



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006133910/02, 22.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.02.2005(30) Конвенционный приоритет:
25.02.2004 DE 102004009003.3

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2008

(45) Опубликовано: 27.08.2009 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 02087877 A1, 07.11.2002. EP 1029890
A2, 23.08.2000. RU 2133702 C1, 27.07.1999. RU
2039663 C1, 20.07.1995.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 25.09.2006(86) Заявка РСТ:
EP 2005/001834 (22.02.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/080078 (01.09.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
ДЕТЛЕФ Хютт (DE)(73) Патентообладатель(и):
ТРЕОФАН ДЖЕРМАНИ ГМБХ УНД КО.
КГ (DE)**(54) ПЛЕНКА ПОЛИМЕРНОЙ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ (ПМК), ОБЛАДАЮЩАЯ ХОРОШЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ К СКОЛЬЖЕНИЮ И АНТИСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к многослойным материалам, а именно к многослойной двухосно-ориентированной пленке, включающей слой основы и, по меньшей мере, один покровный слой. Покровный слой содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной

гидроксикарбоновой кислоты, и содержит от 2 до 10 мас.% глицеринового сложного эфира жирной кислоты и вплоть до 0,5 мас.% слюды. Технический результат: повышение антистатических свойств, хорошая способность к скольжению и низкий коэффициент трения пленки. 5 н. и 21 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B32B 27/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006133910/02, 22.02.2005**

(24) Effective date for property rights:
22.02.2005

(30) Priority:
25.02.2004 DE 102004009003.3

(43) Application published: **27.03.2008**

(45) Date of publication: **27.08.2009 Bull. 24**

(85) Commencement of national phase: **25.09.2006**

(86) PCT application:
EP 2005/001834 (22.02.2005)

(87) PCT publication:
WO 2005/080078 (01.09.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):
DETLEF Khjutt (DE)

(73) Proprietor(s):
**TREOFAN DZhERMANI GMBKh UND KO. KG
(DE)**

(54) FILM OF POLYMERIC LACTIC ACID (PLA) POSSESSING GOOD ABILITY TO SLIDING AND ANTISTATIC PROPERTIES

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention relates to multi-layered materials, namely to: multi-layered double-axis-oriented film, including base layer and at least one covering layer. Covering layer contains at least one

polymer, obtained from at least one hydrocarboxylic acid, and contains from 2 to 10 % wt of glycerin ester of fatty acid and up to 0.5 % wt of mica.

EFFECT: increase of antistatic properties, good ability to sliding and low coefficient of film friction.

26 cl, 1 tbl, 7 ex

RU 2 365 507 C2

RU 2 365 507 C2

Настоящее изобретение относится к двухосно ориентированной пленке, которая включает, по меньшей мере, один слой, который содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, глицериновые сложные эфиры жирных кислот и неорганические частицы, препятствующие слипанию. Кроме того, изобретение относится к способу получения пленки и ее применению.

Пленки из термопластичных синтетических смол в больших масштабах используют для упаковывания продуктов питания и других товаров, подлежащих упаковыванию. В данных сферах применения существенным моментом для пленки является наличие у нее хороших антистатических свойств и характеристик трения скольжения.

Недавние разработки в сфере упаковывания относятся к пленкам из биоразлагаемых сложных полиэфиров, таких как, например, полимолочная кислота (ПМК). Такие пленки признаны в особенности хорошо совместимыми с условиями окружающей среды, поскольку их основой являются возобновляемые ресурсы, и их можно утилизировать путем закладки в компост. Однако данные материалы существенно отличаются от олефиновых полимеров, таких как полиэтилен и полипропилен, которые в больших масштабах используются в качестве упаковочных пленок. Перенос специфики технологических подходов на пленки из сложных полиэфиров также зачастую к успехам не приводит, поскольку аналогичные или подобные меры часто не приводят к получению желательного эффекта в случае пленок из ПМК.

Однако для достижения успеха с точки зрения экономики требуется наличие сравнительно удовлетворительного спектра потребительских свойств, делающих возможной переработку данных пленок при использовании обычных технологий упаковывания. В этом отношении центральную роль играют антистатические свойства в комбинации со способностью пленки к скольжению. Многочисленные исследования продемонстрировали, что мигрирующие добавки, обычно применяемые в секторе работы с двухосно ориентированным ПП, которые используют для улучшения данных свойств, как оказалось, не приводят к успеху в случае ПМК. Вследствие полярного характера матрицы ПМК данные мигрирующие добавки обнаруживают совершенное другое поведение при миграции. Зачастую данные вещества либо совершенно не достигают поверхности, либо достигают ее в неудовлетворительно больших количествах.

Кроме того, на современном уровне техники известно использование известных неорганических или органических частиц, препятствующих слипанию, в наружных слоях пленки в качестве разделителя между отдельными слоями пленки. Частицы, препятствующие слипанию, способны обеспечить улучшение поведения при разматывании рулона пленки в результате уменьшения поверхности контакта между слоями пленки, и они дополнительно оказывают благоприятное воздействие на фрикционные свойства в паре, образованной полотном пленки и направляющей панелью упаковочной машины.

