



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 119**

51 Int. Cl.:

**B32B 7/12** (2006.01) **B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01) **B65D 65/02** (2006.01)

**B65D 65/40** (2006.01) **B65D 65/46** (2006.01)

**B65D 75/26** (2006.01) **B65D 81/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08750495 .7**

96 Fecha de presentación : **30.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2152510**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54

Título: **Películas polímeras multicapas biodegradables y envases producidos a partir de las mismas.**

30

Prioridad: **30.04.2007 GB 0708327**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.05.2011**

73

Titular/es: **EVAP ENVIROMENTALS LIMITED**  
**Mill Hill Braegate Lane Colton**  
**Tadcaster, North Yorkshire LS24 8EW, GB**

72

Inventor/es: **Twist, Cyril**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 119 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

Películas polímeras multicapas biodegradables y envases producidos a partir de las mismas.

La presente invención se refiere a películas polímeras, por ejemplo para uso en envasado, y especialmente para el envasado de productos de plantas frescas, por ejemplo bajo condiciones de atmósfera controlada.

- 5 El envasado de productos de plantas frescas bajo condiciones de atmósfera controlada se ha usado ampliamente hasta ahora para ampliar el tiempo de almacenamiento de una amplia variedad de productos frescos, por ejemplo patatas, champiñones, fresas, maíz dulce, uvas, plátanos, etc.

10 Aunque los envases hechos a mano de alcohol polivinílico biodegradables se han usado con éxito para ampliar los tiempos de almacenamiento de dichos productos de plantas, se han encontrado problemas cuando los envases hechos a partir de alcohol polivinílico se han realizado en máquinas de envasado de alta velocidad.

15 Una propuesta para la reducción de estos problemas con las máquinas de envasado de alta velocidad, ha sido usar películas en forma de producto co-extruido de un alcohol polivinílico que tiene una solubilidad en agua relativamente alta y una temperatura de fusión relativamente alta con un alcohol polivinílico que tiene una solubilidad en agua relativamente baja y una temperatura de fusión relativamente baja. Seleccionando adecuadamente la diferencia en las temperaturas de fusión entre los alcoholes polivinílicos que forman las superficies interior y exterior de los alcoholes polivinílicos, dichos productos co-extruidos pueden hacer posible el uso de dichas películas en maquinaria de envasado de alta velocidad convencional. Sin embargo, la solubilidad a baja temperatura de la superficie interior de dichas películas puede conducir a su rotura cuando están expuestas a alta humedad y mojado dentro de los envases cuando los envases contienen producto fresco.

20 Otro problema con películas producidas a partir de alcoholes polivinílicos únicamente, es sus propiedades barrera casi cero contra la humedad. Aunque esto puede ser ventajoso en algunos casos, por ejemplo cuando es importante mantener los contenidos de un envase seco, esto puede igualmente conducir a una pérdida de peso inaceptable del producto envasado. Por ello, es deseable ser capaces de proporcionar películas con diferentes coeficientes de transmisión de vapor de agua para uso en diferentes usos finales de las películas, por ejemplo altos coeficientes de transmisión de vapor de agua para envases de productos con altos coeficientes de respiración y más bajos coeficientes de transmisión de vapor de agua para productos con más bajos coeficientes de transmisión de vapor de agua.

30 A diferencia de las películas respetuosas con el medioambiente comercialmente disponibles tal como el celofán (o celulosa regenerada) y las fabricadas a partir de ácido poliláctico, las películas de alcohol polivinílico sopladas son relativamente rígidas y flexibles, y actualmente dichas películas de alcohol polivinílico son probablemente la única opción amistosa con el medioambiente para la obtención de películas con alto brillo y transparencia para envasado de productos de peso pesado, por ejemplo patatas, cebollas, chirivías, etc. De acuerdo con ello, es deseable que las películas para uso en envasado de productos de plantas frescas tengan un contenido substancial en alcohol polivinílico. Sin embargo, estas generalmente necesitan también ser termo-sellables.

35 El problema con el suministro de películas de alcohol polivinílico con termo-sellabilidad, es que dicho sellado se logra de manera deseable usando materiales disponibles comercialmente que son biodegradables y compostables, que son termoplásticos y adecuados para uso en contacto con alimentos, que tienen una baja temperatura de fusión, y que son capaces de resistir alta humedad tal como la que se encuentra dentro de envases hechos a partir de las películas.

