

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 337 307**

51 Int. Cl.:

B32B 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2007 E 07727986 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **30.12.2015 EP 2010380**

54 Título: **Lámina multicapa y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

14.04.2006 DE 102006018060

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
03.03.2016

73 Titular/es:

**BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN
GMBH & CO. KG (100.0%)
WERNER-HEISENBERG-STRASSE 32
46446 EMMERICH, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HARALD;
HESS, CHRISTOPH;
MATHAR, JOHANNES y
HACKFORT, RALF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Lámina multicapa y procedimiento para su fabricación

La invención se refiere a una lámina multicapa, en particular para finalidades de embalaje, que comprende al menos dos capas A y B. La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de la lámina multicapa, así como a los materiales de embalaje fabricados a partir de ésta.

Las láminas multicapa del tipo mencionado al principio son conocidas en general y se usan, por ejemplo, para el embalaje de alimentos y otros bienes. Además, para el embalaje de alimentos sensibles al oxígeno es necesario que las láminas presenten una baja permeabilidad al oxígeno. Las láminas de este tipo se designan también como "láminas de barrera". Se usan, por ejemplo, en el embalaje de carne fresca o fruta y verdura, cuya conservación puede alargarse considerablemente mediante la colocación orientada de la barrera de gases, en particular la barrera al oxígeno y/o vapor de agua. La parte predominante de las láminas de barrera usadas hoy en la industria del embalaje están hechas de plásticos que se extraen de bases petroquímicas.

Debido a consideraciones económicas y ecológicas, existe una necesidad creciente de láminas apropiadas que estén fabricadas a partir de materias primas renovables y/o que puedan degradarse biológicamente.

La presente invención tiene por ello el objetivo de preparar una lámina multicapa del tipo mencionado al principio, que posea buenas propiedades de barrera y que esté fabricada a partir de materias primas renovables y/o que pueden degradarse biológicamente. Además, la lámina debe presentar una resistencia mecánica suficiente y aparte de esto ser económica e insensible a la humedad y, según la aplicación, debe presentar una buena transparencia.

Este objetivo se resuelve según la invención por una lámina multicapa del tipo definido en la reivindicación 1.

Configuraciones ventajosas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

Una característica esencial de la lámina multicapa según la invención es que su estructura de capas contiene, por un lado, poliéster termoplástico (capa A) y, por otro lado, almidón termoplástico (capa B). Ha sido constatado sorprendentemente que las láminas multicapa que contienen esta combinación de materiales presentan propiedades extraordinariamente adecuadas como láminas de embalaje.

Las láminas según la invención se destacan por excelentes propiedades de barrera y presentan en particular una baja permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono. Las láminas presentan además una resistencia mecánica sobresaliente, así como una baja sensibilidad a la humedad. Siempre y cuando se desee pueden fabricarse además, con la estructura de capas según la invención, láminas aptas para la embutición profunda con excelente transparencia.

La lámina multicapa según la invención se destaca por una resistencia mecánica excelente y puede procesarse de forma sobresaliente para la fabricación de embalajes. Así pueden conseguirse con la estructura de capas según la invención, por ejemplo, valores de resistencia a la tracción según la norma DIN 53455 en el rango de 10 a 40 N/mm², en particular de 15 a 30 N/mm².

Las láminas multicapa según la invención se destacan además por propiedades de barrera excelentes. Así la lámina multicapa según la invención posee, a una temperatura de 23 °C, 50 % r.F y un espesor de lámina de 400 µm, preferentemente una permeabilidad al oxígeno según la norma ASTM F 1927-98 de 1 a 50, en particular de 1,5 a 20 cm³/m²d, más en particular de 2 a 10 cm³/m²d. Además, la lámina multicapa según la invención presenta, a una temperatura de 23 °C, 75 % HR y un espesor de lámina de 400 µm, preferentemente una permeabilidad al vapor de agua según la norma ASTM F 1249 de 1 a 100, en particular de 2 a 10 cm³/m²d. Finalmente, la lámina multicapa según la invención posee, a una temperatura de 23 °C, 50 % HR y un espesor de lámina de 400 µm, preferentemente una permeabilidad al dióxido de carbono según la norma ASTM D 1434 de 0,5 a 5, en particular de 1 a 2,5 cm³/m²d. Debido a las propiedades de barrera mencionadas anteriormente, la lámina multicapa según la invención es apropiada de forma sobresaliente como lámina de barrera para finalidades de embalaje.

La lámina multicapa según la invención puede presentar un espesor cualesquiera, dependiendo el espesor de la lámina de manera decisiva de la finalidad pretendida de uso y de las propiedades deseadas de la lámina. Para las finalidades de embalaje la lámina presenta preferentemente un espesor total de 10 a 2.000 µm, en particular de 100 a 2.000 µm, todavía más preferentemente de 200 a 800 µm, poseyendo las capas individuales preferentemente un respectivo espesor de 5 a 1.000 µm, en particular de 10 a 1.000 µm, preferentemente de 20 a 700 µm, todavía más preferentemente de 10 a 700 µm. Las láminas por soplado de base multicapa presentan preferentemente un espesor total de 30 a 100 µm.

