), medido según la norma ASTM-D2457-70, del 60% o menor y con una buena propiedad de acabado mate.

La resina biodegradable (A) de (a1) y (a2), utilizada para la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, es un polímero en el que el grado de biodegradabilidad, medido según, como mínimo, uno de los ensayos de biodegradabilidad (OCDE 301 C, JIS K6950 (2000), JIS K6951 (2000) o JIS K6953 (2000)) especificados por la Identification and Labeling Committee of the Biodegradable Plastic Society, es del 60% o mayor en un período descrito en cada método de ensayo. Dichos ensayos son tal como se han descrito anteriormente.

Las sustancias de carga inorgánicas (E) utilizadas en la presente invención se describen en las páginas 30 y 31 de "Resin/Filler Kneading Technology" (editor: Kazuhiro Takausu, primera edición publicada el 31 de marzo de 2000), publicado por TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., y son tal como se han descrito anteriormente.

El polímero de partículas finas (F) utilizado en la presente invención está compuesto por un polímero sintético, un polímero natural, polvo encapsulado y polvo compuesto o similar, tal como se describe en las páginas 257 a 259 de "Frontier Technology of Ultrafine Particle Polymer" (supervisado por: Soichi Muroi, editor: Tsuruo Sakai, primera edición publicada el 26 de abril de 1991), publicado por CMC CO., LTD., y es tal como se ha descrito anteriormente.

Es necesario que la película u hoja mate, según la presente invención, tenga, como mínimo, una superficie con un brillo superficial (brillo a 45 grados), medido con un medidor de brillo (ASTM-D2457-70), del 60% o menor. Preferentemente, la película u hoja mate tiene un brillo superficial (brillo a 45 grados) del 30% o menor, más preferentemente del 20% o menor, y de forma particularmente preferente del 10% o menor. La película u hoja con un brillo mayor del 60% tiene una propiedad de acabado mate menor.

Como resinas de materia prima para la película u hoja mate según la presente invención, se pueden utilizar recortes de desperdicio generados en la formación de la película de resina al procesar los recortes de resina, además de los materiales vírgenes anteriores.

Si es necesario, se pueden incorporar a la película u hoja mate, según la presente invención, aditivos de uso general en el sector técnico, por ejemplo, un plastificante, un antioxidante, un estabilizador de calor, un depresor de la hidrólisis, un absorbente de luz ultravioleta, un lubricante, un agente antiestático, una sustancia ignífuga, un agente de nucleación, un agente de reticulación, un colorante, un agente antibacteriano y un fungicida, dentro del intervalo en el que no se vean afectados los requisitos y características de la presente invención. Dichos aditivos son tal como se han descrito anteriormente.

El plastificante utilizado en la presente invención se puede seleccionar entre los de uso habitual en este campo. Son preferentes los que no sangran y son sustancias inofensivas y seguras para el organismo humano. Entre los ejemplos de plastificantes se incluyen ésteres de ftalato, ésteres de ácido dibásico alifático, ésteres de ácido hidroxipolicarboxílico, ésteres de alcohol polivalente, ésteres de ácido graso, ésteres de fosfato, plastificantes epoxi y alcoholes polivalentes alifáticos. Los plastificantes más preferentes son los ésteres de ácido dibásico alifático, los

ésteres de ácido hidroxipolicarboxílico, los ésteres de alcohol polivalente, los ésteres de ácido graso y los plastificantes epoxi. Los plastificantes aún más preferentes son ésteres sintetizados a partir de dos o más compuestos seleccionados dentro del grupo que comprende ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos. Los plastificantes particularmente preferentes son los ésteres sintetizados a partir de dos o más compuestos seleccionados dentro del grupo que comprende ácidos carboxílicos alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor y alcoholes alifáticos con un número de carbonos de 20 o menor.

A continuación se describe un procedimiento para producir la película u hoja mate, según la presente invención, con características antiincrustantes.

El método o dispositivo de mezclado para la resina biodegradable (A), el almidón (B), el plastificante (D) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) no están particularmente limitados. Por ejemplo, se puede llevar a cabo un procedimiento en el que los materiales se suministran, respectivamente, en la misma amasadora de extrusión uniaxial o biaxial, se amasan en fusión y se extruyen a partir de una base (matriz) para formar directamente una película u hoja, o para formar hebras a fin de obtener gránulos que se extruyen de nuevo para obtener una película u hoja. Preferentemente, se utiliza la amasadora de extrusión biaxial con el fin de mejorar la dispersabilidad del almidón (B) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) en forma de polvo. Como procedimiento para mezclar uniformemente el almidón (B) y la resina biodegradable (A), se puede utilizar un procedimiento (se mezclan el almidón, la resina biodegradable (por ejemplo, Eco Flex), glicerina y un poco de agua, y se opera mientras se amasan en estado fundido en una extrusora de doble husillo de co-rotación y se purga el gas liberado) descrito en el documento JP-A-2002-518538 para mezclar y granular los componentes.

Aunque la temperatura de extrusión en estado fundido se selecciona adecuadamente teniendo en cuenta el punto de fusión de la resina biodegradable (A) y la proporción de mezclado del almidón (B), el plastificante (D) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas de fusión (F), resulta preferente una temperatura comprendida entre 100°C y 250°C. Si la película u hoja sólo se hacen opacas, sólo se requiere mezclar una resina no compatible, partículas inorgánicas y partículas orgánicas con una resina de matriz. Sin embargo, es importante formar irregularidades en la superficie de la película u hoja con el fin de obtener la propiedad de acabado mate. Si la resina biodegradable (A), como matriz, se estira y se forma finamente en un procedimiento en el que la resina biodegradable (A), que contiene el almidón (B), el plastificante (D) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F), se obtiene a partir de una matriz y se estira en estado fundido, es necesario evitar la modificación del flujo del almidón (B) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F), que tienen una viscosidad más elevada que la de la matriz. Preferentemente, la propiedad de acabado mate se pone de manifiesto formando irregularidades en la superficie de la película u hoja con el fin de mantener formas granulares y de barras con un diámetro de 0,1 µm o mayor y una forma tabular con una arista larga de 0,1 µm o mayor. Por consiguiente, preferentemente, la temperatura de la extrusión en estado fundido es la temperatura más baja dentro del intervalo en el que la resina puede extruirse y la película puede formarse para obtener la película con una excelente propiedad de acabado mate, de modo que el almidón (B) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) tienen una viscosidad suficientemente más elevada que la de la resina biodegradable (A) como matriz. Más preferentemente, la temperatura está comprendida entre 130°C y 210°C, aún más preferentemente entre 150°C y 200°C, y de forma particularmente preferente entre 160°C y 190°C.

Entre los ejemplos de procedimientos para formar la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, se incluyen un procedimiento de moldeo a un rodillo de enfriamiento a partir de una matriz en T; y procedimientos convencionales de formación de películas, tales como un procedimiento de hinchado o un procedimiento de rama tensora en el que no se lleva a cabo ningún estirado o se lleva a cabo un estirado uniaxial o un estiramiento biaxial simultáneo o consecutivo. Específicamente, se obtiene una película u hoja por (1) un procedimiento de estirado de la masa fundida en el que una resina extruida en forma de tubo u hoja se estira en estado fundido según el procedimiento de hinchado o de moldeo; (2) un procedimiento de estirado en frío en el que una resina extruida en forma de tubo u hoja se enfría rápidamente desde el estado fundido a fin de que se solidifique en un estado cercano al estado amorfo, se calienta a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión, y se somete a estirado según el procedimiento de hinchado o el procedimiento de rama tensora con rodillo; o un procedimiento para someter a tratamiento térmico con la película u hoja sujeta a fin de eliminar la termocontracción de la película u hoja tras el estirado en estado de fusión o el estirado en frío para obtener una película u hoja.

Tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento en el que la resina biodegradable (A), como matriz, se estira en estado fundido es importante para obtener la película de acabado mate. En un procedimiento en el que la resina biodegradable (A) se somete a moldeo en un estado cercano al estado fundido mediante un rodillo de enfriamiento liso y un procedimiento en el que la resina se hace pasar a través de 2 o más rodillos lisos, la formación de irregularidades en la superficie de la película u hoja se ve fácilmente alterada por los rodillos lisos, formándose fases dispersas (dominios) granulares, de tipo varilla o tabulares de almidón (B) y sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F), lo que contribuye al desarrollo de la propiedad de acabado mate en la matriz compuesta por la resina biodegradable (A), y la propiedad de acabado mate tiende a reducirse fácilmente. En

comparación con estos procedimientos, en un procedimiento de extrusión de la resina en forma de tubo y de obtención de la película u hoja por un método de hinchado, la resina biodegradable (A), como matriz, no se pone en contacto con el rodillo liso en el estado cercano al estado fundido. Dado que el almidón (B) y la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F), que contribuyen al desarrollo de la propiedad de acabado mate, apenas alteran la formación de irregularidades en la superficie de la película u hoja, preferentemente, se obtiene fácilmente la película u hoja con una buena propiedad de acabado mate. La película u hoja obtenida por el procedimiento de estirado en estado de fusión tiene un grado de orientación de la cadena de polímeros de la resina biodegradable (A), como matriz, menor que el de la película u hoja obtenida por el método de estirado en frío. Por consiguiente, cuando la película u hoja mate obtenida se lamina sobre los otros materiales, la película u hoja mate se estira fácilmente; la película u hoja mate se estira fácilmente según las formas de superficie de los otros materiales; y la película u hoja mate sigue fácilmente las irregularidades, como el relieve. De este modo, preferentemente, la película u hoja mate tiene una capacidad de procesamiento excelente.

