

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 929**

51 Int. Cl.:

**C08L 101/16** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B32B 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2008 E 08805782 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2144966**

54 Título: **Estructura multicapa**

30 Prioridad:

**14.05.2007 FR 0755052**  
**24.05.2007 US 939965 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES**  
**92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**CHOPINEZ, FABRICE;**  
**LAFFARGUE, JOHANN;**  
**PRADEL, JEAN-LAURENT;**  
**RAULINE, DAMIEN y**  
**DEVISME, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 403 929 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

Estructura multicapa

Campo de la invención

5 La invención se refiere a unos ligantes, que se pueden utilizar en coextrusión, que comprenden unos polímeros biorrenovables y/o biodegradables y que presentan unas buenas propiedades de adherencia, útiles en estructuras multicapa. Las diferentes capas se hacen de preferencia con unos compuestos o composiciones biorrenovables y/o biodegradables. Estas estructuras multicapa son especialmente útiles en el campo del envasado de alimentos.

10 El término « biorrenovable o renovable » se aplica a un recurso natural cuyas existencias se pueden reconstituir en un periodo corto en la escala humana. En este caso, los materiales con base renovable corresponden a unos materiales orgánicos cuyos carbonos provienen de recursos no fósiles (véase la norma ASTM D 6866).

El término « biodegradable » se aplica a un material si este se degrada por microorganismos. El resultado de esta degradación es la formación de agua, de CO<sub>2</sub> y/o de CH<sub>4</sub> y, eventualmente, de subproductos (residuos, nueva biomasa) no tóxicos para el medioambiente.

15 El mercado de los « biopolímeros » (con una base renovable o biodegradable) está en plena expansión, en particular en el envasado de alimentos. Este auge se debe a la necesidad de encontrar una alternativa a las materias fósiles y reducir la contaminación. Ya no hay que demostrar la potencialidad de los polímeros biorrenovables y/o biodegradables, por ejemplo de las poliactidas o de los polihidroxialcanoatos. Estos polímeros presentan un impacto limitado en el medioambiente en comparación con los polímeros procedentes de recursos fósiles no biodegradables. Los polímeros biorrenovables permiten limitar el consumo de materias fósiles y recurrir a recursos procedentes del cultivo de vegetales. Los polímeros biodegradables se transforman, por su parte, rápidamente en productos que los vegetales presentes en el medio ambiente pueden absorber, en parte o por completo.

20 Sin embargo, estos biopolímeros considerados por separado no pueden, por lo general, cumplir con el conjunto del cuaderno de cargas que demanda la industria del envasado. En efecto, en este sector, las estructuras utilizadas deben presentar en particular unas propiedades mecánicas, unas propiedades de barrera al agua y al gas, y/o una soldabilidad suficiente.

Estado de la técnica

30 Para conseguir el nivel de propiedades requeridas (propiedades mecánicas, propiedades de barrera al agua y al gas y/o soldabilidad...), resulta por lo tanto útil asociar estos biopolímeros en unas estructuras multicapa con al menos una capa de otro material (biorrenovable o no y/o biodegradable o no). Al ser estos otros materiales por lo general incompatibles con los biopolímeros renovables o biodegradables, el uso de ligantes puede ser ventajoso.

35 Por ejemplo, el documento WO 0452646 A1 reivindica unas estructuras multicapa de barrera y/o biodegradables de tipo poliéster biodegradable/ material a base de almidón/ poliéster biodegradable. Aunque completamente biodegradable, las propiedades de barrera al agua de estas estructuras son limitadas, lo que impide su uso para el envasado de numerosos alimentos. En esta estructura, no se utiliza ningún ligante; la adherencia entre las diferentes capas es poco satisfactoria.

40 Por el contrario, en los documentos JP 2001347623 y JP 2005343098, se describen unas estructuras multicapa que comprenden unos ligantes (p. ej.: PLA/ligante/EVOH/ligante/PLA). Dichos ligantes a base de poliolefinas (EVA, por ejemplo) permiten garantizar una buena cohesión entre la capa de PLA y la capa de barrera (EVOH). Las propiedades de barrera al agua son satisfactorias. Pero los ligantes empleados no proceden de recursos biorrenovables y/o biodegradables, lo que conduce a problemas de impacto en el medioambiente idénticos a los citados con anterioridad.

