

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 041**

51 Int. Cl.:
C08L 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05794066 .0**

96 Fecha de presentación: **18.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1802698**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Película de barrera**

30 Prioridad:
18.10.2004 AU 2004905987

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.10.2012

73 Titular/es:
**PLANTIC TECHNOLOGIES LIMITED
51 BURNS ROAD
ALTONA, VICTORIA 3018, AU**

72 Inventor/es:
**HENDERSON-RUTGERS, Rulande;
FINK, Mark y
OAKLEY, Nicholas Roy**

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 388 041 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de barrera.

5 Esta invención se refiere a una película de barrera para su uso en envasado para impedir la transferencia en fase gaseosa de dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno dentro y fuera de productos envasados, particularmente productos alimenticios sólidos y líquidos.

Antecedentes de la invención

10 El mantenimiento de alimentos y bebidas frescos es un reto significativo para la industria del envasado. La mayoría de los materiales de envasado comunes son muy malos en la detención de la transferencia de gases dentro y fuera del alimento envasado. A lo largo de los últimos treinta años, se ha desarrollado una industria para proporcionar capas de película de barrera. Estas películas se usan para detener la transferencia de gases tales como vapor de agua, O₂, CO₂ y N₂ adentro y afuera de alimentos y bebidas.

15 Se ha usado plástico como material de envasado durante más de sesenta años y sigue evolucionando a través de la creciente demanda del mercado y a través de desarrollos técnicos. Un requisito importante de muchos envases de plástico es mantener el alimento y la bebida frescos. La principal causa de descomposición de alimentos y bebidas es la infiltración de oxígeno que conduce a oxidación.

20 Los plásticos de materia prima tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y polietileno (PE) tienen todos algo de barrera frente al O₂ y al H₂O. Esta barrera es proporcional al espesor de la capa de barrera. Tres factores impulsan la necesidad de plásticos con rendimiento de barrera superior, en primer lugar el abandono del vidrio y estaño/aluminio debido a su peso, coste y fragilidad, en segundo lugar la reducción del espesor de los materiales plásticos para hacerlos más económicos y en tercer lugar el requisito de vida útil prolongada ya que se envasa más alimento en tamaños de ración cada vez más pequeños. Esto ha conducido al desarrollo de materiales que potencian significativamente las propiedades de barrera de envases de plástico de consumo común.

25 El primer material de barrera de alto rendimiento satisfactorio fue el poli(cloruro de vinilideno) (PVDC). Es un derivado del PVC y por tanto se observa que tiene un perfil medioambiental negativo similar.

Actualmente, los otros materiales de barrera comunes en el mercado son copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), nailones (por ejemplo, MXD6) y nitrilos. Se usan todos como capa de barrera para la capa estructural proporcionada por los plásticos de materia prima.

30 El único polímero natural que se ha comercializado que puede usarse como material de barrera es el celofán que se desarrolló mucho antes que mucha de la industria de los plásticos. Sus propiedades de barrera frente al oxígeno no se consideran de alto rendimiento en comparación con las resinas de barrera actuales y su coste es alto.

Una estructura de barrera común de la pared de botellas para bebidas de PET (poli(tereftalato de etileno)) es una estructura de múltiples capas que consiste en capas estructurales de PET alrededor de una capa de núcleo o capas que contienen materiales de barrera de precio superior.

35 Las patentes de EE.UU. 5498662, 562102, 65897960 y 6143384 dan a conocer el uso del polímero de poli(ácido metacrílico) y polisacáridos en capas de barrera.

El documento WO 00/49072 da a conocer recubrimientos de barrera basados en arcillas tales como pulverización de montmorillonita recubierta sobre botellas de PET moldeadas por soplado.

40 La solicitud de EE.UU. 2004/0087696 da a conocer un recubrimiento de base acuosa para recipientes de PET en los que se mezcla un material de arcilla con una melamina, formaldehído y aglutinante de ácido bórico y un aglutinante orgánico soluble en agua tal como polisacáridos y materiales de celulosa.

45 Los materiales de barrera se usan en una gran cantidad de procedimientos y estructuras de plástico diferentes y cada uno de estos impone sus propios requisitos de funcionalidad. El uso más común de estructuras de barrera es en películas delgadas para envolver alimentos tales como productos de confitería, productos de panadería y la gran cantidad de bolsas que aparecen en el mercado a lo largo de los últimos cinco años. Algunas de estas películas pueden tener 12 capas y ser aún de un espesor inferior a 50 µm. Estas películas se producen normalmente a través de coextrusión.

El documento WO 90/14938 da a conocer un almidón modificado con alto contenido en amilosa que es adecuado para su uso en materiales laminados de barrera frente al oxígeno.

50 Las patentes de EE.UU. 6569539 y 6692801 dan a conocer un material laminado de plástico y/o de papel con un recubrimiento de barrera interno de un almidón o almidón modificado aplicado a partir de una dispersión. El documento WO 04/052646 da a conocer una película de barrera de múltiples capas que usa una capa de almidón y una capa de poliéster biodegradable.

La solicitud de EE.UU. 2002/0187340 da a conocer un recubrimiento de barrera frente a los gases de poli(alcohol vinílico) y almidón en el que el material predominante es almidón y el material se aplica a partir de una dispersión.

5 También se usan barreras en botellas para zumo de frutas, en algunos refrescos carbonatadas y en diversos alimentos llenados en caliente tales como conservas de frutas y verduras. Las botellas se forman habitualmente a través de moldeado por soplado y estiramiento por coinyección. Esto requiere que los materiales tanto se moldeen por inyección para dar una preforma como luego vuelvan a fundirse y se soplen para dar una forma de botella. Otros recipientes pueden moldearse por soplado y coextrusión, en los que el parison se sopla contra una pared del molde para lograr la forma deseada en línea durante el procedimiento de coextrusión.

10 Además, algunos recipientes requieren cierres de alta barrera frente a los gases, formados por medio de moldeo por inyección.

La otra área significativa de uso de materiales de barrera es en envases rígidos tales como bandejas para carne, aunque para la mayoría de aplicaciones el material de plástico rígido proporciona una barrera suficiente y sólo la película delgada en la parte superior necesita un rendimiento mejorado.

15 Un problema que se observa que frena la implementación de las tecnologías de barrera es su efecto sobre la capacidad de reciclaje del plástico (esto es particularmente cierto para el mercado de botellas).

Muchas botellas de PET tienen ahora una estructura compleja de material virgen en el exterior con PET reciclado y capas de barrera en el medio. Si la resina de barrera no es compatible con el sistema de reciclaje, entonces existe una gran resistencia al cambio a esa tecnología.

20 Finalmente, están entrando en el mercado nuevos materiales, que se basan en recursos sostenibles, renovables y/o que son biodegradables. Un ejemplo de un material de este tipo que puede moldearse por soplado y estirarse por inyección para dar botellas o formar películas delgadas para aplicaciones de envasado es el poli(ácido láctico) sintetizado a partir del maíz. El PLA es una barrera frente a los gases mala y también una barrera frente al vapor de agua relativamente mala y con el fin de conservar el estado de biodegradabilidad y sostenibilidad, se beneficiaría de una barrera biodegradable basada en recursos renovables.

25 Es un objetivo de esta invención proporcionar una película de barrera que sea menos cara que los materiales de la técnica anterior y que sea fácil de laminar con materiales de envasado existentes que pueda abordar los problemas identificados anteriormente.

Breve descripción de la invención

30 Para este fin, la presente invención proporciona un polímero de barrera formador de película que tiene la composición en base seca:

a) desde el 45% hasta el 90% en peso de un almidón y/o un almidón modificado seleccionado de almidones modificados mediante reacción con un grupo hidroxialquilo, un acetato o un anhídrido de ácido dicarboxílico o un polímero de injerto;

35 b) desde el 4 hasta el 12% en peso de un polímero soluble en agua seleccionado de poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) y copolímeros de etileno y alcohol vinílico que tienen un punto de fusión compatible con el estado fundido de los componentes de almidón

40 c) desde el 5 hasta el 45% en peso de una mezcla no cristizable de sorbitol y al menos otro plastificante seleccionado de glicerol, maltitol, xilitol, manitol, trioleato de glicerol, aceite de soja o linaza epoxidado, citrato de tributilo, citrato de acetiltriethyl, triacetato de glicerol, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; poli(óxido de etileno) o polietilenglicol;

d) desde el 0,3 hasta el 2,5% en peso de una sal o ácido graso C₁₂₋₂₂;

e) desde el 0,25% hasta el 3% de un sistema emulsionante que tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 10.

