

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 041**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18	(2006.01) B32B 27/22	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01) B32B 29/00	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01) B32B 29/08	(2006.01)
B32B 27/10	(2006.01)	
B32B 27/08	(2006.01)	
B29B 7/00	(2006.01)	
B29B 7/90	(2006.01)	
B29C 48/40	(2009.01)	
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2018 PCT/EP2018/058735**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018 WO18233888**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2018 E 18717003 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.07.2021 EP 3642268**

54 Título: **Película de tres capas biodegradable**

30 Prioridad:

19.06.2017 EP 17176626

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2022

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LOOS, ROBERT;
AUFFERMANN, JOERG;
EFFEN, NORBERT;
SCHLUTT, NORA;
SINKEL, CARSTEN;
LOHMANN, JEROME;
SKUPIN, GABRIEL y
KUENKEL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 895 041 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 de tres capas biodegradable

La invención se refiere a una película biodegradable de poliéster de tres capas de 8 a 20 µm de espesor con una estructura de capas A/B/C o preferiblemente A/B/A, en la que las dos capas externas (A) o (A, C) están compuestas de:

5 Ai) 55 a 99,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de un poliéster seleccionado del grupo compuesto por: polisebacato-co-tereftalato de butileno, polisebacato-co-adipato-co-tereftalato de butileno, polisebacato - cosuccinato-co-tereftalato de butileno o mezclas de los mismos o una mezcla de polisebacato-co-tereftalato de butileno y poliadipato-co-tereftalato de butileno;

10 Aii) 0,01 a 5% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de al menos un aditivo seleccionado del grupo compuesto por: una cera, un plastificante, un agente de nucleación, un agente antiempañante, un material de carga y un agente antibloqueo; y

15 Aiii) 0 a 44,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi alifático;

y la capa intermedia B está compuesta por:

Bai) 40 a 75% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;

20 Bii) 25 a 40% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, almidón con un contenido de plastificante de 0 a 5% en peso, referido al peso total del componente Bii); y

Baiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi alifático;

o

25 Bbi) 25 a 70% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable

Bbii) 30 a 55% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de almidón con un contenido de plastificante de 5 a 35% en peso, referido al peso total del componente Bbii); y

30 Bbiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático.

La invención se refiere además a películas de poliéster de tres capas de la composición y espesor de capa anteriores, que tienen una permeabilidad al oxígeno según ASTM D3985-05: 2010 entre 5500 y 18000 ml/m²/día y preferiblemente de 6000 a 12000 ml/m²/día de una permeabilidad al vapor de agua medida según ASTM F1249: 2013 de 200 a 1000, preferiblemente de 400 a 800 g/m²/día.

35 Los alimentos como frutas y verduras se embalan en una película de plástico para su transporte por razones de higiene y por razones de su vida útil. En tal caso se imponen altos requisitos con respecto a la resistencia a la propagación del desgarro y a la transparencia. La mayoría de los alimentos perecederos se embalan en películas plásticas no biodegradables como películas de polipropileno, polietileno y policloruro de vinilo. Esto tiene la desventaja de que los productos ya estropeados, incluido el embalaje, tienen que quemarse, lo que no es ecológicamente sensato debido al alto contenido de agua de los alimentos. Entre las películas biodegradables muy delgadas (8 a 20 µm), en particular se han impuesto en el mercado las películas que contienen almidón. Suelen tener una alta resistencia a la propagación del desgarro, pero no convencen con respecto a la transparencia. Por ejemplo, el uso de cajas registradoras completamente automáticas requiere que la película de embalaje sea muy transparente.

45 Sorprendentemente, se han encontrado las películas de tres capas descritas al principio que, además de una buena resistencia a la propagación del desgarro, tienen una alta transparencia, particularmente en la dirección transversal.

La vida útil de las frutas y verduras frescas depende en gran medida de su almacenamiento y transporte. El tipo de envase en particular tiene una influencia significativa en la vida útil. La mayoría de los alimentos perecederos requieren embalajes que sean muy permeables al oxígeno y al vapor de agua.

50 Una permeabilidad al oxígeno demasiado baja de la película conduce a una oferta excesiva de oxígeno dentro del embalaje y, por lo tanto, a una maduración acelerada del alimento embalado. Esto reduce la vida útil de los alimentos embalados.