Los embalajes fabricados a partir de láminas multicapa según la invención pueden presentar un espesor cualesquiera. Las envolturas fabricadas de láminas multicapa según la invención para el embalaje de alimentos presentan preferentemente un espesor total de 350 a 400 µm, las láminas cobertoras correspondientes preferentemente un espesor de 30 a 100 µm.

- La lámina multicapa según la invención comprende al menos una capa A y al menos una capa B. Aparte de esto la lámina según la invención puede comprender otras capas cualesquiera. Según una forma de realización especialmente preferente de la invención, la lámina multicapa según la invención comprende al menos dos capas A así como una capa B, estando dispuesta la capa B preferentemente entre las dos capas A. Una lámina multicapa semejante posee la siguiente estructura de capas: capa A – capa B – capa A.
- Según la finalidad pretendida de uso, la lámina todavía puede comprender otras capas A y/o B. Es posible, por ejemplo, también una lámina multicapa con la siguiente estructura de capas: capa A – capa B – capa A – capa B – capa A. Debido a la capa B prevista de forma doble, una lámina semejante tiene todavía otras propiedades de barrera mejoradas. Entre las capas individuales puede estar dispuesta además una capa adhesiva H.
- Según la invención está previsto que la capa A de la lámina multicapa contenga al menos un poliéster termoplástico. La selección del poliéster termoplástico no está limitada en este caso. Vienen al caso tanto poliésteres alifáticos como aromáticos, así como sus copolímeros y/o mezclas.
- Los poliésteres termoplásticos son conocidos en general y se describen, por ejemplo, en Oberbach et al. "Saechtling Kunststoff Taschenbuch", 29ª edición, Hanser-Verlag, Múnich (2004).
- Según una forma de realización preferente de la invención, se trata en el caso del poliéster termoplástico contenido en la capa A de un poliéster termoplástico biológicamente degradable según la norma EN 13432.
- En particular en el caso del poliéster termoplástico se puede tratar de un biopolímero en base a uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos.
- Según la invención los poliésteres termoplásticos especialmente apropiados son poli[hidroxialcanoato] (PHA); poli[alquileo succianato] (PAS), como por ejemplo, poli[butileno succianato] (PBS), poli[alquilentereftalatos] (PAT), como por ejemplo, poli[etilentereftalato] (PET), copoliésteres alifáticos aromáticos y/o poli[p-dioxanona] (PPDO), así como copolímeros y mezclas de ellos. Puede concebirse también el uso de poliésteres de propandiol biológico (bio-PDO) solos o en combinación con otros poliésteres termoplásticos.
- Según una forma de realización especialmente preferente de la invención, la capa A contiene al menos un poli[hidroxialcanoato] (PHA) como poliéster termoplástico. Ejemplos de poli[hidroxialcanoatos] apropiados son poli[hidroxietanoato] como, por ejemplo, ácido poliglicólico (PGA), poli[hidroxiopropanoato] como, por ejemplo, ácido poliláctico o poliláctido (PLA), poli[hidroxiutanoato] como, por ejemplo, ácido polihidroxiutérico (PHB), poli[hidroxipentanoato] como, por ejemplo, polihidroxiadipato (PHV) y/o poli[hidroxihexanoato] como, por ejemplo, policaprolactona (PCL), así como copolímeros y mezclas de ellos.
- Un poliéster termoplástico especialmente apropiado según la invención es el ácido poliláctico o poliláctido (PLA). El PLA es un poliéster biológicamente degradable que puede sintetizarse a través de una síntesis multipaso a partir del azúcar. En este caso el azúcar fermenta para formar el ácido láctico y éste polimeriza en general a través de niveles intermedios del diláctido para formar PLA. El PLA es transparente, cristalino, rígido, posee una elevada rigidez mecánica y puede tratarse con los procedimientos termoplásticos convencionales. Los polímeros apropiados a base de PLA se describen, por ejemplo, en los documentos US 6 312 823, US 5 142 023, US 5 274 059, US 5 274 073, US 5 258 488, US 5 357 035, US 5 338 822 y US 5 359 026. El PLA puede usarse según la invención tanto como material virgen, como también en forma de producto de reciclaje.
- Un poliéster termoplástico además especialmente apropiado es el ácido polihidroxi-butílico (PHB). El PHB se forma en la naturaleza por numerosas bacterias como sustancia de acumulación y reserva. Por ello la fabricación técnica del PHB puede realizarse por bacterias. Los polímeros apropiados a base de PHB se describen, por ejemplo, en los documentos US 4 393 167, US 4 880 592 y US 5 391 423.
- Como material para la capa A de la presente invención vienen al caso en particular los "polímeros de poliéster alifático" descritos en el documento US 6 312 823, a cuya descripción se hace referencia aquí expresamente y que se hace objeto de la presente divulgación.
- Los copolímeros apropiados o mezclas de los poliésteres termoplásticos mencionados son, por ejemplo, mezclas o copolímeros de policaprolactona / polibutileno succianato (PCL / PBS), copolímeros de ácido polihidroxiutérico / polihidroxiadipato (PHB / PHV), polihidroxiutirato-valerato (PHBV), mezclas o copolímeros de polibutilensuccianato / polibutileno adipato (PBS / PBA), copolímeros de polietilentereftalato / polietilensuccianato (PET / PES) y/o copolímeros de polibutilentereftalato / polibutilenadipato (PBT / PBA).
- La capa A puede contener junto al poliéster termoplástico y el adyuvante todavía otros componentes. En particular la capa A puede estar hecha de una mezcla de diferentes polímeros. La capa A puede contener además aditivos habituales como, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores, agentes ignífugos y/o materiales de relleno. Además, a la capa A se le puede

