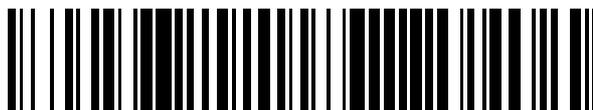


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 397**

51 Int. Cl.:

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

B65D 81/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2010 E 10405052 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2236284**

54 Título: **Película multicapa**

30 Prioridad:

02.04.2009 CH 5442009

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

07.11.2013

73 Titular/es:

**AMCOR FLEXIBLES KREUZLINGEN LTD.
(100.0%)
Finkernstrasse 34
8280 Kreuzlingen , CH**

72 Inventor/es:

**YILDIRIM, SELCUK;
JAMMET, JEAN-CLAUDE y
LOHWASSER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 428 397 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 multicapa.

La invención concierne a una película multicapa según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 En los envases con atmósfera gaseosa modificada conocidos por el estado de la técnica se equipa en general un envase con el producto a envasar y a continuación se le barre por medio de un barrido con un gas inerte, por ejemplo con nitrógeno, y seguidamente se le cierra. El objetivo de esto es mantener el espacio de gas restante en el envase lo más exento de oxígeno que sea posible. Sin embargo, en el procedimiento conocido por el estado de la técnica se pone de manifiesto que con este método el contenido de oxígeno residual en el espacio de cabeza del envase no puede ser reducido por debajo de 0,5 a 2% en volumen. En productos envasados sensibles al oxígeno, por ejemplo alimentos, este pequeño contenido de oxígeno residual conduce ya durante el tiempo de almacenamiento a perjuicios cualitativos del producto envasado.

15 Una variante para resolver este problema prevé que se incorporen materiales adsorbedores de oxígeno en una lámina de envase o bien se coloquen éstos dentro de los envases en forma de bolsas adicionales que contienen estos materiales adsorbedores de oxígeno. Ahora bien, esta técnica trae consigo inconvenientes. Así, es frecuente que tales sistemas no sean transparentes, por ejemplo cuando se emplee óxido de hierro en plástico, o que reaccionen con relativa lentitud, con lo que, en el caso de productos envasados sensibles, la oxidación del producto envasado se desarrolla con más rapidez que la del adsorbedor del oxígeno.

20 El documento WO 2007/059903 A1 revela un sistema compuesto de capa delgada que presenta al menos una película de sustrato y al menos una capa delgada con un catalizador para la reducción de oxígeno. El catalizador cataliza aquí la reducción del oxígeno, con lo que se consume oxígeno perturbador en el caso de productos envasados sensibles a la oxidación. Por tanto, el sistema compuesto se emplea también en forma de láminas de bolsa, láminas de cubierta o láminas individuales parcialmente aplicadas para productos envasados sensibles al oxígeno. La capa delgada con el catalizador aplicada por evaporación sobre la película de sustrato está cubierta usualmente por una película polímera que está unida con la película de sustrato a través de un pegamento de laminación. Sin embargo, tanto la capa de adhesivo como la película polímera utilizada como cubierta están afectadas del inconveniente de que se rebaja así sensiblemente la velocidad de reducción del oxígeno.

La invención se basa en el problema de proporcionar una película multicapa de la clase citada al principio que contrarreste las desventajas de una velocidad de reducción de oxígeno aminorada que se presentan en películas según el estado de la técnica y al mismo tiempo se pueda fabricar de manera sencilla y barata.

30 Una película multicapa con las características de la reivindicación 1 conduce a la solución del problema según la invención.

La velocidad de reducción del oxígeno, también tasa de eliminación de oxígeno (OSR [ml de O₂/m².h]), puede incrementarse aún más con ayuda de las medidas siguientes, que contribuyen a elevar la velocidad de difusión:

35 - La película polímera puede presentar perforaciones, especialmente microperforaciones, en al menos una zona parcial.

- La película polímera puede ser de un material no tejido.

- La película polímera puede presentar una alta velocidad de paso de oxígeno (tasa de transferencia de oxígeno, OXTR).

40 La capa delgada con el catalizador puede estar dispuesta también parcialmente, por ejemplo por motivos de costes, en al menos una zona parcial, especialmente como un dibujo de elementos de capa delgada, por ejemplo en forma de franjas o puntos.