También se conoce el documento WO 2006/042364 que describe una composición de barrera que comprende, una vez seca:

- 45 a) entre un 45 y un 90 % en peso de un almidón y/o un almidón modificado seleccionado entre los almidones modificados mediante la reacción con un grupo alcoilo de hidroxilo, un acetato o un anhídrido de ácido dicarboxílico o un polímero injertado;
- b) entre un 4 y un 12 % en peso de un polímero hidrosoluble seleccionado entre el alcohol polivinílico, el polivinilacetato y los copolímeros del etileno y del vinilalcohol que tienen un punto de fusión compatible con el estado fundido de los compuestos;
- 50 c) entre un 5 y un 45 % en peso de una mezcla no-cristalizante de sorbitol y al menos otro plastificante seleccionado entre el glicerol, el maltitol, el xilitol, el manitol, el trioleato de glicerol, la linaza oleaginosa epoxidada o el aceite de soja, citrato tributílico, citrato trietilico de acetilo, triacetato glicerílico, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; óxido de polietileno o polietileno glicol;

d) entre un 0,3 y un 2,5 % en peso de ácido graso en C<sub>12-22</sub>;

e) entre un 0,25 y un 3 % en peso de un sistema de emulsionante con un valor lipófilo hidrófilo de equilibrio entre 2 y 10.

5 Es, por lo tanto, necesario encontrar unas composiciones que se puedan utilizar como ligantes en las estructuras multicapa, teniendo estas composiciones un impacto más bajo en el medio ambiente que los ligantes actuales a base de polímeros no renovables y no biodegradables.

#### Breve descripción de la invención

10 La solicitante ha descubierto ahora unas nuevas composiciones útiles como ligantes de coextrusión, con un impacto limitado en el medio ambiente en comparación con los ligantes que se fabrican a partir de polímeros procedentes de materias fósiles, siendo estas composiciones en parte o totalmente a base de polímeros biorrenovables y/o biodegradables.

De este modo, la presente invención se refiere a una estructura multicapa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14.

15 El injertado de moléculas funcionales en unos polímeros o en unas mezclas de polímeros biorrenovables y/o biodegradables se describe en una serie de patentes o solicitudes de patentes de la empresa Kimberly&Clark (US 6552124 B2, US 6579934 B1, US 2003/0232929 A1). El objetivo principal es reforzar el carácter hidrófilo de los materiales y su afinidad, en particular con respecto a los materiales biológicamente activos. Las aplicaciones previstas son principalmente los productos absorbentes desechables.

20 En la patente EP 1000102 B1 se describen unas composiciones modificadas a base de poliactida y PVOH para hacer películas y fibras biodegradables. En esta invención, el porcentaje en masa de moléculas injertadas debe ser superior al 1 %. Se refiere a unas composiciones en las que el porcentaje de moléculas injertadas está comprendido entre un 1 y un 20 % en peso. Nuestra invención se refiere a un porcentaje de injertado muy inferior ya que es < del 1 % en peso.

25 El uso de composiciones que comprenden como ligante unos polímeros biorrenovables y/o biodegradables modificados mediante injertado no está descrito en ninguno de esos documentos. Pero, de manera sorprendente, la composición de acuerdo con la invención presenta propiedades de adherencia con numerosos soportes cuando se encuentra en estructuras multicapa.

La invención también tiene por objeto un envase que comprende esta estructura multicapa.

30 De manera más general, se puede utilizar de manera ventajosa la composición de acuerdo con la invención como ligante.

#### Descripción detallada de la invención

Los polímeros (A) y (B) comprendidos en la composición de acuerdo con la invención son biorrenovables y/o biodegradables.

Para determinar si un polímero es biorrenovable, se puede utilizar la norma ASTM D 6866.

35 Estos polímeros biorrenovables se caracterizan porque comprenden carbono de origen renovable, es decir <sup>14</sup>C. En efecto, todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos y en particular de la materia vegetal utilizada para formar los polímeros biorrenovables, son una mezcla de tres isótopos: <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C y <sup>14</sup>C en una relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C que se mantiene constante mediante el intercambio continuo del carbono con el medio ambiente y que es igual a 1,2 x 10<sup>-12</sup>. Aunque el <sup>14</sup>C sea reactivo y aunque su concentración decrezca por lo tanto a lo largo del tiempo, su vida media es de 5.730 años, de tal modo que se estima que el contenido en <sup>14</sup>C es constante desde la extracción de la materia vegetal hasta la fabricación de los polímeros biorrenovables e incluso hasta el final de su uso. Por ejemplo, se puede considerar que el polímero es biorrenovable cuando la relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C es superior o igual a 1 x 10<sup>-12</sup>.

