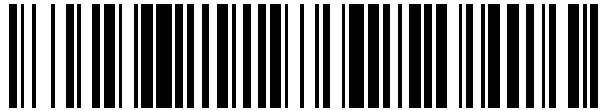


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 344**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2009 E 09756769 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2346685**

54 Título: **Sustratos poliméricos de capas múltiples**

30 Prioridad:

29.10.2008 GB 0819792

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

26.03.2014

73 Titular/es:

**EVAP ENVIROMENTALS LIMITED (100.0%)
Mill Hill Braegate Lane Colton
Tadcaster, North Yorkshire LS24 8EW, GB**

72 Inventor/es:

IBBOTSON, PETER, ROBERT, JOSEPH

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 451 344 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

Sustratos poliméricos de capas múltiples

5 Esta invención se refiere a mejoramientos en o correlacionados con sustratos poliméricos de capas múltiples, la manufactura de tales sustratos y sus usos. Más especialmente, la invención se refiere a sustratos poliméricos de capas múltiples, co-extrudidos, biodegradables que contienen una capa barrera sustancialmente de poli(alcohol vinílico), productos convertidos derivados de los mismos, y procesos requeridos para fabricar los sustratos de capas múltiples y productos convertidos. Los productos convertidos pueden ser bolsas de cualquier configuración, bandejas para alimento y películas sellantes para bandejas para alimento, los cuales encuentran aplicación, por ejemplo, en empaques de producto fresco, alimento rápido, carne y pescado, fresco y cocinado, o paquetes de sándwich o paquetes para ventanas o sobres para correo. Sustratos de múltiples capas con un grosor entre 15 y 100 μm se convertirán de modo típico en bolsas y películas sellantes y aquellos con un grosor entre 100 y 1000 μm se convertirán de modo típico en bandejas para alimentos.

15 Biodegradable se define en este contexto como sustratos de capas múltiples que se degradarán por la acción de microorganismos que se presentan de manera natural tales como bacterias y hongos durante un período de tiempo y sin dejar residuos tóxicos. Cuando la tasa de degradación de los sustratos biodegradables de capas múltiples descritos en esta invención es suficientemente rápida por la acción de microorganismos que se presentan de manera natural, tales como bacterias y hongos, los sustratos pueden certificarse adicionalmente como materiales de composta de acuerdo con las normas establecidas internacionalmente tales como EN13432 en Europa y ASTM-6400-99 en Estados Unidos.

20 En nuestra solicitud previa WO2008/132488, hemos descrito una invención en la cual un sustrato polimérico, co-extrudido, de múltiples capas, biodegradable que consiste de capas externas sustancialmente de ácido poliláctico (PLA) y de capas internas sustancialmente de alcohol polivinílico (PVOH) se mantienen satisfactoriamente juntas por capas de unión que consisten de mezclas de PLA y PVOH. El PVOH, usado en la solicitud previa tanto para las capas internas como también como componente de las capas de unión, se describe como uno que tiene preferiblemente un grado de hidrólisis de 79 a 92%, más preferiblemente de 80 a 88%, y una viscosidad de 3 a 32, y más preferiblemente de 5 hasta 10 mili-pascales segundos (mPa.s) o centipoises (cP).

Investigación adicional ha conducido a la presente invención.

30 AT-A-410079 divulga una lámina flexible biodegradable construida de varias capas de las cuales la capa externa puede usarse para imprimir. La capa interna consiste de polímeros hidrosolubles tales como alcohol polivinílico y la capa externa consiste de polímeros tales como poliésteres lineales, poliéster amidas lineales o poliamidas lineales.

WO-A-98/09812 divulga una lámina biodegradable para empacar la cual tiene una capa de barrera de gas oxígeno (por ejemplo, PVOH) entre capas apretadas líquidas (por ejemplo, ácido láctico). Las capas pueden adherirse directamente entre sí o puede proporcionarse una capa adhesiva biodegradable. La capa adhesiva puede ser acetato de etileno vinilo o acetato polivinílico.

35 La presente invención proporciona un sustrato polimérico de capas múltiples, biodegradable tal como se define en la reivindicación 1. Las características principales están definidas en las reivindicaciones dependientes.

En una modalidad la, al menos una, capa de unión comprende una mezcla de al menos dos materiales poliméricos diferentes, donde el índice de fluidez de material fundido y/o viscosidad de material fundido de los, al menos dos, materiales poliméricos son similares dentro de la capa de unión.