añadir un adhesivo que puede servir en particular para la mejora de la adherencia entre la capa A y B. La capa A contiene preferentemente un poliéster termoplástico en una cantidad de al menos el 20 % en peso, en particular al menos el 30 % en peso o al menos el 40 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 50 % en peso o al menos el 60 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 80 % en peso y lo más preferentemente al menos el 90 % en peso o al menos el 95 % en peso, referido al peso total de la capa A. Más preferentemente la capa A está hecha esencialmente de poliésteres termoplásticos.

Los adyuvantes que pueden usarse según la invención son conocidos en general por el especialista.

Los adyuvantes apropiados según la invención son polímeros que presentan un esqueleto polimérico (backbone) que está funcionalizado o modificado con grupos reactivos. Polímeros de este tipo se designan también como "polímeros funcionalizados". Los adyuvantes usados según la invención tienen preferentemente un peso molecular de hasta 200.000, en particular hasta 100.000.

Como esqueleto polimérico (backbone) para los adyuvantes entran en consideración principalmente todos los polímeros que pueden mezclarse con al menos un componente polimérico (por ejemplo, PLA) de la capa A. Posibles esqueletos poliméricos para los adyuvantes son, por ejemplo, etilen vinil acetato (EVA), polietileno (PE), polipropileno (PP), etilenacrilato, poliéster (por ejemplo, PLA) así como mezclas y/o copolímeros (por ejemplo, copolímero de polietileno metilacrilato o copolímero de polietileno butilacrilato) de ellos.

Como grupo reactivo para los adyuvantes usados según la invención entran en consideración principalmente todos los grupos reactivos apropiados para reaccionar químicamente con al menos un componente polimérico (por ejemplo, TPS) de la capa B. Los grupos reactivos apropiados son, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y/u otros anhídridos de ácidos carboxílicos o de ácidos dicarboxílicos apropiados u otros ácidos multibase.

El esqueleto polimérico (backbone) está modificado preferentemente con grupos reactivos en una cantidad del 0,01 al 7 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso, todavía más preferentemente del 0,3 al 4 % en peso, referido a la composición total del adyuvante. Los grupos reactivos están injertados preferentemente en el esqueleto polimérico (backbone).

Los adyuvantes de este tipo pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Lotader® y Orevac® (Arkema Inc., USA), Fusabond®, Biomax strong® y Bynel® (DuPont, USA) y Plexar® (Equistar Chemical Company, USA).

El adyuvante se usa en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, todavía más preferentemente del 0,2 al 1 % en peso y de la forma más preferente en una cantidad de menos del 1 % en peso, referido a la composición total de la capa correspondiente. Según una forma de realización especialmente preferente de la invención, como adyuvante para la capa A se usa un polímero modificado de anhídrido de ácido maleico a base de etileno, en particular un copolímero de polietileno - acrilato de alquilo modificado con anhídrido de ácido maleico.

Según la invención ha sido determinado que mediante el uso de los adyuvantes mencionados puede mejorarse no solo la procesabilidad de los polímeros usados (viscoelasticidad en el extrusor, homogeneidad de la colada), sino que también puede obtenerse entre las capas un compuesto adhesivo considerablemente mejorado.

Además, según la invención está previsto que la capa B de la lámina multicapa contenga almidón termoplástico.

El almidón termoplástico o almidón tratado termoplásticamente (TPS) se conoce en general y se describe detalladamente, por ejemplo, en los documentos EP 0 397 819 B1, WO 91/16375 A1, EP 0 537 657 B1 y EP 0 702 698 B1. Con una cuota de mercado de aproximadamente el 80 por ciento, el almidón termoplástico constituye el sustituto más importante y más usado de los bioplásticos. El almidón termoplástico se sintetiza en general a partir de almidón en cristales, como por ejemplo el almidón de la patata. Para hacer procesable de forma termoplástica el almidón en cristales se le adicionan agentes plastificantes como sorbitol y/o glicerina. El almidón termoplástico se destaca por un bajo contenido en agua que es preferentemente menor del 6 % en peso, referido al peso total del almidón termoplástico. Además, el almidón termoplástico se destaca por su estructura preferentemente en lo esencial amorfa.

Según una forma de realización preferente de la invención se consigue la capa B, partiéndose al menos parcialmente de almidón termoplásticamente procesable con un contenido en agua de menos del 6 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso, en particular menos del 3 % en peso, referido a la composición total del almidón.

