

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 526**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

B65D 85/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010** **E 10776571 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014** **EP 2496653**

54 Título: **Película de envasado**

30 Prioridad:

05.11.2009 CH 17082009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOBLISCHEK, ALFRED y
BONABEZE, ERIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 521 526 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película de envasado

5 La invención se refiere a una película de envasado que tiene una lámina de aluminio como material de soporte y una capa de protección frente a la corrosión dispuesta sobre al menos una cara de la lámina de aluminio.

10 Para el envasado de pequeñas porciones de queso blando o fundido en forma de cubos, triángulos y tetraedros y otros diseños adecuados para el envasado de masas pequeñas, como se sirven, por ejemplo, como tapitas en un aperitivo, se conocen envases de película a base de láminas de aluminio revestidas. El queso se introduce en una máquina de envasado en estado fundido o pastoso en porciones en recipientes conformados a partir de una lámina de aluminio, abiertos por arriba. Después de la colocación de tapas, cortadas a partir de una lámina de tapa, sobre el género en los recipientes abiertos tiene lugar un cierre hermético mediante termosoldadura de las tapas con el recipiente a lo largo de una banda circundante del borde del recipiente doblado hacia dentro contra la tapa.

15 Hasta el momento, las láminas de aluminio utilizadas para envases de película del tipo precedentemente mencionado se han pintado con un barniz de fondo o imprimación para protegerlas contra la corrosión y para mejorar la adherencia de lacres de sellar. Con ello, sin embargo, no se puede evitar en todos los casos una corrosión de la superficie ópticamente perturbadora de la lámina de aluminio como consecuencia de la migración de componentes de acción corrosiva de la masa de queso a través de las capas de barniz. En casos extremos, la corrosión puede conducir a picaduras y, por lo tanto, provocar el deterioro del alimento por desecación o contaminación microbiológica (mohos).

20 El documento WO 2009/068208 A1 da a conocer un envase de película del tipo anteriormente mencionado con una capa protectora frente a la corrosión de un polímero, en particular de un polietileno, un polipropileno o un ionómero. La lámina de aluminio puede estar pre-impresa por una cara y eventualmente impresa y sobre-impresa. La capa de protección frente a la corrosión está dispuesta en el envase en la cara de la lámina de aluminio orientada hacia el género, y está revestida, por ejemplo, como cara de sellado con un barniz termosoldable. Con el fin de lograr una protección óptima frente a la corrosión, la capa de protección frente a la corrosión debe aplicarse con un grosor relativamente alto, lo cual está ligado a un coste correspondientemente alto.

25 Las medidas para la protección frente a la corrosión de las láminas de aluminio precedentemente descritas, empleadas para el envasado de queso blando o fundido, son válidas también para otros sectores de aplicación, por ejemplo para las películas utilizadas para el envasado de productos lácteos para la producción de las tapas previstas para el cierre de los recipientes tales como, p. ej., tarrinas de yogur.

30 Medidas para la protección frente a la corrosión conocidas para el aluminio son la anodización de bandas y chapas, lo cual conduce a un fuerte aumento del grosor de la capa de óxido, a sistemas de barnizado especiales, p. ej., a base de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), y al aumento del espesor de la capa de barniz.

35 La invención tiene por misión proporcionar una película de envasado del tipo antes mencionado, en la que la lámina de aluminio esté protegida frente a la corrosión con una aplicación de material lo más pequeña posible y presente una buena adherencia frente a la lámina de aluminio y frente a los barnices termosoldables.

40 A la solución del problema de acuerdo con la invención conduce el hecho de que la capa protectora frente a la corrosión comprende una capa de barniz con contenido en silicio (Si).

45 La ventaja esencial del barniz con contenido en Si frente a una imprimación convencional a base de barniz estriba en que se pueden producir películas muy delgadas, que se distinguen por una elevada estabilidad mecánica y que protegen a la lámina de aluminio subyacente eficazmente frente a la corrosión. Además, la capa de barniz con contenido en Si delgada sobre la lámina de aluminio forma una excelente base de adherencia para capas termosoldables.