45 La formulación puede contener pequeñas cantidades de agua unida, pero sólo en el grado en el que el agua no se evapore en las condiciones de procesamiento del procedimiento elegido.

50 La composición definida incluye formulaciones adecuadas para (co)extruir o colar películas delgadas potencialmente en una estructura de material laminado. Pueden usarse otros métodos de procesamiento incluyendo moldeo por (co)inyección posiblemente seguido por moldeo por soplado (moldeo por inyección-soplado), incluyendo las formas de (co)extrusión tubos potencialmente para moldeo por soplado (moldeo por extrusión-soplado) y lámina (co)extruida y/o laminada para su posterior termoconformación.

Las propiedades de barrera frente al oxígeno y al dióxido de carbono del material de esta invención superan a los materiales de barrera comerciales comunes actuales y de la técnica anterior basados en almidón. El rendimiento de

barrera es al menos equivalente o mejor que los materiales de barrera comerciales comunes actuales a humedades elevadas.

5 Los polímeros de esta invención son excelentes barreras frente al oxígeno con un coeficiente de permeabilidad al oxígeno inferior a $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ día atm}$ a humedades relativas de hasta una HR del 60% e inferior a $0,7 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ día atm}$ a humedades relativas de hasta una HR del 90%. Los polímeros de esta invención tienen un coeficiente de permeabilidad al dióxido de carbono inferior a $0,5 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ día atm}$ a humedades relativas de hasta una HR del 60% e inferior a $0,9 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ día atm}$ a humedades relativas de hasta una HR del 90%.

10 El material puede laminarse con otros polímeros de envasado tales como PET, PE, (BO)PP, LDPE y poli(ácido láctico) mediante técnicas de coextrusión, moldeo por coinyección, soplado de películas o laminación térmica. Los materiales laminados con PET y poli(ácido láctico) son adecuados para su uso como preformas en la formación de botellas de bebidas para refrescos, cerveza o condimentos. Otros productos de material laminado moldeado por soplado y estirado por inyección incluyen recipientes de PP o PET de llenado en caliente para sopas, zumos y fruta procesada. El material puede usarse en tapas de PP moldeadas por inyección o cierres para aplicaciones de barrera frente al oxígeno y al CO_2 . Las botellas de PE moldeadas por soplado-extrusión para aplicaciones farmacéuticas y de alimentos también pueden contener una película co-extruida de esta invención. Los materiales laminados con PE, 15 PP, BO-PP y poli(ácido láctico) (PLA) son adecuados para su uso en aplicaciones de envasado de película delgada tales como envoltorios de aperitivos o cubiertas de película delgada para envasado en atmósfera modificada de productos tales como carne. La adhesión es excelente con materiales polares tales como PET, mientras que para la adhesión con materiales no polares tales como PP, se indican resinas de capa de conexión comunes. Los 20 materiales de capa de conexión adecuados incluyen polímeros injertados basados en PP, EVA, LDPE o LLDPE.

Debido a que la película de barrera de esta invención es biodegradable y soluble en agua, es adecuada para su uso con plásticos reciclables. Por ejemplo, es adecuada para su uso con PET porque se disuelve en el procedimiento de lavado cáustico usado en el reciclaje de PET. Es adecuada para su uso con PLA porque es un material compostable y se biodegradará al menos tan rápido como el PLA.

25 Almidón con alto contenido en amilosa modificado

El límite superior para el contenido del almidón modificado está determinado por su coste. Este componente contribuye con beneficios estructurales al material resultante, incluyendo buenas propiedades formadoras de película, buenas propiedades ópticas y resistencia a la retrogradación. La retrogradación y cristalización del almidón pueden referirse a uno de los problemas prácticos más importantes con plásticos a base de almidón, ya que tienen una tendencia a volverse frágiles con el tiempo, análogo al proceso de envejecimiento en productos horneados. 30

Los almidones modificados típicos incluyen los que tienen un grupo hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_6$ o almidón modificado mediante reacción con un anhídrido de ácido dicarboxílico. Un componente preferido es amilosa hidroxipropilada. Otros sustituyentes pueden ser hidroxietilo o hidroxibutilo para formar sustituciones de hidroxietéer, pueden usarse acetatos o anhídridos tales como anhídrido acético, maleico, ftálico u octenilsuccínico para producir derivados de éster. 35

El grado de sustitución [el número promedio de grupos hidroxilo en una unidad que están sustituidos] es preferiblemente de 0,05 a 2.

40 El almidón preferido es un almidón de maíz con alto contenido en amilosa. Un componente preferido es un almidón con alto contenido en amilosa hidroxipropilada A939 comercializado por Penford Australia. El nivel mínimo de hidroxipropilación usado es del 6,0%. Los valores típicos son del 6,1 al 6,9%. Por motivos de ahorro de costes y por motivos de optimización de la propiedad, puede sustituirse parte de este almidón por:

1) Niveles superiores o inferiores de hidroxipropilación.

2) Un nivel superior de almidón no modificado. Esto puede ser posible si se aumenta el nivel de hidroxipropilación del almidón modificado.

45 3) Un almidón modificado con anhídrido octenilsuccínico (OSA), que tiene un grado de hidrofobicidad superior. La adición de este almidón modificado aumenta la resistencia al agua con un grado de sustitución creciente. Esto es relevante cuando el polímero de almidón se incorpora como capa de barrera en aplicaciones de envasado que contienen fluidos, ya que la humedad relativa puede ser de hasta el 90%. Los enlaces acetilo en el almidón OSA garantizan que el material conserva la biodegradabilidad tras el acceso a agua y un entorno biológicamente activo.

50 4) Un copolímero de almidón, que consiste preferiblemente en un estireno-butadieno injertado con almidón. Este material mejora la resistencia al impacto del producto.

Almidón

La cantidad de almidón no modificado en la composición está limitada por los niveles de adición requeridos de todos los demás componentes: constituye el equilibrio. Este puede derivarse de fuentes de trigo, maíz, patata, arroz,

avena, arrurruz y guisante. El almidón no modificado es un material de partida biodegradable barato a partir de recursos renovables que contribuye a las propiedades de barrera del producto final, por tanto es altamente atractivo para esta aplicación. Sin embargo, su uso está limitado por la aparición de retrogradación (cristalización que da como resultado fragilidad), claridad óptica limitada de los productos formados resultantes, propiedades formadoras de película limitadas y elasticidad limitada para el estiramiento. El almidón con alto contenido en amilosa es menos sensible a la retrogradación ya que se encuentra que este fenómeno está asociado predominantemente con la cristalización de amilopectina en almidón cocido. Un intervalo de concentración preferida para almidón no modificado como fracción de la cantidad total de almidón es del 0 al 50%.

Polímeros solubles en agua

10 El componente b) de polímero de la composición es preferiblemente compatible con el almidón, soluble en agua y tiene un punto de fusión compatible con las temperaturas de procesamiento para el almidón. El poli(alcohol vinílico) es el polímero preferido pero pueden usarse polímeros de etileno-alcohol vinílico, etileno-acetato de vinilo o combinaciones con poli(alcohol vinílico). La solubilidad en agua del polímero seleccionado preferiblemente no debería ocurrir en condiciones de temperatura ambiente. PVOH ofrece una combinación de características de formación de película y de unión excelentes, buena elasticidad y ayuda al procesamiento de formulaciones a base de almidón. Se produce PVOH mediante la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) que se realiza mediante la polimerización de monómero de acetato de vinilo. Los grados completamente hidrolizados contienen pocos, si es que algunos, grupos acetato residuales; mientras que los grados parcialmente hidrolizados conservan algunos de los grupos acetato residuales. Los grados completamente hidrolizados se disuelven en agua caliente (200°F), y permanecen en disolución cuando se enfrían hasta temperatura ambiente. Los grados preferidos de PVOH incluyen DuPont Elvanol 71-30 y Elvanol 70-62. Sus propiedades se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1 - Propiedades de los grados de PVOH usados en esta invención.