Se ha determinado que al usar el almidón termoplásticamente procesable con los contenidos de agua indicados (< 6 % en peso) puede obtenerse una viscoelasticidad mejorada en el extrusor, así como una formación reducida de microburbujas en la capa. No obstante, el almidón termoplásticamente procesable usado presenta preferentemente un contenido en agua de al menos el 1 % en peso, en particular al menos el 1,5 % en peso, puesto que puede conducir por lo demás

fácilmente a procesos de oxidación condicionados térmicamente y por consiguiente acompañando a esto descoloramientos del producto no deseados. A la inversa, con un contenido en agua mayor aproximadamente del 6 % en peso puede conducir fácilmente a una formación aumentada de microburbujas, lo que igualmente no se desea.

- 5 El almidón termoplástico contenido en la capa B se caracteriza preferentemente porque una lámina sintetizada a partir del almidón termoplástico presenta una resistencia a la tracción según la norma DIN 53455 de 2 a 10 N/mm², en particular de 4 a 8 N/mm² y/o un alargamiento a la rotura según la norma DIN 53455 del 80 al 200 %, en particular del 120 al 180 %.

- 10 Según otra forma de realización preferente de la invención, el almidón termoplástico puede obtenerse por: (a) mezcla de almidón y/o un derivado del almidón con al menos un 15 % en peso de un plastificante como, por ejemplo, glicerina y/o sorbitol, (b) suministro de energía térmica y/o mecánica y (c) eliminación al menos parcialmente del contenido natural de agua del almidón o del derivado del almidón a un contenido en agua menor del 6 % en peso.

- 15 La capa B puede contener junto al almidón termoplástico todavía otros componentes. En particular la capa B puede estar hecha de una mezcla de diferentes polímeros. La capa B puede contener además aditivos habituales, como por ejemplo, plastificantes, adyuvantes, estabilizadores, agentes ignífugos y/o materiales de relleno, según se ha descrito anteriormente para la capa A. En particular la capa B puede contener adyuvantes apropiados, según se ha descrito anteriormente en detalle en relación con la capa A. Además, a la capa B se le puede añadir un adhesivo que puede servir en particular para la mejora de la adhesividad entre la capa B y A.

- 20 La capa B contiene preferentemente almidón termoplástico en una cantidad de al menos un 20 % en peso, en particular al menos un 30 % en peso o al menos un 40 % en peso, todavía más preferentemente al menos un 50 % en peso o al menos un 60 % en peso, todavía más preferentemente al menos un 80 % en peso y lo más preferentemente al menos un 90 % en peso o al menos un 95 % en peso, referido al peso total de la capa B. Más preferentemente la capa B está hecha esencialmente de almidón termoplástico.

Según una forma de realización de la invención, tanto la capa A como también la capa B están hechas esencialmente de poliéster termoplástico o de almidón termoplástico.

- 25 Más preferentemente la capa B está hecha esencialmente de una combinación de polímeros, que contiene almidón termoplástico y al menos otro material termoplástico, en particular poliéster termoplástico. Como otro material termoplástico pueden añadirse en particular polímeros biológicamente degradables, como poliéster, poliésteramida, poliesteruretano y/o alcohol polivinílico. El otro material termoplástico, en particular el poliéster termoplástico, puede estar contenido además en la combinación de polímeros en forma de un producto de reciclaje de la lámina multicapa. Por ello es posible sintetizar la capa B a partir del almidón termoplástico y una proporción determinada del producto de reciclaje de la lámina multicapa, pudiéndose conseguir el producto de reciclaje, por ejemplo, de restos de cortes que se producen durante la fabricación de la lámina según la invención. El otro material termoplástico, en particular el poliéster termoplástico, está contenido en la combinación de polímeros preferentemente en una cantidad del 1 al 80 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, referido al peso total de la combinación de polímeros.

- 35 Una lámina multicapa especialmente preferente según la invención es una lámina de tres capas del tipo A-B-A, estando hecha la capa A de un polímero a base de PHA (en particular PLA) y la capa B de un polímero a base de almidón termoplástico (o una combinación de polímeros que contiene almidón termoplástico).

- 40 La fabricación de la lámina multicapa según la invención puede realizarse según procesos de fabricación cualesquiera, como por ejemplo, calandrado, extrusión o también por colada. Los procesos de fabricación de este tipo son conocidos en general por el especialista y se describen, por ejemplo, en el documento de J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª edición, Hanser Verlag, Berlín (2000), páginas 39 a 63.

- 45 Las láminas multicapa según la invención se conforman preferentemente por extrusión, en particular por extrusión de película soplada, extrusión de lámina plana, extrusión de lámina colada y/o formación por soplado. Estos procesos de fabricación son conocidos en general por el especialista. Una descripción detallada de estos procedimientos de fabricación se encuentran, por ejemplo, en el documento J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª edición, Hanser Verlag, Berlín (2000), pág. 45 a 60, a las que se hace referencia expresamente y que se hace objeto de la presente divulgación. Los ejemplos de fabricación allí descritos pueden trasladarse también a la fabricación de la lámina multicapa según la invención. En este caso pueden formarse capas de la lámina tanto individuales como también globales por extrusión. Las capas globales de la lámina se forman preferentemente por extrusión.