40 El ácido poliláctico tiene propiedades que le hacen adecuado como una capa termo-sellable para películas de alcohol polivinílico, excepto que el ácido poliláctico generalmente tiene pobre compatibilidad con el alcohol polivinílico. Por ello, se ha propuesto, hasta ahora, usar capas de unión para mejorar el pegado de capas de ácido poliláctico a capas de alcohol polivinílico para formar películas para envasado multi-capas. Sin embargo, los materiales que se han propuesto como adecuados para la formación de capas de unión entre ácido poliláctico y alcohol polivinílico no son, en general, amistosas con el medioambiente. Además, el uso de dichas capas de unión hasta ahora propuestas complica el procedimiento para la producción de las propias películas para envasado, por ejemplo la necesidad de usar técnicas de recubrimiento por extrusión para formar las capas de unión, agregándose, de esta forma, al coste de las películas resultantes. Además, las capas de unión a base de poliolefina convencional presentan, generalmente, altas barreras al vapor de agua.

50 Las Patentes AT 410 079 y WO 98/09812 divulgan películas para envasado biodegradables flexibles con una capa barrera del gas de alcohol polivinílico central y dos capas de ácido poliláctico exteriores que sirven para proteger la capa de polivinilo contra la humedad.

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan películas polímeras tal como se definen en la reivindicación 1.

El ácido poliláctico, o primera capa, permite, generalmente, variar las propiedades barrera contra la humedad de películas de la presente invención, y particularmente la respirabilidad a la humedad de las películas, por ejemplo mediante la variación de los espesores de la capa de ácido poliláctico.

5 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden usarse como materiales para envasado amistosos para el medioambiente que tienen buenas resistencias al impacto combinadas con alto brillo y transparencia, y que pueden usarse para envases de cargas relativamente pesadas de productos vegetales frescos.

10 El uso de ácido poliláctico para forma una superficie de las películas, combinado con la presencia de una capa de alcohol polivinílico como una capa interna dentro de las películas, puede servir para incrementar la resistencia de las superficies internas de envases hechos a partir de las películas para resistir los efectos de alta humedad y productos húmedos, por ejemplo patatas, zanahorias, etc., dentro de los envases.

La capa o capas intermedias entre la capa de ácido poliláctico y la capa de alcohol polivinílico sirve para proporcionar una unión entre la capa de ácido poliláctico y la capa de alcohol polivinílico. Estas se pueden formar separadamente de las capas de ácido poliláctico y de alcohol polivinílico, pero preferiblemente se forman simultáneamente con las capas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico, por ejemplo mediante extrusión simultánea.

15 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden estar constituidas por una capa exterior formada substancialmente a partir de ácido poliláctico y la otra capa exterior formada substancialmente de alcohol polivinílico, con la capa o capas intermedias hechas de la mezcla, sirviendo la capa de la mezcla como capas de unión entre las primera y segunda capas exteriores. No obstante, la capa de alcohol polivinílico tiene preferiblemente una o más capas adicionales sobre ella, con lo cual la capa de alcohol polivinílico se transforma en una capa interna de las películas. En general, la capa o capas intermedias formadas a partir de mezclas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico puede servir, en este caso, como capas de unión entre las capas exteriores de ácido poliláctico y las capas interiores de alcohol polivinílico.

Igualmente, las mezclas pueden servir como capas de unión entre las segundas capas, hechas a partir de alcohol polivinílico, y capas adicionales de las películas sobre las capas de alcohol polivinílico.

25 El ácido poliláctico usado para películas de la presente invención tiene, preferiblemente, una temperatura de iniciación del sellado de al menos 80°C. Esto puede hacer posible que las capas exteriores hechas a partir de ácido poliláctico sean termo-selladas a las superficies adecuadas. El ácido poliláctico puede usarse sobre sí mismo para producir superficies termo-sellables, pero puede también usarse mezclado con otros materiales polímeros, por ejemplo alcohol polivinílico.

30 El alcohol polivinílico usado para películas de la presente invención tiene, preferiblemente, un grado de hidrólisis de desde 79 hasta 92%, más preferiblemente desde 80 hasta 88%. Igualmente, preferiblemente tiene una viscosidad de desde 3 hasta 32, y más preferiblemente desde 5 hasta 10 mPa.s (DIN 53015).

35 La capa de alcohol polivinílico, o segunda capa, de películas de la presente invención puede contener ácido poliláctico. Sin embargo, preferiblemente están substancialmente exentas del mismo. Cuando se usan mezclas de alcohol polivinílico y ácido poliláctico, estas capas no contienen, preferiblemente, más del 20%, más preferiblemente no más del 10%, en peso de ácido poliláctico. La inclusión de ácido poliláctico a la capa de alcohol polivinílico puede proporcionar a dichas capas capacidad de pelado. Sin embargo, puede lograrse igualmente la capacidad de pelado mediante la inclusión de capas hechas a partir de mezclas de derivados de celulosa y ácido poliláctico.