45 La película multicapa puede emplearse como lámina de envases, lámina de bolsas o lámina individual parcialmente aplicada. Campos de aplicación son el sector farmacéutico con blísters y envases de medicamentos de todo tipo, así como aplicaciones técnicas, por ejemplo empleo de la película de sustrato revestida con la capa delgada como catalizador.

La deposición de la capa delgada con el catalizador puede estar limitada en envases o parte de envases a las áreas situadas por fuera de las zonas de sellado.

50 La película multicapa según la invención puede utilizarse también en forma de una etiqueta pegada sobre el material del envase en el área del envase en contacto con el material cargado o bien sellada contra el material del envase. Tales etiquetas pueden aplicarse ya durante la producción del material del envase o bien pueden aplicarse solamente en la máquina envasadora sobre sitios correspondientes en contacto posterior con el material cargado.

Dado que en la reacción catalítica de oxígeno con hidrógeno se produce agua, es posible que en el caso de productos sensibles a la humedad se utilice de manera conocida, aparte de la reducción del oxígeno, una sustancia adsorbedora de la humedad.

5 Por capa delgada se entienden todos los sistemas de capa que se pueden producir a escala nanométrica mediante procedimientos de revestimiento en vacío (CVD y PVD).

Con ayuda del catalizador se provoca una reducción del oxígeno, haciéndose que el oxígeno contenido en el espacio de cabeza de un envase reaccione catalíticamente como una reacción de gas detonante $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ mediante la adición de pequeñas cantidades de un gas reductor, por ejemplo hidrógeno.

10 Por tanto, el sistema aquí descrito consiste en un llamado sistema eliminador de O_2 . Mediante la reacción catalítica se elimina el oxígeno presente en la atmósfera.

Como catalizadores para la reducción de oxígeno se pueden utilizar básicamente todos los catalizadores conocidos en el estado de la técnica. Preferiblemente, el catalizador es un metal noble, por ejemplo paladio o platino. Otra variante preferida prevé que el catalizador sea un óxido metálico o un óxido metálico mixto, especialmente Co_3O_4 o el óxido mixto Mn-CuO-Ag₂O.

15 El catalizador se aplica preferiblemente como una capa lo más delgada posible, en particular de preferencia como una capa monoatómica. Esto deberá, por un lado, asegurar la transparencia óptica en el dominio de las ondas del espectro de la luz visible y, por otro, mantener los costes de fabricación en un nivel lo más bajo posible.

La capa delgada se aplica por evaporación en vacío sobre la película de sustrato. La tecnología de capa delgada hace posible aquí una utilización rentable del material del catalizador, que por lo demás es muy caro.

20 La capa delgada presenta un espesor de capa de 0,01 a 50 nm. El oxígeno a degradar puede difundirse entonces, al igual que el hidrógeno, a través del sistema compuesto hasta la capa de catalizador y se convierte allí catalíticamente en agua.

25 La película de sustrato puede consistir también en una película compuesta. Una variante preferida prevé que la película de sustrato presente una capa de barrera para oxígeno que impida la permeación de oxígeno a través de la película multicapa. Como capas de barrera pueden utilizarse todos los materiales conocidos para este fin, tales como láminas metálicas, capas delgadas de SiO_x , Al_2O_3 y otros óxidos metálicos, así como compuestos orgánicos. De manera especialmente preferida, la capa de barrera aquí descrita consiste en SiO_x con $x = 1,0$ a $2,0$, AlO_y con $y = 1,3$ a $1,6$, copolímeros de etileno-alcohol vinílico y/o copolímeros de cloruro de vinilideno.

30 Se prefiere especialmente una película de sustrato en la que se deposita primero una capa de barrera de SiO_x y a continuación se deposita directamente sobre la capa de barrera de SiO_x la capa delgada con el catalizador reductor de oxígeno. Sorprendentemente, se ha visto que con esta combinación la tasa de eliminación de oxígeno (OSR) es significativamente más alta en comparación con una película de sustrato de PET revestida solamente con el catalizador.

35 Películas de sustrato preferidas son películas revestida con SiO_x , especialmente películas de PET revestidas con SiO_x , ya que éstas presentan los valores más altos de OSR. Los revestimientos preferidos presentan un espesor de revestimiento de 0,05 a 5 nm, especialmente 0,05 a 0,5 nm. Como catalizador se utiliza preferiblemente el paladio.