- 50 Según una forma de realización especialmente preferente de la invención, la lámina multicapa según la invención se forma por coextrusión. Los procedimientos de coextrusión o de extrusión múltiple de este tipo son conocidos en general por el especialista. Una descripción del procedimiento de coextrusión se encuentra, por ejemplo, en el documento J. Nentwig "Kunststoff-Folien", 2ª edición, Hanser Verlag, Berlín (2000), pág. 58 a 60, a las que se hace referencia expresamente y que se hace objeto de la presente divulgación. Los ejemplos de fabricación allí descritos pueden trasladarse también a la fabricación de la lámina multicapa según la invención.

Por consiguiente la presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de una lámina multicapa, comprendiendo la lámina multicapa al menos una capa A, al menos una capa B, así como dado el caso otras capas, en particular igualmente al menos otra capa A, caracterizado por los siguientes pasos:

- 5 (a) extrusión de un material que contiene al menos un poliéster termoplástico para formar una lámina por lo que se forma al menos una capa A;
- (b) extrusión de un material que contiene almidón que puede procesarse termoplásticamente para formar una lámina, por lo que al menos se forma una capa B; y
- (c) unión superficial al menos parcial de capas individuales, por lo que se forma una lámina multicapa.

10 Los pasos individuales del procedimiento (a) a (c) se realizan preferentemente de manera simultánea en el procedimiento de coextrusión, en particular por extrusión de película soplada, extrusión de lámina plana, extrusión de lámina colada y/o formación por soplado.

La lámina multicapa puede cortarse según la finalidad de uso después de su fabricación en piezas con las dimensiones deseadas. Los restos de corte que se producen durante el corte se suministran al menos parcialmente al material para la extrusión de la capa B en el paso (b) y por consiguiente sirven como producto de reciclaje.

15 Finalmente la invención se refiere a un embalaje para alimentos, en particular para carne fresca, queso, fruta o verdura fresca, productos de panificación y pastelería, bebidas y/o café, que comprende la lámina multicapa según la invención.

A continuación se describe en detalle la invención mediante los ejemplos de realización.

La única figura muestra a modo de ejemplo una vista en sección de una lámina multicapa según la invención con una estructura de capas del tipo A-B-A.

20 **Ejemplo 1**

Fabricación de almidón termoplástico para la capa central (capa B)

Una mezcla de almidón de patata en cristales (63 % en peso), glicerina (23 % en peso) y sorbitol (14 % en peso) se vertió en un extrusor de doble husillo. La mezcla se mezcló de forma intensiva en el extrusor en un rango de temperaturas de 130 a 160 °C, habiéndose desgasificado al mismo tiempo la masa fundida para retirar el agua de la mezcla. Así se origina
25 una masa fundida homogénea que puede retirarse y granularse. El contenido en agua de la masa termoplásticamente procesable, homogeneizada de la forma descrita se encuentra entre el 3 y el 4 % en peso.

Mediante la mezcla y homogeneización del almidón en cristales con glicerina y sorbitol se fracturan las estructuras cristalinas del almidón, de forma que el almidón termoplástico, originado está presente en gran medida de forma amorfa. A diferencia de ello el almidón desestructurado que puede sintetizarse a partir del almidón en cristales, por ejemplo por calentamiento en agua, presenta todavía una cierta cristalinidad.
30

Ejemplo 2

Fabricación de una lámina de tres capas (lámina plana)

Se fabricó una lámina de tres capas (A-B-A) hecha de ácido poliláctico (PLA) / almidón termoplástico (TPS) / PLA. Como almidón se usó el almidón termoplástico – sorbitol / glicerina, sintetizado en el ejemplo de realización 1 con un contenido en agua del 3 al 4 % en peso. El ácido poliláctico usado (granulado de PLA, *Nature Works*) presentó un porcentaje del 1,4 %.
35

Los dos materiales (PLA y TPS) se condujeron simultáneamente con una instalación de coextrusión hacia la lámina de tres capas. Para ello el TPS se fundió en un extrusor de un husillo con una relación L/D de 33 en un rango de temperatura de 140 a 190 °C. El extrusor giró a una velocidad de giro de 100 rpm y generó, con un rendimiento de 25 kg/h, una presión de la masa de 13.000 kPa. En paralelo a ello se fundió PLA (temperatura de fusión 177 °C) en un segundo extrusor de un husillo (L/D = 30, temperatura 200 °C, velocidad de giro 20 rpm, presión de la masa 100 bares, rendimiento 10 kg/h). Las dos masas fundidas se unieron en un adaptador de coextrusión, en el que la corriente de masa fundida de PLA se dividió y cada mitad se condujo por encima o por debajo de la capa de almidón (- > capa exterior A). El sistema de tres capas así generado se extrajo a través de una boquilla de ranura ancha (T = 190 °C) mediante cilindros calentados (T = 25 °C, V = 3 m/min), se cortó a la anchura debida y se enrolló en forma de una bobina.
40
45

El espesor total de 400 µm de la lámina de tres capas así generada se componía de 2 x 50 µm (capas exteriores A) y 300 µm (capa central B).

Para la lámina de tres capas se determinaron las siguientes permeabilidades a gases:

Oxígeno (O ₂):	15,5 cm ³ /m ² d
Dióxido de carbono:	2,1 cm ³ /m ² d

Ejemplo 3

Fabricación de una lámina de tres capas según el ejemplo de realización 2 con una capa central mezclada previamente (capa B).