Grado	71-30	70-62
Peso promedio MWt	93.700	107.000-112.000
Viscosidad intrínseca (mPa·s)	27-33	58,0-68,0
Hidrólisis (%)	99,0-99,8	99,4-99,8

25 El grado de peso molecular superior parece mejorar la resistencia al impacto y reducir la sensibilidad al agua. El nivel máximo está determinado principalmente por los costes. El aumento del nivel de PVOH aumenta significativamente el alargamiento a la rotura y disminuye el módulo de Young. La formación de película se vuelve difícil por debajo del 6%. Por tanto, un intervalo de concentración preferida para el material de barrera formador de película es del 7 al 12% y el intervalo de concentración preferida para materiales de barrera que van a aplicarse en botellas moldeadas por inyección-soplado es del 4% al 12%.

Plastificantes de poliol

30 Una gama de plastificantes y humectantes son útiles en esta formulación, con el fin de ayudar al procesamiento y controlar y estabilizar las propiedades mecánicas del material de barrera, en particular para reducir la dependencia del contenido en humedad y HR. El contenido en plastificante deseado depende principalmente del comportamiento de procesamiento requerido durante el procedimiento de moldeo por (co)-extrusión o (co)-inyección y los procedimientos de soplado o estiramiento posteriores así como de las propiedades mecánicas requeridas del producto final.

El coste y el contacto con el alimento son cuestiones importantes al elegir el plastificante apropiado. El plastificante preferido es una mezcla de polioles, en particular sorbitol, y uno o más de otros polioles, particularmente glicerol, maltitol, manitol y xilitol, aunque también son adecuados eritritol, etilenglicol y dietilenglicol. El plastificante desempeña un papel triple:

- 40 1. proporciona la reología adecuada para el procedimiento de composición por extrusión y para el procedimiento de laminación,
2. afecta positivamente a las propiedades mecánicas del producto, y
3. puede actuar como agente antiretrogradación o anticristalización.

45 El contenido en plastificante preferido es del 10-40% dependiendo de la aplicación particular y del procedimiento de coextrusión o laminación.

Las combinaciones de sorbitol, glicerol y maltitol son particularmente adecuadas para modificar las propiedades mecánicas de la formulación, como lo es el xilitol y combinaciones de xilitol con sorbitol y glicerol. A mayor número

de grupos OH, más eficaz es el plastificante en la reducción de la cristalización. El sorbitol, maltitol y xilitol son particularmente buenos humectantes. El glicerol ayuda a disolver el PVOH durante el procesamiento. Se observa cristalización cuando se usa sorbitol solo. Algunos polioles (sorbitol y glicerol en particular) pueden mostrar migración a la superficie, donde puede formarse o bien una película cristalina opaca en el caso del sorbitol, o bien una película oleosa en el caso del glicerol. La combinación de diversos polioles inhibe este efecto en grados variables. La estabilización puede potenciarse con la adición de monoestearato de glicerol y estearoil-lactilato de sodio como emulsionantes. Además, los efectos sinérgicos con sal dan como resultado efectos más intensos sobre las propiedades mecánicas.

Otros plastificantes

10 Pueden usarse compuestos de PEG como agentes emulsionantes, plastificantes o humectantes. El poli(óxido de etileno) y polietilenglicol alternativamente o juntos también pueden proporcionar un aumento de la resistencia al agua, para impedir el hinchamiento que puede dar como resultado delaminación en estructuras de múltiples capas (MLS).

15 Un plastificante alternativo es aceite de linaza epoxidado o aceite de soja epoxidado. Estos aditivos, al ser hidrófobos, pueden mejorar la sensibilidad a la humedad del material. Estos plastificantes, preferiblemente estabilizados con un sistema emulsionante (véase la sección a continuación) ayudan al procesamiento pero no dan como resultado una reducción adicional significativa en el módulo de Young. Otros plastificantes más comúnmente usados en la industria del PVC pueden ser adecuados, incluyendo citrato de tributilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y citrato de acetiltriethyl.

20 Puede usarse desde el 0 hasta el 20% de un agente humectante o gelificante o de unión de agua que puede actuar como (co)plastificante tal como carragenanos, goma xantana, goma arábica, goma guar o gelatina. Pueden usarse otros humectantes tales como azúcar o glucosa. Biopolímeros tales como carragenanos, normalmente usados en productos alimenticios como espesantes y parcialmente solubles en agua fría, completamente solubles en agua caliente, son adecuados para adaptar las propiedades mecánicas. Mediante la unión de agua, estos componentes pueden tener una función plastificante significativa. Puede añadirse gelatina para mejorar las propiedades mecánicas y reducir la sensibilidad a la humedad. La goma xantana tiene una alta capacidad de retención de agua y también actúa como emulsionante y en composiciones de almidón tiene un efecto antiretrogradación. También puede usarse goma arábica como texturizador y formador de película, y el hidrato de carbono hidrófilo y la proteína hidrófoba permiten sus propiedades de estabilización y emulsificación hidrocoloide. La goma guar tiene efectos anticristalización similares en composiciones de almidón. Otro humectante adecuado es el triacetato de glicerilo.

Sales

35 Pueden obtenerse o potenciarse efectos humectantes y de plastificación con sales tales como cloruro de sodio e hidróxido de sodio. También son adecuados sal de potasio, acetato de potasio, óxido de calcio y yoduro de sodio. La sal de calcio mejora la rigidez y la estabilidad dimensional de los materiales de almidón extruidos, y puede usarse además en combinación con carragenanos para ayudar a la gelificación.

Ácidos grasos y sales de ácidos grasos

Se usa ácido esteárico como agente lubricante porque ha mostrado una mejor compatibilidad con almidones que con por ejemplo ceras. El ácido esteárico es hidrófobo y por tanto puede mejorar la sensibilidad a la humedad del material a base de almidón.

40 Así como ácido esteárico, pueden usarse las sales tales como estearato de calcio. El ácido esteárico migra a la superficie de polímeros a base de almidón. Se cree que el almidón puede formar complejos con ácidos grasos. El almidón glucopiranosida (glucosa) es un anillo de seis miembros en la configuración en "silla". El perímetro del anillo es hidrófilo, mientras que las caras son hidrófobas. La cadena de almidón forma una hélice, con aproximadamente seis residuos por giro. El resultado es un cilindro hueco con una superficie externa hidrófila y una superficie interna hidrófoba. El espacio interno es de aproximadamente 4,5 Å de diámetro y pueden ajustarse en el mismo moléculas alquilo de cadena lineal como ácido esteárico. De la misma manera, la parte de ácido graso de emulsionantes tales como GMS puede formar un complejo con almidón gelatinizado, retardando la cristalización del almidón, ralentizando de ese modo el proceso de envejecimiento. La cantidad de monoglicérido que forma un complejo con la amilosa (el componente lineal en el almidón) y con la amilopectina (el componente ramificado en el almidón) depende del grado de saturación de la parte de ácido grado del emulsionante. Los ácidos grasos insaturados tienen una doblez producida por el enlace doble en la cadena de ácido graso que limita su capacidad para formar un complejo.

55 El ácido esteárico es particularmente útil como adyuvante de procesamiento, sin embargo, en presencia de PEO o PEG puede no ser necesario. Niveles preferidos de ácido esteárico son del 0,5% al 1,5%. También pueden usarse sales de sodio y potasio de ácido esteárico. De nuevo, el coste puede ser un factor en la elección de este componente aunque los ácidos láurico, mirístico, palmítico, linoleico y behénico son todos adecuados. La elección de un adyuvante de procesamiento adecuado está limitada en gran medida por la resistencia requerida a la delaminación en MLS.