В немецкой заявке с номером документа при подаче 10121153.8 описывается пленка из ПМК, которая содержит в особенности большие количества глицеринмоностеарата для улучшения антистатических свойств. Однако для данных пленок дополнительное улучшение все еще является необходимым.

Добавление больших количеств частиц является удовлетворительным решением в случае известных пленок из сложного полиэфира полиэтилентерефталата, но данное модифицирование не приводит к получению желательных антистатических свойств в

случае пленок из ПМК. Кроме того, различные эффективные комбинации мигрирующих добавок и частиц, препятствующих слипанию, известны из технологии двухосно ориентированных пленок из ПП. По этой причине был проведен поиск возможных комбинаций мигрирующих добавок и добавляемых частиц, которые могли бы обеспечить достижение дополнительного улучшения антистатических свойств в случае пленок из ПМК. Однако в рамках данных исследований было обнаружено, что использование мигрирующих добавок в комбинации с добавляемыми частицами является критическим моментом также и в случае ПМК.

Стало очевидно, что в сопоставлении с частицами или добавками как таковыми некоторые их комбинации в действительности оказывают более негативное влияние на антистатические свойства. Предполагается, что добавляемые частицы в матрице из ПМК оказывают влияние на поведение добавок при миграции; например, некоторые типы частиц, по-видимому, поглощают добавки, так что они остаются почти бездействующими в полимерной матрице. В качестве примера можно сказать, что достаточно удивительным было обнаружение того, что использование частиц диоксида кремния в комбинации с глицеринмоностеаратом в качестве мигрирующего антистатика приводит к увеличению поверхностного электрического сопротивления и к увеличению коэффициента трения.

Задача настоящего изобретения состояла в получении пленок для существующих безвредных для окружающей среды упаковок, которые изготавливаются из возобновляемых ресурсов, могут быть утилизированы безвредным для окружающей среды способом и демонстрируют наличие хороших антистатических свойств. Кроме того, желательными являются хорошая способность к скольжению и низкий коэффициент трения. В определенных сферах применения дополнительно требуется хорошая прозрачность и высокие значения блеска.

Решение задачи достигается в результате использования прозрачной двухосно ориентированной пленки, имеющей, по меньшей мере, один покровный слой, характеристические признаки которого заключаются в том, что покровный слой содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, и комбинацию, образованную из глицеринового сложного эфира жирной кислоты в количестве от 1,5 до 10 мас.% и слюды в количестве от >0 до 0,5 мас.%, при расчете в каждом случае на покровный слой.

Достаточно удивительным являлось то, что слюда и глицериновый сложный эфир жирной кислоты в ПМК кооперируются синергетическим образом, причины чего с научной точки зрения полностью не поняты. Для совместного действия существенным является присутствие слюды и сложного эфира жирной кислоты в одном и том же слое; только тогда добавление слюды приводит к увеличению антистатического действия глицеринового сложного эфира жирной кислоты. Достаточно удивительным являлось то, что данное комбинированное действие добавки, препятствующей слипанию, и добавки, увеличивающей скольжение, имеет место в данной выбранной комбинации слюды в сочетании с глицериновым сложным эфиром жирной кислоты. Данная комбинация была почти единственной комбинацией, подвергнутой испытанию в числе многочисленных смесей добавок, которые подвергали испытанию в рамках разработки настоящего изобретения, которая приводила к обнаруживаемому улучшению антистатических свойств. Многие комбинации в действительности приводили к худшим результатам в сопоставлении с пленками, содержащими индивидуальный рассматриваемый компонент.

Достаточно удивительным являлось то, что слюда не препятствует развитию антистатического действия GFS, а скорее вносит свой вклад в улучшение коэффициента трения и антистатических свойств. При добавлении слюды дополнительно уменьшается поверхностное электрическое сопротивление. Таким образом, могут быть сделаны доступными пленки, которые демонстрируют превосходные антистатические свойства, и/или в альтернативном случае содержание GFS может быть уменьшено в случае менее критических сфер применения в пользу оптических свойств пленки.

Было обнаружено, что совместное введение в покровный слой GFS и слюды является существенным моментом для достижения желательного эффекта. В этом отношении изобретение отличается от рецептур, обычно используемых для двухосно ориентированного ПП, в случае которых часто предпочтительным является введение мигрирующих добавок в слой основы. В порядке сравнения можно сказать, что в настоящем изобретении предпочитается не добавлять глицериновый сложный эфир жирной кислоты в слой основы, хотя небольшое количество, обусловленное добавлением регенерата, негативного воздействия не оказывает.

В соответствии с изобретением, для того чтобы добиться получения хороших антистатических свойств, доля глицеринового сложного эфира жирной кислоты, предпочтительно глицеринового сложного моноэфира стеариновой кислоты (GMS), в покровном слое будет достигать ≥ 2 мас.% при расчете на массу покровного слоя. С другой стороны, если содержание глицеринового сложного эфира жирной кислоты (в последующем изложении обозначаемого как GFS) будет превышать 10 мас.%, то тогда будет оказываться негативное воздействие на оптические свойства пленки без достижения какого-либо эффекта дополнительного улучшения антистатических свойств. Кроме того, в случае высокого содержания GFS возможно ухудшение способности к термосварке. Содержание GFS в покровном слое, превышающее 10%, следовательно, предпочтительным не является.