50 El revestimiento de acuerdo con la invención conduce, precisamente también en el caso de películas para tapas para cerrar recipientes, a ventajas esenciales al poder ahorrar, mediante el empleo del sistema de barniz con contenido en Si, material de revestimiento y, con ello, costos. A ello se añade el que un revestimiento con barniz termosoldable por toda la superficie puede ser reemplazado por un revestimiento anular parcial. Mediante una aplicación parcial de barniz termosoldable se puede trabajar a baja presión en línea, con lo que se puede omitir una etapa de trabajo. Otros ahorros resultan del barniz termosoldable, de la capacidad de secado y de la eliminación de disolventes.

5 La película de envasado de acuerdo la invención puede ser de estructura multicapa. La lámina de aluminio puede, p. ej., estar pre-impresa y eventualmente impresa o sobre-impresa. La capa protectora frente a la corrosión dispuesta sobre la otra cara de la lámina de aluminio puede estar revestida, por ejemplo, con una capa termosoldable.

10 La lámina de aluminio de la película de envasado está revestida con el barniz con contenido en Si preferiblemente con un peso por unidad de superficie de 1 g/m^2 , preferiblemente de $0,1$ a 1 g/m^2 , y en particular de $0,4$ a 1 g/m^2 . Los pesos por unidad de superficie aquí indicados se refieren al revestimiento con el barniz con contenido en Si en estado seco o endurecido.

15 La película de envasado de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para el envasado de productos lácteos de todo tipo, en particular también de queso blando o fundido. Además, la película de envasado de acuerdo con la invención es adecuada como material de la tapa para recipientes o bien copas con alimentos líquidos o semi-sólidos tales como yogur.

20 El espesor de la lámina de aluminio de la película de envasado, dependiendo de la finalidad de uso oscila entre aproximadamente 5 y $100 \text{ }\mu\text{m}$. Para el envasado de queso blando o bien fundido el espesor de la lámina de aluminio oscila preferiblemente entre aproximadamente 5 y $15 \text{ }\mu\text{m}$, en particular de 6 a $12 \text{ }\mu\text{m}$. Para las tapas de tarrinas de yogur, el espesor de la lámina de aluminio oscila preferiblemente entre aproximadamente 20 y $60 \text{ }\mu\text{m}$, en particular de 20 a $40 \text{ }\mu\text{m}$.

25 Barnizados a base de silicio ofrecen, por lo general, para el aluminio una muy buena protección frente a la corrosión. Ejemplos de ellos son vidrio soluble (Na_2SiO_3 o bien K_2SiO_3), silanos, siloxanos y ormoceros. Mediante la elección adecuada de las agrupaciones $-\text{Si}(\text{OR})$ se ha de realizar una adherencia óptima a la superficie de aluminio. El propio vidrio soluble se utilizó a menudo en el pasado como medio de laminación para materiales compuestos de aluminio/papel. Mediante una formulación adecuada se puede realizar a partir del vidrio soluble un barnizado de buena adherencia e inhibidor de la corrosión. Análogamente, se pueden formular como barnices silanos, p. ej., "Glymo" VTMO (viniltrimetoxisilano) y ETMO (etiltrimetoxisilano).

30 En el caso de las capas de protección frente a la corrosión son importantes polarizaciones o bien inhibiciones de las reacciones parciales catódicas o anódicas. Los barnices inhiben - con la excepción de defectos/poros - cubriendo toda la superficie, una reacción parcial anódica, es decir, la disolución del metal por transporte de iones, pero, por lo general, no están en condiciones de inhibir la reacción en el cátodo debido a la permeabilidad de oxígeno o protones. En el caso de barnices a base de Si están bloqueados aparentemente sitios catódicamente activos, lo cual proporciona en conjunto una buena protección frente a la corrosión.