Estabilizadores térmicos

5 Se añaden agentes sulfitanes (dióxido de azufre, sulfito de sodio, bisulfitos y metabisulfitos de sodio y potasio) a muchos alimentos para impedir el pardeamiento enzimático y no enzimático y actuar como agentes antioxidantes o reductores. Los sulfitos inhiben el pardeamiento no enzimático mediante la reacción con productos intermedios de carbonilo, impidiendo de este modo su reacción adicional para formar pigmentos pardos. Se ha usado desde hace mucho tiempo ácido cítrico, a menudo junto con ácido ascórbico o bisulfito de sodio, como inhibidor químico del pardeamiento enzimático. Una concentración preferida de bisulfito de potasio para aplicaciones en las que el pardeamiento es indeseable es de hasta el 2%, posiblemente junto con hasta el 2% de ácido ascórbico. Se ha mostrado que el ácido cítrico no es beneficioso a niveles superiores al 1%.

10 Emulsionantes

15 El emulsionante es preferiblemente un emulsionante de calidad alimenticia y ayuda a mantener los componentes lipídicos e hidrófilos dispersados de manera homogénea en la composición. Normalmente, la selección depende del valor de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo). Se seleccionan emulsionantes preferidos de emulsionantes de calidad alimenticia con números de HLB de entre 2 y 10 e incluyen monoestearato de propilenglicol, monooleato de glicerol, trioleato de glicerol, monoestearato de glicerol, monoglicéridos acetilados (estearato), monooleato de sorbitano, monolaurato de propilenglicol, monoestearato de sorbitano, estearoil-2-lactilato de calcio, monolaurato de glicerol, monopalmitato de sorbitano, lecitina de soja, ésteres de ácido tartárico diacetilado de monoglicéridos, estearoil-lactilato de sodio, monolaurato de sorbitano. Se usan comúnmente estearoil-lactilato de sodio y monoestearato de glicerol en sistemas de almidón.

20 Tabla 2 - Valores de equilibrio hidrófobo/hidrófilo (HLB) para algunos emulsionantes.

Emulsionante	Valor de HLB
Estearoil-lactilato de sodio (SSL)	21,0
Polisorbato 80 (monooleato de sorbitano)	15,4
Polisorbato 60 (monoestearato de sorbitano)	14,4
Monoestearato de sacarosa	12,0
Polisorbato 65 (triestearato de sorbitano)	10,5
Éster diacetiltartárico de monoglicérido (DATEM)	9,2
Diestearato de sacarosa	8,9
Monoestearato de triglicerol	7,2
Monoestearato de sorbitano	5,9
Monoglicérido succinilado (SMG)	5,3
Monoestearato de glicerol (GMS)	3,7
Monoéster de propilenglicol (PGME)	1,8

25 El monoestearato de glicerol es un tensioactivo no-iónico, lipófilo, que es particularmente adecuado para esta aplicación ya que tiene un efecto desespumante y un efecto antiretrogradación en composiciones de almidón. El monoestearato de glicerol añadido a niveles que oscilan de desde el 1-1,5% actúa como emulsionante para estabilizar las propiedades mecánicas y aumentar la homogeneidad de la combinación. Puede añadirse estearoil-lactilato de sodio a del 0,25% al 1,5% a un sistema plastificante para estabilizar las propiedades mecánicas y aumentar la homogeneidad de la combinación. También se usa comúnmente lactilato de estearoil (como sal de sodio o calcio) como fortificante para masa y por tanto puede actuar como agente antiretrogradación. Combinaciones de monoestearato de glicerol y estearoil-lactilato de sodio dan como resultado una estabilización más rápida de las propiedades. El valor de HLB sigue la regla aditiva y es del orden de 4 a 10 para una mezcla adecuada de SSL y GMS.

30

Agua

Se añade agua con el fin de “gelatinizar” (denominado también desestructuración o fusión) el almidón en una estructura de gel polimérico. El agua también puede actuar como plastificante en el producto final, ya que ablanda el material o reduce el módulo. El contenido en humedad del material de barrera puede variar a actividades de agua o humedades relativas (HR) inferiores al 30% o superiores al 75%. En muchas aplicaciones de película de barrera y de botellas de barrera, la HR local a la que se expone el material de barrera puede alcanzar valores de hasta el 90%. Para propiedades mecánicas, de laminación y de barrera estables y para facilitar el procesamiento a todas las temperaturas, se prefieren plastificantes no volátiles. Por tanto, algo o toda el agua puede eliminarse por secado durante o tras la fase de composición y/o en la fase de alimentación del moldeo por inyección o la formación de película posteriores. Esto puede lograrse con la ventilación del cilindro de la prensa extrusora, y/o el secado en línea de los gránulos. Cualquier agua restante debe unirse adecuadamente con la ayuda de humectantes para evitar la formación de espuma durante el procedimiento, o cambios significativos en las propiedades mecánicas en uso. El procesamiento por extrusión de formulaciones no plastificadas es posible con concentraciones de agua libre tan bajas como el 10% y las formulaciones con plastificantes de polioliol pueden secarse hasta el 0% de agua libre antes del moldeo por inyección. El contenido en humedad libre preferido es el contenido en humedad de equilibrio de la formulación en el intervalo de HR en uso del producto final tal como se determina mediante experimentos de desorción de humedad. Esto depende de la composición específica de la formulación pero está en el intervalo del 0-3%.

Descripción detallada de la invención

20 En los dibujos:

figura 1: dependencia de la velocidad de cizallamiento de la viscosidad de formulaciones seleccionadas de esta invención en comparación con PET apto para la fabricación de botellas y PP apto para la fabricación de películas;

figura 2: dependencia de la humedad relativa de la permeabilidad al oxígeno del material de barrera de esta invención en comparación con EVOH y MXD6;

25 figura 3: dependencia de la humedad relativa de la permeabilidad al oxígeno del material de barrera de esta invención en comparación con películas de almidón de la patente WO 90/14938;

figura 4: dependencia de la humedad relativa de la permeabilidad al dióxido de carbono del material de barrera de esta invención en comparación con EVOH y MXD6.

30 El material de barrera (bien para películas delgadas o bien para moldeo por coinyección) de esta invención se forma preferiblemente a partir de una composición de polímero de almidón de la fórmula expuesta en la tabla 1.

Tabla 1 - Composición preferida en base seca. Puede contener el 0-3% de humedad.

Almidón con alto contenido en amilosa hidroxipropilada	Sorbitol	PVOH	Otros plastificantes	Ácido esteárico	GMS	Estearoil - lactilato de sodio
48,3%	27,4%	9,6%	12,8%	0,6%	1%	0,25%

35 Ejemplo 1: Una formulación que consiste en el 48,3% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 27,4% de sorbitol, el 9,6% de poli(alcohol vinílico), el 7,7% de maltitol, el 5,1% de glicerol, el 1% de GMS, el 0,6% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

Ejemplo 2: Una formulación que consiste en el 64,1% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 12,8% de poli(alcohol vinílico), el 11,7% de sorbitol, el 5% de glicerol, el 3,3% de maltitol, el 1% de GMS, el 0,8% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

40 Ejemplo 3: Una formulación que consiste en el 52,0% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 35,1% de glicerol, el 11,0% de poli(alcohol vinílico), el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

Ejemplo 4: Una formulación que consiste en el 53,0% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 34% de xilitol, el 11,2% de poli(alcohol vinílico), el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

45 Ejemplo 5: Una formulación que consiste en el 52,0% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 35,0% de sorbitol, el 11,0% de poli(alcohol vinílico), el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

Ejemplo 6: Una formulación que consiste en el 52,0% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 35,0% de eritritol, el 11,0% de poli(alcohol vinílico), el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

5 Ejemplo 7: Una formulación que consiste en el 51,9% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 20,2% de glicerol, el 10,8% de poli(alcohol vinílico), el 10,1% de maltitol, el 5,0% de sorbitol, el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

Ejemplo 8: Una formulación que consiste en el 53,3% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 18,4% de glicerol, el 12,5% de poli(alcohol vinílico), el 8,1% de maltitol, el 5,4% de sorbitol, el 1,1% de GMS, el 0,8% de ácido esteárico, el 0,3% de estearoil-lactilato de sodio.

10 Ejemplo 9: Una formulación que consiste en el 54,9% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 18,7% de glicerol, el 10,0% de poli(alcohol vinílico), el 8,3% de maltitol, el 5,5% de sorbitol, el 0,9% de GMS, el 0,5% de ácido esteárico, el 0,23% de estearoil-lactilato de sodio.