40 La cantidad de ácido poliláctico en la capa intermedia se reduce, preferiblemente, a un máximo de 90% en peso, cuando se incluye ácido poliláctico en la dicha segunda capa.

45 Las capas intermedias de películas de acuerdo con la presente invención están constituidas por mezclas de ácido poliláctico con alcohol polivinílico. El ácido poliláctico para las capas intermedias es, preferiblemente, tal como se define en la presente invención más adelante para uso en dichas primeras capas de las películas, y el alcohol polivinílico es, preferiblemente, tal como se define en la presente invención más adelante en dichas segundas capas de las películas.

Las capas intermedias están constituidas preferiblemente por mezclas de desde 2 hasta 90% en peso de ácido poliláctico, y desde 98 hasta 10% en peso de alcohol polivinílico.

50 Cuando se usa una única capa intermedia entre las capas de ácido poliláctico y de alcohol polivinílico, esta contiene, preferiblemente, al menos 20% en peso, más preferiblemente desde 40 hasta 95% en peso, de alcohol polivinílico, y al menos 2% en peso, más preferiblemente desde 60 hasta 5% en peso, de ácido poliláctico, reduciéndose preferiblemente el peso de ácido poliláctico hasta un máximo de 90% en peso cuando la dicha segunda capa contiene ácido poliláctico.

55 Cuando están presentes dos o más capas intermedias de mezclas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico entre la capa de ácido láctico y la capa de alcohol polivinílico, las cantidades relativas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico en las capas intermedias respectivas están seleccionadas preferiblemente de manera tal que la cantidad de ácido

poliláctico en ellas disminuye desde la capa a la capa adyacente y la cantidad de alcohol polivinílico aumenta desde la capa a la capa adyacente a partir de la capa del ácido poliláctico.

5 El uso de cantidades diferentes de ácido poliláctico y de alcohol polivinílico en las diversas capas intermedias entre la capa de ácido poliláctico y la capa de alcohol polivinílico puede servir para reducir el rizado, arrugado y distorsión de la película en general de las películas.

10 Cuando están presentes tres capas intermedias entre la dicha primera capa de ácido poliláctico y la dicha segunda capa de alcohol polivinílico, la capa intermedia más próxima a la capa de alcohol polivinílico contiene, preferiblemente, desde 45 hasta 90% de alcohol polivinílico y desde 10 hasta 55% de ácido poliláctico, la capa más próxima a la capa de ácido poliláctico contiene, preferiblemente, desde 90 hasta 45% de ácido poliláctico y desde 10 hasta 55% de alcohol polivinílico, y la capa intermedia entre estas dos capas intermedias contiene, preferiblemente, cantidades intermedias de ácido poliláctico y alcohol polivinílico, por ejemplo aproximadamente 50% de ambas.

15 Aunque las películas de acuerdo con la presente invención pueden tener una capa exterior de ácido poliláctico y una segunda capa exterior de alcohol polivinílico, opcionalmente conteniendo ácido poliláctico, con una o más capas intermedias, generalmente se prefiere incluir una o más capas adicionales sobre una o la otra de dichas capas exteriores, y particularmente sobre la dicha segunda capa. Preferiblemente, dichas capas adicionales se incluyen para proteger las capas de alcohol polivinílico formando un sándwich de capas de alcohol polivinílico entre la capa de unión de ácido poliláctico/alcohol polivinílico y la dicha capa o capas adicionales. Esto puede usarse con ventaja cuando se usan películas de la presente invención para envasar productos de plantas.

20 Cuando están presentes, la capa o capas adicionales polímeras son preferiblemente biodegradables, contribuyendo, de esta forma, a la biodegradabilidad de las propias películas que resultan de la presencia de las capas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico.

Los ejemplos de capas polímeras adicionales que pueden usarse incluyen capas de ácido poliláctico o de celulosa o de sus derivados, por ejemplo ésteres de celulosa, preferiblemente acetato de celulosa.

25 Cuando dicha capa o capas adicionales están presentes, preferiblemente estas están unidas a la capa de alcohol polivinílico mediante una mezcla de ácido poliláctico y alcohol polivinílico, por ejemplo, tal como se describe en la presente invención más adelante entre las capas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico.

30 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden contener uno o más aditivos en una o más de sus capas, pro ejemplo, adyuvantes de procesamiento, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento o agentes antibloques. Además, pueden incluirse plastificantes en una o más de las capas, por ejemplo para proporcionar una diferencia en la temperatura de sellado entre superficies opuestas de las películas.