Для настоящего изобретения глицериновые сложные эфиры жирной кислоты являются подходящими в случае, когда жирной кислотой этерифицируют одну, две или все три спиртовые функциональные группы. Предпочтительными являются сложные мооэфиры, в случае которых жирной кислотой этерифицируют только одну спиртовую группу глицерина, так называемые глицериновые сложные моноэфиры жирной кислоты. Жирные кислоты, подходящие для данных соединений, имеют длину цепи в диапазоне от 12 до 20 атомов C. Предпочтительно ими являются стеариновая кислота, лауриновая кислота или олеиновая кислота. В особенности выгодным оказался глицеринмоностеарат (GMS).

Предпочтительная концентрация глицериновых сложных эфиров жирной кислоты, предпочтительно GMS, в покровном слое составляет от 2,0 до 8 мас.%, в особенности 3-6 мас.%. Все вышеупомянутые значения в отношении количества GMS в % мас. получаются при расчете на массу покровного слоя.

Особенно предпочтительным является использование в качестве частиц, препятствующих слипанию, белой слюды, характеризующейся средним размером частиц (среднемассовым) 0,4-12 мкм, в особенности от 6 до 12 мкм при концентрации от 0,5 до максимум 0,30 мас.% (при расчете на массу покровного слоя) и в особенности 0,10-0,20 мас.%. В случае более высоких концентраций, в особенности превышающих 0,5 мас.%, оказывается негативное воздействие на блеск поверхности и мутность, которые должны быть приемлемыми, особенно в случае белых или непрозрачных вариантов реализации. Непрозрачные или белые варианты реализации,

следовательно, могут демонстрировать наличие в покровном слое вплоть до 2 мас.% слюды, при этом предпочтительным является диапазон от 0,5 до 1,5 мас.%. Слюда, как хорошо известно, представляет собой пластинчатые силикаты, форму частиц которых также можно описать так называемыми коэффициентами формы (аспектным отношением). Для настоящего изобретения предпочтительной является слюда, характеризующаяся коэффициентом формы от 5 до 50, предпочтительно от 10 до 30.

В дополнительном варианте реализации вместо слюды или в дополнение к ней возможно использование силиката кальция (волластонита). Волластониты представляют собой игольчатые силикаты, средняя длина игл которых может достигать вплоть до 150 мкм, предпочтительно находится в диапазоне от 50 до 120 мкм. Средний диаметр данных игл предпочтительно составляет от 4 до 10 мкм, предпочтительно от 6 до 10 мкм. Достаточно удивительным являлось то, что данные волластониты не вызывают значительного увеличения мутности, как можно было бы ожидать, несмотря на размер их частиц. Смеси данных частиц, препятствующих слипанию, или идентичных частиц, препятствующих слипанию, с различными размерами частиц в комбинации с глицериновыми сложными эфирами жирной кислоты демонстрируют одобные синергетические эффекты. Дополнительный вариант реализации включает смесь слюды и каолина, которую можно использовать в комбинации с GFS. Данная комбинация также оказалась подходящей, несмотря на то, что каолины демонстрируют незначительную эффективность в качестве «разделителей» вследствие обычно небольших размеров их частиц, меньших 1 мкм.

Добавление слюды, силикатов кальция или каолина проводят в форме маточной смеси. Однако также возможно и непосредственное введение данных компонентов во время экструдирования в ходе изготовления пленки. Силикат кальция (волластонит) или каолин могут содержаться в покровном слое в количестве от 0,05 до 0,3 мас.%, соответственно, при этом в данном варианте реализации не допускают превышения общей величины содержания добавки, препятствующей слипанию, 0,5 мас.% при расчете на покровный слой, то есть содержание слюды, соответственно, уменьшают.

В общем случае толщина покровного слоя составляет от 0,5 до 10 мкм, предпочтительно 0,5-6 мкм, в особенности от 1 до 3 мкм. Чем толще будет покровный слой, тем больший диаметр частиц силикатов должен быть выбран. Как правило, частицы, препятствующие слипанию, проявляют тенденцию к погружению в термопластичный покровный слой в ходе изготовления пленки. По этой причине только в случае соответствующего размера частиц в сопоставлении с толщиной покровного слоя будут гарантироваться наличие у частиц частей, все еще выступающих из покровного слоя, и, таким образом, их способность исполнять роль разделителей.

Покровный слой, которому были приданы антистатические свойства, содержит от 70 до <98 мас.%, предпочтительно от 80 до <98 мас.%, полимера, полученного, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, здесь и далее в настоящем документе обозначаемой как ПГК (полигидроксикарбоновые кислоты). Это должно пониматься как обозначение гомополимеров или сополимеров, которые состоят из полимеризованных звеньев алифатических гидроксикарбоновых кислот. В числе ПГК, пригодных для использования в настоящем изобретении, подходящими предпочтительно являются полимолочные кислоты. В последующем изложении их будут обозначать как ПМК (полимолочная кислота). В данном случае термин ПМК также необходимо понимать в виде обозначения как гомополимеров, состоящих только из звеньев молочной кислоты, так и сополимеров, которые преимущественно

содержат звенья молочной кислоты (>50%) в сочетании со звеньями других алифатических гидроксимолочных кислот.