El paladio se aplica preferiblemente por medio de pulverización catódica desde un anticátodo de paladio. Se prefiere especialmente la aplicación del paladio en línea con un revestimiento de barrera de SiO_x por medio de una o varias fuentes de pulverización catódica dispuestas después de la evaporación de la barrera de óxido.

40 Para ahorrar paladio, unos pequeños cátodos de pulverización catódica con, por ejemplo, un diámetro de 25 mm pueden estar yuxtapuestos en la anchura de una banda de material laminar correspondiente a la distancia con la que ésta se utilice más tarde para un envase. Se aplican así franjas de paladio de aproximadamente 30 mm de anchura sobre la banda de material laminar, con lo que se reduce fuertemente el consumo de paladio en comparación con películas revestidas en toda la superficie.

45 Asimismo, las fuentes de pulverización catódica pueden ser también pulsadas de modo que, en lugar de franjas, se depositen solamente manchas de paladio sobre la banda de material laminar. Mediante un control experto de los impulsos en coincidencia con la longitud del envase se puede depositar siempre exactamente, por ejemplo, una mancha de paladio por cada envase.

50 Respecto de la película de sustrato, no existen por lo demás limitaciones esenciales. Así, se pueden emplear aquí preferiblemente todos los plásticos conocidos por el sector de los envases. Preferiblemente, la película de sustrato consiste en politereftalato de etileno (PET), poliolefinas, especialmente polipropileno (PP) y polietileno (PE), poliamidas (PA), poliestirenos (PS) y policarbonatos, así como sus copolímeros y/o mezclas polímeras.

El polímero puede elegirse aquí de manera especialmente preferida en el grupo de los politereftalatos de etileno, poliolefinas, especialmente polipropileno y polietileno, poliamidas, poliestirenos, policarbonatos e ionómeros, así como sus copolímeros y/o mezclas polímeras. A este respecto, se pueden citar especialmente copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico. Al igual que para la película de sustrato, no existen limitaciones esenciales referentes al material de la película polímera que cubre la capa delgada, de modo que se pueden utilizar aquí también polímeros de cualquier clase que se empleen en el sector de los envases. De manera especialmente preferida, la película polímera consiste en polietileno.

Otra variante preferida prevé que el sistema compuesto según la invención presente propiedades transparentes en la zona de las ondas del espectro de la luz visible. Esto significa que el sistema compuesto no muestra para un observador decoloraciones o enturbiamientos de ninguna clase.

Otra variante prevé que el sistema compuesto según la invención contenga, además, un emisor para un gas reductor, especialmente un emisor de H₂. A este fin, son en principio adecuados todos los compuestos y sistemas que estén en condiciones de liberar hidrógeno. Por ejemplo, se cuentan entre éstos un sistema a base de un ácido y un metal no noble, es decir, un metal de bajo potencial normal, por ejemplo un sistema de cinc y ácido clorhídrico. Otro ejemplo de un emisor de H₂ es un sistema a base de hidruros metálicos y agua, en el que se produce por reacción reactiva la formación de hidróxido metálico e hidrógeno. Otro ejemplo es la reacción de cloruro de hierro y agua, en la que se puede liberar también hidrógeno.

Para el envasado exento de oxígeno de productos a envasar sensibles a la oxidación se coloca primero el producto a envasar dentro de un envase, por ejemplo una bolsa, fabricado a partir de la película multicapa. El producto envasado y el sistema compuesto se barren luego con un gas inerte, especialmente nitrógeno. Opcionalmente, es posible también que se haga primero el vacío en el espacio de cabeza del envase. Esencial para la invención es ahora que se agreguen al gas inerte pequeñas cantidades de hidrógeno mediante las cuales se haga posible la reacción catalítica del oxígeno. Después del barrido del sistema se efectúa entonces el cierre del envase de una manera hermética al gas. En combinación con la capa de catalizador se desarrolla entonces en el espacio de cabeza del envase una reacción casi inmediata del hidrógeno con el oxígeno residual remanente para producir agua. Esto hace posible un envase con una concentración reducida de oxígeno.

Preferiblemente, se agrega 0,5 a 20% en volumen de hidrógeno al gas inerte.