15 Ejemplo 10: Una formulación que consiste en el 66,5% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 13,1% de glicerol, el 7,6% de poli(alcohol vinílico), el 5,8% de maltitol, el 3,9% de sorbitol, el 1,7% de GMS, el 1,1% de PEO, el 0,5% de ácido esteárico.

Ejemplo 11: Una formulación que consiste en el 66,5% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 11,0% de glicerol, el 7,6% de poli(alcohol vinílico), el 9,2% de sorbitol, el 2,6% de maltitol, el 1,7% de GMS, el 1,1% de PEO, el 0,5% de ácido esteárico.

20 Ejemplo 12: Una formulación que consiste en el 50% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 20% de glicerol, el 10,3% de poli(alcohol vinílico), el 10% de maltitol, el 5% de sorbitol, el 1% de GMS, el 0,26% de estearoil-lactilato de sodio, el 1,1% de bisulfito de potasio, el 1,1% de ácido ascórbico, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,5% de ácido cítrico.

25 Ejemplo 13: Una formulación que consiste en el 47,2% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 20% de glicerol, el 10% de poli(alcohol vinílico), el 10% de maltitol, el 5% de sorbitol, el 5% de ácido cítrico, el 0,9% de GMS, el 0,23% de estearoil-lactilato de sodio, el 1% de bisulfito de potasio, el 0,1% de ácido ascórbico, el 0,6% de ácido esteárico.

30 Ejemplo 14: Una formulación que consiste en el 50,9% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 20,5% de glicerol, el 10,8% de poli(alcohol vinílico), el 10,3% de maltitol, el 5,1% de sorbitol, el 1% de GMS, el 0,7% de ácido esteárico, el 0,5% de ácido cítrico, el 0,24% de estearoil-lactilato de sodio, el 0,1% de ácido ascórbico, el 0,01% de bisulfito de potasio.

Ejemplo 15: Una formulación que consiste en el 47,2% de almidón de maíz con alto contenido en amilosa hidroxipropilada, el 20,2% de glicerol, el 9,7% de poli(alcohol vinílico), el 10,1% de maltitol, el 5% de sorbitol, el 4,96% de ácido cítrico, el 1% de ácido ascórbico, el 0,9% de GMS, el 0,6% de ácido esteárico, el 0,22% de estearoil-lactilato de sodio, el 0,01% de bisulfito de potasio.

35 Propiedades de barrera

Tabla 2

Permeabilidad al oxígeno a 20-25°C de formulaciones seleccionadas de esta invención en comparación con datos bibliográficos para materiales de barrera y polímeros comerciales			
Nombre del grado de material	HR (%)	P (cm³ mm/m² día atm) promedio (des. est.)	Fuente
PET	0%-90%	1,2-2,4	[1]
PET	0%	2,2-3,8	[2]
PP	0-100%	53-100	[1]
PP	0-100%	58-99	[2]

EVOH Eval-E	0%	0,02	[1]
EVOH Eval-E	100%	0,477	[1]
EVOH Eval-F	0%	0,01	[1]
EVOH Eval-F	100%	0,776	[1]
EVOH Eval-L	0%	0,0024-0,005	[1]
EVOH Eval-L	100%	1,036	[1]
Nailon MXD6	0%	0,06-0,07	[1]
Nailon MXD6	90%	0,32	[1]
Nailon MXD6	100%	1,055	[1]
Fórmulas 1-4 del documento WO 90/14938	11%	0,657	[3]
Fórmulas 1-4 del documento WO 90/14938	52%	1,96-7,22	[3]
Fórmulas 1-4 del documento WO 90/14938	75%	131-460	[3]
Esta invención	30-35%	0,013-0,042	[4]
Esta invención	50%	0,0085-0,039	[4]
Esta invención	60%	0,037-0,079	[4]
Esta invención	85%	0,0273 (0,0044)	[4]

[1] "Permeability and other film properties of plastics and elastomers", Plastics Design Library, 1995

[2] "Plastics Packaging", Hernandez Selke y Culter ed., Hanser Verlag

[3] Documento WO 90/14938 (Permeabilidad citada en ml (STP) cm x 1010/cm² s cmHg)

[4] Pruebas Mocon Ox-Tran 2/21 llevadas a cabo por laboratorios independientes

- 5 La permeabilidad al oxígeno de formulaciones seleccionadas de esta invención se enumera en la tabla 2, en comparación con materiales de barrera y materiales de envasado comunes para fines de envasado.

Se representa gráficamente en la figura 2 la dependencia de la humedad relativa de formulaciones de esta invención. Las formulaciones de esta invención son equivalentes a EVOH y a humedades altas superan tanto a EVOH como a MXD6. Esto es de particular relevancia para aplicaciones de bebidas, en las que dentro de la pared de la botella la humedad local es del orden del 80-90%.

10

Los componentes principales que contribuyen al rendimiento de barrera de esta invención son el almidón, en particular el almidón con alto contenido en amilosa químicamente modificado y PVOH. Los plastificantes de poliol también contribuyen a las propiedades de barrera.

15

La tabla 2 y la figura 3 muestran que las formulaciones de esta invención superan significativamente la barrera frente al oxígeno obtenida para las películas de almidón con alto contenido en amilosa descritas en el documento WO 90/14938. Efectos sinérgicos de los componentes, así como cualquier complejo que pueda formarse por estos componentes en el procedimiento de extrusión, pueden ayudar a potenciar significativamente la barrera frente al oxígeno del material polimérico de esta invención.

Tabla 3

Permeabilidad al dióxido de carbono a 20-25°C de formulaciones seleccionadas de esta invención en comparación con datos bibliográficos para materiales de barrera y polímeros comerciales			
Nombre del grado de material	HR (%)	P (cm³ mm/m² día atm) promedio (des. est.)	Fuente
PET	0%	4,7-9,8	[1]
PET		8-20	(2)
PP	0%	208	[1]
PP		213	[2]
EVOH Eval-E	0%	0,251	[1]
EVOH Eval-E	90%	0,886	[1]
EVOH Eval-E	100%	3,117	[1]
EVOH Eval-F	0%	0,026	[1]
EVOH Eval-F	90%	1,432	[1]
EVOH Eval-F	100%	8,230	[1]
Nailon MXD6	0%	0,61	[3]
Esta invención	35%	0,297 (0,054)	[4]
Esta invención	50%	0,134 (0,047)	[4]
Esta invención	85%	0,547 (0,119)	[4]
Esta invención	90%	0,823 (0,194)	[4]

[1] "Permeability and other film properties of plastics and elastomers", Plastics Design Library, 1995

[2] "Plastics Packaging", Hernandez Selke y Culter ed., Hanser Verlag

[3] Hu *et al.*, Polymer 46 (2005) 2685-2698

5 [4] Pruebas Mocon Oxtran llevadas a cabo por laboratorios independientes

La tabla 3 muestra la barrera frente al dióxido de carbono de las formulaciones de esta invención, y la figura 4 muestra la dependencia de humedad del rendimiento. El rendimiento de barrera es equivalente a los grados de EVOH usados comúnmente en aplicaciones de envasado comerciales.

Propiedades ópticas

10 Las capas de barrera de esta invención son transparentes y son adecuadas de manera ideal para artículos de envasado de múltiples capas que permiten la visibilidad del producto.

Las propiedades ópticas del material de barrera de esta invención se midieron en una lámina de 250 micrómetros, y dieron como resultado una turbidez del 8-10% (norma ASTM D1003-00), una transmisión de luz del 85-95% (norma ASTM D1746-92) y un brillo especular a 60° del 84,7% (norma ASTM D2457-97). Ya que la película sometida a prueba era 10 veces el espesor de la capa de barrera aplicada, este material de barrera logra las propiedades

15

5 ópticas requeridas para una capa de barrera de 20-40 micrómetros de espesor en botellas de refrescos de PET, concretamente una transmisión de luz superior al 90% y una turbidez inferior al 3% y amarilleamiento caracterizado por una lectura de b^* de laboratorio inferior a 2. EVOH-F en una capa gruesa de 15 micrómetros tiene una turbidez del 1,5%, PET de 12-14 micrómetros tiene una turbidez del 2,5-3,9%. PP de 20 a 22 micrómetros tiene una turbidez del 2,2-3,5%.