В качестве мономеров алифатической полигидроксикарбоновой кислоты (ПГК) подходящими являются алифатические моногидроксикарбоновые, 5 дигидроксикарбоновые или тригидроксикарбоновые кислоты, в особенности и/или их димерные циклические сложные эфиры, при этом предпочтительной является молочная кислота в своей D-форме или L-форме. Подходящей ПМК, например, является полимолочная кислота от компании Cargill Dow (NatureWorks®). Получение 10 полимолочной кислоты на современном уровне известно, и оно происходит путем проведения каталитической полимеризации с раскрытием цикла для лактида (1,4-диоксан-3,6-диметил-2,5-диона) - димерного циклического сложного эфира молочной кислоты; по этой причине ПМК часто также называют полилактидом. Получение ПМК описывается в следующих публикациях: US 5208297, US 5247058 15 или US 5357035.

Подходящими являются полимолочные кислоты, которые состоят исключительно из звеньев молочной кислоты. В этом отношении предпочтительными являются, в особенности, гомополимеры ПМК, которые содержат 80-100 мас.% звеньев 20 L-молочной кислоты, соответствующих от 0 до 20 мас.% звеньев D-молочной кислоты. Для уменьшения степени кристалличности в качестве сомономера могут содержаться повышенные концентрации звеньев D-молочной кислоты. При необходимости полимолочная кислота в качестве сомономеров может дополнительно 25 демонстрировать наличие звеньев алифатических полигидроксикарбоновых кислот, отличных от молочной кислоты, например звеньев гликолевой кислоты, звеньев 3-гидроксипропановой кислоты, звеньев 2,2-диметил-3-гидроксипропановой кислоты или высших гомологов гидроксикарбоновых кислот, содержащих вплоть до 5 атомов 30 углерода.

Предпочтительными являются полимеры молочной кислоты (ПМК), характеризующиеся температурой плавления от 110 до 170°C, предпочтительно от 125 до 165°C, и индексом расплава (определение в соответствии с DIN 53 735 под 35 нагрузкой 2,16 Н и при 190°C) от 1 до 50 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 30 г/10 мин. Молекулярная масса ПМК находится в диапазоне, по меньшей мере, от 10000 до 500000 (среднечисленная), предпочтительно от 50000 до 300000 (среднечисленная). Температура стеклования Tg находится в диапазоне от 40 до 100°C, предпочтительно от 40 до 80°C.

В случае термосвариваемых вариантов реализации для покровного слоя 40 предпочтительной является аморфная ПМК. Такие термосвариваемые полимерные ПМК демонстрируют Tg в диапазоне от 50 до 80°C. Температура начала термосварки для данной пленки находится в диапазоне 70-90°C. Толщина покровного слоя для данных термосвариваемых слоев находится в диапазоне от 0,5 до 3 мкм, предпочтительно от 1 до 2 мкм.

Пленка, соответствующая изобретению, характеризуется наличием многослойной 45 структуры и содержит, по меньшей мере, слой основы и, по меньшей мере, один покровный слой, образованный из ПГК с приданными антистатическими свойствами, глицериновых сложных эфиров жирной кислоты и слюды. При необходимости на 50 противоположную сторону пленки можно нанести дополнительный покровный слой, при этом данному покровному слою также можно придать антистатические свойства путем использования GFS или слюды, или же антистатические свойства можно и не придавать. Кроме того, между слоем основы и покровным слоем или покровными

слоями дополнительно можно нанести один промежуточный слой, или это можно сделать по обеим сторонам, в результате чего получаются четырех- или пятислойные пленки.

5 В соответствии со значением, принятым в настоящем изобретении, слоем основы является тот слой, который характеризуется наибольшей толщиной слоя и обычно составляет более чем от 40 до 98%, предпочтительно от 50 до 90%, от общей толщины пленки. Покровными слоями являются слои, которые формируют наружный слой пленки. Промежуточные слои, само собой разумеется, размещаются между слоем
10 основы и покровными слоями.

В соответствии со значением, принятым в настоящем изобретении, под прозрачными пленками понимаются те пленки, светопрозрачность которых в соответствии с ASTM-D 1003-77 превышает 95%, предпочтительно превышает 75%. Было обнаружено, что введение в покровный слой высоких концентраций GFS не
15 приводит к увеличению мутности пленки. В этом отношении выбор GFS в качестве добавки для проведения антистатической обработки в покровном слое также оказался на удивление выгодным.

Слой основы пленки при расчете на массу слоя, как правило, содержит, по меньшей мере, от 90 до <100 мас.%, предпочтительно от 95 до 99 мас.%, полимеров, полученных, по меньшей мере, из одной гидроксикарбоновой кислоты, здесь и далее в настоящем документе обозначаемых как ПГК (полигидроксикарбоновая кислота). Это должно пониматься как обозначение гомополимеров или сополимеров, которые
25 состоят из полимеризованных звеньев, предпочтительно алифатических гидроксикарбоновых кислот. В числе ПГК, пригодных для использования в слое основы, в особенности подходящими являются полимолочные кислоты, включая как гомополимеры, которые состоят только из звеньев молочной кислоты, так и смешанные сополимеры, которые преимущественно содержат звенья молочной
30 кислоты (>50%) в сочетании со звеньями других алифатических гидроксимолочных кислот.