Es preferible someter a estirado en estado fundido o a estirado en frío la película u hoja, como mínimo, en una dirección axial, de modo que el espesor de la última película u hoja esté comprendido entre 1/500 y 1/40 con respecto a un intervalo de base de extrusión (matriz) a pesar del método de estirado como la relación de estirado de la película u hoja. En la obtención de una película u hoja no contraíble mediante el tratamiento térmico de la película u hoja, preferentemente, la temperatura del tratamiento térmico está comprendida entre aproximadamente 60°C y 160°C y la duración del tratamiento térmico está comprendida entre 2 y 10 segundos. Si estos valores son menores, la relación de contracción de la película obtenida es alta, y por consiguiente no se forma fácilmente una película no contraíble. Si son mayores, la película puede fundirse y romperse durante el tratamiento térmico.

El espesor de la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, está comprendido preferentemente entre 5 µm y 500 µm, más preferentemente entre 7 µm y 250 µm, y aún más preferentemente entre 7 µm y 100 µm. Cuando la película es laminada en caliente y se utiliza sobre otro material con irregularidades de superficie de tipo relieve, y se aplican irregularidades de superficie de tipo relieve tras la laminación térmica, la película es preferentemente lo más fina posible dentro del intervalo en el que se conserva la resistencia necesaria para el tratamiento y dentro del intervalo en el que se mantienen la característica de prevención de la suciedad y la función de la película mate, de modo que la forma irregular se puede reproducir con la mayor fidelidad posible. Es más preferente una película de 20 µm o menor, y aún más preferente una película de 15 µm o menor.

Cuando se obtiene, en particular, una película delgada de 20 µm o menor como método para producir la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, la película objetivo y la resina no adhesiva se coextruyen mediante una matriz de múltiples capas y, a continuación, se puede obtener la película objetivo eliminando la capa de resina no adhesiva. Dado que este método de producción puede mejorar la estabilidad de formación de película utilizando la resina no adhesiva, dicho método resulta preferente.

En general, las resinas cuyo valor del parámetro soluble (valor SP) está cercano tienen buena compatibilidad y tienden a mezclarse fácilmente. Cuando las resinas se coextruyen para producir la película, las capas de resina que se ponen en contacto se adhieren fácilmente. Por consiguiente, al seleccionar la resina no adhesiva, se seleccionan preferentemente las resinas en las que la estructura química (estructura primaria) y la polaridad de las resinas de las capas de resina que se ponen en contacto son lo más diferentes posible. En este caso, también se incrementa la diferencia entre los valores del parámetro soluble, e incluso cuando las resinas se coextruyen para producir la película, se puede seleccionar la combinación de las capas de resina no adhesivas. A título de ejemplo, muchas resinas biodegradables tienen principalmente una estructura de poliéster alifático y presentan un grupo que tiene, comparativamente, una polaridad elevada, tal como un grupo carbonilo. Por consiguiente, una resina no polar, tal como una poliolefina, tiende a adherirse poco a una resina de poliéster alifático, y es una de las buenas resinas no adhesivas. Cuando la capa de resina no adhesiva se desprende tras producirse la película como patrón para la no adherencia, resulta preferente en la práctica una no adherencia en la que la película u hoja objetivo se desprende sin deformarse, de modo que la película u hoja objetivo supone una mala influencia. Mientras la resina no adhesiva para la película u hoja mate, según la presente invención, no sea adherente y tenga una estabilidad de formación de película excelente, la misma no está particularmente limitada. Sin embargo, son preferentes las resinas de poliolefina, tales como de polietileno y polipropileno.

La película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, incluye una película u hoja multicapa en la que se lamina la película u hoja mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, de modo que el brillo superficial (brillo a 45 grados), como mínimo, de una superficie exterior es del 60% o menor, además de la película u hoja de una sola capa. Particularmente, en la película u hoja multicapa, resulta preferente una película u hoja multicapa que tiene una capa compuesta por la película u hoja con propiedad de acabado mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, como mínimo, en una superficie exterior, y una capa que mejora las propiedades físicas, tal como una capa que mejora la capacidad de procesamiento, tal como la estabilidad de formación de la película u hoja, una capa que proporciona flexibilidad o una capa que mejora la adherencia con el otro sustrato, como otras capas. Resulta más preferente una película u hoja multicapa, que tiene una capa compuesta por la película u hoja con propiedad de acabado mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, como mínimo, en una superficie exterior, y una capa

que mejora las propiedades físicas, tal como una capa que mejora la capacidad de procesamiento, tal como la estabilidad de formación de película, una capa que proporciona flexibilidad o una capa que mejora la adherencia con el otro sustrato, como otras capas, compuesta por la resina biodegradable.

5 Preferentemente, en la película multicapa según la presente invención, la película u hoja mate multicapa comprende, como mínimo, dos capas en las que la película u hoja mate de una sola capa, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, se lamina de manera que una superficie que tiene un brillo superficial del 60% o menor es una superficie exterior, y una capa que comprende una resina que contiene el 40% en peso o más del poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor se lamina sobre la otra superficie. Esto se debe a que la excelente adherencia con el sustrato se muestra incluso cuando la temperatura de la otra superficie es menor al laminarse sobre el otro material mediante calor. Es más preferente una película u hoja mate multicapa que tiene una estructura compuesta, como mínimo, por dos capas, en la que una capa compuesta por una resina que contiene el 50% en peso o más del poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor se lamina sobre la otra superficie y tiene características antiincrustantes. Es aún más preferente una película u hoja mate multicapa que tiene una estructura compuesta, como mínimo, por dos capas, en la que una capa compuesta por una resina que contiene el 60% en peso o más del poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor se lamina sobre la otra superficie y tiene características antiincrustantes. Es particularmente preferente una película u hoja mate multicapa que tiene una estructura compuesta, como mínimo, por dos capas, en la que una capa compuesta por una resina que contiene el 60% en peso o más del poliéster biodegradable (a1) con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor se lamina sobre la otra superficie y tiene características antiincrustantes, y en la que el poliéster biodegradable (a1) está compuesto por una resina que es un poliéster alifático-aromático. Debido a su adherencia a la superficie del componente principal de un papel pintado, resulta excelente su aplicación como película de prevención de la suciedad para el papel pintado. Más preferentemente, en particular, el papel pintado es un papel pintado de cloruro de vinilo.

La película u hoja de acabado mate, según la presente invención, que tiene características antiincrustantes, puede ser un material único o un material compuesto, en el que se laminan diferentes tipos de materiales o el mismo tipo de material. Además, la película también se puede volver hidrófila mediante un tratamiento corona o similar para fines de impresión, recubrimiento y laminación, o similares. En este caso, la tensión superficial está comprendida preferentemente entre 40 mN/m y 60 mN/m.

La aplicación para la utilización de la película u hoja por sí sola es un material de embalaje, un material agrícola, tal como un invernadero y una película de cubrición del suelo, que utiliza directamente la película u hoja, según la presente invención, para el embalaje, con el fin de proporcionar un aspecto lujoso al objeto embalado. La aplicación como material compuesto, preparado mediante la laminación de la película u hoja en los otros materiales, incluye su uso como película para la prevención de la suciedad en un papel pintado, laminándose en la superficie del papel pintado como película para la prevención de la suciedad del mismo, y no afecta a la propiedad de acabado mate del papel pintado; el uso para la laminación de la película u hoja sobre la superficie de una pantalla no apropiada para la luz difusa; el uso para la laminación de la película u hoja sobre la superficie de decoraciones de interiores, tal como muebles, complementos de mobiliario y cortinas, a fin de evitar la suciedad y proporcionar un aspecto lujoso gracias a la propiedad de acabado mate; el uso para la laminación de la película u hoja sobre la superficie de un artículo de uso cotidiano, material escolar, material de escritura y cuadernos, con el fin de proporcionar un aspecto lujoso parecido al del cuero; el uso para la laminación de la película u hoja sobre la superficie de productos de papel (recipiente de papel y papel de pantalla deslizante o similares), con el fin de proporcionar al papel un aspecto lujoso gracias a la propiedad de acabado mate y un efecto de impermeabilización al agua y al aceite; el uso para la laminación de la película u hoja sobre la superficie de un producto de tela (incluido un producto de tela no tejida), tal como un mantel, con el fin de proporcionar un aspecto lujoso gracias a la propiedad de acabado mate y de proporcionar un efecto de impermeabilización y características antiincrustantes; y el uso para la laminación de la película u hoja sobre una placa difusora de luz o placa transparente que contiene un agente de difusión con el fin de proporcionar un efecto de difusión de la luz.