40 En una modalidad, el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido de los, al menos dos, materiales poliméricos dentro de la capa de unión son similares, y al menos uno de los materiales poliméricos dentro de la capa de unión y el/los mismo(s) polímero(s) que comprende(n) una u otra capa de sustrato adyacente a la capa de unión son grados diferentes.

45 Preferiblemente, el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido del dicho material polimérico, al menos uno de los materiales poliméricos, dentro de la capa de unión se aproxima al índice de fluidez de material fundido y/o viscosidad de material fundido de otro de los materiales poliméricos con la capa de unión.

Haciendo corresponder el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido de los materiales poliméricos empleados para formar la, al menos una, capa de unión, la homogeneidad de la capa de unión puede aumentarse y puede mejorarse su adhesión a las capas adyacentes.

50 En una modalidad preferida, la primera etapa consiste sustancialmente de ácido poliláctico (PLA) - preferiblemente de al menos 90% en peso de PLA - y la segunda capa consiste sustancialmente de alcohol polivinílico (PVOH) -

5 preferiblemente de al menos 80% en peso de PVOH - con al menos una capa de unión que consiste sustancialmente de una mezcla de PLA y PVOH -preferiblemente de 90% a 10% en peso de PLA y de 10% a 90% en peso de PVOH - donde el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido de PLA y PVOH dentro de al menos una capa de unión son similares mientras que el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido de PVOH contenida dentro de la segunda capa y el segundo componente de PVOH de la, al menos una, capa de unión son significativamente diferentes.

10 La segunda capa sustancialmente de PVOH proporciona de manera típica resistencia a la tracción, a la punción y al desgarro y propiedades de barrera de gas al sustrato de múltiples capas tal como se ilustra en las siguientes tablas en las que un sustrato de PLA mono-capa, disponible comercialmente, se compara con un sustrato de capas múltiples según esta invención.

Comparación de propiedades físicas:

Material	Estrés Max (Mpa)	Elongación @ Ruptura %	Módulo E (Mpa)	Impacto de dardo (gramos)
Natureworks® 2002D PLA sustrato mono-capa	60 -68	4 -6	2000 -2200	Demasiado frágil para obtener un resultado
Sustrato de múltiples capas según esta invención	36 -38	120 -150	1000 -1200	100 -200

Comparación de propiedades de barrera de gas

Material	Transmisión de oxígeno (cc/m ² .día) 25 micras	Tasa de transmisión de vapor de la humedad (gramos/m ² .día) 25 micras
Natureworks® 2002D PLA sustrato mono-capa	550	325
Sustrato de múltiples capas según esta invención	6-8	200 -300

15 Propiedades físicas y de barrera a gas de sustratos mono-capa sustancialmente de PVOH están influenciadas por el grado de hidrólisis del polímero de PVOH como puede verse en las siguientes tablas:

Tipo PVOH	Grado de hidrólisis	Permeabilidad de oxígeno de película de 30 µm a 50% de humedad relativa, (ml/m ² /día)
Hidrosoluble caliente	98-99%	0.24
Hidrosoluble tibio	92-96%	0.36
Hidrosoluble frío	88-92%	1.85

Tipo PVOH	Grado de hidrólisis	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación a ruptura, %	Módulo elástico, MPa
Hidrosoluble caliente	98-99%	50-90	100-180	120-200
Hidrosoluble tibio	92-96%	50-60	180-230	60-200
Hidrosoluble frío	88-92%	45-50	200-250	20-90

20 Como un componente de una capa de unión, el grado seleccionado de PVOH es preferiblemente tan miscible como sea posible con el otro componente sustancial, PLA, a fin de mejorar la homogeneidad de la mezcla de los dos materiales poliméricos y de esta manera obtener un alto grado de compatibilidad entre ellos, especialmente al extrudirse como una mezcla, aunque este método particular de conversión no es limitante de ninguna manera. Por lo tanto, la compatibilidad se define aquí como mezclas de los dos polímeros que después de conversión generan productos que tienen propiedades físicas que pueden explotarse comercialmente.