40 El contenido en <sup>14</sup>C de los polímeros biorrenovables se puede medir, por ejemplo, de acuerdo con las siguientes técnicas de espectrometría con centelleo líquido o de espectrometría de masa. Estos métodos de medición del contenido en <sup>14</sup>C de los materiales se describen de forma precisa en las normas ASTM D 6866 (en particular D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (en particular 7026-04). Estos métodos miden la relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C de una muestra y la comparan con la relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C de una muestra de referencia con un origen 100 % renovable, para dar un porcentaje relativo de carbono de origen renovable en la muestra.

50 El método de medición que se utiliza de manera preferente en el caso de los polímeros biorrenovables es la espectrometría de masa descrita en la norma ASTM D 6866-06 (« accelerator mass spectroscopy »).

El término « biodegradable » se aplica a un material si este se puede degradar por micro-organismos. El resultado de esta degradación es la formación de agua, de CO<sub>2</sub> y/o de CH<sub>4</sub> y, eventualmente, de subproductos (residuos,

nueva biomasa) no tóxicos para el medio ambiente. Se puede utilizar, por ejemplo, la norma EN13432 para determinar si el polímero es biodegradable.

En lo que se refiere al polímero (A) biodegradable y/o biorrenovable, este se puede seleccionar entre:

- 5     – las poliactidas: por ejemplo, los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) o incluso los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA);
- los poli(hidroxicanoato) homo o copolímeros (PHA): por ejemplo, los PHB poli(hidroxitirato), PHBV (copolímero de hidroxibutirato-valerato, p. ej.: poli(3-hidroxibutirato)-poli(3-hidroxivalerato)), PHBHx (copolímero de hidroxibutirato-hexanoato), PHBO (copolímero hidroxibutirato-hexanoato);
- 10    – los succinatos de poli(alquileo) PAS: como, por ejemplo, el PES (succinato de poli(etileno)), PBS (succinato de poli(butileno));
- otros polímeros como el PBSA (succinato adipato de poli(butileno)), PBAT (adipato tereftalato de poli(butileno)), PCL (poli(caprolactona)), PTT (poli(trimetileno-tereftalato));
- el almidón termoplástico (TPS) o mezclas a base de almidón.

Como polímero (A) se prefiere un polímero seleccionado entre los PLA, los PGA, los PHA y los PBS.

- 15    Entre los polímeros biorrenovables, es decir procedentes de recursos renovables, los PLA se pueden seleccionar entre los productos de la marca Natureworks® de la empresa Cargill, de la marca Ecoplastic® de la empresa Toyota, de la marca Lacea® de la empresa Mitsui Chemical. Todavía entre los polímeros procedentes de recursos renovables, los PHBV se pueden seleccionar entre los productos de la marca Biopol® (p. ej.: biopol® D600G) de la
- 20    de los PHBVs es aproximadamente de entre 20.000 y 2.000.000 de gramos por mol. Entre los materiales biorrenovables a base de almidón, se pueden citar por ejemplo los productos vendidos bajo la marca Materbi® de la empresa Novamont o los productos vendidos bajo la marca BIOPAR® de la empresa Biopolymer Technologies.

Los almidones termoplásticos que se pueden utilizar en la presente invención son de origen natural y vegetal.

- 25    Los almidones están compuestos principalmente por amilosa y/o por amilopectina que se encuentra en cantidades variables según su origen botánico. Estos almidones presentan de forma habitual 3 funciones OH por motivo.

- 30    De acuerdo con un modo de realización de la invención, estos almidones se pueden modificar. Un almidón modificado es un almidón en el cual una de las funciones OH ha reaccionado con una molécula modificadora. Por ejemplo, se puede citar como almidón modificado el almidón modificado mediante esterificación (se habla entonces de ésteres de almidón). Los ésteres de almidón son unos almidones parcial o completamente modificados mediante una reacción de esterificación en las funciones OH.

- 35    Estos almidones (modificados o no modificados) se pueden desestructurar, pregelificar o modificar tras la adición de agua y/o de plastificantes descritos en la solicitud de patente WO-90 10 019. El almidón es entonces termoplástico. Como plastificantes se pueden citar, a título no limitativo, la glicerina, la diglicerina, las poliglicerinas, el sorbitol, así como las mezclas de estos. El almidón termoplástico que se emplea en la presente invención puede contener hasta
- 40    un 50 % en peso, y de preferencia entre un 5 y un 40 % en peso, de plastificantes. También se pueden citar las patentes US 5095054, US 5889135, US 5436078 que describen estos almidones termoplásticos. Esta solicitud y sus patentes están incorporadas en la presente solicitud por referencia.