EJEMPLOS

55 A continuación, la presente invención se describe con detalle a partir de los ejemplos.

Los métodos de evaluación utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos se describen a continuación.

60 (1) Pureza óptica (OP) de una resina de ácido poliláctico (Nature Works 4042D (marca comercial), Cargill Dow LLC) y resina de ácido poliláctico (Lacty 9030 (marca comercial), Shimadzu Corporation).

La pureza óptica (OP; unidad: %) de una resina de ácido poliláctico se calcula a partir de la siguiente ecuación sobre la base de la relación de composición de unidad monomérica de ácido L-láctico y/o ácido D-láctico.

65 $OP = | [L] - [D] |$, donde $[L] + [D] = 100$; [L] es la proporción en peso (%) de ácido L-láctico; [D] es la proporción en peso (%) de ácido D-láctico.

La relación de composición de las unidades monoméricas de ácido L-láctico y/o ácido D-láctico que componen el ácido poliláctico se determinó con las siguientes condiciones de medición. Se preparó una muestra hidrolizada (líquida) por descomposición alcalina de una muestra con NaOH 1 N, seguida de neutralización con HCl 1N y ajuste de la concentración con agua destilada. Dicha muestra hidrolizada se hizo pasar a través de un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC: LC-10A-VP (marca comercial)) equipado con una columna de separación de isómeros ópticos (fabricado por Shimadzu Corporation). Se obtuvo la proporción en peso de ácido L-láctico [L] (unidad: %) en los polímeros de ácido poliláctico y la proporción en peso de ácido D-láctico [D] (unidad: %) en los polímeros de ácido poliláctico a partir de la relación de áreas de los picos detectados (el área se midió mediante un método de línea vertical) correspondientes al ácido L-láctico y el ácido D-láctico a 254 nm UV. La media (redondeada) de tres valores de medición por polímero se tomó como valor de medición de la relación de composición.

Columna: "TSKgel-Enantio-L1" (marca comercial) [4,6 mm de diámetro x 25 cm de longitud], fabricada por Tosoh Corp.

Fase móvil: solución de CuSO₄ 1 mM

Concentración de la solución de muestra: 25 pg/μl (concentración como polímero de ácido poliláctico)

Cantidad de líquido de muestra cargado: 10 μl

Caudal de disolvente: 0,5 ml/min a 0,8 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

(2) Peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de ácido poliláctico Lacty 9030

Se utilizó un equipo de cromatografía de permeación sobre gel (GPC: tratamiento de datos; GPC-8020, detector; RI-8020), fabricado por Tosoh Corp. El peso molecular promedio en peso Mw se determinó en las siguientes condiciones de medición, como valores medios dispersos de peso de polímeros, excepto para los que tienen un peso molecular menor o igual a 500 en términos de valor de poliestireno con respecto al patrón de poliestireno. Se promediaron aritméticamente tres valores de medición por polímero (con un número de cifras significativas de 2) y el promedio se utilizó como valor de medición.

Columna: columna conectada de "Shodex K-805" (marca comercial) y "Shodex K-801" (marca comercial), fabricada por Showa Denko K. K. [7,8 mm de diámetro x 60 cm de longitud]

Eluyente: cloroformo

Concentración de la solución de muestra: 0,2 % p/v

Cantidad de líquido de muestra cargado: 200 μl

Caudal de disolvente: 1 ml/min

Temperatura de columna/detector: 40°C

(3) Punto de fusión T_m y temperatura de transición vítrea T_g de Nature Works 4042D, Lacty 9030, Bionolle # 3001 (marca comercial, Showa Highpolymer Co., Ltd.), Eco Flex (marca comercial, BASF) y Lunarle SE-P5000 (marca comercial, Noppon Shokubai Co., Ltd.), y Corn Pole CP-3 (marca comercial, Nihon Cornstarch Corporation).

Se midieron el punto de fusión T_m y la temperatura de transición vítrea T_g de una resina según la norma JIS K-7121. Esto es, se cortaron aproximadamente 10 mg de muestra de ensayo a partir de una película de muestra acondicionada (dejándola en reposo a 23°C durante 1 semana) en estado normal (23°C, 65% de HR) en dos puntos y en dirección longitudinal (MD) y dirección transversal (TD), respectivamente. A continuación, la muestra de ensayo se calentó desde la temperatura ambiente (23°C) a 200°C a razón de 10°C/min con un caudal de nitrógeno gaseoso de 25 ml/min utilizando un calorímetro diferencial de barrido (CDB de tipo de flujo de calor) modelo DSC-7 (marca comercial), fabricado por Perkin-Elmer Co., Ltd. (calentamiento primario) y se mantuvo a 200°C durante 10 minutos hasta que se fundió completamente. A continuación, la muestra de ensayo fundida se enfrió a -100°C a razón de 30°C/min y se mantuvo a -100°C durante 2 minutos. La muestra se calentó de nuevo (calentamiento secundario) en las mismas condiciones que en el calentamiento primario. En las curvas de CDB representadas en el proceso de aumento de la temperatura, se identificó una punta de pico (endotérmico) de fusión del calentamiento primario como punto de fusión T_m (°C) y se identificó un punto de cruce (temperatura de transición vítrea de punto medio) de la parte de cambio por etapas de una curva del calentamiento secundario y una línea con la misma distancia en la dirección del eje vertical desde las líneas dibujadas de las dos líneas de base como la temperatura de transición

vítrea Tg (unidad: °C). Se promediaron aritméticamente cuatro valores de medición por polímero (redondeándose tras la coma decimal), y el promedio se utilizó como valor de medición.

(4) Diámetro medio de partículas (µm) de la sustancia de carga inorgánica (E) y el polímero de partículas finas (F)

Haciendo referencia al diámetro medio de partículas de la sustancia de carga inorgánica (E) y el polímero de partículas finas (F), se definió un diámetro de partículas en el que la frecuencia acumulada a partir del diámetro pequeño de partícula era del 50% como diámetro medio de partículas utilizando el dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas por difracción/dispersión de láser LA-910 (marca comercial), fabricado por Horiba, Ltd.

(5) Espesor de todas las capas y espesor de cada una de las capas de la película u hoja (µm)

El espesor de todas las capas de la película se midió con un micrómetro según la norma JIS-K-7130. En cuanto al espesor de cada una de las capas, se observó al microscopio y se midió una sección de la película multicapa.

(6) Brillo superficial (brillo a 45 grados) (%)

Se cortó una pieza de ensayo cuadrada de película con un tamaño de 50 mm x 50 mm a partir de una película u hoja de muestra acondicionada (dejándola reposar a 23°C durante 1 semana) en estado estándar (23°C, 65% de HR). El brillo superficial (brillo: unidad %) se midió en condiciones estándar con un medidor de brillo VGS-300A (marca comercial), fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. según la norma ASTM-D2457-70. Se promediaron aritméticamente seis valores de medición para cada tipo de película u hoja (con un número de cifras significativas de 2).

(7) Propiedad de acabado mate

La propiedad de acabado mate se evaluó del siguiente modo, teniendo en cuenta la propiedad de brillo de un cuerpo de embalaje en la formación de dicho cuerpo de embalaje utilizando la película u hoja.

aa: el mejor grado de matificación y casi ningún brillo

a: brillo considerablemente disminuido y buen nivel de propiedad de acabado mate

b: grado de supresión medio del brillo y nivel medio de propiedad de acabado mate

c: brillo suprimido hasta cierto punto y mínimo nivel practicable de propiedad de acabado mate

x: propiedad de acabado mate inferior y brillo con aspecto de luz reflejada

(8) Estabilidad de formación de película

La estabilidad en la formación de películas se estimó según la siguiente clasificación.

aa: Las películas se pueden formar de manera estable sin ningún problema.

a: Aunque las películas se forman casi sin ningún problema, pueden formarse de forma inestable.

b: Pueden aparecer muy de vez en cuando partes quebradizas en las películas, provocando la salida del aire interior en la formación de las películas en forma de tubo.

c: A veces aparecen partes quebradizas en las películas que provocan la salida del aire interior en la formación de las películas en forma de tubo.

x: Las películas son frágiles y se rompen con frecuencia durante la formación de las películas en forma de tubo, provocando la salida del aire interior, y es difícil obtener las películas sin ningún defecto de forma continua.

(9) Propiedad de transferencia de irregularidades y adherencia

Se adhirieron una hoja esponjosa para papel pintado, constituida por una resina de cloruro de polivinilo precalentada a 180°C, y una película de muestra, mediante presión con un rodillo de superficie lisa y que se puso en contacto con el papel posterior del papel pintado con resina de cloruro de polivinilo y un rodillo de relieve a 30°C, que se puso en contacto con la película de muestra. La propiedad de transferencia de irregularidades del rodillo de relieve y la adherencia de una película básica (hoja esponjosa de resina de cloruro de polivinilo) y la película de muestra se estimaron según la siguiente clasificación:

aaa: Se puede llevar a cabo un procesamiento de relieve muy atractivo gracias a la más elevada propiedad de transferencia de irregularidades, y la adherencia con la base también es excelente.