Análogamente al modo de proceder descrito en el ejemplo de realización 2 se fabricó una lámina de tres capas A-B-A con PLA como capa exterior (A). Para la capa central (B) se preparó una mezcla previa a partir del granulado de TPS (90 % en peso) sintetizado según el ejemplo de realización 1 y granulado de PLA (10 % en peso), se suministró al extrusor de un husillo y se fundió a una temperatura de 150 a 190 °C. El extrusor para la capa central giró a 100 rpm con un rendimiento de 25 kg/h y una presión de la masa de 12.000 kPa. En paralelo a ello se fundió PLA (temperatura de fusión 175 °C) en un segundo extrusor de un husillo (temperatura 185 - 200 °C, velocidad de giro 20 rpm, presión de la masa 130 bares, rendimiento 10 kg/h). Las dos masas fundidas se unieron en un adaptador de coextrusión en el que, según se ha descrito en el ejemplo de realización 2, la corriente de masa fundida de PLA se dividió y cada mitad se condujo por encima o por debajo de la capa de almidón (- > capa exterior A). El sistema de tres capas así generado se extrajo a través de una boquilla de ranura ancha (T = 190 °C) mediante cilindros calentados (T = 25 °C, V = 2,7 m/min), se cortó a la anchura debida y se enrolló en forma de una bobina.

El espesor total de 400 µm de la lámina de tres capas así generada se componía de 2 x 50 µm (capas exteriores A) y 300 µm (capa central B).

La lámina de tres capas mostró un enturbiamiento más fuerte en comparación con el ejemplo de realización 2, no obstante, se obtuvo un compuesto más estable en comparación con el ejemplo de realización 2 entre las capas exteriores (A) y la capa central (B).

Ejemplo 4

Fabricación de un almidón termoplástico modificado para la capa central (capa B).

Una mezcla de almidón de patata en cristales (56,5 % en peso), glicerina (20,5 %), sorbitol (13 %) y PLA (10 %) se vertió en un extrusor de doble husillo. La mezcla se mezcló de forma intensiva en el extrusor en un rango de temperaturas de 130 a 160 °C, habiéndose desgasificado la masa fundida al mismo tiempo para retirar el agua de la mezcla. De forma similar al ejemplo de realización 1 se originó una masa fundida homogénea que puede retirarse y granularse. El contenido en agua de la masa procesable termoplásticamente, homogeneizada de la forma descrita se encuentra entre el 3 y el 4 % en peso.

Ejemplo 5

Fabricación de una lámina de tres capas según el ejemplo de aplicación 2 con almidón termoplástico cambiado en la capa central (capa B).

Análogamente al modo de proceder descrito en los ejemplos de realización 2 y 3 se fabricó una lámina de tres capas A-B-A con PLA como capa exterior (A). Para la capa central (B) se suministró al extrusor el compuesto de almidón / PLA procesable termoplásticamente, descrito en el ejemplo de realización 4, y se fundió a una temperatura de 140 a 195 °C. El extrusor para la capa central giró a 90 rpm con un rendimiento de 25 kg/h y una presión de la masa de 11.500 kPa.

En paralelo a ello se fundió PLA (temperatura de fusión 180 °C) en un segundo extrusor de un husillo (temperatura 190 - 200 °C, velocidad de giro 25 rpm, presión de la masa 12.000 kPa, rendimiento 10 kg/h).

Las dos masas fundidas se unieron en un adaptador de coextrusión en el que, según se ha descrito en los ejemplos de realización 2 y 3, la corriente de masa fundida de PLA se dividió y cada mitad se condujo por encima o por debajo de la capa de almidón (- > capa exterior A). El sistema de tres capas así generado se extrajo a través de una boquilla de ranura ancha (T = 185 °C) mediante cilindros calentados (T = 35 °C, V = 3,1 m/min), se cortó a la anchura debida y se enrolló en forma de una bobina.

El espesor total de 400 µm de la lámina de tres capas así generada se componía de 2 x 50 µm (capas exteriores A) y 300 µm (capa central B).

La lámina de tres capas mostró un enturbiamiento más fuerte en comparación con las muestras fabricadas según los ejemplos de realización 2 y 3, no obstante, se obtuvo un compuesto más estable en comparación con los ejemplos de realización 2 y 3 entre las capas exteriores (A) y la capa central (B).

Ejemplo 6

Según el ejemplo 2, no obstante, se añadió al ácido poliláctico (PLA) para la capa exterior un polímero de etileno / metilacrilato funcionalizado con aproximadamente el 3 % en peso de anhídrido de ácido maleico en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso, referido a la composición global de la capa de PLA. La lámina de tres capas así obtenida presentaba una unión entre las capas individuales más fuerte en comparación con el producto descrito en el ejemplo 2.

Ejemplo 7

Fabricación de una lámina de tres capas (lámina soplada)

Se fabricó una lámina de tres capas (A-B-A) hecha de ácido poliláctico (PLA) / almidón termoplástico (TPS) / PLA. Como almidón se usó el almidón termoplástico de sorbitol / glicerina, sintetizado en el ejemplo de realización 1 con un contenido en agua del 3 al 4 % en peso. El ácido poliláctico usado (granulado de PLA, *Nature Works*) presentaba una porcentaje del 1,4 %.