Una permeabilidad al vapor de agua demasiado baja de la película conduce a la condensación de agua dentro del embalaje y, por lo tanto, puede promover la pudrición y la formación de moho. Esto también reduce la vida útil de los alimentos embalados.

- 5 Otro objetivo de la presente invención era, por tanto, proporcionar para determinados alimentos como zanahorias, setas, coles de Bruselas y lechugas un embalaje optimizado fabricado con un material biodegradable, que garantice una vida útil prolongada además de la necesaria resistencia a la propagación del desgarro y la transparencia para los productos alimenticios respectivos.

La invención se describe con más detalle a continuación:

- 10 Las mencionadas películas de poliéster de tres capas biodegradable de 8 a 20 µm de espesor con una estructura de capas A/B/C o preferiblemente A/B/A, en las cuales las dos capas externas (A) o (A, C) están compuestas por:

15 Ai) 55 a 99,99% en peso, preferentemente 70 a 99,9% en peso y de forma especialmente preferente 90 a 99,9% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de un poliéster seleccionado del grupo compuesto por: polisebacato-co-tereftalato de butileno, polisebacato-co-adipato-co-tereftalato de butileno, polisebacato-co-succinato-co-tereftalato de butileno o mezclas de los mismos o una mezcla de polisebacato-co-tereftalato de butileno y poliadipato-co-tereftalato de butileno;

Aii) 0,01 a 5% en peso, preferiblemente 0,1 a 5% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas externas, de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en: una cera, un plastificante, un agente de nucleación, agente de antiempañantes, materiales de carga y un agente antibloqueo; y

20 Aiii) 0 a 44,99% en peso, preferentemente 1 a 29,9% en peso y de forma especialmente preferente 0 a 9,9% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo constituido por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático;

y la capa intermedia B está compuesta por:

25 Bai) 40 a 75% en peso, preferiblemente 50 a 75% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;

Baii) 25 a 40% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de almidón con un contenido de plastificante de 0 a 5% en peso, referido al peso total del componente Baii); y

30 Baiii) 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático;

o

Bbi) del 25 al 70% en peso, preferentemente del 35 al 70% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;

35 Bbii) 30 a 55% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de almidón con un contenido de plastificante de 5 a 35% en peso, referido al peso total del componente Bbii); y

40 Bbiii) 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático, son según la invención.

También se prefieren particularmente películas de tres capas de 8 a 20 µm de espesor con una estructura de capa A/B/C o preferiblemente A/B/A con una permeabilidad al oxígeno medida según ASTM D3985-05: 2010 entre 5500 y 18000, preferiblemente de 6000 a 12000 y en particular preferiblemente de 6500 a 9000 ml/m²/día; las dos capas externas (A) o (A, C) y la capa intermedia (B) tienen la composición antes mencionada.

45 Las capas exteriores A) o (A, C) generalmente constituyen cada una de un 5 a un 30%, preferiblemente de un 8 a un 25% y de manera particularmente preferida de un 8 a un 20% de la capa total de la película de tres capas.

50 En principio, para la preparación de poliésteres o mezclas de poliéster biodegradables en las capas externas (A) y opcionalmente (C) y en la capa intermedia (B) se toman en consideración los poliésteres parcialmente aromáticos o alifáticos-aromáticos mencionados anteriormente. Estos poliésteres tienen en común que son biodegradables según DIN EN 13432.

Según la invención, por poliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables (componentes Ai) también han de entenderse derivados de poliéster que contienen hasta un 10% en peso de ésteres de poliéter, amidas de poliéster o poliéter-éster-amidas y poliuretanos de éster. Los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados incluyen poliésteres lineales sin cadena extendida (documento WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena extendida y/o ramificada. Estos últimos son conocidos por los documentos mencionados al principio, WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. También se toman en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Los desarrollos recientes interesantes se basan en materias primas renovables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 y WO-A 2010/034710). En particular, por poliésteres parcialmente aromáticos han de entenderse productos tales como ecoflex® (BASF SE) y Origo-Bi® (Novamont).