5 aa: Se puede llevar a cabo un procesamiento de relieve atractivo gracias a una propiedad de transferencia de irregularidades excelente, y la adherencia con la base también es excelente.

a: La propiedad de transferencia de irregularidades y la adherencia a la base también son buenas y muestran un estado atractivo.

10 b: Aunque la propiedad de transferencia de irregularidades o la adherencia a la base son buenas, una de las dos se encuentra en el nivel mínimo admisible para el uso práctico.

c: La propiedad de transferencia de irregularidades y la adherencia a la base se encuentran en el nivel mínimo admisible para su uso práctico.

15 x: Al menos una propiedad de entre la propiedad de transferencia de irregularidades y la adherencia a la base se encuentra en un estado en el que no se alcanza el nivel admisible para su uso práctico.

20 (10) Alargamiento de la película

El alargamiento de la película se evaluó según la siguiente clasificación midiendo el alargamiento a la rotura (%) en la dirección longitudinal de la película (dirección MD) según la norma JIS K7127.

25 aa: El alargamiento a la rotura es del 50% o mayor, y cuando la película se extrae de una película en forma de rollo, se alarga moderadamente. Además, cuando se aplica tracción a la película para eliminar las arrugas, ésta se alarga bien y desaparecen las arrugas. Además, la película soporta el procesamiento a alta velocidad y tiene una capacidad de procesamiento excelente.

30 a: El alargamiento a la rotura es del 20% o mayor, y menor del 50%, y cuando la película se extrae de una película en forma de rollo, se alarga moderadamente. Cuando se aplica tracción a la película para eliminar las arrugas, éstas desaparecen y la película tiene una buena capacidad de procesamiento.

35 b: El alargamiento a la rotura es del 10% o mayor, y menor del 20%, y cuando la película se extrae de una película en forma de rollo, se alarga ligeramente y soporta la rotura. Si se aplica una leve tracción a la película para eliminar las arrugas, éstas también desaparecen sin que se dañe la película. Aunque la capacidad de procesamiento requiere precauciones, la película se puede utilizar.

40 c: El alargamiento a la rotura es del 5% o mayor, y menor del 10%, y cuando la película se extrae de una película en forma de rollo, se rompe fácilmente. Si se aplica tracción a la película para eliminar las arrugas, y siempre se aplica una leve tracción bajo control, las arrugas también desaparecen sin daños. Dado que la capacidad de procesamiento requiere precauciones y la película es frágil, la película tiene el nivel mínimo capaz de soportar el uso práctico.

45 x: El alargamiento a la rotura es menor del 5%. Cuando la película se extrae de una película en forma de rollo, y se aplica tracción para eliminar las arrugas, la película se encuentra en un estado frágil, se rompe y no se puede utilizar.

(11) Ensayo de resistencia a la hidrólisis

50 Se sumergió una película de muestra con un tamaño de 100 mm x 100 mm en agua caliente a 90°C y la película se clasificó según los siguientes criterios referidos a sus propiedades físicas.

55 aa: Incluso después de sumergir la película en agua caliente a 90°C durante seis o más días, ésta tiene suficiente resistencia y alargamiento.

a: Incluso después de sumergir la película en agua caliente a 90°C durante dos o más días, ésta tiene suficiente resistencia y alargamiento. Sin embargo, tras sumergir la película durante seis días, ésta perdió resistencia y alargamiento, y se volvió frágil.

60 b: Tras sumergir la película en agua caliente a 90°C durante dos días o más, ésta perdió resistencia y alargamiento, y se volvió frágil.

(12) Ensayo de características antiincrustantes

65 Se investigó la función de prevención de la suciedad (resistencia a la contaminación) al laminar sobre papel pintado. De acuerdo con un método descrito en la página (http://wacoa.topica.ne.jp/wacoa/kabe_kinou.html) de la asociación

de revestimientos de paredes de Japón, se adhirieron respectivamente contaminantes (café, salsa de soja, lápiz de color, rotulador) sobre la película. Tras 24 horas, las películas preparadas limpiando el café y la salsa de soja con agua y las películas preparadas limpiando el lápiz de color y el rotulador con un detergente neutro se evaluaron visualmente. Las partes en las que se eliminó la suciedad se compararon con la película original, y se evaluó visualmente si eran equivalentes a alguna de las siguientes evaluaciones de cinco grados.

Clase 5: No permanece suciedad.

Clase 4: Apenas permanece suciedad.

Clase 3: Permanece un poco de suciedad.

Clase 2: Permanece una cantidad considerable de suciedad.

Clase 1: Permanece mucha suciedad.

La evaluación de las características antiincrustantes de la película se llevó a cabo según los siguientes criterios.

aa: El número de clasificaciones "clase 4" de los cuatro contaminantes es de 2 o menos, y el resto pertenecen a la clase 5. La película tiene unas características antiincrustantes excelentes.

a: El número de clasificaciones "clase 4" de los cuatro contaminantes es de 3, y el contaminante restante pertenece a la clase 5. La película tiene unas características antiincrustantes excelentes.

b: Los cuatro contaminantes pertenecen a la clase 4. La película tiene unas características antiincrustantes sensiblemente medias.

c: El número de clasificaciones "clase 3" de los cuatro contaminantes es de 1, y el resto pertenecen a la clase 4 o superior. Las características antiincrustantes de la película corresponden al nivel mínimo utilizable.

x: El número de clasificaciones "clase 3" de los cuatro contaminantes es de 2 o mayor. La película tiene unas características antiincrustantes malas.

(13) Evaluación global

La evaluación global se llevó a cabo según los criterios siguientes a partir de los resultados de la evaluación de los cinco elementos siguientes: propiedad de acabado mate, estabilidad de formación de película, propiedad de transferencia de irregularidades, adherencia, alargamiento de la película y características antiincrustantes.

AAA: La evaluación de la propiedad de transferencia de irregularidades y de la adherencia es aaa; todas las evaluaciones de los otros cuatro elementos son aa; y la película u hoja tiene unas características antiincrustantes y una propiedad de acabado mate excelentes.

AA: Todas las evaluaciones de los cinco elementos son aa, y la película u hoja tiene una propiedad de acabado mate excelente.

A: Un elemento o más de la evaluación de los 5 elementos es a, y todos los demás son aaa o aa. La película u hoja tiene unas características antiincrustantes y una propiedad de acabado mate excelentes.

B: Un elemento o más de la evaluación de los 5 elementos es b, y todos los demás son aaa, aa o a. La película u hoja tiene buenas características antiincrustantes y de propiedad de acabado mate.

C: Un elemento o más de la evaluación de los 5 elementos es c, y todos los demás son aaa, aa, a o b. La película u hoja tiene unas características antiincrustantes y una propiedad de acabado mate correspondientes al nivel mínimo capaz de soportar el uso práctico.

X: Entre las evaluaciones de los 5 elementos, un elemento o más es x. La película u hoja no puede soportar el uso práctico como película u hoja que presenta características antiincrustantes y propiedad de acabado mate.

La resina biodegradable (A) que se utiliza en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos es un polímero que se muestra en las tablas 1, 2 y 6. Es decir, la resina biodegradable (A) es ácido poliláctico cristalino (Nature Works 4042D (marca comercial)), fabricado por Cargill Dow LLC, ácido poliláctico (Lacty 9030 (marca comercial)), fabricado por Shimadzu Corporation, adipato y succinato de polibutileno (Bionolle # 3001 (marca comercial)), fabricado por Showa Highpolymer Co., Ltd., poliéster alifático-aromático biodegradable (Eco Flex (marca comercial)), fabricado por BASF, resina de almidón biodegradable (Mater-Bi NF01U (marca comercial)), fabricada por NOVAMONT, y succinato de polietileno (Lunarle SE-P5000 (marca comercial)), fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd. Todos estos

polímeros están registrados en la clasificación A (resina) de una lista positiva de la Biodegradable Plastic Society (2-26-9, Hatchobori, Chuo-ku, Tokio, URL: <http://www.bpsweb.net/>). Se ha confirmado que los polímeros tienen una biodegradabilidad, medida como mínimo según uno de los ensayos de biodegradabilidad (OECD 301 C, JIS K6950 (2000), JIS K6951 (2000), o JIS K6953 (2000)) especificados por el Identification and Labeling Committee of the Biodegradable Plastic Society, del 60% o mayor dentro del período definido por cada método de ensayo.