Los dos materiales (PLA y TPS) se condujeron simultáneamente con una instalación de coextrusión hacia la lámina de tres capas. Para ello el TPS se fundió en un extrusor de un husillo (Dr. Collin Ø 45 x 25 D) en un rango de temperaturas de 140 a 160 °C. El extrusor giró a una velocidad de giro de 20 rpm y generó, con un rendimiento de 7 kg/h, una presión de la masa de 13.000 kPa. En paralelo a ello se fundió PLA en un segundo extrusor de un husillo (Dr. Collin Ø 30 x 25 D, temperatura 160 - 190 °C, velocidad de giro 60 rpm, presión de la masa 14.000 kPa, rendimiento aproximadamente 15 kg/h). Las dos masas fundidas se unieron en una boquilla anular (boquilla de soplado de tres capas Ø 80 mm, hendidura anular 1,1 mm), en la que la corriente de masa fundida de PLA se dividió y cada mitad se condujo por encima o por debajo de la capa de almidón (- > capa exterior A). El sistema de tres capas así generado se extrajo con una relación de soplado de 3,5 y una velocidad de 4,5 rpm en forma de tubo flexible con un espesor total de lámina de aproximadamente 50 µm y una anchura de apoyo de 325 mm sobre un cilindro cromado y cauchutado (anchura 400 mm) y se enrolló en forma de una bobina. La relación porcentual de espesores de la lámina multicapa obtenida A-B-A se determinó en 20-60-20.

Ejemplo 8

Según el ejemplo 7, no obstante, se añadió al ácido poliláctico (PLA) para la capa exterior un polímero de etileno / metilacrilato funcionalizado con aproximadamente el 3 % en peso de anhídrido de ácido maleico en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso, referido a la composición global de la capa de PLA. La lámina de tres capas así obtenida presentaba una unión entre las capas individuales más fuerte en comparación con el producto descrito en el ejemplo 7

Ejemplo 9

Según el ejemplo 8, no obstante, se añadió además al ácido poliláctico (PLA) para la capa exterior un 5 % en peso, referido al compuesto total de la capa de PLA (ECOFLEX® de la BASF AG), de copoliéster alifático / aromático. El sistema así obtenido presentaba una mejor procesabilidad en comparación a la receta según el ejemplo 13.

Ejemplo 10

La forma de proceder según el ejemplo 7, no obstante, se usó un almidón termoplástico de glicerina / sorbitol sintetizado según el ejemplo de realización 1 con un contenido en agua de aproximadamente el 2,5 % en peso. El sistema así obtenido presentó respecto al ejemplo 7 una procesabilidad mejorada en el extrusor y una menor formación de burbujas en la capa central.

La invención ha sido descrita anteriormente mediante los ejemplos de realización a modo de ejemplo. Se entiende con ello que la invención no se limita a los ejemplos de realización descritos. Existen, por el contrario, para el especialista múltiples posibilidades de cambio y modificación en el marco de la invención, y el ámbito de protección de la invención se fija en particular mediante las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Lámina multicapa, en particular para finalidades de embalaje, comprendiendo al menos una primera capa A y al menos una segunda capa B, conteniendo la capa B almidón termoplástico y conteniendo la capa A poliéster termoplástico y al menos un adyuvante de procesamiento en una cantidad de hasta el 5 % en peso referido a la composición total de la capa A, siendo elegido el adyuvante de procesamiento a partir de polímeros que contienen un esqueleto polimérico, que se modifica con grupos reactivos, pudiéndose mezclar el polímero del esqueleto polimérico con al menos un componente polimérico de la capa A de la lámina multicapa y siendo apropiados para reaccionar químicamente los grupos reactivos con al menos un componente polimérico de la capa B de la lámina multicapa.
- 2.- Lámina multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliéster termoplástico contenido en la capa A es un poliéster termoplástico degradable biológicamente según la norma EN 13432.
- 3.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el poliéster termoplástico es un biopolímero a base de uno o varios ácidos polihidroxicarboxílicos.
- 4.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el poliéster termoplástico se selecciona del grupo compuesto por los poli[hidroxiálcanoatos] (PHA); los poli[alquilensuccinatos] (PAS) como, por ejemplo, poli[butilensuccinato] (PBS), poli[alquiltereftalatos] (PAT) como, por ejemplo, poli[etilentereftalato] (PET), copoliésteres alifáticos aromáticos y poli[p-dioxanona] (PPDO) así como copolímeros y mezclas de ellos.
- 5.- Lámina multicapa según la reivindicación 4, **caracterizada porque** el poli[hidroxiálcanoato] (PHA) se selecciona del grupo compuesto por poli[hidroxiétnanoato] (por ejemplo ácido poliglicólico, PGA), poli[hidroxiopropanoato] (por ejemplo, ácido poliláctico, poliláctido PLA), poli[hidroxiбутanoato] (por ejemplo, ácido polihidroxibutírico, PHB), poli[hidroxiپentanoato] (por ejemplo, polihidroxi valerato, PHV) y poli[hidroxihexanoato] (por ejemplo, policaprolactona, PCL), así como copolímeros y mezclas de ellos.
- 6.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa B se obtiene al menos parcialmente partiendo de almidón que puede procesarse termoplásticamente con un contenido en agua menor del 6 % en peso, preferentemente menor del 3 % en peso, referido a la composición total del almidón.
- 7.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa B contiene un almidón termoplástico, que se caracteriza **porque** una lámina fabricada del almidón termoplástico presenta una resistencia a la tracción según la norma DIN 53455 de 2 a 10 N/mm², en particular de 4 a 8 N/mm² y/o un alargamiento a la rotura según la norma DIN 53455 del 80 al 200 %, en particular del 120 al 180 %.
- 8.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el almidón termoplástico puede obtenerse por (a) mezcla de almidón y/o un derivado del almidón con al menos un 15 % en peso de un plastificante, como por ejemplo, glicerina y/o sorbitol, (b) suministro de energía térmica y/o mecánica y (c) eliminación al menos parcial del contenido natural de agua del almidón o del derivado del almidón hasta un contenido de agua menor del 6 % en peso.
- 9.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa A está hecha esencialmente de poliéster termoplástico y/o la capa B esencialmente de almidón termoplástico.
- 10.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa B está hecha esencialmente de una combinación de polímeros que contiene almidón termoplástico y al menos otro material termoplástico, en particular poliéster termoplástico.
- 11.- Lámina multicapa según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el otro material termoplástico está contenido en la combinación de polímeros en una cantidad del 1 al 80 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, referido al peso total de la combinación de polímeros.
- 12.- Lámina multicapa según la reivindicación 10 u 11, **caracterizada porque** el otro material termoplástico está contenido en la combinación de polímeros en forma de un producto de reciclaje de la lámina multicapa.
- 13.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina posee un espesor total de 100 a 2.000 µm, en particular de 200 a 800 µm.
- 14.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** las capas individuales poseen respectivamente un espesor de 10 a 1.000 µm, en particular de 10 a 700 µm.
- 15.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina es una lámina de tres capas con la siguiente estructura de capas: capa A – capa B – capa A.