25 MFIs (índices de fluidez de material fundido) altos están asociados con viscosidades de material fundido bajas. El PVOH de grado película tiene de manera típica un índice de fluidez de material fundido más bajo y una viscosidad de material fundido superior que el PLA de grado película. Hemos encontrado que cuando se mezclan PVOH y PLA esta diferencia en el índice de fluidez de material fundido y viscosidad de material fundido puede originar problemas para usar la mezcla PVOH/PLA en una capa de unión. Hemos encontrado sorprendentemente que estos problemas pueden superarse o reducirse significativamente usando un grado diferente de PVOH en la capa de unión. Más

especialmente, hemos encontrado que haciendo corresponder de manera más cercana el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido del PVOH y del PLA en la mezcla para la capa de unión, podemos alcanzar propiedades mejoradas en el producto resultante. Se cree que esto se debe a la compatibilidad mejorada del PVOH y PLA.

- 5 Este mejoramiento se demuestra mediante el siguiente ejemplo que compara los resultados de mezclar PLA que tiene un índice de fluidez de material fundido (MFI) entre 4 y 8 g/10 min a 190°C y 2.16 kg, y una viscosidad de material fundido de 600 Pa-s a una velocidad de corte de 500 sec-1 a 190°C con diferentes grados de PVOH combinado en un comprimido de PVOH que contiene al menos 75% de PVOH, y el resto son principalmente plastificantes tales como glicerina y agua. El grado D de comprimido de PVOH combinado ha demostrado ser
10 adecuado para una buena compatibilidad con PLA dentro de una capa de unión,

EJEMPLO 1

Material	Índice de fluidez de material fundido (MFI por Melt Flow Index) (g/ 10min a 190°C y 2.16kg)	Viscosidad de material fundido (Pas) (tasa de corte de 500 s ⁻¹ a 190°C)	Apariencia y desempeño en uso
PLA	4.0-8.0	600	
Comprimido de PVOH combinado grado (A)	1.4-1.9	1500	Al mezclar con PLA la película resultante era turbia en apariencia turbia en apariencia y demasiado frágil para uso práctico
Comprimido de PVOH combinado grado (B)	2.5-3.0	1600	Al mezclar con PLA la película resultante era turbia en apariencia y tenía ligera fragilidad en uso
Comprimido de PVOH combinado grado (C)	PVOH. 35-39	1450	Al mezclar con PLA la película resultante era ligeramente turbia en apariencia y tenía ligera fragilidad en uso
Comprimido de PVOH combinado grado (D)	5.0-9.0	1200	Al mezclar con PLA la película resultante era transparente con buena miscibilidad dentro de la capa de unión y adecuada para uso práctico

- 15 Como puede verse, mezclar PLA con diferentes grados de PVOH dentro de una capa de unión da lugar a películas que tienen diferentes propiedades y características. De esta manera, los grados A, B, C de PVOH que tienen un bajo MFI y una viscosidad de material fundido alta, en comparación con el PLA, da lugar a películas que son turbias y exhiben grados variables de fragilidad en uso debido a la compatibilidad inadecuada con el PLA, haciéndolos inadecuados para usar como capa de unión. Por otra parte, la mezcla de PLA y PVOH grado D que tiene un MFI estrechamente correspondiente al MFI del PLA y una viscosidad de material fundido más baja que los grados A, B y
20 C da lugar a una película que es transparente y exhibe poca o ninguna fragilidad en uso debido a la compatibilidad mejorada dentro de una capa de unión entre una primera capa que consiste esencialmente de PLA y una segunda capa que consiste esencialmente de PVOH de conformidad con la invención.

- Desde otro aspecto, la presente invención proporciona un sustrato polimérico biodegradable de múltiples capas que comprende una primera capa sustancialmente de PLA, una segunda capa sustancialmente de PVOH, y finalmente una capa de unión intermedia entre la primera y la segunda capas que comprende una mezcla de PLA y PVOH,
25 donde el PVOH de la segunda capa tiene un índice de fluidez de material fundido más bajo que el índice de fluidez de material fundido del PLA de la primera capa y los componentes de PLA y PVOH de la, al menos una, capa de unión tienen cada uno un índice de fluidez de material fundido igual o mayor al índice de fluidez de material fundido del PLA de la primera capa.

- 30 En una modalidad preferida, el PLA de la primera capa tiene un índice de fluidez de material fundido de 4 - 8 g/10min a 190°C y 2.16kg y el componente de PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un índice de fluidez de material fundido de 5 - 9 g/10min a 190°C y 2.16kg. Preferiblemente, el PLA de la primera capa y el componente de PLA de la, al menos una, capa de unión tienen el mismo índice de fluidez el material fundido.