В качестве мономеров алифатической полигидроксикарбоновой кислоты (ПГК) в особенности подходящими являются алифатические моногидроксикарбоновые, дигидроксикарбоновые или тригидроксикарбоновые кислоты и/или их димерные
35 циклические сложные эфиры, при этом предпочтительной является молочная кислота в своей D-форме или L-форме. Подходящей ПМК, например, является полимолочная кислота от компании Cargill Dow (NatureWorks®). Получение полимолочной кислоты на современном уровне известно, и оно происходит путем проведения каталитической
40 полимеризации с раскрытием цикла для лактида (1,4-диоксан-3,6-диметил-2,5-диона) - димерного циклического сложного эфира молочной кислоты; соответственно, ПМК часто также называют полилактоидом. Получение ПМК описывается в следующих публикациях: US 5208297, US 5247058 или US 5357035.

Предпочтительными являются полимолочные кислоты, которые состоят
45 исключительно из звеньев молочной кислоты. В этом отношении предпочтительными являются, в особенности, гомополимеры ПМК, которые содержат 80-100 мас.% звеньев L-молочной кислоты, соответствующих от 0 до 20 мас.% звеньев D-молочной кислоты. Для уменьшения степени кристалличности в качестве сомономера могут
50 содержаться повышенные концентрации звеньев D-молочной кислоты. При необходимости полимолочная кислота в качестве сомономеров может дополнительно демонстрировать наличие звеньев алифатических полигидроксикарбоновых кислот, отличных от молочной кислоты, например звеньев гликолевой кислоты, звеньев

3-гидроксипропановой кислоты, звеньев 2,2-диметил-3-гидроксипропановой кислоты или высших гомологов гидроксикарбоновых кислот, содержащих вплоть до 5 атомов углерода.

Предпочтительными являются полимеры молочной кислоты (ПМК), характеризующиеся температурой плавления от 110 до 170°C, предпочтительно от 125 до 165°C, и индексом расплава (определение в соответствии с DIN 53 735 под нагрузкой 2,16 Н и при 190°C) от 1 до 50 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 30 г/10 мин. Молекулярная масса ПМК находится в диапазоне, по меньшей мере, от 10000 до 500000 (среднечисленная), предпочтительно от 50000 до 300000 (среднечисленная). Температура стеклования Tg находится в диапазоне от 40 до 100°C, предпочтительно от 40 до 80°C.

Слой основы и другие слои пленки, включая покровный слой с приданными антистатическими свойствами, дополнительно могут содержать обычные добавки, такие как нейтрализующие вещества, стабилизаторы, добавки, понижающие трение, и наполнители. В подходящем случае их можно добавлять к полимеру или к полимерной смеси до плавления. В качестве стабилизаторов, например, используют соединения фосфора, такие как фосфорная кислота или сложные эфиры фосфорной кислоты.

В случае белых или непрозрачных вариантов реализации пленки в слой основы можно добавлять пигменты и/или наполнители, инициирующие образование полостей. В качестве пигмента предпочтительным является TiO₂, и его используют в количестве 1-15 мас.%, предпочтительно вплоть до 10 мас.%, в особенности от 1 до 8 мас.%, при расчете на слой основы.

Наполнители, инициирующие образование полостей, обычно содержатся в количестве от 3 до 15 мас.%, предпочтительно от 5 до 10 мас.%. Для этих целей предпочтительными являются циклоолефиновые полимеры, такие как те, что описываются в EP 1385899, на который, таким образом, делается конкретная ссылка.

Общая толщина пленки может варьироваться в широких пределах, и она зависит от предпочтительной сферы применения. Предпочтительные варианты реализации пленки, соответствующей изобретению, имеют общую толщину от 4 до 200 мкм, от 8 до 150 мкм, особенно предпочтительно от 10 до 100 мкм. Толщина промежуточных слоев (слоя) независимо друг от друга предпочтительно обычно составляет от 0,5 до 15 мкм, толщины промежуточных слоев составляют от 1 до 10 мкм, особенно предпочтительно от 1 до 8 мкм. Указанные значения в каждом случае относятся к промежуточному слою. Толщину второго покровного слоя (слоев) выбирают независимо от других слоев, и предпочтительно она находится в диапазоне от 0,1 до 5 мкм, в особенности от 0,2 до 3 мкм, при этом может быть и так, что второй покровный слой будет отличаться от первого покровного слоя в том, что касается толщины и состава. Следовательно, толщину слоя основы, соответственно, получают из разности между общей толщиной пленки и толщиной нанесенных покровного и промежуточного слоя (слоев), и, следовательно, она может варьироваться в широких пределах по аналогии с изменением общей толщины.

Кроме того, изобретение относится к способу получения соответствующей изобретению многослойной пленки в соответствии со способом экструдирования, самим по себе известным.

В рамках данного способа поступают таким образом, что расплавы (расплав), соответствующие слоям пленки, совместно экструдуют через щелевую экструзионную головку, таким образом полученную многослойную пленку стягивают

с одного или нескольких валков для затвердевания, после этого пленку подвергают двухосной вытяжке (ориентированию), подвергнутую двухосной вытяжке пленку подвергают термоусадке и при необходимости обработке коронным разрядом или пламенем поверхностного слоя, подлежащего обработке.