Las películas de acuerdo con la presente invención pueden ser de diferentes espesores, por ejemplo pueden tener un espesor total de desde 15 hasta 250  $\mu\text{m}$  para uso como películas para envasado, o mucho más gruesas, por ejemplo desde 200 hasta 2.000  $\mu\text{m}$  de espesor para uso como bandejas de envasado.

35 Las diversas capas de películas de acuerdo con la presente invención serán en general de espesores diferentes. Las capas exteriores formadas a partir de ácido poliláctico tienen, preferiblemente, espesores de desde 3 hasta 50  $\mu\text{m}$ , las capas hechas a partir de mezclas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico tienen preferiblemente espesores de desde 3 hasta 50  $\mu\text{m}$ , y las capas de alcohol polivinílico en películas de la presente invención son, preferiblemente, de un espesor de desde hasta 150  $\mu\text{m}$ .

40 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden producirse usando procedimientos conocidos, por ejemplo extrusión, preferiblemente incluyendo soplado, colada o laminación. Generalmente, se prefiere componer mezclas de ácido poliláctico y alcohol polivinílico antes de extruirlas para formar capas individuales de películas de la presente invención.

45 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden en general usarse en contacto directo entre las capas exteriores que contienen poliláctico y alimentos, y, como un resultado de ello, los problemas con la migración no deseable que ocurre por el contacto directo con alcohol polivinílico, pueden reducirse hasta límites aceptables o evitarse.

50 Las propiedades barrera del vapor de humedad de las películas de la presente invención pueden alterarse variando el espesor de las capas que contienen ácido poliláctico que están presentes en las películas. Los resultados mostrados en la Tabla siguiente indican que el aumento de la cantidad de alcohol polivinílico en las mezclas sirve para mejorar el pegado de las capas exteriores de las películas a las capas intermedias. La Tabla indica igualmente que aumentando la cantidad de alcohol polivinílico en la capa intermedia se mejora la unión a la capa de alcohol polivinílico y que aumentando el contenido de alcohol polivinílico de la capa intermedia se disminuye el pegado a la capa de ácido poliláctico.

55 Los envases de acuerdo con la presente invención pueden adoptar formas convencionales, por ejemplo envases formados mediante el sellado de las películas con ellas mismas o en la forma de recipientes de otros materiales, los

cuales son ellos mismos biodegradables, con películas de la presente invención que actúan, a continuación, como tapas o membranas de sellado para los recipientes.

Los envases de acuerdo con la presente invención pueden usarse para almacenar productos de plantas frescas, por ejemplo en una atmósfera controlada.

5 Los Ejemplos siguientes se muestran únicamente a modo de ilustración.

### **Ejemplos 1**

10 Se extruyeron mezclas de ácido poliláctico (denominado como PLA en la Tabla siguiente) y alcohol polivinílico (denominado como PVA en la Tabla siguiente) para formar películas individuales, las cuales se termo-sellaron a películas hechas o bien a partir de ácido poliláctico con una temperatura de iniciación de sellado de al menos 80°C o bien a partir de alcohol polivinílico con temperaturas de solubilidad en agua alta, media o baja. Igualmente, se investigó la capacidad de pelado de estas películas a partir de bandejas hechas a partir de ácido poliláctico.

#### Tabla

Mezcla	Temp. solubilidad en agua del PVA (°C)	Pegado a PVA	Pegado a PLA
10% PVA/90% PLA	70	ligero	bueno
20% PVA/80% PLA	70	ligero	bueno
50% PVA/50% PLA	70	ligero	bueno
60% PVA/40% PLA	10	bueno	bueno
65% PVA/35% PLA	<5	bueno	bueno
70% PVA/30% PLA	20	bueno	ligero
80% PVA/20% PLA	20	bueno	ligero

### **Ejemplo 2**

15 Se produjo una película polímera de tres capas mediante la coextrusión de una primera capa exterior de ácido poliláctico, una capa núcleo de una mezcla de 80% en peso de ácido poliláctico y 20% en peso de alcohol polivinílico, y una segunda capa exterior de alcohol polivinílico, siendo las capas del alcohol polivinílico del núcleo y la segunda exterior menores de 5°C y 10°C, respectivamente.

La primera capa exterior era de un espesor de 15 µm, la capa del núcleo era de un espesor de 5 µm, y la segunda capa exterior era de un espesor de 15 µm.