Además, como almidón (B) se utilizó almidón de maíz fabricado por Nihon Cornstarch Corporation; como almidón modificado (C) se utilizó almidón esterificado (Corn Pole CP-3 (marca comercial)), fabricado por Nihon Cornstarch Corporation; como plastificante (D) se utilizó glicerina como alcohol polivalente alifático, fabricada por Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.; y como éster de ácido hidroxipolicarboxílico se utilizó ATBC (acetil tributil citrato), fabricado por Nissei Chemical Industries, Ltd. Además, como sustancia de carga inorgánica (E), se utilizaron talco (High Filler #5000PJ (marca comercial)), fabricado por Matsumura Industry, carbonato de calcio (Colocalso EX (marca comercial)), fabricado por Shiraishi Calcium Kaisyu Ltd., y sílice (Siperunate FK310 (marca comercial)), fabricado por Degussa Japan. Como polímero de partículas finas (F) se utilizaron partículas de resina de silicona (KMP-590 (marca comercial)), fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; una resina no adhesiva (Suntec LD F-1920 (marca comercial)), fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corporation (véase las tablas 1, 6); un depresor de la hidrólisis (carbodiimida (Carbozirit LA-1 (marca comercial))), fabricado por Nisshinbo Industries, Inc.; y un agente antibacteriano inorgánico de plata (Nobaron AG1100 (marca comercial)), fabricado por Toagosei Co., Ltd. (véase la tabla 2).

La composición de la resina de almidón biodegradable (Mater-Bi NF01U (marca comercial)) utilizada en este ejemplo y fabricada por NOVAMONT se analizó y se determinó como sigue.

Aproximadamente 100 mg de la muestra de granulado de resina Mater-Bi NF01U se disolvieron en cloroformo y la solución obtenida se filtró a través de un filtro de membrana (de PTFE, tamaño de poro: 0,5 µm y diámetro: 47 mm). La sustancia insoluble (residuo filtrado) se pesó y a continuación se analizó por un método de espectro de absorción de infrarrojos para confirmar que la sustancia insoluble era almidón. El contenido era del 32,5% en peso con respecto al granulado total. A continuación, la sustancia soluble (filtrado) se concentró, se secó a vacío y se pesó. Como resultado del posterior análisis de RMN, se encontró que el componente polimérico era adipato-tereftalato de polibutileno, y se confirmó la absorción de una pequeña cantidad de glicerina además del adipato-tereftalato de polibutileno. Además, se determinó que la razón molar de butanodiol, ácido tereftálico y ácido adípico en el polímero era de 2,0:1,0:1,0 a partir del espectro de RMN. A continuación, haciendo referencia a la glicerina, una muestra de granulado se congeló y se pulverizó en nitrógeno líquido, y aproximadamente 200 mg de la muestra pulverizada se extrajeron con acetona a 50°C. El líquido extraído se sometió a reacción de TMS (trimetilsililo) mediante BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) y se analizó por cromatografía de gases. El análisis por cromatografía de gases confirmó que el plastificante era glicerina y determinó un contenido del 6,0% en peso con respecto al granulado total. Estos resultados pusieron claramente de manifiesto que la composición de granulado de resina Mater-Bi NF01U contenía el 61,5% en peso de adipato-tereftalato de polibutileno, el 32,5% en peso de almidón y el 6,0% en peso de glicerina, y se utilizaron los gránulos de resina Mater-Bi NF01U.

[Ejemplos 1A a 17A y ejemplos comparativos 1A a 6A] (ejemplos 4A a 13A y 15A a 17A como referencia)

En los ejemplos 1A a 17A y los ejemplos comparativos 1A a 6A, se obtuvieron gránulos compuestos de materia prima del modo siguiente, utilizando la resina biodegradable (A), el almidón (B), el almidón modificado (C) y el plastificante (D) de la tabla 1. Haciendo referencia al documento JP-A-2002-518538, 60 partes en peso de Eco Flex, 32 partes en peso de almidón de maíz, 6 partes en peso de glicerina y 2 partes en peso de agua se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon utilizando una extrusora de doble husillo de co-rotación con evacuación del gas liberado. A continuación, el material granulado se secó suficientemente para obtener un granulado de ECO Flex que contenía almidón de maíz y glicerina. Se midió el contenido de glicerina en este granulado y se confirmó que su composición era del 61,5% en peso de Eco Flex, el 32,6% en peso de almidón de maíz y el 5,9% en peso de glicerina, tal como se muestra en la tabla 2. Este granulado se utilizó para los ejemplos 1A a 6A, 11A a 13A, 15A a 17A y los ejemplos comparativos 2A, 6A como granulado de Eco Flex 1 (almidón/glicerina/Eco-MB1) que contenía almidón y glicerina (véase las tablas 3, 4). En el ejemplo 10A, se añadió adicionalmente almidón de maíz, y se obtuvo y se utilizó un granulado de Eco Flex 2 (almidón/glicerina/Eco-MB2) que contenía almidón y glicerina, en el que la composición del granulado contenía el 53,4% en peso de Eco Flex, el 40,6% en peso de almidón de maíz y el 6,0% en peso de glicerina (véase las tablas 2, 3).

50 partes en peso de Corn Pole CP-3 y 50 partes en peso de ácido poliláctico (Nature Works 4042D) se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon con una extrusora de doble husillo de co-rotación. A continuación, el material granulado se secó suficientemente y se utilizó para los ejemplos 4A a 6A y 17A, y el ejemplo comparativo 3A como granulado de ácido poliláctico (almidón modificado/PLAMB) que contenía el 50% en peso de Corn Pole CP-3 (véase las tablas 2, 3 y 4). De forma similar, 62 partes en peso de ácido poliláctico, 30 partes en peso de Corn Pole CP-3 y 8 partes en peso de plastificante ATBC se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon con una extrusora de doble husillo de co-rotación. A continuación, el material granulado se secó suficientemente y se utilizó para los ejemplos 7A a 9A y 14A, como granulado de ácido poliláctico 1 (almidón modificado/ATBC/PLA-MB1) que contenía almidón modificado y ATBC (véase las tablas 2, 3). 60 partes en peso de ácido poliláctico y 40 partes en

peso de partículas finas de resina de silicona KMP-590 se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon por el mismo método. A continuación, el material granulado se secó suficientemente y se utilizó para los ejemplos 7A a 9A como granulado de ácido poliláctico (silicona/PLA-MB) que contenía KMP-590 (véase las tablas 2, 3).

En el ejemplo comparativo 1A, el granulado de materia prima se preparó y se utilizó mezclando en seco el granulado de ácido poliláctico y Eco Flex según la composición de la tabla 4. En el ejemplo comparativo 2A, del mismo modo que en la descripción anterior, se utilizó el almidón modificado compuesto por el 37,7% en peso de ácido poliláctico, el 47,2% en peso de Corn Pole CP-3 y el 15,1% en peso de ATBC, el granulado de ácido poliláctico 2 (almidón modificado/ATBC/PLA-MB2) que contenía ATBC, y el granulado de Eco Flex 1 (almidón/glicerina/Eco MB1) que contenía el almidón y la glicerina con el fin de obtener la relación de composición de la tabla 2. En el ejemplo comparativo 3A, el granulado de ácido poliláctico anterior (almidón modificado/PLA-MB) que contenía Corn Pole CP-3 y un granulado de ácido poliláctico se mezclaron en seco y se utilizaron como granulado de materia prima. En el ejemplo comparativo 4A, sin utilizar en absoluto el plastificante, se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon Eco Flex, ácido poliláctico, almidón de maíz y Corn Pole CP-3 en la composición de la tabla 4 mediante una extrusora de doble husillo de co-rotación, y a continuación se secaron suficientemente para obtener un granulado de materia prima.

En el ejemplo comparativo 5A, se amasaron en fusión, se extruyeron y se granularon Eco Flex, ácido poliláctico, Corn Pole CP-3 y ATBC en la composición de la tabla 4 del mismo modo que en la descripción anterior mediante una extrusora de doble husillo de co-rotación, y a continuación se secaron suficientemente para obtener un granulado de materia prima. En el ejemplo comparativo 6A, el granulado de Eco Flex 1 anterior (almidón/glicerina/Eco-MB1), que contenía almidón y glicerina, se utilizó tal cual.

Varios gránulos de materia prima obtenidos de este modo y el granulado de resina de ácido poliláctico, Eco Flex y Bionolle se mezclaron en seco, de modo que la relación de composición de la resina biodegradable (A), el almidón (B) y/o almidón modificado (C) y el polímero de partículas finas (F) se muestra en las tablas 3, 4, se fundieron y se extruyeron con una extrusora de husillo simple. Se formó una película utilizando una matriz cilíndrica de una capa. En la formación de la película, la glicerina, como plastificante se difunde en la atmósfera desde la película, disminuyendo la cantidad residual en la película. Por consiguiente, la glicerina se extrajo de la película tras la formación de la película; se midió su cantidad; y se determinó la composición de los restantes componentes de la resina mediante cálculo. El contenido de glicerina en la película obtenida se midió por el método anterior.