- 40    Entre los polímeros biodegradables procedentes de recursos fósiles, se pueden citar los PBS y PBSA comercializados bajo la marca Bionole® de la empresa Showadenko, los PTT comercializados bajo la marca Sorona® de la empresa Dupont, los PBAT comercializados bajo la marca Ecoflex® de la empresa BASF, los PBS y PBSA comercializados bajo la marca Bionole® de la empresa Showadenko. También se pueden citar los PCL comercializados, por ejemplo, bajo la marca Tone® (p. ej.: Tone® UC-261, P-767 y P-787 PCL) de Dow.

En lo que se refiere al monómero de injertado, este se selecciona entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales.

- 45    Ejemplos de ácido carboxílicos insaturados son aquellos que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono, como los ácidos acrílicos, metacrílicos, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos carboxílicos insaturados comprenden los anhídridos, los derivados ésteres, los derivados amidas, los derivados imidas y las sales metálicas (como las sales de metales alcalinos) de estos ácidos carboxílicos insaturados.

- 50    Los ácidos dicarboxílicos insaturados con entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, en particular sus anhídridos, son los monómeros de injertado que se prefieren de manera particular.

Estos monómeros de injertado comprenden, por ejemplo, los ácidos y sus derivados funcionales maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico,

biciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, x-metilbiciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico.

5 Ejemplos de otros monómeros de injertado comprenden los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídlicos de los ácidos carboxílicos insaturados como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, maleato de mono-etilo, maleato de dietilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, itaconato de monometilo, e itaconato de dietilo; los derivados amidas de los ácidos carboxílicos insaturados como acrilamida, metacrilamida, monoamida maleico, diamida maleico, N-monoetilamida maleico, N,N-dietilamida maleico, N-monobutilamida maleico, N,N-dibutilamida maleico, monoamida furámico, diamida furámico, N-monoetilamida fumárico, N,N-dietilamida fumárico, N-monobutilamida fumárico y N,N-dibutilamida furámico; los derivados imidas de los ácidos carboxílicos insaturados como maleimida, N-butilmaleimida y N-fenilmaleimida; y las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados como acrilato de sodio, metacrilato de sodio, acrilato de potasio y metacrilato de potasio.

15 También se puede citar como monómero de injertado la oxazolina y el vinilsilano. Se prefiere el anhídrido maleico (abreviado MAH).

Se pueden utilizar diferentes procedimientos conocidos (procedimiento de extrusión reactiva, en solución, por irradiación o en estado sólido) para injertar un monómero funcional en el polímero (A). A título de ejemplo, el injertado de (A) se puede realizar en estado fundido en una extrusora en presencia de un cebador de radicales. Los cebadores de radicales apropiados que se pueden utilizar comprenden el t-butil-hidroperóxido, cumeno-hidroperóxido, di-iso-propil-benceno-hidroperóxido, di-t-butil-peróxido, t-butil-cumil-peróxido, dicumil-peróxido, 1,3-bis-(t-butilperoxi-isopropil)benceno, acetil-peróxido, benzoil-peróxido, iso-butiril-peróxido, bis-3,5,5-trimetil-hexanoil-peróxido y metil-etil-cetona-peróxido.

20 En el polímero (A) modificado mediante injertado que se obtiene de la forma ya mencionada, la cantidad del monómero injertado es de menos del 1 % (< 1%) en peso, de preferencia entre un 0,1 y un 0,9 % en peso y de manera aun más preferente entre un 0,2 y un 0,8 % en masa (0,2 y 0,8 % excluidos).

La cantidad de monómero injertado la podrá determinar, por ejemplo, de forma sencilla el experto en la materia por medio de la técnica de espectroscopia infrarroja.

En lo que se refiere al polímero (B), es un polímero no injertado, biorrenovable y/o biodegradable, esto es:

- 30 • idéntico al polímero (A), habiéndose definido dicho polímero (A) con anterioridad, o una mezcla de polímeros no injertados, parcial o totalmente biorrenovables y/o biodegradables, y parcial o totalmente idénticos a los polímeros (A), habiéndose definido los polímeros (A) con anterioridad;
- diferente de dicho polímero (A), pero compatible con dicho polímero (A), o una mezcla de polímeros no injertados, parcial o totalmente biorrenovables y/o biodegradables, diferentes de dichos polímeros (A) pero compatibles con dichos polímeros (A), habiéndose definido el término « compatible » con anterioridad;
- 35 • seleccionándose el polímero (B) entre los diferentes polímeros (A) definidos con anterioridad.