Los poliésteres alifáticos-aromáticos particularmente preferidos incluyen poliésteres que en calidad de componentes esenciales contienen:

A) un componente ácido

a1) 30 a 99% molar, preferiblemente 40 a 60% molar de un ácido sebácico o mezclas o sus derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos, o mezclas de ácido sebácico con ácido adípico o ácido succínico;

a2) 1 a 70% molar, preferiblemente 40 a 60% molar de un ácido tereftálico o su derivado formador de éster o mezclas de los mismos y

B) 98,5 a 100% molar, referido al componente ácido A, de un componente diol 1,4-butanodiol;

y

C) 0 a 1,5% molar, preferiblemente 0,01 a 0,5% molar, referido al componente ácido A, de un componente seleccionado entre

c1) un compuesto con al menos tres grupos capaces de formar ésteres,

c2) un di- o poliisocianato,

c3) un di- o poliepóxido

o mezclas de c1) a c3).

Según la invención se utilizan ácido succínico, ácido adípico y ácido sebácico, o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos. El ácido succínico y el ácido sebácico también tienen la ventaja de que pueden obtenerse a partir de materias primas renovables. Se prefiere particularmente usar ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados formadores de ésteres o mezclas de los mismos.

Los siguientes poliésteres parcialmente aromáticos son según la invención: polisebacato-co-tereftalato de butileno (PBSeT) o polisebacato-co-adipato-co-tereftalato de butileno (PBSeAT) o polisebacato-co-succinato-co-tereftalato de butileno (PBSeST) o mezclas de los mismos o una mezcla de polisebacato-co-tereftalato de butileno (PBSeT) y poliadipato-co-tereftalato de butileno (PBAT).

En el caso de los copolímeros polisebacato-co-adipato-co-tereftalato de butileno o polisebacato-co-succinato-co-tereftalato de butileno de las capas externas se ha demostrado que para una alta transparencia y permeabilidad al oxígeno de las películas es ventajoso que la proporción de ácidos dicarboxílicos alifáticos: de ácido sebácico a ácido adípico o ácido succínico sea de 20:1 a 1:2, preferiblemente de 15:1 a 1:1. También en el caso de las mezclas de polisebacato-co-tereftalato de butileno y poliadipato-co-tereftalato de butileno, se ha demostrado que para una alta transparencia y permeabilidad al oxígeno es ventajoso que la relación de los poliésteres parcialmente aromáticos PBSeT y PBAT sea de 20:1 a 1:2, preferiblemente de 15:1 a 1:1. Por la misma razón, particularmente se prefiere polisebacato-co-tereftalato de butileno como único componente de poliéster alifático-aromático en las capas externas.

Los poliésteres parcialmente aromáticos preferidos se caracterizan por un peso molecular (M_n) en el intervalo de 1000 a 100000, en particular en el intervalo de 9000 a 75000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150°C.

Las ventajas de agregar un componente Aii a las capas externas se describen a continuación.

En el componente Aii, generalmente se agrega cera. Por cera se entienden, por ejemplo, carboxamidas de C_{18} - C_{24} tales como amida de ácido esteárico, amida de ácido erúico o behenamida, o cera de abejas o ésteres de cera de abejas. Añadiendo ceras en un 0,01 a 1% en peso y de forma especialmente preferente en un 0,05 a 1% en peso, referido a la mezcla polimérica, la permeabilidad al vapor de agua de la película de poliéster, medida según ASTM F1249:2013 se puede ajustar por debajo de 300 g/m²/día. Un aumento del espesor de capa de la película de poliéster también conduce a una reducción de su permeabilidad al vapor de agua.

5 La resiliencia de las películas se puede mejorar agregando un plastificante (por ejemplo, Citrofol). Después de una carga mecánica, por ejemplo, presión con los dedos, las películas vuelven a su forma original. Los agentes anti-empañantes (como, por ejemplo, los ésteres de sorbitán etoxilados como, por ejemplo, Atmer) suelen ser tensioactivos que causan que no se formen gotitas de agua molestas en la superficie de la película, incluso en condiciones de alta humedad del aire. Solo se forma una película de agua, que no interfiere con el aspecto de la película.

Los agentes antibloqueo (por ejemplo, carbonato de calcio) son auxiliares de tratamiento que evitan que dos películas de plástico se "bloqueen" y, por lo tanto, hacen que las películas sean separables.

10 Además, la capa exterior de la película de poliéster según la invención puede contener otros aditivos conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, los aditivos habituales en la tecnología de los plásticos en calidad de estabilizadores; agente antiestático, absorbente de UV; promotores de compatibilidad tales como un copolímero a base de estireno que contiene grupos epoxi, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico o colorantes. Estos aditivos se utilizan generalmente en concentraciones de 0 a 2% en peso, en particular de 0,1 a 1% en peso, referido a la mezcla de poliéster según la invención.