### **Ejemplo 3**

20 Se produjo una película de cinco capas mediante extrusión a través de una matriz de cinco capas, una primera capa exterior de ácido poliláctico, una primera capa intermedia de la mezcla de 80% en peso de alcohol polivinílico y 20% en peso de ácido poliláctico, una segunda capa intermedia, o capa central, de alcohol polivinílico, una tercera capa intermedia de la mezcla usada para la primera capa intermedia, y una segunda capa exterior de 92% en peso de ácido poliláctico y 8% en peso de un modificador de impacto que actuó como una adyuvante de procesamiento.

25 La primera capa exterior y la segunda capa exterior fueron ambas de un espesor de 10 µm, la segunda capa intermedia, o capa central, fue de un espesor de 15 µm, y la primera y tercera capas intermedias fueron ambas de un espesor de 5 µm, siendo el espesor total de la película de 45 µm.

30 La película coextruida tenía una opalescencia de 4 y un brillo de 78 de acuerdo con ASTM D1003, un coeficiente de transmisión de oxígeno de 9 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/día (ASTM F1927-98). El coeficiente de transmisión de vapor de humedad de la película fue de aproximadamente 250 g/m<sup>2</sup>/día tropical.

La película se usó para producir envases de 2,5 kg de patatas realizados en forma vertical rellenos sellando la película usando una pinza de termo-sellado para sellar térmicamente las segundas capas exteriores de las películas entre sí, conteniendo los envases un espacio muerto del 20%.

35 Los envases sobrevivieron satisfactoriamente a un ensayo de caída en el cual cayeron sobre una superficie dura desde una distancia de 1 metro.

**Ejemplo 4**

5 Se produjo una película de cinco capas mediante extrusión a través de una matriz de cinco capas, una primera capa exterior de ácido poliláctico, una primera capa intermedia de la mezcla de 55% en peso de alcohol polivinílico y 45% en peso de ácido poliláctico, una segunda capa intermedia de una mezcla de 65% en peso de ácido poliláctico y 35% de alcohol polivinílico, una tercera capa intermedia de alcohol polivinílico, y una segunda capa exterior de celulosa regenerada.

La primera capa exterior y la segunda capa exterior fueron ambas de un espesor de 10  $\mu\text{m}$ , la segunda capa intermedia fue de un espesor de 15  $\mu\text{m}$ , y la primera y tercera capas intermedias fueron ambas de un espesor de 5  $\mu\text{m}$ , siendo el espesor total de la película de 45  $\mu\text{m}$ .

10

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Películas polímeras que comprenden una primera capa que consiste substancialmente en ácido poliláctico, una segunda capa que consiste substancialmente en alcohol polivinílico y al menos una capa intermedia entre las mismas, consistiendo substancialmente la capa o capas intermedias en una mezcla de ácido poliláctico con alcohol polivinílico.
- 2.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo una única capa intermedia entre la dicha primera capa y la dicha segunda capa.
- 3.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo al menos dos capas intermedias entre la dicha primera capa y la dicha segunda capa.
- 10 **4.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 3, en las que las cantidades relativas de ácido poliláctico con alcohol polivinílico en las dichas capas intermedias están seleccionadas de manera tal que la proporción de ácido poliláctico disminuye en capas intermedias sucesivas a partir de la capa intermedia adyacente a la dicha primera capa.
- 15 **5.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que la dicha mezcla o mezclas está constituida cada una por desde 2 hasta 90% en peso de ácido poliláctico, y desde 98 hasta 10% en peso de alcohol polivinílico.
- 6.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 2, en las que la dicha mezcla contiene desde 40 hasta 95% en peso de alcohol polivinílico y desde 60 hasta 5% en peso de ácido poliláctico.
- 20 **7.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el alcohol polivinílico tiene un grado de hidrólisis de desde 79 hasta 96%.
- 8.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que la dicha segunda capa contiene ácido poliláctico.
- 9.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que la dicha primera capa forma una superficie exterior de las películas.
- 25 **10.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que la dicha primera y segunda capas forman las superficies exteriores de las películas.
- 11.** Películas polímeras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tienen al menos una capa adicional sobre la dicha segunda capa.
- 30 **12.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 11, en las que la dicha al menos una capa adicional sobre la segunda capa que consiste substancialmente en ácido poliláctico o en las que la dicha al menos una capa adicional sobre la segunda capa comprende una mezcla de derivados de celulosa y ácido poliláctico.
- 13.** Películas polímeras de acuerdo con la reivindicación 11, en las que una capa intermedia que consiste substancialmente en una mezcla de ácido poliláctico y alcohol polivinílico está dispuesta entre la dicha segunda capa y dicha al menos una capa adicional.
- 35 **14.** Envases que comprenden un artículo, por ejemplo material de planta fresca envasado en una atmósfera controlada, envasado en una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.