Método de fabricación

10 El material se fabrica por medio de composición por extrusión, usando prensas extrusoras de un único husillo de diseño seleccionado o de doble husillo co- o contrarrotatorios. El procedimiento preferible es composición corrotatoria de doble husillo, con una presión de extrusión de al menos 10 bar y con una velocidad de husillo de al menos 100 rpm. Puede añadirse agua al procedimiento (por medio de inyección de líquido junto con los plastificantes) dependiente del nivel y la naturaleza de otros plastificantes. La eliminación de agua puede llevarse a cabo por medio de secado por convección, calentamiento por contacto, calentamiento por IR o secado por microondas para los filamentos de producto extruido, una centrífuga y un lecho fluidizado para el material granulado, o ventilación del cilindro o una combinación de los mismos. El material granulado puede obtenerse por medio de 15 granulación bajo agua, corte en la cara de la hilera o enfriamiento y corte del filamento.

Procesabilidad en procedimientos de conversión de una única capa o múltiples capas

Compatibilidad reológica para aplicaciones de múltiples capas

20 La dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizallamiento de diversas formulaciones de esta invención se muestra en la figura 1, en comparación con un polipropileno apto para la fabricación de películas delgadas y un PET apto para la fabricación de botellas a sus respectivas temperaturas de procesamiento. La curva de viscosidad puede ajustarse alterando el tipo y nivel de plastificante para lograr la compatibilidad con los otros polímeros en el procedimiento de coextrusión. Esto se ilustra por las diferencias en la curva de viscosidad entre el ejemplo 10 y 11. Las curvas de viscosidad de estos dos ejemplos son muy diferentes, a pesar de que la única 25 diferencia de la fórmula son las proporciones de sorbitol y maltitol. Además, temperaturas de cilindro diferentes pueden ayudar a la modificación de la viscosidad tal como se ilustra en la figura 1 para el ejemplo 10 a temperaturas de cilindro de 130°C frente a temperaturas de cilindro de 200°C. La curva de viscosidad del ejemplo 11 es particularmente compatible con la del PP lo que lo hace adecuado para la coextrusión de película usando un bloque de alimentación.

Moldeo por soplado y estiramiento por coinyección con PET

30 *Estabilidad térmica*

Se investigó la resistencia térmica de las formulaciones secadas por medio de DSC así como mediante experimentos en horno de convección para evaluar la formación de espuma y/o pardeamiento de las formulaciones. La tabla 4 ilustra la estabilidad térmica observada de un intervalo de formulaciones de esta invención. Se encontró que las formulaciones con un nivel superior de sorbitol o xilitol eran las más estables térmicamente, seguidas por las 35 formulaciones con niveles altos de glicerol. Formulaciones con niveles de maltitol altos son menos estables térmicamente. La adición de bisulfito de potasio y ácido ascórbico juntos retrasó significativamente la degradación térmica, mientras que la adición de ácido cítrico con ácido ascórbico provocó pardeamiento con el tiempo incluso a temperatura ambiente. El ácido cítrico en presencia de bisulfito de potasio también provocó pardeamiento a una temperatura inferior que formulaciones sin ninguno de los dos, pero no tan pronto o tan grave como en presencia de ácido ascórbico. El uso de plastificantes humectantes ayuda en la supresión de la evaporación de agua para estas 40 fórmulas no secadas. Por tanto, las formulaciones parcialmente secadas plastificadas con plastificantes humectantes no muestran ninguna formación de espuma incluso a las altas temperaturas de boquilla usadas en el moldeo por coinyección de PET.

Tabla 4

Formulación	Degradación T DSC [1] (°C)	Degradación T DSC [2] (°C)	Pardeamiento T (°C)[3]	Burbujas 200°C [4]
Ejemplo 7	245-295	270-310	170	Sí
Ejemplo 4	275-325	300-340	180	Pocas
Ejemplo 5	280-305	300-350	185	Ninguna
Ejemplo 3		280	180	Pocas

Ejemplo 8		270		
Ejemplo 12		290	185	Sí

[1] Instrumento TA Instruments Q100 con Intercooler (intervalo de -70°C a 400°C) controlado mediante el programa Q Advantage v 2.1.0.240 (versión 4.1.0). Procesamiento posterior usando Universal Analysis 2000 v 4.2E Build 4.2.0.38. Rampa de 20°C/min.

[2] Instrumento Perkin-Elmer DSC-7 (calor a 10°C/min desde 50°C hasta 350°C)

- 5 [3] Exposición a corto plazo (rampa de 1 minuto y constante de 20 s) a aire y calor por convección en la balanza de humedad Perkin Elmer HB43; fórmulas no secadas.

[4] Exposición a largo plazo a aire y calor por convección en la balanza de humedad Perkin Elmer HB43.

Coinyección

- 10 El material puede moldearse por inyección usando procedimientos dirigidos por husillo o dirigidos por inyección convencionales con sistemas de canal frío o caliente. Las formulaciones de esta invención se han diseñado para que sean compatibles con PET para moldeo por coinyección a temperaturas elevadas. Un intervalo de formulaciones de esta invención se han moldeado por coinyección satisfactoriamente en una máquina de índice de preforma Husky IN-90 con una fuerza de retención de 99 toneladas, con un molde de 4 cavidades que fabrica preformas de 28 g. La prensa extrusora "A" era un husillo RS PET de 45 mm convencional; el husillo "B" era un husillo RS de 18 mm, con una boquilla de cierre, usada para el material de barrera de esta invención. La mitad fría del molde de la preforma era un diseño convencional. La mitad caliente era un diseño especial. Los dos materiales se transportaron en colectores separados, y se combinaron en la boquilla para formar un patrón de flujo anular. Había un control de temperatura separado de cada colector, con buena separación térmica. La boquilla es la única parte del sistema de colector en el que ambas corrientes de material deben estar a la misma temperatura. Esta temperatura es normalmente de aproximadamente 250-280°C, para adecuarse a los requisitos de PET. Se secaron los materiales tal como se requiere en secadores de deshumidificación industriales convencionales. Formulaciones con niveles altos de sorbitol, niveles bajos de maltitol o con bisulfito de potasio son suficientemente estables térmicamente para la coinyección con PET. La tabla 5 muestra condiciones de procesamiento típicas para el procedimiento de coinyección tal como se usa para los ejemplos 1, 7, 8 y 9.

- 25 Tabla 5 - Condiciones de procesamiento para una preforma de 28 g típica para una botella de ½ l.

	Ciclo (s)	Tamaño de disparo (mm ³)	Velocidad de inyección (mm/s)	Temperaturas (°C)			Presión (bar)	
				Cilindro	Colector	Boquilla	Inyección	Contraria
A	15-30	44	45	210-290	270-290	250-300	40-80	1-5
B		75	22	80-220	160-220		20-100	1-5

Soplado de botellas

- 30 Las formulaciones de esta invención pueden soplarse fácilmente para dar botellas en líneas de moldeo por soplado y estiramiento convencionales. Se soplaron preformas con una capa de barrera preparada a partir del ejemplo 1 y ejemplo 9 para dar botellas en una moldeadora de soplado y estiramiento para PET comercial con lámparas de calentamiento por infrarrojo y una barra de estiramiento mecánico. Las temperaturas de la preforma estaban en el intervalo de 100 a 120°C y se usaron presiones de moldeo por soplado de 35 a 45 bar. La tasa de salida fue de 1000 botellas por hora por cavidad.

Adhesión

- 35 Se encontró que la adhesión con PET era excelente y por tanto significativamente superior a MXD6 y EVOH, debido a la naturaleza polar de este material de barrera con una tensión superficial de >50 dinas/cm y debido a la falta de contracción relacionada con cristalinidad.

Propiedades mecánicas

Una capa de barrera normalmente constituye aproximadamente el 5-20% del espesor total de capa de la estructura

de múltiples capas. Por tanto, sus propiedades mecánicas contribuirán algo a las propiedades mecánicas de las propiedades finales. Cuando las propiedades mecánicas del material de barrera son inferiores, puede requerirse alguna compensación aumentando ligeramente el espesor de pared del envase, pero nunca en más del espesor de la capa de barrera, por tanto un aumento del 10% como máximo compensa la ventaja de propiedades de barrera excelentes a un ahorro de costes en comparación con materiales de barrera convencionales. También es importante el comportamiento de alargamiento ya que en el procedimiento de soplado de botellas el estiramiento axial es de aproximadamente 1,5X a 3,5X y el estiramiento circunferencial es de aproximadamente 3,5X a 5X. Este estiramiento se produce en la forma calentada, y la capa de barrera se soporta por la matriz.