15 Además, la capa exterior de la película de poliéster según la invención puede contener hasta un 44,99% en peso, preferentemente de 1 a 29,9% en peso y de forma especialmente preferente de 0 a 10% en peso, referido al peso total de las capas exteriores, de otros polímeros biodegradables (componente Aiii) seleccionados del grupo que consiste en: poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), policarbonato de propileno, polihidroxialcanoato o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y se añaden un compuesto dihidroxi-alifático.

20 El poliláctico se añade preferiblemente en una cantidad del 1 al 44,99% en peso, preferiblemente del 1 al 35% en peso, de modo particularmente preferible del 4 al 18% en peso, referido al peso total de la capa exterior.

Se utiliza preferentemente PLA con el siguiente perfil de propiedades:

- un índice de masa fundida (MVR) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) de 0,5 a 30, en particular de 2 a 40 cm³/10min);
- un punto de fusión por debajo de 240°C;
- 25 • un punto de transición vítrea (Tg) superior a 55°C;
- un contenido de agua de menos de 1000 ppm;
- un contenido de monómero residual (lactida) inferior al 0.3%;
- un peso molecular superior a 80 000 daltons.

30 Los ácidos polilácticos preferidos son, por ejemplo, Ingeo® 8052D, 6201D, 6202D, 6251D, 3051D, 3052D y en particular Ingeo® 4020D, 4032D, 4043D o 4044D (poliláctico de NatureWorks) o Luminy® L175, L130, L105 o LX175 de la compañía Corbion.

35 Añadiendo PLA en el intervalo de cantidades reivindicado, las propiedades de la película de poliéster (resistencia a la perforación y resistencia a la propagación del desgarro) preparada a partir de la mezcla de polímeros se pueden mejorar significativamente de nuevo. También se pueden utilizar mezclas de PLA de fácil fluidez y viscosidad más alta.

Además, los poliésteres alifáticos se pueden usar preferiblemente en un 5 a un 45% en peso, referido al peso total de la capa exterior.

40 Por poliésteres alifáticos también se entienden poliésteres de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como polisuccinato de butileno (PBS), poliadipato de butileno (PBA), polisuccinato-adipato de butileno (PBSA), polisuccinato-sebacato de butileno (PBSSe), polisebacato de butileno (PBSe) o poliésteres correspondientes con una estructura parcial de poliamida de éster o poliuretano de éster. Los poliésteres alifáticos son comercializados, por ejemplo, por Mitsubishi con el nombre BIOPBS. Los desarrollos más recientes se describen en la publicación WO-A 2010/034711.

45 Se encuentran efectos similares cuando a las películas de poliéster se añaden 1 a 30% en peso, o preferiblemente 4 a 20% en peso, referido al peso total de la capa exterior, de un polihidroxialcanoato.

Por polihidroxialcanoatos se entienden principalmente poli-4-hidroxibutiratos y poli-3-hidroxibutiratos y copoliésteres de los polihidroxibutiratos anteriormente mencionados con 3-hidroxivalerato, 3-hidroxihexanoato y/o 3-hidroxioctanoato. Los poli-3-hidroxibutiratos se venden, por ejemplo, por la compañía PHB Industrial bajo el nombre comercial Biocycle® y por la compañía Tianan bajo el nombre Enmat®.

50 El poli-3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato es dado a conocer en particular por la compañía Metabolix. Se venden con el nombre comercial Mirel®.

El poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato es dado a conocer por la compañía Kaneka. El poli-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato generalmente tiene una

Fracción de 3-hidroxihexanoato de 1 a 20 y preferiblemente de 3 a 15% molar referido al polihidroxialcanoato. Los polihidroxialcanoatos tienen generalmente un peso molecular Mw de 100.000 a 1.000.000 y preferiblemente de 300.000 a 600.000.

5 La capa intermedia B tiene la composición antes mencionada y contiene almidón termoplástico y es posible que el contenido de plastificante sea diferente.

El espesor de la capa intermedia es generalmente del 40 al 90%, preferiblemente del 50 al 84% y de manera particularmente preferida del 60 al 84% de la capa total de la película de tres capas.