5 En una modalidad, la presente invención proporciona un sustrato polimérico biodegradable de capas múltiples que comprende una primera capa sustancialmente de PLA, una segunda capa sustancialmente de PVOH, y al menos una capa de unión intermedia entre la primera y la segunda capas que comprende una mezcla de PLA y PVOH, donde el PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un MFI más alto y una viscosidad de material fundido más baja que el PVOH de la segunda capa.

En una modalidad preferida, el PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un MFI igual o mayor al MFI del PLA de la primera capa. Preferiblemente, el PLA de la, al menos una, capa de unión tiene un MFI igual o mayor que el MFI del PLA de la primera capa.

10 Una consecuencia potencial de la falta de compatibilidad entre los polímeros contenidos dentro de una capa de unión es la pérdida de adhesión interfacial que afectará la morfología y las propiedades físicas de los productos convertidos.

15 Adicionalmente a hacer corresponder tan cercanamente como sea posible el MFI y/o las viscosidades de material fundido de los dos polímeros dentro de la(s) capa(s) de unión, hemos encontrado que es deseable que los dos polímeros estén presentes en diferentes cantidades, es decir evitar mezclas 50/50 de los dos polímeros cuando sea posible, ya que se ha encontrado que las mezclas que contienen la misma cantidad de los dos polímeros producen la mezcla de material fundido menos homogénea y con mala fluidez de material fundido lo cual da lugar a características evidentemente incompatibles en los productos convertidos. La incompatibilidad es particularmente evidente en la pérdida de transparencia de los productos convertidos.

20 En la tabla de abajo comparamos la falta de transparencia y el brillo de diferentes sustratos de poliolefina transparentes/traslúcidos con grosor de 25 µm, con la estructura de capas múltiples según esta invención. Se verá que la estructura de capas múltiples según esta invención, a menos que esté coloreada o pigmentada mediante la incorporación de concentrado de color apropiado en un porcentaje apropiado a la mezcla de extrusión, es más transparente que el polietileno de baja densidad estándar (LDPE) pero no tan transparente como el polipropileno (PP) y polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

Propiedad	PP	BOPP	LDPE	Estructura de múltiples capas de acuerdo con esta invención
Turbidez (%)	2 - 3.5	1 - 2	5+	4
Brillo (%)	86 -89	88 -92	75 -80	80

25 Una modalidad preferida de esta invención incorpora una pluralidad de capas de unión en lugar de una capa de unión individual entre la capa de PLA y la capa de PVOH de acuerdo con la siguiente disposición:

Una primera capa sustancialmente de PLA

30 Una primera capa de unión que contiene al menos 75% de PLA y menos de 25% de PVOH, ambos componentes tienen MFI y viscosidad de material fundido similares

Una segunda capa de unión que contiene al menos 75% de PVOH y menos de 25% de PLA, ambos componentes tienen MFI y viscosidad de material fundido similares

35 Una segunda capa sustancialmente de PVOH que tiene un MFI más bajo y una viscosidad de material fundido más alta que las capas de unión y la segunda capa proporciona propiedades de fuerza de barrera de gas al sustrato de capas múltiples.

De la descripción precedente puede verse que empleando diferentes grados de PVOH para la segunda capa y como un componente de la, al menos una, capa de unión pueden mejorarse las propiedades del sustrato resultante de capas múltiples.

40 Una característica opcional preferida de la invención es la adición de almidones termoplásticos comprimidos de diferentes tipos a la mezcla usada para producir la, al menos una, capa de unión. La tasa de adición de almidones termoplásticos comprimidos es preferiblemente de hasta 50% en peso, más preferiblemente de hasta 25% en peso del componente de PVOH de la(s) capa(s) de unión. La unión de tales almidones comprimidos a la mezcla es benéfica por las siguientes razones:

1. El contenido de recurso renovable de la estructura de capas múltiples está incrementado.

45 2. El coste de manufactura de la estructura de capas múltiples es reducido.

3. La homogeneidad de las mezclas de capa de unión es mejorada.
4. El almidón comprimido es capaz de plastificar el PVOH en la capa de unión e incrementar su flexibilidad.
5. Una tasa mejorada de capacidad de compostaje.