La película multicapa según la invención se utiliza preferiblemente como lámina de envases, lámina de bolsas o lámina individual parcialmente aplicada. La película multicapa descrita es adecuada aquí de manera excelente como lámina de envases para productos envasados de cualquier clase, especialmente alimentos. Asimismo, la película multicapa según la invención puede emplearse también ella misma como lámina individual en un producto, por ejemplo como lámina en un aparato eléctrico para garantizar su funcionamiento cuando algunos componentes del aparato son extremadamente sensibles a la humedad. Los casos de aplicación conciernen aquí a la industria alimentaria, los productos y aparatos farmacéuticos, la industria electrónica, la industria química y también los sectores cultural y militar.

Otras ventajas, características y detalles de la invención se desprenden de la descripción siguiente de ejemplos de realización preferidos y también del dibujo; éste muestra esquemáticamente en:

La figura 1, la estructura de capas de una película multicapa según el estado de la técnica;

La figura 2, la estructura de capas de una primera forma de realización de una película multicapa según la invención;

La figura 3, la estructura de capas de una película multicapa no perteneciente a la invención;

La figura 4, la estructura de capas de una película multicapa no perteneciente a la invención; y

La figura 5, la estructura de capas de una segunda forma de realización de una película multicapa según la invención.

Una película multicapa 10' según el estado de la técnica, representada en la figura 1, tiene, por ejemplo, una película de PET de 12 µm de espesor como película de sustrato 12 que está revestida en un lado con una capa delgada 14 de, por ejemplo, paladio depositada en vacío con un espesor de, por ejemplo, 0,5 nm (nanómetros). Una capa polímera 18 que sirve, por ejemplo, como capa de sellado y que consiste en una película de polietileno de un espesor de, por ejemplo, 25 µm está unida, a través de una capa de adhesivo 16, con la película de sustrato 12 recubierta con la capa delgada 14 para formar la película multicapa 10'.

Una primera forma de realización de una película multicapa 10 según la invención, mostrada en la figura 2, presenta, por ejemplo, una película de PET de 12 µm de espesor como película de sustrato 12 que está revestida en un lado con una capa delgada 14 de, por ejemplo, paladio depositada en vacío con un espesor de, por ejemplo, 0,5 nm (nanómetros). Una capa polímera 18 que sirve, por ejemplo, como capa de sellado y que consiste en una película de polietileno de un espesor de, por ejemplo, 25 µm está unida, a través de una capa de adhesivo 16 con la película de

sustrato 12 recubierta con la capa delgada 14 para proporcionar la película multicapa 10. La diferencia con respecto a la película multicapa 10' del estado de la técnica según la figura 1 reside en que la capa de adhesivo 16 está aplicada como un dibujo en forma de franjas o puntos 17 y la película polímera 18 presenta unas microperforaciones 19.

5 Una forma de realización de una película multicapa 10 no perteneciente a la invención, mostrada en la figura 3, presenta, por ejemplo, una película de PET de 12 μm de espesor como película de sustrato 12, una capa delgada 14 de, por ejemplo, paladio depositada en vacío con un espesor de, por ejemplo, 0,5 nm (nanómetros), una capa polímera 18 consistente en una película de polietileno de un espesor de, por ejemplo, 25 μm y una película de adhesivo 16. La diferencia con respecto a la película multicapa 10' del estado de la técnica según la figura 1 reside en que la capa delgada 14 de paladio está depositada sobre la película polímera 18 y la capa de adhesivo 16 está dispuesta entre la capa delgada y la película de sustrato 12.

15 Una forma de realización de una película multicapa 10 no perteneciente a la invención, mostrada en la figura 4, presenta, por ejemplo, una película de PET de 12 μm de espesor como película de sustrato 12 que está revestida en un lado con una película delgada 14 de, por ejemplo, paladio depositada en vacío con un espesor de, por ejemplo, 0,5 nm (nanómetros). La diferencia con respecto a la película multicapa 10' del estado de la técnica según la figura 1 reside en que la capa polímera 18 está aplicada directamente como capa de extrusión, sin el empleo de una capa de adhesivo, sobre la película de sustrato 12 recubierta con la capa delgada 14.

20 Una segunda forma de realización de una película multicapa 10 según la invención, mostrada en la figura 5, corresponde a la primera forma de realización mostrada en la figura 2, estando dispuesta aquí la capa delgada 14 consistente en, por ejemplo, paladio como un dibujo en forma de franjas o puntos 15 entre la capa de adhesivo 16 aplicada también como un dibujo en forma de franjas o puntos 17.