10 Por poliésteres alifáticos-aromáticos se entienden los poliésteres, las mezclas de poliéster o los copoliésteres comentados para la capa exterior. En la capa intermedia se utilizan preferiblemente poliésteres alifáticos-aromáticos polisebacato-co-tereftalato de butileno o poliadipato-co-tereftalato de butileno o mezclas de estos dos poliésteres.

15 En el caso del almidón, se hace una distinción entre almidón nativo y termoplástico. El almidón nativo se encuentra en forma de granos (gránulos) altamente cristalinos, cuyo punto de fusión está por encima de su temperatura de descomposición. Debido a la fracción nada despreciable de gránulos más grandes con un diámetro de más de 10 micrómetros en, por ejemplo, almidón de maíz, trigo o patata, no es posible fabricar películas delgadas de alta calidad. Por lo tanto, en la preparación de mezclas de polímeros biodegradables, se ha demostrado que es útil primero termoplastificar completamente el almidón rompiendo su estructura granular y cristalina.

Los procedimientos para esto se pueden dividir aproximadamente en 2 direcciones:

20 1) por un lado, el almidón natural puede plastificarse utilizando plastificantes polares adecuados (por ejemplo, glicerina, sorbitol, oligoglicerina o mezclas de los mismos) en una extrusora mediante temperatura y cizallamiento, con fracciones de plastificante entre 20 y 35% (referido al almidón anhidro). El agua presente en el almidón se elimina normalmente durante la operación de extrusión (véanse, por ejemplo, las publicaciones EP-A 539 541, EP-A 575 349, EP-A 652 910). El almidón completamente plastificado obtenido de esta manera a) puede aislarse y mezclarse con el polímero biodegradable en una segunda etapa de extrusión separada; o b) la plastificación del almidón y la mezcla con el polímero biodegradable tiene lugar en una única etapa de extrusión. Ejemplos de a) son, por ejemplo, el almidón termoplástico disponible comercialmente de Agrana (Amitroplast® 8940, mientras que el procedimiento b) se lleva a cabo, por ejemplo, por Novamont (MaterBi®).

30 2) por otro lado, también es posible aprovechar el agua enlazada internamente en el almidón nativo para termoplastificar el almidón, en cuyo caso también se usa un procedimiento de extrusión en, por ejemplo, una extrusora de doble husillo con la introducción de temperatura y energía de cizallamiento, sin tener que añadirse plastificantes externos. Este procedimiento está descrito por Biotec (BioPlast®) en, por ejemplo, las publicaciones WO 2002/16468 o US 7,214,414, especialmente para almidón de patata con su alto contenido de agua nativa de aproximadamente 18-20%.

35 La capa intermedia que contiene almidón termoplástico favorece tanto una buena degradabilidad en el suelo como también buenas propiedades mecánicas como, en particular, una alta resistencia a la propagación del desgarro de la película de tres capas.

40 Además, la capa intermedia puede ser hasta el 20, preferiblemente hasta el 10% en peso referido al peso total de la capa intermedia de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo que consiste en poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático. Los polímeros biodegradables tienen las configuraciones estructurales preferidas antes mencionadas.

45 Además, la película de poliéster de tres capas puede contener, por ejemplo, materiales de carga inorgánicos como negro de humo, grafito, carbonato de calcio, talco, silicato, caolín, wollastonita, mica, montmorillonita, moscovita u óxido de hierro en la capa intermedia. En las películas transparentes, los materiales de carga finamente divididos se utilizan preferiblemente en concentraciones de menos del 10% en peso y preferiblemente menos del 5% en peso, referido al peso total de la película de tres capas.

Es ventajoso para la preparación de películas de tres capas según la invención si la tasa de volumen de fusión (MVR) de la capa intermedia y la de las capas externas, medida según EN ISO 1133 (190°C, 5 kg de peso) con un contenido de agua de la capa intermedia de menos de 2000 ppm, no se diferencian entre sí en más de 5 cm³/10 min.

50 La MVR de la capa intermedia, medida a un contenido de agua de menos de 2000 ppm, es de modo particularmente preferible del mismo tamaño o preferiblemente en 0,5 a 3 cm³/10 min más bajo que la MVR de las capas externas, cada una medida según EN ISO 1133 (190°C, 5 kg de peso). La MVR de la capa intermedia está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 11 cm³/10 min y de modo particularmente preferible de 2 a 8 cm³/10 min, y la de las capas externas está preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 11 cm³/10 min y preferiblemente en el intervalo de 3 a 10 cm³/10 min.