5 Двухосную вытяжку, как правило, проводят последовательно. Для этой цели вытяжку проводят сначала в продольном направлении (то есть в направлении
экструдирования = направлении ПрН), а после этого в поперечном направлении (то
есть в направлении, перпендикулярном направлению экструдирования = направлении
10 ПпН). Это приводит к ориентированию молекулярных цепей. Вытяжку в продольном
направлении предпочтительно проводят при использовании двух валков, работающих
при различных скоростях, обеспечивая соответствие предполагаемой степени
вытяжки. При вытяжке в поперечном направлении обычно используют
15 соответствующую рамку с воротком. В порядке примера дополнительное описание
изготовления пленки приводится для случая получения пленки через щелевую головку
экструдера с последующей последовательной вытяжкой.

Расплав (расплавы) продавливают через шлицевую экструзионную головку
(щелевую экструзионную головку), а продавленную пленку стягивают с одного или
20 нескольких приемных валков при температуре от 10 до 100°C, предпочтительно от 20
до 80°C, в то время как она остывает и затвердевает.

После этого таким образом полученную пленку подвергают вытяжке в
продольном и поперечном направлениях по отношению к направлению
экструдирования. Вытяжку в продольном направлении предпочтительно проводят
25 при температуре валка натяжных валков от 40 до 130°C, предпочтительно от 50 до
100°C, в подходящем случае при использовании двух соответствующих валков,
работающих при различных скоростях, обеспечивая соответствие предполагаемой
степени вытяжки, а вытяжку в поперечном направлении предпочтительно проводят
30 при температуре от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 120°C, при использовании
соответствующей рамки с воротком. Степени вытяжки в продольном направлении
можно варьировать в диапазоне от 1,5 до 8. Во время изготовления пленок,
включающих слой основы, содержащий наполнители, инициирующие образование
35 полостей, предпочтительной является более высокая степень вытяжки в продольном
направлении, от 3 до 6, в то время как пленки, включающие прозрачный слой основы,
предпочтительно подвергают вытяжке до степени в диапазоне от 1,5 до 3,5. Степени
вытяжки в поперечном направлении находятся в диапазоне от 3 до 10,
предпочтительно от 4 до 7.

40 За растяжением пленки следует термоусадка (тепловая обработка), при этом пленка
выдерживается в стягивающемся состоянии в течение приблизительно от 0,1 до 10 с
при температуре от 60 до 150°C (стягивание вплоть до 25%). После этого пленку
обычным образом сматывают с использованием сматывающего устройства.

45 Оказалось, что особенно выгодным является введение в покровный слой пленки
глицеринового сложного эфира жирной кислоты и/или слюды при использовании
концентрата. Было обнаружено, что распределение добавок в покровном слое
является более однородным, и антистатические свойства в целом являются лучшими в
сопоставлении со случаем непосредственного введения. Концентраты в своей основе
50 могут иметь сопоставимые полимеры молочной кислоты, выступающие в роли
покровного слоя или слоя основы. При необходимости также возможным является
использование смесей полиолефинов, таких как полипропилен или полиэтилен, и GFS
и/или частиц, где данные GFS и/или частицы содержатся в количестве от 20 до 60 мас. %

при расчете на маточную смесь. Достаточно удивительным являлось то, что концентраты на основе полиолефинов проявляют тот же самый эффект, то есть полиолефины, примешанные благодаря использованию концентрата, не вызывают ухудшения синергетического действия комбинации слюды и GFS.

При необходимости на пленку можно нанести покрытие для модифицирования дополнительных свойств. Типичные покрытия представляют собой слои, регулирующие сцепление, улучшающие скольжение или препятствующие развитию адгезии. При необходимости данные дополнительные слои можно наносить в виде покрытия в единой технологической линии, пользуясь водными дисперсиями перед проведением трансферной вытяжки, или вне единой технологической линии.

Пленка, соответствующая изобретению, характеризуется наличием превосходных антистатических свойств. В результате при проведении операций по изготовлению, сматыванию и переработке становятся возможными удобные методы работы с пленкой. В дополнение к этому прозрачные варианты реализации пленки, соответствующей изобретению, демонстрируют очень хорошую прозрачность, которая не ухудшается в результате добавления в покровный слой больших количеств GFS в сочетании со слюдой. В дополнение к этому было обнаружено, что во время изготовления пленки не возникает никаких проблем в результате образования отложений или парофазного осаждения. Такие проблемы известны, например, для случая использования GMS в полипропиленовых пленках. Их не существует в способе изготовления, соответствующем изобретению. В дополнение к этому стало очевидно, что пленки демонстрируют хорошие антистатические свойства уже непосредственно после получения, и данные свойства стабильно сохраняются с течением времени. Это также является явным преимуществом в сопоставлении с пленками, антистатические свойства которых возникают только по завершении процессов миграции. Было обнаружено, что в результате добавления GMS в сочетании со слюдой удельное поверхностное сопротивление пленки уменьшается в сопоставлении с соответствующим удельным поверхностным сопротивлением ПМК. В соответствии с изобретением удельное поверхностное сопротивление составляет величину, меньшую 10^{13} Ом/м². Кроме того, пленка демонстрирует хорошее, то есть низкое, трение скольжения, в результате чего оказывается дополнительное благоприятное воздействие на способность к скольжению и технологические свойства.