Las propiedades mecánicas de este material de barrera se comparan con materiales comerciales para moldeo por soplado y estiramiento por inyección en la tabla 6.

Tabla 6

Propiedad	(ASTM) PET de esta invención	PLA	MXD6
Módulo de elasticidad (MPa)	D638 20-450 3400-3800	3000-3400	3500-4700
Resistencia a la tracción (MPa)	D638 7-30 160-190	90-120	220
Alargamiento a la rotura (%)	D638 100-120	150-170	2-3

Extrusión de películas por colada

Finalmente este material de barrera también puede usarse como un producto de una única capa, con barnices e impresión adicionales. Las películas resultantes podrían ser delgadas, para bolsas o barras de productos de confitería, o gruesas, para aplicaciones de termoconformación, ya que este material también es adecuado de manera ideal para procesamiento por termoconformación.

Las formulaciones de esta invención son adecuadas para colada por extrusión de películas delgadas. Los expertos en la técnica podrían seleccionar niveles de plastificante adecuados para obtener las propiedades mecánicas y de resistencia de la masa fundida para la aplicación requerida. Se colaron formulaciones seleccionadas de esta invención para dar películas delgadas de una única capa usando una prensa extrusora de un único husillo de 90 mm a tasas de producción de 70-200 kg/h a través de una hilera laminar amplia de 1050 mm con temperaturas de cilindro que oscilan entre 90-200°C. Se usaron razones de arrastramiento de orden de 10-30 con velocidades de rodamiento que oscilan entre 10-50 m/min., dando como resultado orientación monoaxial de poca hasta pronunciada.

Las propiedades mecánicas de una película delgada de una única capa de este material se enumeran en la tabla 7.

Tabla 7 - Propiedades mecánicas de una lámina delgada de 30 micrómetros de esta invención

Propiedad	Método de prueba	Valor	Envoltorio típico de producto de confitería
Tensión a la rotura (CD-MD)	ASTM D 882	25-30%	<190%
Resistencia a la tracción(CD-MD)	ASTM D 882	40 -70 MPa	50 - 125 MPa
Coefficiente de fricción, estático		0,27	0,20-0,40
Coefficiente de fricción, dinámico	ASTM D 1434	0,22	0,05-0,40
Resistencia al desgarro con muesca (MD-CD)	ASTM D 1938	308 mN	50-75 mN

Las composiciones preferidas usadas en esta invención son sellables en frío y sellables en caliente.

Extrusión de película orientada biaxialmente

5 Este material de barrera puede coextruirse para dar un producto laminado o combinarse con polímeros de película convencionales (por ejemplo PP orientado biaxialmente) en una etapa de laminación separada. Los demás materiales pueden ser cualquier polímero de envasado adecuado tal como polipropileno (PP), polietileno (PE) o polietileno de baja densidad (LDPE), o polímeros biodegradables tales como poli(ácido láctico) (PLA) u otros poliésteres.

El material de barrera de esta invención se usa preferiblemente como capa del medio en un producto laminado de tres capas o un producto de 5 a 7 capas si se consideran necesarias capas de conexión adicionales y recubrimientos protectores.

10 Además, también podría ser la capa interna o externa de un envoltorio de envasado de dos capas, si sólo se requiere resistencia al agua en un lado, o si no se requiere barrera frente al vapor de agua para el producto envasado.

15 Los expertos en la técnica podrían seleccionar niveles de plastificante adecuados para obtener la compatibilidad de viscosidad requerida para la combinación de polímeros de interés. En la mayoría de casos, un bloque de alimentación es adecuado para el control de las diversas capas de material, en otros casos puede ser más deseable una hilera de múltiples colectores.

Compatibilidad de múltiples capas

20 La adhesión es excelente con materiales polares tales como PET, mientras que se indica para la adhesión con materiales no polares tales como resinas de capa de conexión comunes de BO-PP. Los materiales de capa de conexión adecuados incluyen polímeros injertados a base de PP, EVA, LDPE o LLDPE. Para la adhesión a PP, es adecuado Orevac PPC de Atofina para aplicaciones transparentes y Orevac 18729 o 18910 de Atofina para aplicaciones opacas. Otras capas de conexión adecuadas incluyen copolímeros de EVA, copolímeros y terpolímeros acrílicos, ionómeros, PE de metaloceno, terpolímeros de etileno-éster crílico y terpolímeros de etileno-acetato de vinilo. Polímeros modificados con anhídrido también son adecuados para formulaciones secas de esta invención. El material de barrera es antiestático de manera inherente, y puede imprimirse o recubrirse con todas las técnicas de impresión convencionales. La adhesión con tintas y recubrimientos es excelente para tintas a base de disolventes, tal como se determina con la prueba de pelado con cinta. La resistencia a la propagación de desgarros es (norma ASTM D 1938) de 200-400 Nm y el coeficiente cinético de fricción (norma ASTM D 1434) es de 0,1-0,3.

Soplado de películas

30 Mucho más allá de los principios descritos anteriormente para la extrusión de películas orientadas biaxialmente, este material de barrera puede coextruirse para dar una película soplada, usando principios de capa de conexión similares si se requiere.

35 La fórmula de esta invención es única entre materiales de barrera ya que ofrece mejores propiedades de barrera que los materiales más comúnmente usados (por ejemplo, MXD6) a unos costes significativamente inferiores, permitiendo ahorros de coste tanto en términos del espesor de la capa como en el precio del compuesto.

40 La naturaleza de los componentes de este material de barrera asegura su estabilidad de precios en comparación con polímeros a base de aceite, y la competitividad de precios en comparación con MXD6, ya que podrían estar disponibles de manera rentable al 80% del precio de MXD6. Además, su solubilidad en agua ofrece excelente capacidad de reciclaje a los materiales de matriz con los que se combina esta barrera. Si se usa como un envasado de barrera de estructura de una única capa, este material además es compostable y biodegradable y se desintegrará y biodegradará como desechos a temperaturas medioambientales. Estas propiedades únicas se deben a la combinación de compuestos en la fórmula.

Los expertos en la técnica se darán cuenta de que esta invención puede implementarse de una variedad de formas.

REIVINDICACIONES

1. Polímero de barrera formador de película, que tiene la composición en base seca:
 - a) desde el 45 hasta el 90% en peso de un almidón y/o un almidón modificado seleccionado de almidones modificados mediante reacción con un grupo hidroxialquilo, un acetato o un anhídrido de ácido dicarboxílico o un polímero de injerto;
 - b) desde el 4 hasta el 12% en peso de un polímero soluble en agua seleccionado de poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) y copolímeros de etileno y alcohol vinílico que tienen un punto de fusión compatible con el estado fundido de los componentes de almidón;
 - c) desde el 5 hasta el 45% en peso de una mezcla no cristalizable de sorbitol y al menos otro plastificante seleccionado de glicerol, maltitol, xilitol, manitol, trioleato de glicerol, aceite de soja o linaza epoxidado, citrato de tributilo, citrato de acetiltriethyl, triacetato de glicerilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; poli(óxido de etileno) o polietilenglicol;
 - d) desde el 0,3 hasta el 2,5% en peso de una sal o ácido graso C₁₂₋₂₂;
 - e) desde el 0,25% hasta el 3% de un sistema emulsionante que tiene un valor de equilibrio lipófilo-hidrófilo de entre 2 y 10.
2. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, en el que el componente b) es un poli(alcohol vinílico).
3. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, que incluye adicionalmente un estabilizador térmico para impedir el pardeamiento enzimático y no enzimático.
4. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, que incluye adicionalmente cloruro de sodio, sal de potasio de hidróxido de sodio, acetato de potasio, óxido de calcio o yoduro de sodio como agente gelificante o de unión de agua.
5. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, que incluye adicionalmente desde el 0 hasta el 20% de un agente humectante o de unión de agua o agente gelificante que puede actuar como (co)plastificante tal como carragenanos, goma xantana, goma arábica, goma guar o gelatina.
6. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, que tiene un coeficiente de permeabilidad al oxígeno inferior a 0,1 cm³ mm/m² día atm a humedades relativas de hasta una HR del 90%.
7. Polímero de barrera formador de película según la reivindicación 1, que tiene un coeficiente de permeabilidad al dióxido de carbono inferior a 0,5 cm³ mm/m² día atm a humedades relativas de hasta una HR del 60% e inferior a 0,9 cm³ mm/m² día atm a humedades relativas de hasta una HR del 90%.
8. Material laminado moldeado por coinyección de poli(tereftalato de etileno) o poli(ácido láctico) y la composición según la reivindicación 1.
9. Uso de una preforma de material laminado moldeado por coinyección según la reivindicación 8, en moldeo por soplado de botellas para bebidas.
10. Material laminado coextruido de polietileno, polipropileno o poli(ácido láctico) con una composición según la reivindicación 1.
11. Uso de un material laminado coextruido según la reivindicación 10, en aplicaciones de envasado de película delgada.