55 Las películas de poliéster según la invención también comprenden películas de capas múltiples con más de tres capas, tienen las capas exteriores según la invención y la capa intermedia.

En particular, el procedimiento de coextrusión se utiliza para fabricar las películas de tres capas. En este caso ha resultado ventajoso que las capas exteriores de la película de tres capas no contengan plastificantes volátiles tales como glicerol o sorbitol. Durante la fabricación y el tratamiento de la película de poliéster de tres capas, puede evitarse por completo el escape de estos plastificantes o al menos casi por completo, lo que es ventajoso por razones de higiene laboral. Además, la configuración mencionada anteriormente de las tasas de volumen de masa fundida (MVR) en las capas externas y la capa intermedia conduce a un procedimiento apto para la operación. El angostamiento de las películas multicapa es particularmente bajo en la fabricación de las películas coextrudidas si la MVR de la capa intermedia, medida a un contenido de agua de menos de 2000 ppm, es igual o preferiblemente de 0,5 a 3 cm³/10 min menor que la MVR de las capas exteriores, cada una medida según EN ISO 1133 (190°C, 5 kg de peso). Particularmente, el procedimiento Coex se puede llevar a cabo de manera apta para el procedimiento si la MVR de la capa intermedia se encuentra en el intervalo de 0,5 a 11 cm³/10 min y de manera especialmente preferida de 2 a 8 cm³/10 min y el de las capas externas está preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 11 cm³/10 min y preferiblemente en el intervalo de 3 a 10 cm³/10 min.

Las películas de poliéster según la invención tienen una transparencia sorprendentemente alta. En las pruebas enumeradas a continuación, la película de poliéster de tres capas incluso tenía una mayor transparencia que las películas de una sola capa que no contenían almidón. Las películas de tres capas con las capas exteriores según la invención también tenían una mayor transparencia que las películas de tres capas comparables con una capa exterior de poliadipato-cotereftalato de polibutileno. La turbidez según ASTM D1003:2013 está preferiblemente en el intervalo de 35 a 60% y de modo particularmente preferible en el intervalo de 40 a 50%.

Las películas de poliéster según la invención también tienen una alta resistencia a la propagación del desgarro en la dirección transversal, lo que se debe en particular a la capa intermedia que contiene almidón. En el ensayo de Elmendorf según EN OSO 6383-2:2004, se consiguen resistencias a la propagación de desgarro generalmente superiores a 600 Nm en la dirección transversal.

Debido a su alta permeabilidad al oxígeno y su alta permeabilidad al vapor de agua en comparación con las películas de polipropileno o polietileno no degradables, las películas de poliéster según la invención son adecuadas de modo sobresaliente para el embalado de frutas y verduras, en donde a 5°C las frutas y las verduras emiten dióxido de carbono en más de 5 ml de CO₂/kg·h y emiten agua en más de 200 mg/kg/seg/Mpa.

En particular, las películas de poliéster según la invención son adecuadas para embalar alimentos como zanahorias, setas, coles de Bruselas o lechugas y, por tanto, contribuyen decisivamente a prolongar la vida útil de estos alimentos. Por tanto, se prefiere igualmente el uso de estas películas de poliéster de 8 a 20 µm y preferiblemente de 8 a 15 µm de espesor con la composición antes mencionada para embalar zanahorias, setas, coles de Bruselas o lechugas.

Como materiales de embalaje para los fines de la invención también se encuentran los materiales composite hechos de papel/cartón o una película de plástico de materiales distintos a los mencionados anteriormente, que se recubren con la película de poliéster de 8 a 20 micrones y preferiblemente de 8 a 15 micrones de espesor según la invención.

Ejemplos

Materiales usados

A-1: Mezcla de polímeros de 87% en peso de ecoflex® FS Blend C2200 (polisebacato-co-tereftalato de butileno de BASF SE), 9% en peso de Ingeo® 4044D (poliácido láctico de NatureWorks), 3,6% en peso de creta, 0,3 % en peso de amida de ácido graso, 0,1% en peso de Joncryl ADR 4368 (acrilato de glicidilo de BASF SE)

A-2: Mezcla de polímero de 88,4% en peso de ecoflex® F Blend C1200 (poliadipato-co-tereftalato de butileno de BASF SE), 9% en peso de Ingeo® 4044D, 2,4% en peso de creta, 0,1% en peso de amida de ácido graso, 0,1% en peso de Joncryl ADR 4368