En lo que se refiere al compuesto (C) flexibilizante que tiene como función que la composición sea más flexible, es un polímero, un oligómero, un prepolímero o una molécula con al menos 5 átomos de carbono.

Se pueden citar como flexibilizantes:

- 40 • los poliéteres como el polietileno glicol (abreviado PEG) o también el politrimetileno éter glicol (abreviado PO3G);
- los compuestos de tipo núcleo-cáscara (también denominados *core-shell*). Algunos ejemplos de copolímeros « núcleo-cáscara » que se pueden utilizar en el marco de la presente invención se describen en particular en los documentos US 6809151, US 7022768, US 7119152. Se pueden citar, por ejemplo, los MBS (metacrilato de metil/butadieno/estireno) comercializados por Arkema bajo la marca Clearstrenght® o los MAM-Abu-MAM (acrílicos modificadores de impacto) comercializados por Arkema bajo la marca Durastrenght®.
- 45 • los copolímeros o las mezclas de copolímeros del etileno, de éster de ácido carboxílico insaturado o de éster vinílico, y eventualmente de otros monómeros funcionales insaturados como el anhídrido maleico (MAH), el metacrilato de glicidilo (GMA), el ácido acrílico o metacrílico. Se podrán utilizar, por ejemplo, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo (abreviado EVA), los copolímeros de etileno/derivados acrílicos como el etileno/acrilato de metilo (abreviado EMA), el etileno/acrilato de butilo (abreviado EBA), los terpolímeros etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico (orévac T®), el etileno/ésteres acrílicos/anhídrido maleico (lotader®), el etileno/ésteres acrílicos/ metacrilato de glicidilo o incluso el etileno/ésteres acrílicos/ácido (met)-acrílico;
- 50 • los copolímeros o las mezclas de copolímeros del etileno y de alfa-olefina injertados con un monómero funcional que comprende al menos una función reactiva, las alfa-olefinas con entre 3 y 30 átomos de carbono que

comprenden el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno.

5 Por material (D) que comprende almidón, se entiende el almidón modificado o el almidón termoplástico descritos con anterioridad.

Además, se pueden añadir otros compuestos conocidos en la técnica a los polímeros injertados de esta invención para aumentar las propiedades del material final. Entre estos compuestos, se pueden citar los aditivos que se utilizan de forma habitual en la aplicación de los polímeros, por ejemplo en unas cantidades comprendidas entre 10 ppm y 50.000 ppm, como los antioxidantes, los agentes de protección UV, los agentes de aplicación como las amidas grasas, el ácido esteárico y sus sales, los polímeros fluorados conocidos como agentes para evitar los defectos de extrusión, los agentes anti-vaho, los agentes antibloqueantes como el sílice o el talco. También se pueden incorporar aditivos de otros tipos para proporcionar las propiedades específicas deseadas. Se citarán, por ejemplo, los agentes antiestáticos, los agentes nucleantes o los colorantes.

La invención también se refiere a una estructura que comprende al menos una capa (L) de la composición.

15 De manera ventajosa, la capa (L) tiene un espesor comprendido en la gama que va de 1 a 500  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la invención, la estructura puede comprender diferentes capas sucesivas, una al menos de las cuales es la capa (L) (se la llama entonces « estructura multicapa »). En lo que se refiere al número de capas de la estructura multicapa de acuerdo con la invención, es un número entero superior o igual a 2, de preferencia inferior o igual a 15, de manera preferente comprendido en la gama que va de 3 a 9.

20 Se puede tener una estructura de tipo capa (L)/capa (X), capa (L)/capa (Y) e incluso una estructura de tipo capa (X)/capa (L)/capa (Y):

- siendo la capa (L) la capa de ligante de la presente invención;
- siendo de manera ventajosa la capa (X), compatible con la capa de ligante (L), una capa de polímero biorrenovable y/o biodegradable o de una mezcla de polímeros parcial o totalmente biorrenovables y/o biodegradables, seleccionándose dicho o dichos polímero(s) entre los polímeros (A) que se citan a continuación. De preferencia, se trata de las polilactidas: por ejemplo, los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) o los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA);
- siendo de manera ventajosa la capa (Y), de acuerdo con un modo de realización de la invención, de diferente tipo a la capa (X):

30 (i) una capa de un polímero biorrenovable y/o biodegradable o de una mezcla de polímeros parcial o totalmente biorrenovables y/o biodegradables, seleccionándose dicho o dichos polímero(s) entre los polímeros (A) que se citan a continuación. De preferencia, se trata de las polilactidas: por ejemplo, los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) o los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA);

35 (ii) una capa de resina polar nitrogenada u oxigenada como una capa de resina seleccionada entre las poliamidas, las copoliamidas, los copolímeros saponificados de acetato de vinilo y de etileno (abreviado EVOH), los poliésteres y copoliésteres de tipo renovable y/o biodegradable, o sus mezclas (por ejemplo, con almidón termoplástico), o incluso el poliestireno;

(iii) una capa metálica.