- 16.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** entre la capa A y la capa B hay prevista al menos una capa adhesiva H, en particular una capa adhesiva H de copolímero en bloques.
- 17.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina es una lámina de tres capas con la siguiente estructura de capas: capa A – capa adhesiva H – capa B – capa adhesiva H - capa A.
- 5 18.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina presenta una resistencia a la tracción según la norma DIN 53455 de 10 a 40, en particular de 15 a 30 N/mm².
- 19.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina presenta, a una temperatura de 23 °C, 50 % HR (humedad relativa) y un espesor de lámina de 400 µm, una permeabilidad al oxígeno según la norma ASTM F 1927-98 de 1 a 50, en particular de 1,5 a 20 cm³/m²d.
- 10 20.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina presenta, a una temperatura de 23 °C, 75 % HR y un espesor de lámina de 400 µm, una permeabilidad al vapor de agua según la norma ASTM F 1249 de 1 a 100, en particular de 2 a 10 cm³/m²d.
- 21.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina presenta, a una temperatura de 23 °C, 50 % HR y un espesor de lámina de 400 µm, una permeabilidad al dióxido de carbono según la norma ASTM D 1434 de 0,5 a 5, en particular de 1 a 2,5 cm³/m²d.
- 15 22.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** al menos una capa de la lámina está formada por extrusión, en particular por extrusión de película soplada, extrusión de lámina plana, extrusión de lámina colada y/o conformación por soplado.
- 23.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** todas las capas de la lámina están formadas por extrusión, en particular por extrusión de película soplada, extrusión de lámina plana y/o conformación por soplado.
- 20 24.- Lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la lámina se forma por coextrusión.
- 25.- Procedimiento para la fabricación de una lámina multicapa según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la lámina multicapa al menos una capa A, al menos una capa B, así como dado el caso otras capas, en particular dado el caso al menos otra capa A, **caracterizado por:**
- 25 (a) extrusión de un material que contiene al menos un poliéster termoplástico para formar una lámina, por lo que se forma al menos una capa A;
- (b) extrusión de un material que contiene almidón que puede procesarse termoplásticamente para formar una lámina, por lo que al menos se forma una capa B; y
- 30 (c) unión superficial al menos parcial de las capas individuales, por lo que se forma una lámina multicapa.
- 26.- Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado porque** los pasos del procedimiento (a) a (c) se realizan simultáneamente en el procedimiento de coextrusión, en particular por extrusión de película soplada, extrusión de lámina plana, extrusión de lámina colada y/o conformación por soplado.
- 35 27.- Procedimiento según la reivindicación 25 o 26, **caracterizado porque** la lámina multicapa se corta según la finalidad de uso después de su fabricación en piezas con las dimensiones deseadas.
- 28.- Procedimiento según la reivindicación 27, **caracterizado porque** los restos del corte que se producen durante el corte se suministran al menos parcialmente al material para la extrusión de la capa B en el paso (b).
- 40 29.- Embalaje para alimentos, en particular para carne fresca, productos de panificación y pastelería, queso, fruta o verdura fresca, bebidas y/o café, que comprende una lámina multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 24.



Fig. 1