B-1 Mezcla de polímero de 65% en peso de ecoflex® F Blend C1200 y 35% en peso de Amitroplast 8940 (almidón termoplástico de Agrana)

Tabla 1: Estructura de la película

	V-1	V-2	3	4	V-3	V-4
Estructura de película	A-1	A-1	A-1/B-1/A-1 10/80/10	A-1/B-1/A-1 10/80/10	A-2	B-1
Espesor [µm]	20	12	20	12	12	12
Transparencia [%]	92,2	93,2	92,8	93,5	93,1	92,9
Turbidez [%]	57,5	49,4	50,3	45,1	62,6	97,6
Claridad [%]	43,5	48,9	42,8	48,4	51,5	12,7

En la solicitud [de patente], la permeabilidad al oxígeno de la película de poliéster siempre se refiere al procedimiento de medición ASTM D3985-05:2010, en la que es medida a 23°C y con oxígeno seco.

5 En la solicitud [de patente], la permeabilidad al vapor de agua de la película de poliéster siempre se refiere al procedimiento de medición ASTM F1249:2013, en la que es medida a 23°C y 100% de HR.

La resistencia a la propagación del desgarro se determinó mediante una prueba de Elmendorf según EN ISO 6383-2:2004 utilizando un dispositivo de Protear en probetas con un radio constante (longitud de fisura de 43 mm).

El módulo de elasticidad y los resultados del ensayo de tracción se determinaron en películas fabricadas mediante el procedimiento de película soplada con un espesor de aproximadamente 12 µm según ISO 527-3:2003-07.

10 La determinación de la transmisión total, niebla (turbiedad) y claridad (nitidez de la imagen) se llevó a cabo según ASTM D1003:2013. Las mediciones se llevaron a cabo con un dispositivo de medición de transparencia haze-gard plus de BYK-Gardner GmbH, que mide según ASTM D1003.

15 En el contexto de la presente invención, la característica "biodegradable" se cumple para una sustancia o una mezcla de sustancias si esta sustancia o la mezcla de sustancias según DIN EN 13432 tiene un porcentaje de biodegradación de al menos el 90%.

20 En general, la biodegradabilidad da como resultado que el poliéster (o sus mezclas) se descomponga en un período de tiempo razonable y demostrable. La degradación puede tener lugar de forma enzimática, hidrolítica, oxidativa y/o por la acción de radiación electromagnética, por ejemplo, radiación UV, y suele estar provocada predominantemente por la acción de microorganismos tales como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad se puede cuantificar, por ejemplo, mezclando poliéster con compost y almacenándolo durante un cierto período de tiempo. Por ejemplo, según DIN EN 13432 (que hace referencia a ISO 14855), se permite que el aire libre de CO₂ fluya a través del compost maduro durante el compostaje y este se somete a un programa de temperatura definido. La biodegradabilidad se define utilizando la relación entre la liberación neta de CO₂ de la muestra (después de restar la liberación de CO₂ del compost sin muestra) y la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra) como un porcentaje de la biodegradación. Los poliésteres biodegradables (o sus mezclas) generalmente muestran signos claros de degradación, como crecimiento de hongos, grietas y agujeros, después de solo unos días de compostaje.

25 Otros procedimientos para determinar la biodegradabilidad se describen, por ejemplo, en ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

30 Las películas de poliéster biodegradables mencionadas al principio son adecuadas para la preparación de películas tubulares, películas chill-roll con y sin orientación en una etapa posterior del procedimiento, con y sin metalización o revestimiento de SiOx.

35 Las películas de poliéster según la invención que contienen los componentes i) y iia a iid son particularmente adecuadas para películas tubulares y películas extensibles. Las posibles aplicaciones aquí son bolsas plegables en la parte inferior, bolsas de costura lateral, bolsas de transporte con orificios para las manijas, etiquetas retráctiles o bolsas tipo camisa, forros interiores, bolsas para mercancías pesadas, bolsas para congelador, bolsas para compostaje, bolsas de aluminio, película de sellado despegable, película de cierre soldable, transparente u opaca, película para envolver de modo hermético (película estirable), transparente u opaca, película pelable con tapa.