5 El almidón comprimido se produce preferiblemente a partir de almidón nativo pulverizado tal como patata, tapioca, maíz ceroso o guisante y plastificantes tales como plastificantes a base de poliol pero estos tipos de almidones nativos pulverizados y plastificantes no son limitantes. En ciertos procesos de manufactura, los almidones nativos pulverizados pueden incorporarse directamente.

10 Otra característica preferida opcional de esta invención es la incorporación de otros polímeros biodegradables al sustrato de múltiples capas sin pérdida significativa de transparencia. En este contexto, los sustratos transparente se definen como aquellos que tienen una turbidez de menos de 5%. Será evidente que esto es de particular interés cuando pueden mejorarse las propiedades físicas del sustrato de capas múltiples. Por ejemplo, el almidón termoplástico pueden incorporarse benéficamente ya sea por separado o como un comprimido combinado dentro del o de los componentes con alto MFI / baja viscosidad de material fundido de la o de las capas de unión, reduciendo de esta manera la fragilidad de la capa de unión debido a la plastificación mejorada, haciendo el sustrato de capas múltiples más blando y más extensible. También hemos encontrado que la adición de polímeros biodegradables con temperatura de fusión más alta, tales como aquellos a base de celulosa, derivados de celulosa, polihidroxi alcanoatos (PHA), polihidroxi butiratos (PHB), y/o polihidroxi butiratos co-hidroxi alcanoatos (PHBV) (aunque esta lista no es limitante) puede incorporarse de manera benéfica dentro de una capa externa sustancialmente de PLA o dentro de la capa de unión adyacente a dicha capa externa sustancialmente de PLA o más preferiblemente a ambas ya que la efectividad de la capa de unión aumenta cuando los mismos grados de los mismos polímeros están presentes en la capa externa sustancialmente de PLA y el componente de PLA de la capa de unión adyacente. Sin embargo, lo contrario es cierto de los componentes de PVOH de la capa interna y la capa de unión adyacente a la capa interna donde hemos mostrado que los dos grados de PVOH necesitan ser diferentes.

25 En otra característica opcional preferida de la invención, pueden incorporarse de manera benéfica modificadores de polímero patentados a las capas externas sustancialmente de PLA y a las capas de unión que contienen entre 75% de PLA/25% de PVOH y 25% de PLA/75% de PVOH, rango dentro del cual la incompatibilidad de los dos polímeros se vuelve más evidente. Los modificadores de polímero seleccionados de manera adecuada proporcionan propiedades mejoradas de procesamiento y una reducción de fragilidad y de fisuras materiales; sin embargo, se prefiere que la incorporación de cualquier aditivo de este tipo no impida que el sustrato de capas múltiples cumpla normas de biodegradabilidad y capacidad de compostaje, establecidas internacionalmente, tales como ASTM-6400-99 en Estados Unidos y EN13432 en Europa, ni que reste valor de manera significativa a la transparencia del sustrato de capas múltiples a fin de asegurar que los productos convertidos no pierdan ninguna de estas características importantes. Un modificador de polímero de este tipo es SUKANO® PLA im S550, aunque la incorporación de este modificador de polímero no es limitante de ninguna manera.

35 En otra característica preferida opcional de esta invención la composición de las dos capas externas del sustrato de capas múltiples se diferencia de manera deliberada a fin de obtener propiedades termo-sellantes mejoradas y que los sellos ofrezcan una capacidad mejorada de pelarse, respectivamente.

40 En máquinas empacadoras de moldeado, llenado y sellado, verticales y horizontales, el sustrato del paquete se sella con frecuencia mediante calor usando pinzas de sellado con temperatura controlada pero también pueden sellarse mediante otros métodos que incluyen sellado por impulso y soldadura con RF, aunque estos métodos de sellado no son limitantes de ninguna manera. Durante el proceso de empaque, el sustrato se moldea en un tubo que luego se sella a lo largo de la dirección de la máquina usando un sello de "rebaba" o un sello de tipo "recubrimiento", luego se sella transversalmente en un extremo, luego se llena y luego se sella transversalmente en el otro extremo creando una bolsa llena. Por este medio, la primera capa externa se coloca contra sí misma durante los dos procesos de sellado transversal y durante el sellado de "rebaba" en la dirección de la máquina. Por otra parte, la segunda capa externa está expuesta a las pinzas calentadas en los dos procesos de sellado transversal y en el proceso de sellado de rebaba.