40 En la presente solicitud, los polímeros se consideran como « compatibles » si existe entre estos una afinidad de tal modo que puede desarrollar una excelente adhesión entre estos cuando se ponen en contacto en su estado fundido. Del mismo modo, las capas contiguas de una estructura multicapa se denominan « compatibles » si existe entre estas una afinidad de tal modo que pueden desarrollar una excelente adhesión entre estas cuando se ponen en contacto directo en su estado fundido.

45 Por ejemplo, se puede considerar que dos polímeros (o dos capas contiguas de una estructura multicapa) presentan una excelente adherencia (es decir que son compatibles) cuando dos capas de 200  $\mu\text{m}$  de espesor de cada uno de estos polímeros se ponen en contacto en su estado fundido mediante la coextrusión de una película bicapa, presentando estas 2 capas, 24 h después del enfriamiento a 20 °C, una fuerza de peladura superior o igual a 0,5 N/15 mm en la prueba de peladura a 90 °C de conformidad con la norma ISO 8510-1, siendo de preferencia esta fuerza de peladura superior o igual a 5 N/15 mm.

50 Las poliamidas son unos polímeros que comprenden al menos una función amida en el motivo repetitivo del polímero. A título de ejemplos de poliamidas (PA), se pueden citar la PA6, la PA6.6, la PA12 y la PA11, que es una poliamida biorrenovable (fabricada por Arkema bajo la marca Rilsan®). Se puede hacer referencia a la solicitud de patente y en particular a la presentada con el n° PCT/FR/08/050251 que se refiere a las poliamidas de origen renovable.

No se saldrá del marco de la invención si, en una estructura de tipo capa (X)/capa (L)/capa (Y):

- la capa (X) y/o la capa (Y) es o son parcial o totalmente biorrenovable(s) y/o biodegradable(s);
- la capa (X) y/o la capa (Y) es o son no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s);
- la capa (X) es parcial o totalmente biorrenovable y/o biodegradable, y la capa (Y) es no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s);
- la capa (Y) es parcial o totalmente biorrenovable y/o biodegradable, y la capa (X) es no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s).

De manera especialmente ventajosa, la estructura multicapa de tipo capa (X)/capa (L)/capa (Y) comprende:

- una capa (X) hecha de polímero o copolímero del ácido láctico (PLA);
- una capa (Y) compuesta por un copolímero saponificado de acetato de vinilo y de etileno (abreviado EVOH);
- de manera ventajosa, la capa de ligante (L) está hecha con una composición que comprende como polímero (A) el PLA injertado con MAH, como polímero (B) el PLA no injertado y un flexibilizante (C).

Se entiende de manera preferente por capa metálica una capa de metal, de una aleación metálica, de un óxido de metal o de metales.

Cada una de las capas no metálicas de la estructura puede comprender, además, los compuestos ya citados seleccionados entre los antioxidantes, los agentes de protección UV, los agentes de aplicación, los agentes para evitar los defectos de extrusión, los agentes anti-vaho, los agentes anti-bloqueantes, los agentes antiestáticos, los agentes nucleantes y los colorantes. Estos agentes se pueden añadir en cada una de las capas en las mismas proporciones en masa que se han descrito para la composición de acuerdo con la invención.

En lo que se refiere a los agentes anti-vaho, se pueden añadir de manera ventajosa en unas proporciones que van de un 0,1 a un 5 % en masa de la capa que los incluye.

De manera preferente, cuando una de las capas de la estructura multicapa comprende agentes anti-vaho, se trata de una capa externa. Por capa externa se entiende una capa de la estructura en la cual uno al menos de sus lados no está en contacto con alguna de las otras capas de la estructura. El agua se condensa menos en la estructura que cuando una de las capas no lo contiene, lo que permite, por ejemplo, el uso ventajoso de esta estructura en el campo de los envases. De manera preferente, el agente anti-vaho se encuentra en la capa externa de la estructura que está en contacto con el interior del envase.