En la formación de la película, se utilizó una matriz cilíndrica con una boquilla de matriz exterior de 110 mm, una boquilla de matriz interior de 108 mm y un espacio libre entre boquillas de 1,0 mm. Mientras se pulverizaba aire a aproximadamente 25°C sobre la resina fundida extruida en forma de tubo desde un anillo de enfriamiento, el aire se inyectaba en el tubo para formar burbujas. La película obtenida se introdujo en un rodillo de pinzado, y la película en forma de tubo se rebobinó en forma de dos películas planas. A continuación, después de estabilizarse las burbujas, se ajustaron con precisión la velocidad de extrusión de la resina, la cantidad de aire inyectado en las burbujas y la velocidad de rebobinado de la película en el rodillo de pinzado, a fin de obtener una película con un espesor final de 15 µm. Sin embargo, dado que la película obtenida era frágil en el ejemplo comparativo 4A, la película no se pudo formar de modo que el espesor se redujera a 15 µm. En el ejemplo comparativo 5A, la superficie de la película obtenida se adhirió por el sangrado del plastificante, que provocó un intenso bloqueo, y no se obtuvo ninguna película para su evaluación.

La cantidad de glicerina, la composición, la propiedad de acabado mate, la estabilidad en la formación de la película, la propiedad de transferencia de irregularidades, la adherencia, el alargamiento, las características antiincrustantes y la evaluación global de las películas obtenidas en los ejemplos 1A a 17A y los ejemplos comparativos 1A a 3A y 6A se muestran en las tablas 3, 4.

[Ejemplos 18A a 24A (como referencia) y ejemplo comparativo 7A]

En los ejemplos 18A a 21A, y 23A, y en el ejemplo comparativo 7A, el contenido de almidón, adipato-tereftalato de polibutileno y glicerina se mezcló en seco y se utilizó para una primera capa (la capa más externa de una película en forma de tubo), de modo que la relación de composición de la resina conocida de almidón biodegradable Mater-Bi NF01U, fabricada por NOVAMONT, ácido poliláctico y Eco Flex se muestra en la tabla 5 en el análisis anterior. En el ejemplo 22A, el granulado de Eco Flex 2 (almidón/glicerina/Eco-MB2) que contenía almidón y glicerina, y ácido poliláctico, se mezclaron en seco y se utilizaron en la relación de composición de resina que se muestra en la tabla 5. En el ejemplo 24A, el almidón modificado, el granulado de ácido poliláctico 1 (almidón modificado/ATBC/PLA-MB1) que contenía ATBC, ácido poliláctico y Bionolle, se mezclaron en seco y se utilizaron. Sin embargo, dado que la glicerina se difunde y disminuye en la atmósfera durante la formación de la película, primero se midió el contenido de glicerina en la película obtenida por el método de análisis anterior y el contenido de los otros componentes se determinó mediante cálculo a partir de la cantidad de carga. Además, en todos los ejemplos 18A a 24A y el ejemplo comparativo 7A, 0,2 partes en peso de carbodiimida (Carbozirate LA-1 (marca comercial)), fabricada por Nisshinbo Industries, Inc., se añadieron a 100 partes en peso del total de resina biodegradable (A), almidón (B) y/o almidón modificado (C) y plastificante (D). 0,2 partes en peso de un agente antibacteriano inorgánico de plata (Nobaron AG1100 (marca comercial)), fabricado por Toagosei Co., Ltd., se añadió a 100 partes en peso del total de resina

biodegradable (A), almidón (B) y/o almidón modificado (C) y plastificante (D). Tal como se muestra en la tabla 2, un granulado de ácido poliláctico (CDI/PLA-MB) que contenía el 10% en peso de Carbozirate LA-1 se utilizó como carbodiimida, y un granulado de ácido poliláctico (agente antibacteriano /PLA-MB) que contenía el 4% en peso de Nobaron AG1100 se utilizó como agente antibacteriano.

En el ejemplo 18A, gránulos de Eco Flex (talco/Eco-MB) que contenía el 40% en peso de talco se produjo tal como se muestra en la tabla 2, utilizando talco (High Filler #5000PT (marca comercial)), fabricado por Matsumura Industry. Tal como se muestra en la tabla 5, se añadieron 4 partes en peso de talco en 100 partes en peso del total de resina biodegradable (A), almidón (B) y/o almidón modificado (C) y plastificante (D). Un granulado de ácido poliláctico (CDI/PLA-MB) que contenía Eco Flex, ácido poliláctico y Carbozirate LA-1 al 10% en peso se mezcló en seco y se utilizó para una segunda capa (capa intermedia) en la composición que se muestra en la tabla 5. Se añadieron 0,5 partes en peso de Carbozirate LA-1 a 100 partes en peso del total de resinas utilizadas para la segunda capa. Se utilizó polietileno de baja densidad (Suntec LD F-1920) como resina no adhesiva para la resina de la segunda capa en los ejemplos 18A a 24A, para una tercera capa (la capa más interna de una película en forma de tubo).

En los ejemplos 18A a 24A, la resina se extruyó a partir de una matriz cilíndrica con un diámetro de boquilla de matriz exterior de 110 mm, un diámetro de boquilla de matriz interior de 108 mm y un espacio libre entre boquillas de 1,0 mm, y estaba compuesta por tres capas para formar películas multicapa con el espesor de cada capa indicado en la tabla 5. En los ejemplos 18A a 24A, tras completarse la formación de la película, una capa de polietileno de baja densidad, como capa de resina no adhesiva, se desprendió de las otras dos capas para obtener la película objetivo, y se evaluaron sus propiedades físicas. En el ejemplo comparativo 7A, con el fin de obtener directamente una película con la misma composición, estructura de capas y espesor que los de la película tras despegar la capa de resina no adhesiva de la película del ejemplo 19A, se llevó a cabo el siguiente procedimiento. Del mismo modo que en el ejemplo 19A, se prepararon materiales para una primera capa y una segunda capa con la composición que se indica en la tabla 5, y se extruyó a partir de una matriz cilíndrica con diámetro de boquilla de matriz exterior de 110 mm, un diámetro de boquilla de matriz interior de 108 mm y un espacio libre entre boquillas de 1,0 mm, y compuesta por dos capas a fin de intentar obtener una película con un espesor de 10 μm que presentara dos tipos de material y dos capas. Sin embargo, la película continua no se pudo obtener por culpa de la reducción de la estabilidad de formación de película, y se evaluaron las propiedades físicas de la película, que se obtuvo fragmentada.

La tabla 5 muestra los resultados de los valores de medición del contenido de glicerina de las películas obtenidas de este modo, la composición de cada capa, la estructura de capas y el espesor de cada capa, obtenido mediante cálculo a partir de los valores, así como la propiedad de acabado mate, la estabilidad de formación de película, la propiedad de transferencia de irregularidades y adherencia, el alargamiento, las características antiincrustantes, la resistencia a la hidrólisis y la evaluación global de las películas obtenidas. Sin embargo, el valor del brillo (%) es el brillo superficial por la cara de la primera capa, es decir, un valor obtenido midiendo el brillo (%), y la propiedad de acabado mate y las características antiincrustantes también se evaluaron en la cara de la primera capa. La cara de la segunda capa se adhirió a un papel pintado de resina de cloruro de polivinilo y se sometió a compresión térmica, de modo que la cara de la primera capa quedó en la superficie exterior, y se evaluaron la propiedad de transferencia de irregularidades y la adherencia.

[Tabla 1]

		contenido de cuerpo D	pureza óptica	Tg	Tm	nota
resina biodegradable (A)						
(a1)						
	Eco Flex (poliéster alifático-aromático biodegradable)			-30°C	110°C	producto fabricado por BASF
	Bionolle #3001 (succinato-adipato de polibutileno)			-45°C	95°C	producto fabricado por Showa Highpolymer Co., Ltd.
(a2)						
	Nature Works 4042D (ácido poliláctico cristalino)	4,2%	92%	58°C	159°C	producto fabricado por Cargill Dow LLC
almidón (B)						
	almidón de maíz					producto fabricado por Nihon Almidón de maíz Corporation
almidón modificado (C)						
	Corn Pole CP-3 (almidón esterificado)			120-137°C		producto fabricado por Nihon Almidón de maíz Corporation
plastificante (D)						
	glicerina					producto fabricado por Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.
	ATBC (acetil tributil citrato)					producto fabricado por Nissei Chemical Industries, Ltd.
sustancia de carga inorgánica (E)						
	High Filler #5000PJ (talco)	diámetro medio de partículas 1,5 µm		grado de blancura > 92,0		producto fabricado por Matsumura Industrial Co., Ltd.
polímero de partículas finas (F)						
	KMP-590 (resina de silicona)	1,5 µm				producto fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
resina no adhesiva						
	Suntec LD F-1920 (polietileno de baja densidad)					producto fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation

[Tabla 2]

Composición del material Nombre del granulado de materia prima	Composición del granulado de materia prima (% en peso)							
	(a1)		(a2)	(B)		(C)	(D)	
	adipato-tereftalato de polibutileno	Eco Flex	ácido poliláctico Nature Works 4042D	almidón	almidón, almidón de maíz	almidón modificado, Corn Pole CP-3	glicerina	ATBC
mater-Bi NF01U	61,5			32,5			6,0	
almidón/glicerina/Eco-MB1		61,5			32,6		5,9	
almidón/glicerina/Eco-MB2		53,4			40,6		6,0	
almidón modificado/ATBC/PLA-MB1			62			30		8
almidón modificado/ATBC/PLA-MB2			37,7			47,2		15,1
almidón modificado/PLA-MB			50			50		
silicona/PLA-MB			60					
talco/Eco-MB		60						
CDI/PLA-MB			90					
agente antibacteriano/PLA-MB			96					

continúa...