Ejemplo 1 (no perteneciente a la invención)

25 Se revistieron películas de PET con paladio. El espesor de capa de Pd sobre la superficie de las películas de PET estaba comprendido entre 5 y 100 nm. En las películas de PET revestidas con Pd se midió la tasa de eliminación de oxígeno (OSR). Los ensayos se realizaron en películas de igual espesor y con el mismo volumen de partida de oxígeno. Los resultados de estos estudios están compilados en la tabla 1.

Tabla 1: Influencia de un revestimiento de Pd sobre la tasa de eliminación de oxígeno (OSR)

Revestimiento de paladio sobre película de PET				
Espesor de la capa de Pd [nm]	5	10	20	100
Tasa de eliminación de oxígeno [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	200	18	14	17

30 Con espesores de capa de Pd < 5 nm resultan valores de OSR de una magnitud semejante a la de películas con un revestimiento de 5 nm de Pd. Resulta de esto, para lograr altos valores de OSR, un intervalo óptimo de espesores de capa de 0,05 a 5 nm, con un intervalo preferido de 0,05 a 0,5 nm. Con un espesor de capa decreciente desde 0,5 nm disminuye también el valor de OSR. Por este motivo, el espesor de capa óptimo deberá elegirse en el intervalo de 0,05 a 0,5 nm de conformidad con el valor de OSR requerido. Las películas con capas de Pd tan delgadas no muestran decoloraciones y son más baratas en comparación con películas de mayores espesores de capa de Pd. 35 Los espesores de revestimiento muy pequeños conducen antes a conglomerados atómicos que a un revestimiento uniforme de toda la superficie. Por este motivo, los espesores de capa de menos de 0,5 nm corresponden a espesores obtenidos por medio de cálculos.

Ejemplo 2 (no perteneciente a la invención)

40 Se revistieron con 5 nm de Pd películas constituidas por materiales diferentes y a continuación se sometieron éstas a una prueba de OSR. Los ensayos se realizaron en películas de igual espesor y con el mismo volumen de partida de oxígeno. Los resultados están compilados en la tabla 2.

Tabla 2: Influencia del material de una película revestida con 5 nm de Pd

Películas diferentes revestidas con 5 nm de Pd			
Material de película	PE	PET	PET/SiO _x
Tiempo [h] hasta el consumo completo del oxígeno	6	1,5	0,15

45 Se puede apreciar claramente en la tabla 2 que una película de PET revestida con SiO_x presenta después de un revestimiento con 5 nm de Pd un valor de OSR fuertemente incrementado en comparación con las demás películas, tal como de PE o PET. Por este motivo, las películas revestidas con SiO_x son sustratos preferidos para el revestimiento con Pd.

REIVINDICACIONES

1. Película multicapa que contiene al menos una película de sustrato (12), una capa delgada (14) depositada por evaporación en vacío sobre un primer lado de la película de sustrato (12) con un espesor de 0,01 a 50 nm y que contiene al menos un catalizador para la reducción del oxígeno, y al menos una capa polímero (18) dispuesta en el primer lado de la película de sustrato (12) sobre la capa delgada (14), siendo la capa polímero una película polímera (18) y estando dispuesta sobre una capa de adhesivo (16), y estando dispuestas la capa de adhesivo y la película polímera (18) sobre la capa delgada (14), **caracterizada** por que, para aumentar la velocidad de reducción de oxígeno, la capa de adhesivo (16) recubre en forma de un dibujo solamente una parte de la superficie de la capa delgada (14), y la capa de adhesivo (16) está dispuesta al menos en una zona parcial como un dibujo de elementos (17) de capa de adhesivo en forma de franjas o puntos.
2. Película multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada** por que la película polímera (18) presenta perforaciones (19), especialmente microperforaciones, en al menos una zona parcial.
3. Película multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada** por que la película polímera (18) es un material no tejido.
4. Película multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada** por que la capa delgada (14) con el catalizador está dispuesta al menos en una zona parcial como un dibujo de elementos (15) de capa delgada en forma de franjas o puntos.
5. Película multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por que la película de sustrato (12) es una película revestida con SiO_x , especialmente una película de PET revestida con SiO_x .
6. Película multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por que se utiliza como catalizador paladio en un espesor de capa de 0,05 a 5 nm, especialmente 0,05 a 0,5 nm.
7. Procedimiento para fabricar una película multicapa según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el catalizador se aplica sobre la película de sustrato (12) por medio de pulverización catódica.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el catalizador se aplica en línea con un revestimiento de SiO_x por medio de una o varias fuentes de pulverización catódica dispuestas después del revestimiento con SiO_x .
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** por que varios cátodos de pulverización catódica están yuxtapuestos en la anchura de una banda de material laminar correspondiente a la distancia con la que ésta se utiliza más tarde para un envase.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** por que se someten a pulsación los cátodos de pulverización catódica de modo que, en lugar de franjas, se depositen manchas de paladio sobre la banda de material laminar.
11. Uso de la película multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como lámina de envases, lámina de bolsas o lámina individual parcialmente aplicada, especialmente en forma de una etiqueta pegada sobre el material de envasado en la zona del envase en contacto con el producto cargado o sellada contra el material de envasado.