La estructura puede adoptar la forma, por ejemplo, de una lámina, de un tubo, de una película, de un vaso o de una bandeja. De manera preferente, la estructura adopta la forma de una película o de una lámina.

Por película se entiende una estructura que tiene un espesor inferior o igual a 300  $\mu\text{m}$ . Por lámina se entiende una estructura con un espesor superior a 300  $\mu\text{m}$ , y de preferencia inferior o igual a 2 mm.

La estructura puede formar, sola o en combinación con otra estructura, un envase.

Estas estructuras se pueden obtener mediante las técnicas clásicas de prensado, de inyección, de extrusión por soplado de tubo, de extrusión de cuerpo hueco que permite, por ejemplo, la obtención de botellas (también llamada *blow molding*), de extrusión laminación, de extrusión revestimiento, de extrusión de lámina plana (también llamada *extrusion cast*) o incluso de extrusión de lámina mediante calandrado, pudiendo termoformar o no a continuación estas láminas, por ejemplo para formar unas bandejas o unos vasos.

Todas estas técnicas las conoce bien el experto en la materia y sabrá adaptar las condiciones de aplicación de las diferentes técnicas (temperatura, velocidad de giro de los tornillos, etc.) para formar la estructura de acuerdo con la invención con la forma y los espesores deseados.

De manera preferente, la estructura se obtiene mediante un procedimiento de coextrusión.

En un procedimiento de fabricación preferente de una estructura de acuerdo con la invención, se realiza una etapa de coextrusión de las diferentes capas de la estructura y a continuación se realiza una etapa de prensado o de recocido. Esta etapa de recocido o de prensado se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura comprendida en la gama que va de 100 a 200  $^{\circ}\text{C}$  y, de manera preferente, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos. En este caso, se mejora la adherencia entre las diferentes capas.

La presente invención se ilustra de manera más detallada mediante el siguiente ejemplo no limitativo.

### Ejemplo 1

Se ha realizado una composición de ligante en una extrusora bitornillo Leistritz, que comprende:

- 5 • un 40 % en peso de PLA 2002D (comercializado bajo la marca Natureworks® de la empresa Cargill) injertado con el anhídrido maleico, realizándose el injertado mediante extrusión reactiva en una extrusora bitornillo Leistritz (condiciones: Caudal = 15 kg/h, Temperatura = 200 °C, velocidad del tornillo = 150 vueltas/min, peróxido DHPB = un 0,8 %, porcentaje de MAH introducido = 0,9 %);
- un 40 % en peso de PLA 2002D;
- 10 • un 20 % en peso de terpolímero etileno/acrilato de etilo/anhídrido maleico con un 28 % en peso de acrilato de etilo y un 2 % en peso de MAH, sintetizado mediante polimerización radicalaria a alta presión y con un temperatura de fusión (Tf) = 65 °C.

A continuación se ha coextruido este ligante con una capa de PLA 2002D y una capa de EVOH (EVOH = Soarnol® 3803, 38 % de etileno).

- 15 La estructura coextruida con un espesor total de 100 µm presenta la siguiente distribución: 30 µm PLA / 10 µm ligante/ 50 µm EVOH. Esta estructura se ha realizado en una extrusora de la marca Collin® en configuración *cast film*. La extrusora está provista de un *feed block* (configuración en 3 capas) y de una boquilla de ranura ancha con un entrehierro de 500 µm y con una anchura de 25 cm.

Se han realizado unos ensayos de coextrusión con los siguientes parámetros:

- la velocidad de la línea es de 25 m/min;
- la temperatura de la capa de PLA es de 220 °C;
- 20 – la temperatura de la capa intermedia de ligante es de 220 °C;
- la temperatura de la capa de EVOH es de 230 °C.

La fuerza media de peladura en T entre la capa de ligante y la de EVOH es de 4,2 N (desviación estándar de 0,2 N).