50 Los parámetros que influyen la fuerza efectiva de los sellos térmicos resultantes son la temperatura de las pinzas calentadas, la presión ejercida por las pinzas calentadas y el tiempo de residencia durante el cual las pinzas calentadas se mantienen juntas. A fin de obtener un sellado térmico robusto entre las dos primeras capas externas es necesario de manera evidente exponer la segunda capa externa a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la primera capa externa. Aunque las pinzas calentadas pueden estar recubiertas con Teflon® para prevenir que la segunda capa externa se pegue a las pinzas, no todas las máquinas tienen pinzas recubiertas con Teflon®. Por lo tanto, es preferible encontrar una solución donde la segunda capa externa tenga una temperatura de fusión superior a la primera capa externa a fin de que la primera capa externa se funda para producir un sello hermético robusto mientras que la segunda capa externa no se funda al contacto con las pinzas calentadas. Esto se conoce como el efecto "Delta-T" por medio del cual la composición de las dos capas externas en el sustrato de capas

múltiples se diferencia a fin de producir una diferencia en la temperatura de fusión y de esta manera permitir velocidades de empaque más altos como resultado de la temperatura incrementada de la pinza y del tiempo disminuido de residencia.

5 Hemos descubierto que esto puede obtenerse sin pérdida de transparencia o biodegradabilidad cuando la primera capa de PLA es una primera capa externa y la segunda capa de PVOH es una capa interna y una tercera capa que consiste esencialmente de PLA es una segunda capa externa (con al menos una capa de unión entre cada capa externa y la capa interna), por la adición de la segunda capa externa de PLA de polímeros con mayor temperatura de fusión, tales como materiales a base de celulosa, ésteres de celulosa PHA, PHB o PHBV. Puede continuarse incrementando la cantidad de tales polímeros con temperatura de fusión superior hasta que el contenido de PLA de la segunda capa externa haya sido eliminado, siempre y cuando la composición de la capa de unión adyacente a la segunda capa externa se modifique de conformidad con la incorporación de una cantidad ajustada del mismo polímero o de los mismos polímeros con temperatura superior de fusión.

15 El mismo concepto de capas externas diferenciadas puede encontrar otra aplicación en películas sellantes para bandejas biodegradables a base de PLA, semi-rígidas o rígidas. En esta aplicación, es ventajoso para el consumidor poder retirar, de manera que se pele, la película sellante de la bandeja mientras que el paquete no sufra pérdida alguna de integridad de sello por la cadena de distribución como consecuencia de crear un sello capaz de pelarse. En esta modalidad, la primera capa externa se identifica como la capa externa del sustrato de capas múltiples que se exponen al contenido de la bandeja, contenedor u otro sustrato, y con el cual se sella, de manera que pueda pelarse, la bandeja, contenedor o sustrato semi-rígidos. La segunda capa externa se identifica como aquella capa externa que se expone a la fuente de calor. Hemos encontrado que la adición de materiales con punto de fusión superior, tales como materiales a base de celulosa, ésteres de celulosa, PHA, PHB, y/o PHBV, a la primera capa externa produce un sello capaz de pelarse. Se ha encontrado además que el grado de capacidad de pelarse es directamente proporcional a la cantidad de celulosa, ésteres de celulosa, PHA, PHB, y/o PHBV que se adicionan a la primera capa externa. Este es el resultado de la falta parcial de homogeneidad entre el PLA y los materiales con punto de fusión más altos la cual crea pequeñas "islas" del material con punto de fusión más alto dentro de un "mar" de PLA. Estas "islas" de material con punto de fusión más alto no se estampan a la bandeja tan bien como el "mar" de PLA, debilitando de esta manera el sello y permitiendo que el consumidor pele la película sellante. La presencia de materiales con punto de fusión más alto dentro del PLA significa que la integridad de sello, mientras no esté en riesgo, ya no es continua a través de todo el área de sellado por lo cual se debilita el sello y permite que se 'pele'.