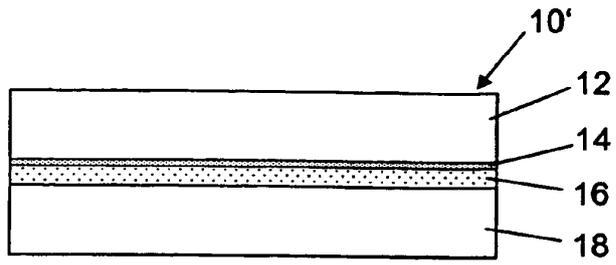


Fig. 1

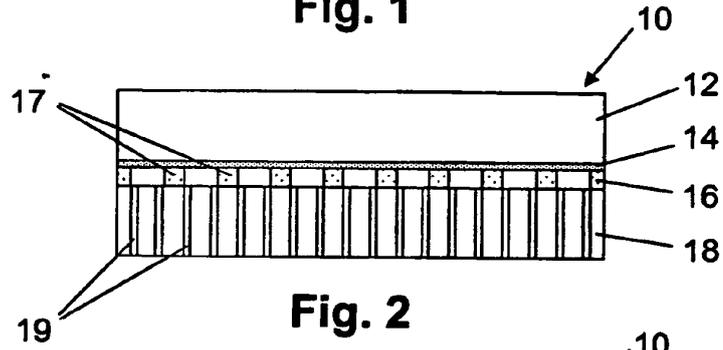


Fig. 2

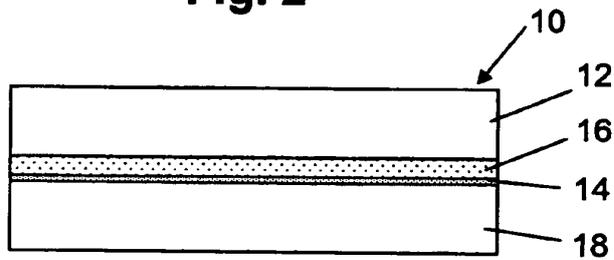


Fig. 3

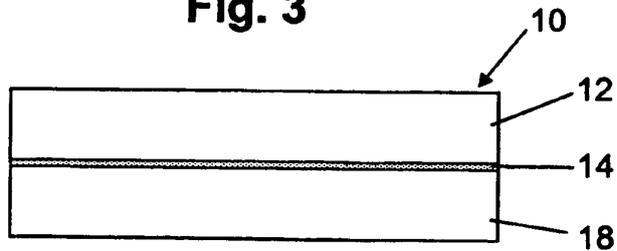


Fig. 4

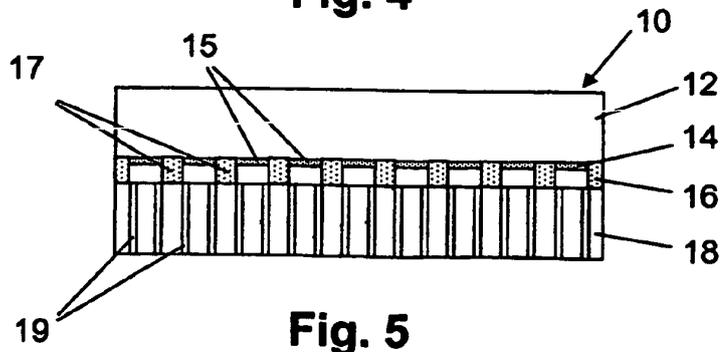


Fig. 5