Для представления характеристик материалов исходного сырья и пленок использовали следующие измеренные величины.

Антистатические свойства

Измерение поверхностного сопротивления проводили в соответствии с DIN 53482 при использовании электрода с пружинящим острием, а электрической поляризуемости - в соответствии с DIN 57303.

Трение

Измерение коэффициента трения проводили в соответствии с ISO 8295.

Блеск

Блеск измеряли в соответствии с DIN 67530 при угле 20°.

Далее изобретение будет проиллюстрировано с дополнительными подробностями при использовании практических примеров. (таблица)

Пример 1

Прозрачную трехслойную пленку из ПМК, имеющую толщину, приблизительно равную 30 мкм, получали путем экструдирования и последующего постадийного ориентирования в продольном и поперечном направлениях. Слой основы в степени,

почти доходящей до 100 мас.%, состоял из полимолочной кислоты с температурой плавления, приблизительно равной 160°C. Слой дополнительно содержал стабилизаторы и нейтрализующие вещества в обычных количествах. Покровный слой, толщина которого составляла приблизительно 2,5 мкм, помимо ПМК содержал 2

5

индивидуальных стадиях способа представляли собой:

Экструдирование :	Температуры	170–200°C
	Температура приемного вала	60°C

10

Вытяжка в продольном направлении :	Температура	
------------------------------------	-------------	--

68°C

Степень вытяжки в продольном направлении	2,0
--	-----

15

Вытяжка в поперечном направлении :	Температура	
------------------------------------	-------------	--

88°C

Степень вытяжки в поперечном направлении (эффективная)	
--	--

20

5,5

Фиксация :	Температура	75°C
	Стягивание	5%

Таким образом, получали прозрачную пленку, отличающуюся величиной характеристического блеска, приблизительно равной 130 при угле 20°, и пониженным удельным поверхностным сопротивлением, приблизительно равным $2 \cdot 10^{12}$ Ом/м², и значением КТ (коэффициента трения) 0,20.

25

Пример 2

Получали трехслойную пленку, описанную в примере 1. Содержание GMS сохраняли. В противоположность примеру 1 в качестве частиц, препятствующих слипанию, использовали силикат кальция (воластонит). Количество силиката кальция также составляло 0,15 мас.%. Снова получали прозрачную пленку, характеризующуюся величиной блеска 125 (20°), пониженным удельным поверхностным сопротивлением, приблизительно равным $6 \cdot 10^{12}$ Ом/м², и улучшенным коэффициентом трения скольжения (КТ=0,25).

35

Пример 3

Получали трехслойную пленку, описанную в примере 1, но с пониженным содержанием GMS, 1,5 мас.%. В качестве частиц, препятствующих слипанию, использовали белую слюду в концентрации 0,15 мас.%. Получали прозрачную пленку, характеризующуюся величиной блеска 130 (20°) и малой мутностью. Пленка характеризовалась пониженным удельным поверхностным сопротивлением, приблизительно равным $8 \cdot 10^{12}$ Ом/м², и достаточно удовлетворительным коэффициентом трения скольжения 0,35.

45

Сравнительный пример 1

Получали пленку, описанную в примере 1. Содержание GMS составляло 2,0 мас.%, как и в примере 1. В противоположность примеру 1 в качестве частиц, препятствующих слипанию, использовали диоксид кремния (Grace Sylobloc 45) в концентрации 0,15 мас.%. Данная пленка демонстрировала отсутствие как хороших антистатических свойств (удельное поверхностное сопротивление $5 \cdot 10^{12}$ Ом/м²), так и улучшенного коэффициента трения скольжения (КТ=0,50).

50

Сравнительный пример 2

Получали пленку, описанную в примере 1. В противоположность примеру 1 никакой слюды в пленку не добавляли. Следовательно, она содержала в покровном слое только 2 мас.% GMS. Несмотря на то что пленка демонстрировала хорошие антистатические свойства (удельное поверхностное сопротивление $9 \cdot 10^{13}$ Ом/м²), она характеризовалась только умеренно улучшенным коэффициентом трения скольжения (КТ=0,40).

Сравнительный пример 3

Получали пленку, описанную в примере 1. В противоположность примеру 1 никакого GMS в пленку не добавляли. Следовательно, она содержала в покровном слое только 0,15 мас.% слюды. Несмотря на то что в сравнительном примере 3 обнаружили несколько улучшенные антистатические свойства (удельное поверхностное сопротивление $2 \cdot 10^{13}$ Ом/м²), коэффициент трения скольжения оставался все еще удовлетворительным для многих сфер применения (КТ=0,35).

Сравнительный пример 4

Получали пленку, описанную в примере 1. В противоположность примеру 1 в данном случае пленка содержала 2 мас.% GMS в слое основы. Покровный слой продолжал содержать 0,15 мас.% слюды; однако никакого GMS не добавляли. В сопоставлении с предшествующим сравнительным примером 3 пленка демонстрировала отсутствие как улучшенных антистатических свойств (удельное поверхностное сопротивление $1 \cdot 10^{13}$ Ом/м²), так и улучшенного коэффициента трения скольжения (КТ=0,35).