REIVINDICACIONES

1. Película de poliéster de tres capas, biodegradable, de 8 a 20 µm de espesor con una estructura de capas A/B/C o preferiblemente A/B/A, y las dos capas exteriores (A) o (A, C) están compuestas por:
- 5 Ai) 55 a 99,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de un poliéster seleccionado del grupo compuesto por: polisebacato-co-tereftalato de butileno, polisebacato-co-adipato-co-tereftalato de butileno, polisebacato-co-succinato-co-tereftalato de butileno o mezclas de los mismos o una mezcla de polisebacato-co-tereftalato de butileno y poliadipato-co-tereftalato de butileno;
- 10 Aii) 0,01 a 5% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de al menos un aditivo seleccionado del grupo compuesto por: una cera, un plastificante, un agente de nucleación, un agente antiempañante, un material de carga y un agente antibloqueo; y
- Aiii) 0 a 44,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático;
- 15 y la capa intermedia B se compone de:
- Bai) 40 a 75% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;
- Baii) 25 a 40% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, almidón con un contenido de plastificante de 0 a 5% en peso, referido al peso total del componente Baii); y
- 20 Baiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático;
- o
- Bbi) 25 a 70% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable
- Bbii) 30 a 55% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia de almidón con un contenido de plastificante de 5 a 35% en peso, referido al peso total del componente Bbii); y
- 25 Bbiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático.
- 30 2. Película según la reivindicación 1, en la que el poliéster Ai de las capas exteriores es polisebacato-co-tereftalato de butileno.
3. Película según la reivindicación 1 o 2, en la que el poliéster alifático-aromático de la capa intermedia es polisebacato-co-tereftalato de butileno y/o poliadipato-co-tereftalato de butileno.
4. Película según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la MVR de la capa intermedia con un contenido de agua inferior a 2000 ppm es entre 0,5 y 3 cm³/10 min menor que la MVR de las capas exteriores, cada una medida según
- 35 EN ISO 1133 (190°C, 5 kg de peso).
5. Película según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa exterior constituye del 8 al 25% y la capa intermedia representa del 50 al 84% del espesor total de la película.
6. Película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las capas exteriores contienen de 1 a 35% en peso de poliácido láctico, referido a la composición de las capas exteriores.
- 40 7. Película según las reivindicaciones 1 a 6 con una turbidez según ASTM D1003:2013 del 35 al 60%.
8. Película según las reivindicaciones 1 a 7 con una permeabilidad al oxígeno medida según ASTM D3985-05:2010 entre 5500 y 18000 ml/m²/día.

9. Película según las reivindicaciones 1 a 7 con una permeabilidad al vapor de agua medida según ASTM F1249:2013 de 200 a 1000 g/m²/día.
10. Uso de una película según las reivindicaciones 1 a 9 para embalar lechugas, frutas y verduras.
11. Procedimiento de coextrusión para la fabricación de una película de poliéster de tres capas con una estructura de capas A/B/C o preferiblemente A/B/A, en cuyo caso las dos capas exteriores (A) o (A, C) están compuestas por:
- 5 Ai) del 55 al 99,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;
- Aii) 0,01 a 5% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de al menos un aditivo seleccionado del grupo compuesto por: una cera, un plastificante, un agente de nucleación, un agente antiempañante, un material de carga y un agente antibloqueo; y
- 10 Aiii) 0 a 44,99% en peso, referido a la mezcla de poliéster de las capas exteriores, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi alifático;
- 15 y la capa intermedia B se compone de:
- Bai) 40 a 75% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable;
- Baii) 25 a 40% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de almidón con un contenido de plastificante de 0 a 5% en peso, referido al peso total del componente Baii); y
- 20 Baiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático;
- o
- Bbi) 25 a 70% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de un poliéster alifático-aromático biodegradable
- Bbii) 30 a 55% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de almidón con un contenido de plastificante de 5 a 35% en peso, referido al peso total del componente Bbii); y
- 25 Bbiii) 0 a 20% en peso, referido a la mezcla de la capa intermedia, de otro polímero biodegradable seleccionado del grupo compuesto por: poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoato, policarbonato de propileno (PPC) o poliéster preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto dihidroxi-alifático; y
- 30 en cuyo caso la MVR de la capa intermedia con un contenido de agua de menos de 2000 ppm está entre 0,5 y 3 cm³/10 min más bajo que la MVR de las capas exteriores, cada una medida según EN ISO 1133 (190°C, 5 kg de peso).