30 En otra modalidad de la invención también se ha encontrado que puede obtenerse un sello efectivo, capaz de pelarse (por ejemplo, cuando se estampa a una bandeja de PLA) incluyendo una capa adicional sellable, capaz de pelarse, afuera de la primera capa externa sustancialmente de PLA tal como puede verse en el siguiente ejemplo:

Una capa de PLA sellable, capaz de pelarse, con adición de materiales con punto de fusión más alto, tales como celulosas, ésteres de celulosa, PHA, PHB, y/o PHBV

35 Una capa sustancialmente de PLA

Una capa de unión que contiene una mezcla de PLA y PVOH, ambos componentes tienen similarmente alto MFI y baja viscosidad de material fundido

Una capa interna sustancialmente de PVOH con bajo MFI y alta viscosidad de material fundido lo cual proporciona resistencia y propiedades de barrera de gas al sustrato de capas múltiples

40 Una capa de unión que contiene una mezcla de PLA y PVOH, y ambos componentes tienen similarmente alto MFI y baja viscosidad de material fundido

Una capa sustancialmente de PLA

45 Adicionalmente se ha encontrado que tanto 'Delta T' como la capacidad de pelarse pueden obtenerse en la misma estructura de capas múltiples, ya sea adicionando diferentes cantidades del mismo polímero con temperatura de fusión más alta a cada una de las capas externas, o bien adicionando las mismas o diferentes cantidades de diferentes polímeros con temperatura de fusión más alta a cada una de las capas externas.

50 Los componentes de la capa de unión se incorporan como comprimidos separados a un proceso de extrusión de hélice sencilla. De manera alterna, algunos o todos los componentes pueden combinarse primero en comprimidos en un extrusor de hélice doble antes de ser re-extrudidos en un extrusor de hélice sencilla. Mientras que este último proceso proporciona una mezcla más homogénea, las ventajas del proceso anterior son que los componentes se someten a menos estrés térmico y, por lo tanto, a menos degradación, y los cambios en la mezcla se efectúan más fácilmente y más rápidamente.

5 En otra modalidad de la invención se proporciona un sustrato polimérico biodegradable de capas múltiples que incluye una primera capa de un material polimérico, una segunda capa de un material polimérico diferente del material polimérico de la primera capa, y al menos una capa de unión intermedia entre la primera y la segunda capas, donde la, al menos una, capa de unión comprende una mezcla de los materiales poliméricos de la primera y segunda capas y un almidón o derivado de almidón en una cantidad de hasta 50% en peso de la cantidad de uno de los materiales poliméricos contenidos dentro de la, al menos una, capa de unión.

Preferiblemente las cantidades de los materiales poliméricos de la primera y segunda capas contenidos dentro de la, al menos una, capa de unión son diferentes.

10 Las propiedades físicas de diferentes sustratos con tres capas de un espesor de 45-50 μm producidas a escala piloto junto con mediciones de su transparencia, resistencia total y resistencia de adhesión entre capas se comparan en los ejemplos de abajo. En cada ejemplo de sustrato de tres capas mostrado más abajo, el PLA y el PVOH usados para producir las capas externas y la capa interna respectivamente, eran idénticos. El PLA de las capas externas tenía un índice de fluidez de material fundido (MFI) de entre 4 y 8 g/10 min a 190°C y 2.16 kg, y una viscosidad de material fundido de 600 Pa-s a una tasa de corte de 500 sec-1 a 190°C. El de la capa interna tiene un índice de fluidez de material fundido (MFI) de entre 1.4 - 1.9 g/10 min a 190°C y 2.16 kg, y una viscosidad de material fundido de 1500 Pa-s a una tasa de corte de 500 sec-1 a 190°C. Las capas de unión estaban de conformidad con la mezcla de PLA y PVOH grado D del ejemplo 1.

EJEMPLO 2

Sustrato	Turbiedad %	Brillo	Resistencia a tracción (Mpa)	Fuerza de adhesión (Mpa)
Natureworks® 2002D PLA sustrato mono-capa	4.6	80	60-68	n/a
Sustrato de capas múltiples soplado (PLA/PVOH/PLA) sin capas de unión	4	80	Se des-lamina	0
Sustrato de capas múltiples fundido extrudido (PLA/PVOH/PLA) con capas de unión según esta invención	4	82	21 -2G	16-23
Sustrato de capas múltiples soplado (PLA/PVOH/PLA) con capas de unión según esta invención	5	79	36 -38	10-13