5 [Tabla 2, continuación]

Composición del granulado de materia prima (% en peso)				
(E)	(F)	carbodiimida	agente antibacteriano	Total
talco, High Filler #500DPJ	silicona KMP-590	Carbozirit LA-1	Nobaron AG1100	
				100
				100
				100
				100
				100
				100
	40			100
40				100
		10		100
			4	100

[Tabla 3]

		Ejemplos									
		1A	2A	3A	4A*	5A*	6A*	7A*	8A*	9A*	10A*
		61	48	42	46	42	32	18,5	10,5	4,5	45,9
(A)	composición de las materias primas (partes en peso)	5	5	5	10	5	5	24	32	42	
	Nature Works 4042D (ácido poliláctico)										
	Eco Flex (alifático-aromático)										
	Bionolle (alifático)										
	almidón/glicerina/Eco-MB1	35,2	48,6	54,8	24,8	44,5	54,8				
	almidón/glicerina/Eco-MB2										
	almidón modificado/ATBC/PLA-MB1							50	50	43	56
	almidón modificado/ATBC/PLA-MB2										
	almidón modificado/PLA-MB				20	10	10				
	silicona/PLA-MB										
(B)	total de materias primas (partes en peso)	101,2	101,6	101,8	100,8	101,5	101,8	105	105	107	101,9
	composiciones de componentes de la película (% en peso)										
	(a1)										
	Eco Flex (alifático-aromático)	26,6	34,9	38,7	25,3	32,4	38,7	24,0	32,0	42,0	29,9
	Bionolle (alifático)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Total de (a-1)	26,6	34,9	38,7	25,3	32,4	38,7	24,0	32,0	42,0	29,9
	(a2)										
	Nature Works 4042D (ácido poliláctico)	61,0	48,0	42,0	56,0	47,0	37,0	57,0	49,0	41,7	45,9
	total de (A)	87,6	82,9	80,7	81,3	79,4	75,7	81,0	81,0	83,7	75,8
	Almidón de maíz (almidón)	11,5	15,8	17,9	8,1	14,5	17,9	0	0	0	22,7
(C)	Corn Pole CP-3 (almidón modificado)	0	0	0	10,0	5,0	5,0	15,0	15,0	12,9	0
	glicerina	0,9	1,3	1,4	0,6	1,1	1,4	0	0	0	1,5
	ATBC	0	0	0	0	0	0	4,0	4,0	3,4	0
	total de (B) y (C)	11,5	15,8	17,9	18,1	19,5	22,9	15,0	15,0	12,9	22,7
	total de (A), (B), (C) y (D)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(a1)/(A) (% en peso)	30	42	48	31	41	51	30	40	50	39
	(alifático-aromático)/(A) (% en peso)	30	42	48	31	41	51	30	40	50	39
	(a2)/(A) (% en peso)	70	58	52	69	59	49	70	60	50	61
	KMP-590 (resina de silicona)	0	0	0	0	0	0	5,0	5,0	7,0	0
	propiedades físicas de la película										
(F)	propiedad de acabado mate	22	13	10	8	5	5	9	7	6	5
	brillo (%)	b	a	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa
	evaluación de la propiedad de acabado mate										
	estabilidad de formación de película	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa
	propiedad de transferencia de irregularidades y adherencia	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa
	alargamiento	130	150	170	140	140	130	10	15	30	100
	alargamiento a la rotura (%)	aa	aa	aa	aa	aa	aa	b	b	a	aa
	evaluación del alargamiento	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5
	Café	clase 4	clase 4	clase 4	clase 5	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4
	Lápiz de color	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5
evaluación global	Salsa de soja	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5
	Barra de pintado	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5
	Evaluación de las características antincrustantes	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa
		B	A	AA	AA	AA	AA	B	B	A	AA

Continúa...

*Por referencia

[Tabla 3, continuación]

Examples									
11A*	12A*	13A*	14A*	15A*	16A*	17A*			
6	15	30	37,5	59,8	71,9	13,8			
			12,5	25,7					
97,6	88,1	72,5		15	29	76,8			
			50						
						12			
103,6	103,1	102,5	100	100,5	100,9	102,6			
60,0	54,2	44,6	0	34,9	17,8	47,2			
0	0	0	12,5	0	0	0			
60,0	54,2	44,6	12,5	34,9	17,8	47,2			
6,0	15,0	30,0	68,5	59,8	71,9	19,8			
66,0	69,2	74,6	81,0	94,7	89,7	67,0			
31,8	28,7	23,6	0	4,9	9,5	25,0			
0	0	0	15,0	0	0	6,0			
2,2	2,1	1,8	0	0,4	0,8	2,0			
0	0	0	4,0	0	0	0			
31,8	28,7	23,6	15,0	4,9	9,5	31,0			
100	100	100	100	100	100	100			
91	78	60	15	37	20	70			
91	78	60	0	37	20	70			
9	22	40	85	63	80	30			
0	0	0	0	0	0	0			
4	5	6	26	45	29	5			
aa	aa	aa	b	c	b	aa			
aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa			
a	aa	aa	a	aa	a	aa			
450	350	180	10	200	250	150			
aa	aa	aa	b	aa	aa	aa			
clase 4	clase 4	clase 4	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4			
clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4			
clase 4	clase 4	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4			
clase 3	clase 4	clase 4	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4			
C	b	a	aa	aa	aa	b			
C	B	A	B	C	B	B			

[Tabla 4]

		Ejemplos comparativos					
composiciones de las materias primas (partes en peso)		1A	2A	3A	4A	5A	6A
Nature Works 4042D (ácido poliláctico)		60		60			
Eco Flex (alifático-aromático)		40					
Bionolle (alifático)							
almidón/glicerina/Eco-MB1			48,7				103,9
almidón/glicerina/Eco-MB2							
almidón modificado/ATBC/PLA-MB1							
almidón modificado/ATBC/PLA-MB2			53				
almidón modificado/PLA-MB				40			
silicona/PLA-MB							
total de materias primas (partes en peso)		100	101,7	100	0	0	103,9
composiciones de componentes de la película (% en peso)							
(A)	(a1)	40,0	30,0	0	25,0	32,0	63,9
		0	0	0	0	0	0
	(a2)	40,0	30,0	0	25,0	32,0	63,9
		60,0	20,0	80,0	50,0	37,0	0
(B)	total de (A)	100	49,9	80,0	75,0	69,0	63,9
	almidón de maíz (almidón)	0	15,9	0	15,0		33,9
(C)	Corn Pole CP- 3 (almidón modificado)	0	25,0	20,0	10,0	15	0
(D)	glicerina	0	1,2	0			2,2
	ATBC	0	8	0		16	0
	total de (B) y (C)	0,0	40,9	20,0	25,0	15,0	33,9
	total de (A), (B), (C) y (D)	100	100	100	100	100	100
	(a1)/(A) (% en peso)	40	60	0	33	46	100
	(alifático-aromático)/(A) (% en peso)	40	60	0	33	46	100
	(a2)/(A) (% en peso)	60	40	100	67	54	0
	silicona	0	0	0	0	0	0
(F)	propiedades físicas de la película						
	propiedad de acabado mate	70	4	21			4
	brillo (%)	X	aa	b			aa
	evaluación de la propiedad de acabado mate	aa	X	a			aa
	estabilidad de formación de película	aa	X	c			aa
	propiedad de transferencia de irregularidades y adherencia	270	4	2			550
	alargamiento	aa	X	X			aa
	evaluación del alargamiento	clase 5	clase 4	clase 5			clase 3
	café	clase 4	clase 4	clase 4			clase 3
	lápiz de color	clase 5	clase 4	clase 5			clase 4
	salsa de soja	clase 5	clase 4	clase 5			clase 3
	características anticructantes	aa	b	aa			X
	barra de pintura						
	evaluación de las características anticructantes						
evaluación global		X	X	X	X	X	X

[Tabla 5]