Пример	Добавка, препятствующая слипанию	Количество в мас. %	Количество GMS в мас. %	Динамический коэффициент трения в соответствии с ISO 8298	Поверхностное сопротивление в $\cdot 10^{12}$ Ом/м ²	Блеск (20°)
Пример 1	Слюда	0,15	2,0	0,20	2	130
Пример 2	Силикат Са	0,15	2,0	0,25	6	125
Пример 3	Слюда	0,15	1,5	0,35	8	130
Сравнительный пример 1	SiO ₂	0,15	2,0	0,50	5	130
Сравнительный пример 2	-	0	2,0	0,40	9	130
Сравнительный пример 3	Слюда	0,15	0	0,35	20	130
Сравнительный пример 4	Слюда	0,15	2,0*	0,35	10	135

* В слое основы присутствовал 25 GMS.

Формула изобретения

1. Многослойная двухосно-ориентированная пленка, состоящая из слоя основы и, по меньшей мере, одного покровного слоя, отличающаяся тем, что покровный слой содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, и от 1,5 до 10 мас.% глицериновоо сложного эфира жирной кислоты и от >0 до 0,5 мас.% слюды при расчете на массу покровного слоя соответственно.

2. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что содержание глицериновоо сложного эфира жирной кислоты составляет от 2 до 8 мас.% при расчете на массу покровного слоя.

3. Пленка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что глицериновым сложным эфиром жирной кислоты является глицеринмоностеарат.

4. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что слюда характеризуется размером частиц в диапазоне 4-12 мкм.

5. Пленка по п.4, отличающаяся тем, что слюда характеризуется коэффициентом

формы - аспектным отношением в диапазоне от 5 до 50.

6. Пленка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что покровный слой содержит 0,05-0,25 мас. %.

7. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что покровный слой дополнительно содержит силикат кальция - волластонит или каолин.

8. Пленка по п.7, отличающаяся тем, что силикат кальция - волластонит и/или каолин содержатся в количестве от 0,5 до 0,3 мас. %, соответственно, при этом общая величина содержания добавки, препятствующей слипанию, не превышает 0,5 мас. % при расчете на покровный слой.

9. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что покровный слой содержит от 70 до <98 мас. % полимера алифатической гидроксикарбоновой кислоты.

10. Пленка по п.9, отличающаяся тем, что алифатической гидроксикарбоновой кислотой является полимерная молочная кислота - ПМК.

11. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что слой основы является прозрачным и содержит от 90 до <100 мас. % полигидроксикарбоновой кислоты, предпочтительно ПМК.

12. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что слой основы является непрозрачным и дополнительно содержит наполнитель, инициирующий образование полостей.

13. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что покровный слой характеризуется толщиной в диапазоне от 0,5 до 6 мкм.

14. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что покровный слой является термосвариваемым.

15. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется величиной блеска в диапазоне от 120 до 150 при угле 20°.

16. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется поверхностным сопротивлением $\leq 6 \cdot 10^{12}$ Ом/м², предпочтительно в диапазоне от 1 до $\leq 4 \cdot 10^{12}$ Ом/м².

17. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что она характеризуется динамическим коэффициентом трения <0,30, в особенности в диапазоне от 0,05 до 0,25.

18. Многослойная двухосно-ориентированная непрозрачная или белая пленка, состоящая из слоя основы и, по меньшей мере, одного покровного слоя, отличающаяся тем, что покровный слой содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, и от 1,5 до 10 мас. % глицеринового сложного эфира жирной кислоты и от <0 до 2 мас. % слюды при расчете на массу покровного слоя соответственно.

19. Пленка по п.18, отличающаяся тем, что слой основы содержит TiO₂, предпочтительно в количестве от 1 до 15 мас. %.

20. Пленка по п.18, отличающаяся тем, что слой основы содержит наполнители, инициирующие образование полостей, предпочтительно СОС - циклоолефиновый сополимер.

21. Пленка по п.18, отличающаяся тем, что слой основы содержит наполнители, инициирующие образование полостей, предпочтительно СОС, в количестве от 3 до 15 мас. %.

22. Пленка по п.18, отличающаяся тем, что слой основы содержит наполнители, инициирующие образование полостей, и TiO₂.

23. Применение пленки по любому из пп.1-22 в качестве упаковочной пленки.

24. Способ получения пленки по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что глицериновый сложный эфир жирной кислоты и частицы, препятствующие слипанию, вводят в покровный слой при использовании в виде концентрата.

25. Способ по п.24, отличающийся тем, что концентрат в своей основе имеет полиолефин, предпочтительно полиэтилен или полипропилен.

26. Многослойная двухосно-ориентированная пленка, состоящая из слоя основы и, по меньшей мере, одного покровного слоя, отличающаяся тем, что покровный слой
5 содержит, по меньшей мере, один полимер, полученный, по меньшей мере, из одной алифатической гидроксикарбоновой кислоты, и от 1,5 до 10 мас.% глицеринового сложного эфира жирной кислоты и вплоть до 0,3 мас.% волластонита при расчете на покровный слой соответственно.

10

15

20

25

30

35

40

45

50