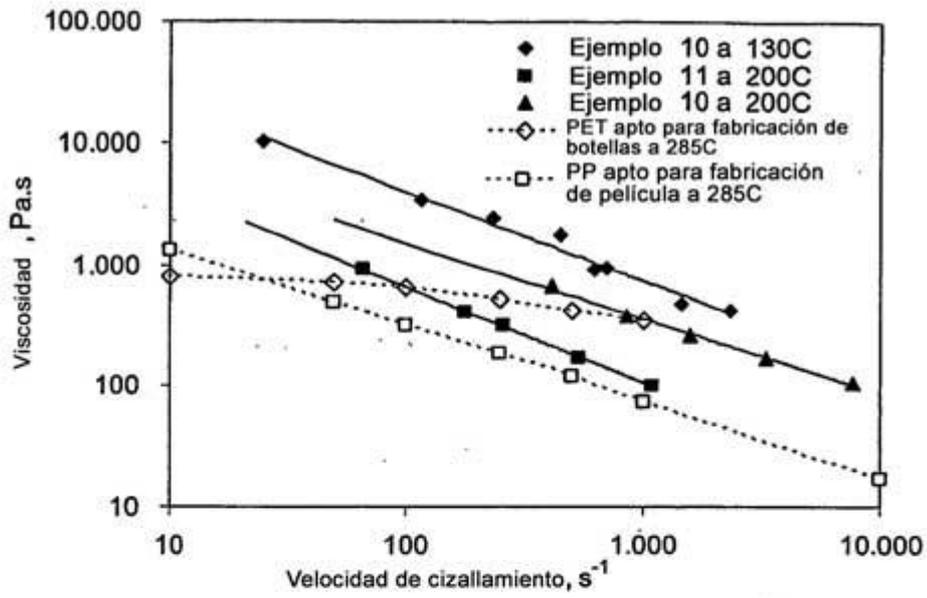


Figura 1

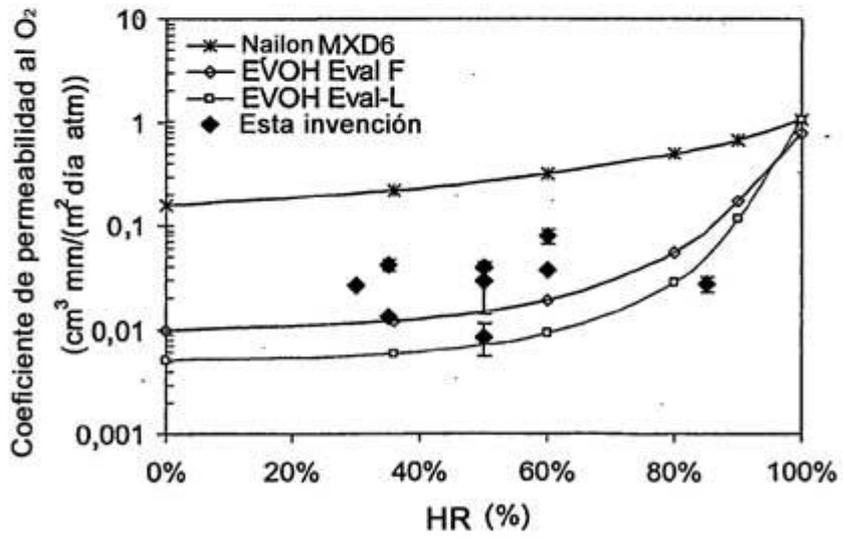


Figura 2

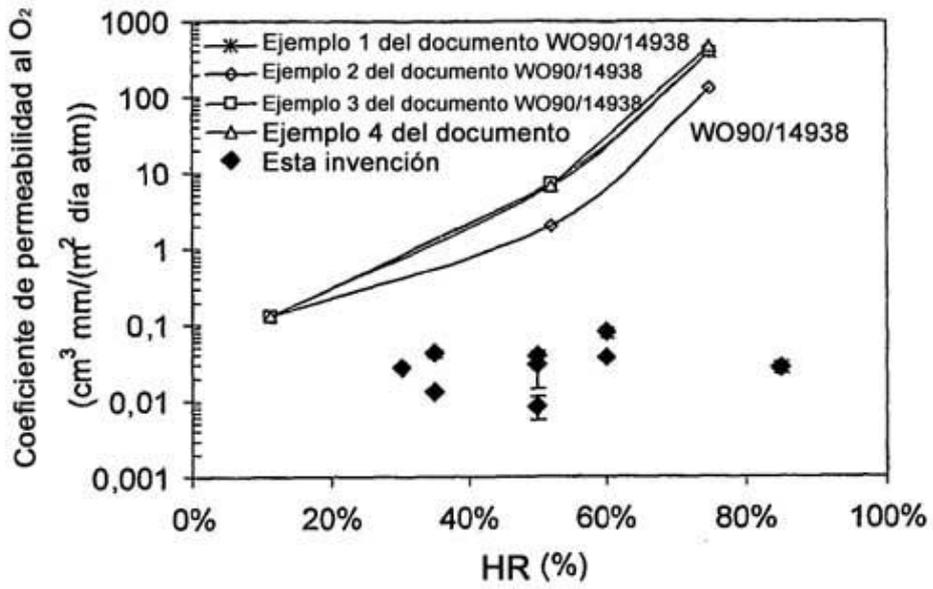


FIGURA 3

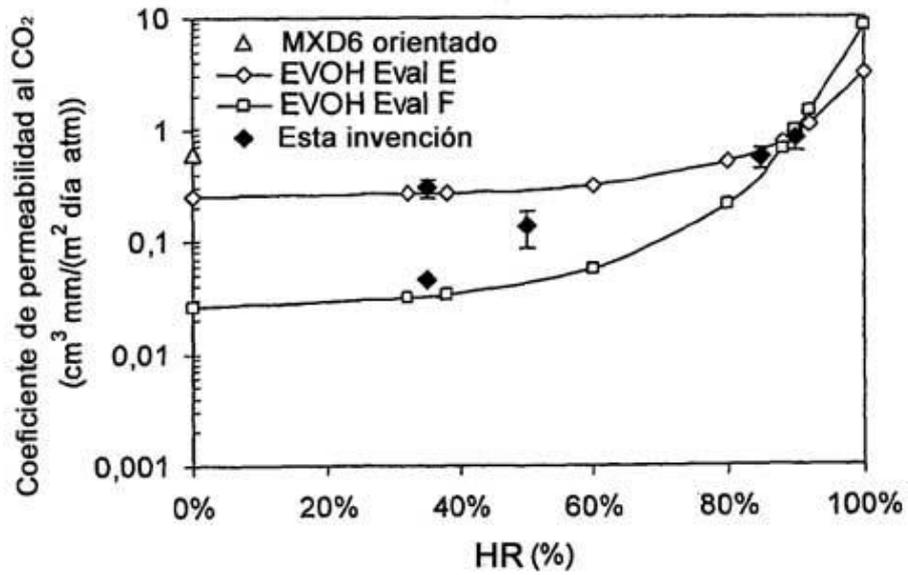


FIGURA 4