	Ejemplos							Ejemplo comparativo
	18A*	19A*	20A*	21A*	22A*	23A*	29A*	
materias primas utilizadas para la primera capa de la película multicapa (partes en peso)	18A*	19A*	20A*	21A*	22A*	23A*	29A*	7A
Nature Works 4042D (ácido poliláctico)	35,4	42,4	35,4	25,4	39,3	23,4	30,9	42,4
Mater-Bi NF01U	53,8	35,2	44,5	54,8		72,5		35,2
Bionolle (alifático)							12,5	
Eco Flex (alifático-aromático)		3	5	5				3
almidón modificado/ATBC/PLA-MB1							50	
almidón/glicerina/Eco-MB2					56			
almidón modificado/PLA-MB		14	10	10				14
talco/Eco-MB	10							
CD1/PLA-MB	2	2	2	2	2	2	2	2
agente antibacteriano/PLA-MB	5	5	5	5	5	5	5	5
total de materiales (partes en peso)	106,2	101,6	101,9	102,2	102,3	102,9	100,4	101,6
composiciones de componentes de la primera capa de la película multicapa (% en peso)								
(a1) Eco Flex	6,0	3,0	5,0	5,0	29,9	0	0	3,0
(a1) adipato-tereftalato de polibutileno	33,1	21,6	27,4	33,7	0	44,6	0	21,6
(a1) Bionolle	0	0	0	0	0	0	12,5	0
total de (a1)	39,1	24,6	32,4	38,7	29,9	44,6	12,5	24,6
(a2) Nature Works 4042D	42,0	56,0	47,0	37,0	45,9	30,0	68,5	56,0
total de (A)	81,1	80,6	79,4	75,7	75,8	74,6	81,0	80,6
(B) almidón de maíz (almidón)	17,5	11,4	14,5	17,8	22,7	23,6	0,0	11,4
(C) Corn Pole CP-3 (almidón modificado)	0	7	5	5	0	0	15	7
(D) Plastificante (D) ATBC	0	0	0	0	0	0	4	0
Plastificante (D), glicerina	1,4	1,0	1,1	1,5	1,5	1,8	0	1,0
total de (B) y (C)	17,5	18,4	19,5	22,8	22,7	23,6	15,0	18,4
total de (A), (B), (C) y (D)	100	100	100	100	100	100	100	100
(E) High Filler #5000PJ (talco) (partes en peso)	4	0	0	0	0	0	0	0
Carboziirite LA-1 (depresor de la hidrólisis) (partes en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Nobaron AG1100 (agente antibacteriano) (partes en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
(a1)/(A) (% en peso)	48	31	41	51	39	60	15	31
(alifático-aromático) (A) (% en peso)	48	31	41	51	39	60	0	31
(a2)/(A) (% en peso)	52	69	59	49	61	40	85	69
composiciones de componentes de la segunda capa de la película multicapa (% en peso)								
Eco Flex	75	75	80	70	75	75	70	75
Nature Works 4042D	25	25	20	30	25	25	30	25
total	100	100	100	100	100	100	100	100
Carboziirite LA-1 (depresor de la hidrólisis)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Continúa...

[Tabla 5, continuación]

composiciones de componentes de la tercera capa de la película multicapa (% en peso)											
	Suntec LD F-1920		100	100	100	100	100	100	100	none	
espesor de cada capa (µm)											
	primera capa		5	5	5	5	4	5	5	5	
	segunda capa		5	5	5	5	6	5	5	5	
	tercera capa		10	10	10	10	10	10	10	0	
	total		20	20	20	20	20	20	20	10	
propiedades físicas de la película											
	propiedad de acabado mate		brillo (%)	7	7	5	5	5	6	26	7
			evaluación de la propiedad de acabado mate	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	b
	estabilidad de formación de película		aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	X
	propiedad de transferencia de irregularidades y adherencia		aaa	aaa	aaa	aaa	aaa	aaa	aaa	aaa	aaa
	alargamiento	alargamiento a la rotura (%)	170	140	140	130	100	180	10	140	
		evaluación del alargamiento	aa	aa	aa	aa	aa	aa	aa	b	aa
	características antiincrustantes	café	clase 5	clase 4	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4	clase 5	clase 4	
		lápiz de color	clase 4	clase 5	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 4	clase 5	
		salsa de soja	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	
		barra de pintado	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 5	clase 4	clase 5	clase 5	
		evaluación de las características antiincrustantes	aa	aa	aa	aa	aa	a	aa	aa	
	resistencia a la hidrólisis		aa	aa	aa	aa	aa	aa	a	aa	
	evaluación global		AAA	AAA	AAA	AAA	AAA	A	B	X	

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 Dado que la resina biodegradable, como componente principal de la película u hoja mate, según la presente invención, que presenta características antiincrustantes, es biodegradable, la película u hoja mate es ventajosa para la protección del medio ambiente incluso a la hora de desechar la película u hoja mate tras el uso. Además, la película u hoja mate tiene una buena estabilidad de formación de película y una buena capacidad de procesamiento, y se utiliza de forma independiente, o con la película u hoja mate laminada sobre los otros materiales. La película u hoja mate se utiliza adecuadamente como material de embalaje, que tiene características antiincrustantes y con un aspecto lujoso gracias a la propiedad de acabado mate, y como material agrícola, por ejemplo como invernadero y como película de recubrimiento del suelo. Además, la película u hoja mate se puede utilizar adecuadamente en el campo de las películas u hojas de laminación, laminadas sobre la superficie de un papel pintado, pantallas en decoración de interiores, artículos de uso cotidiano, material escolar, material de escritura, un cuaderno, productos de papel y un recipiente de papel, productos de tela, un producto de fibra o un mantel, a fin de proporcionar un aspecto lujoso gracias a la propiedad de acabado mate y la impermeabilidad moderada y la función de prevención de la suciedad, y en el campo de las películas u hojas de laminación, laminadas sobre la superficie de una placa difusora de luz a fin de aumentar la función de difusión óptica.

REIVINDICACIONES

1. Película u hoja mate de una sola capa, que comprende una resina biodegradable (A), un almidón (B) y un plastificante (D),
 5 en la que la película u hoja mate de una sola capa comprende:
 entre el 70% y el 91,9% en peso de la resina biodegradable (A) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D), comprendiendo la resina (A) una mezcla que comprende entre el 20% y el 50%
 10 en peso de un poliéster alifático-aromático biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor, y entre el 50% y el 80% en peso de un condensado biodegradable de ácido poliláctico (a2), con una temperatura de transición vítrea Tg de 30°C o mayor, determinándose la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido, según la norma JIS-K-7121, y en la que el total de los poliésteres biodegradables (a1) y (a2) constituye el 100% en peso;
 15 de 8% a 25% en peso de almidón (B) como sustancia de carga, con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D); y
 de 0,1% a 5% en peso de plastificante (D) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D),
 20 una de cuyas superficies, como mínimo, tiene un brillo superficial (brillo a 45 grados), medido según la norma ASTM-D2457-70, del 60% o menor.
- 25 2. Película u hoja mate de una sola capa, según la reivindicación 1, que comprende, además, 10 partes en peso o menos de una sustancia de carga inorgánica (E) y/o un polímero de partículas finas (F) como sustancia de carga, con respecto a 100 partes en peso del total de resina biodegradable (A), almidón (B) y plastificante (D).
- 30 3. Película u hoja mate multicapa, que comprende la película u hoja mate de una sola capa, según la reivindicación 1 o 2, en la que la película u hoja mate está laminada de tal modo que una superficie de la película u hoja mate, que tiene un brillo superficial del 60% o menor, es, como mínimo, una superficie exterior de la película u hoja mate multicapa.
- 35 4. Película u hoja mate multicapa, según la reivindicación 3, que comprende:
 una capa laminada sobre la otra superficie de la película u hoja mate multicapa, y que contiene una resina que comprende el 40% en peso o más de poliéster biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor.
- 40 5. Película u hoja mate de una sola capa, según la reivindicación 1, en la que la película u hoja mate de una sola capa comprende:
 entre el 60% y el 99% en peso de resina biodegradable (A) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y polímero de partículas finas (F); y
 45 entre el 1% y el 40% en peso de sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F) como sustancia de carga, con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y polímero de partículas finas (F).
- 50 6. Película u hoja mate de una sola capa, según la reivindicación 5, en la que la sustancia de carga inorgánica (E) y/o el polímero de partículas finas (F) tiene o tienen un diámetro medio de partículas de 10 µm o menor, medido utilizando un dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas de tipo de difracción/dispersión de láser.
- 55 7. Película u hoja mate de una sola capa, según la reivindicación 5, que comprende, además, el 15% en peso o menos de almidón (B) con respecto al peso total de resina biodegradable (A), sustancia de carga inorgánica (E) y/o polímero de partículas finas (F).
- 60 8. Película u hoja mate multicapa, según la reivindicación 3, que comprende la película u hoja mate de una sola capa, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, laminada de tal modo que una superficie que tiene un brillo superficial del 60% o menor es, como mínimo, una superficie exterior.
9. Película u hoja mate multicapa, según la reivindicación 8, que comprende:
 65 una capa laminada sobre la otra superficie y que contiene una resina que comprende el 40% en peso o más de poliéster biodegradable (a1), con una temperatura de transición vítrea Tg de 10°C o menor.

10. Procedimiento para producir la película u hoja mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas:

- 5 seleccionar una resina no adhesiva, como mínimo, con respecto a una superficie de la película u hoja mate;
- poner en contacto la superficie de la película u hoja mate con la capa de resina no adhesiva, a fin de formar una película u hoja coextruida; y a continuación
- 10 retirar la capa de resina no adhesiva a fin de obtener la película u hoja mate.
11. Material de embalaje, que comprende la película u hoja mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Material agrícola, que comprende la película u hoja mate, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 15 13. Papel pintado que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
14. Decoración de interiores que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 15. Producto de papel que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
16. Producto de tela que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 25 17. Placa difusora de luz que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
18. Pantalla que presenta una superficie sobre la que está laminada la película u hoja mate, según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30