20 Como puede verse, la resistencia a la tracción y la fuerza de adhesión de los sustratos de múltiples capas según la invención se mejoran significativamente en comparación con los mismos sustratos de capas múltiples sin las capas de unión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sustrato polimérico biodegradable de capas múltiples que comprende una primera capa de un material polimérico, una segunda capa de un material polimérico diferente al material polimérico de la primera capa, y al menos una capa de unión intermedia entre la primera y segunda capas, y la, al menos una, capa de unión comprende una mezcla de al menos los materiales poliméricos adyacentes a la capa de unión, caracterizado porque al menos uno de los materiales poliméricos dentro de la capa de unión tiene un índice de fluidez de material fundido y/o una viscosidad de material fundido diferente del índice de fluidez de material fundido y/o de la viscosidad de material fundido del mismo polímero o de los mismos polímeros que comprenden una u otra capa adyacente a la capa de unión.
- 10 2. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 donde el índice de fluidez de material fundido y/o la viscosidad de material fundido de dichos, al menos uno de los, materiales poliméricos dentro de la capa de unión se aproximan al índice de fluidez de material fundido y/o a la viscosidad de material fundido de otro de los materiales poliméricos con la capa de unión.
3. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 el cual es transparente.
- 15 4. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la primera capa es una capa externa sustancialmente de PLA y la segunda capa es una capa interna sustancialmente de PVOH y de la, al menos una, capa de unión contiene sustancialmente PLA y PVOH, el PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un índice de fluidez de material fundido más alto y viscosidad de material fundido más baja que el PVOH de la capa interna.
- 20 5. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 4 que comprende además una tercera capa de un material polimérico donde la tercera capa es una capa externa sustancialmente de PLA, donde la capa interna sustancialmente de PVOH está entre las dos capas externas.
6. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 5 donde las capas externas sustancialmente de PLA tienen diferentes temperaturas del punto de fusión.
- 25 7. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6 donde una capa externa sustancialmente de PLA contienen polímeros con punto de fusión más alto y donde la capa de unión adyacente a la capa exterior que contiene polímeros con punto de fusión más alto contiene una proporción ajustada de polímeros con punto de fusión más alto.
- 30 8. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 7 donde se proporciona una capa sellable capaz de pelarse sobre dicha capa externa sustancialmente de PLA que contiene polímeros con punto de fusión más alto.
9. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la primera capa comprende al menos 90% en peso de PLA y donde la segunda etapa comprende al menos 80% en peso de PVOH y donde la, al menos una, capa de unión comprende desde 90% hasta 10% en peso de PLA y desde 10% hasta 90% en peso de PVOH.
- 35 10. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la, al menos una, capa de unión contiene almidón en una cantidad hasta de 50% en peso del componente de PVOH.
- 40 11. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 donde la primera capa sustancialmente PLA, la segunda capa sustancialmente PVOH, y la, al menos una, capa de unión intermedia entre la primera y segunda capas comprende sustancialmente una mezcla de PLA y PVOH, donde el PVOH de la segunda capa tiene un índice de fluidez de material fundido más bajo que el índice de fluidez de material fundido del PLA de la primera capa y los componentes de PLA y PVOH de la, al menos una, capa de unión tienen cada uno un índice de fluidez de material fundido igual a un mayor que el índice de fluidez de material fundido del PLA de la primera capa.
- 45 12. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 11 donde el PLA de la primera capa tiene un índice de fluidez de material fundido de 4 - 8 g/10min a 190°C y 2.16kg y el componente de PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un índice de fluidez de material fundido de 5 - 9 g/10min, preferiblemente 7.00 g/10min, a 190°C y 2.16kg.
13. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 12 donde el PLA de la primera capa y el componente de PLA de la, al menos una, capa de unión tienen el mismo índice de fluidez de material fundido.
14. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 donde la primera capa sustancialmente PLA, la segunda capa sustancialmente PVOH, y la, al menos una, capa de unión intermedia entre la primera y segunda capas comprende

sustancialmente una mezcla de PLA y PVOH, donde el PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un índice de fluidez de material fundido más alto y una viscosidad de material fundido más baja que el PVOH de la segunda capa.

- 5 15. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 14 donde el PVOH de la, al menos una, capa de unión tiene un MFI igual a o mayor que el MFI del PLA de la primera capa y/o el PLA de la, al menos una, capa de unión tiene un MFI igual o mayor que el MFI del PLA de la primera capa.