## REIVINDICACIONES

1. Estructura multicapa que comprende al menos una capa (L) de una composición que comprende (siendo el total 100 %):
- 5 – entre un 1 y un 99 % en peso de un polímero (A) o de una mezcla de polímeros (A), siendo dicho o dichos polímero(s) (A):
- biorrenovable(s) y/o biodegradable(s); e
  - injertado(s) con un monómero funcional de injertado que comprende al menos una función reactiva, siendo el porcentaje de injertado < 0,98 % en peso de polímero(s) (A) injertado(s);
- 10 – entre un 99 y un 1 % en peso de un polímero (B) o de una mezcla de polímeros (B), siendo dicho o dichos polímero(s) (B):
- no injertado(s);
  - biorrenovable(s) y/o biodegradable(s); e
  - idéntico(s) a dicho o a dichos polímero(s) (A) o compatible(s) con dicho o dichos polímero(s) (A);
- 15 – entre un 0 y un 50 % en peso de un compuesto (C) que se utiliza para aportar flexibilidad a dicha composición;
- entre un 0 y un 50 % en peso de un material (D) que comprende almidón.
2. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el porcentaje de injerto del polímero (A) está comprendido entre un 0,1 y un 0,9 % en peso de polímero (A) injertado.
3. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el polímero (A) se selecciona entre las poliactidas, de preferencia entre los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) y los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA).
- 20 4. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el polímero (A) se selecciona entre los poli(hidroxialcanoato) homo o copolímeros PHA, los succinatos de poli(alquilenos) o PAS, el succinato adipato de poli(butileno) o PBSA, el adipato tereftalato de poli(butileno) o PBAT, la poli(caprolactona) o PCL, el poli(trimetileno-tereftalato) o PTT, y el almidón termoplástico o TPS.
- 25 5. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el polímero (A) se selecciona entre el succinato de polietileno o PES, el succinato de polibutileno o PBS, los poli(hidroxibutirato) o PHB, los copolímeros de hidroxibutirato-valerato o PHBV como el poli(3-hidroxibutirato)-poli(3-hidroxivalerato), los copolímeros de hidroxibutirato-hexanoato o PHBHx y los copolímeros hidroxibutirato-hexanoato o PHBO.
- 30 6. Estructura multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero funcional injertado se selecciona entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales.
7. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** el monómero funcional de injertado se selecciona entre (i) los ácidos acrílicos, metacrílicos, maleico, fumárico e itacónico y (ii) los anhídridos, los derivados ésteres, los derivados amidas, los derivados imidas y las sales metálicas de dichos ácidos.
- 35 8. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** el monómero funcional de injertado es el anhídrido maleico.
9. Estructura multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero (B) se selecciona entre las poliactidas, de preferencias, entre los polímeros y copolímeros del ácido láctico (PLA) y los polímeros y copolímeros del ácido glicólico (PGA).
- 40 10. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** el compuesto (C) se selecciona entre:
- los poliéteres, de manera ventajosa el polietileno glicol (abreviado PEG) o el politrimetileno éter glicol (abreviado PO3G);
  - los compuestos de tipo núcleo-cáscara;
  - los copolímeros o las mezclas de copolímeros del etileno, de éster de ácido carboxílico insaturado y eventualmente de otros monómeros funcionales insaturados como el anhídrido maleico (MAH), el metacrilato de glicidilo (GMA), el ácido (met)acrílico;
  - los copolímeros o las mezclas de copolímeros del etileno y de alfa-olefina injertados con un monómero funcional

que comprende al menos una función reactiva, presentando las alfa-olefinas entre 3 y 30 átomos de carbono.

11. Estructura multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende almidón termoplástico como material (D).
- 5 12. Estructura multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la capa (L) directamente unida a una capa (X) también está directamente unida a una capa (Y) y porque forma una estructura de tipo multicapa (X)/capa (L)/capa (Y) con:
- bien siendo la capa (X) y/o la capa (Y) parcial o totalmente biorrenovable(s) y/o biodegradable(s);
  - bien siendo la capa (X) y/o la capa (Y) no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s) (por ejemplo, una capa de polietileno);
- 10 • bien siendo la capa (X) parcial o totalmente biorrenovable y/o biodegradable y siendo la capa (Y) no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s);
- o bien siendo la capa (Y) parcial o totalmente biorrenovable y/o biodegradable y siendo la capa (X) no biorrenovable(s) y/o biodegradable(s).
- 15 13. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 12, siendo de manera ventajosa la capa (Y), de tipo diferente de la capa (X), (i) una capa de un polímero biorrenovable y/o biodegradable o de una mezcla de polímeros parcial o totalmente biorrenovable y/o biodegradable o (ii) una capa de resina polar nitrogenada u oxigenada como una capa de resina seleccionada entre las poliamidas, las copoliamidas, los copolímeros saponificados de acetato de vinilo y de etileno (abreviado EVOH), los poliésteres y copoliésteres de tipo renovable y/o biodegradable o sus mezclas o (iii) una capa metálica.
- 20 14. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, **caracterizada porque** la capa (X) es una capa de polímeros o copolímeros del ácido láctico.
15. Embalaje que comprende una de las estructuras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.