35 En lo que sigue se describe como barniz con contenido en Si, a modo de ejemplo, un barniz de sol-gel. El barniz de sol-gel es preferiblemente un polisiloxano preparado a partir de una disolución alcohólica de silano, preferiblemente una disolución de alcoxisilano, y una disolución de ácido silícico coloidal, y se compone, en particular, de polisiloxanos inorgánicos reticulados con grupos orgánicos, especialmente grupos alquilo, unidos con el silicio a través de enlaces carbono. Polisiloxano es en este caso el término para polímeros a base de siloxanos reticulados.

40 El barniz de sol-gel aplicado sobre la lámina de aluminio, eventualmente pretratado, es preferiblemente un polisiloxano preparado a partir de una disolución alcohólica de silano, en particular una disolución de alcoxisilano, y una disolución de ácido silícico coloidal. El polisiloxano se produce, en particular, mediante una reacción de condensación entre silanos hidrolizados y reticulables, especialmente alcoxisilanos, y ácido silícico coloidal. Una parte de los átomos de silicio puede estar reemplazado por otros átomos metálicos o semi-metálicos tales como, p. ej., Al, Zr, Ge o Sn.

45 La reacción de condensación entre silanos hidrolizados, especialmente alcoxisilanos, entre sí así como silanos hidrolizados, en especial alcoxisilanos y ácido silícico coloidal conduce a la formación de una red inorgánica de polisiloxanos. Al mismo tiempo, grupos orgánicos, especialmente grupos alquilo o bien grupos alquilo simples se incorporan a través de enlaces carbono en la red inorgánica. Sin embargo, los grupos orgánicos o bien los grupos alquilo no participan directamente en la polimerización o bien reticulación de los siloxanos, únicamente sirven para la funcionalización. La función estriba en que los grupos orgánicos, en particular los grupos alquilo, son colgados durante el proceso de sol-gel en los lados exteriores de los polisiloxanos, formando de este modo una capa repelente de agua hacia el exterior, lo que confiere al barniz de sol-gel una acusada propiedad hidrófoba. Además, los grupos orgánicos sirven para crear los correspondientes enlaces químicos o físicos a la superficie de Al, por
50 una parte, o bien, por otra parte, para el siguiente barnizado termosoldable.
55
60

El proceso de sol-gel descrito conduce, como se mencionó, mediante hidrólisis y condensación preestablecida de alcóxidos del silicio y ácido silícico a un barniz de sol-gel a base de una red inorgánica con grupos alquilo incorporados. Por lo tanto, los polisiloxanos así obtenidos se han de asociar más bien a los polímeros inorgánicos.

5 En la preparación de una forma de realización preferida de un barniz de sol-gel como capa protectora se parte convenientemente de dos disoluciones de base A y B.

10 La disolución A es una disolución alcohólica de uno o más alcoxisilanos diferentes, en donde los alcoxisilanos están presentes en un medio anhidro en una forma no hidrolizada. Como disolvente se utiliza ventajosamente un alcohol tal como, por ejemplo, alcohol metílico, etílico, propílico o butílico, y preferiblemente alcohol isopropílico.

15 Los alcoxisilanos se describen por la fórmula general $X_nSi(OR)_{4-n}$, en la que "R" es un alquilo simple, preferiblemente del grupo que comprende metilo, etilo, propilo y butilo. "X" es también convenientemente un alquilo, preferiblemente del grupo que comprende metilo, etilo, propilo y butilo. Alcoxisilanos convenientes son, por ejemplo, tetrametoxisilanos (TMOS), y preferiblemente tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrimetoxisilano (MTMOS) y otros alcoxisilanos.

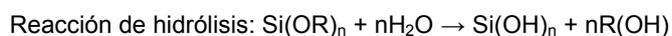
20 En una forma de realización particularmente preferida, la disolución A a base de tetraetoxisilano (TEOS) y/o metiltrimetoxisilano (MTMOS) se prepara con un alcohol metílico, etílico o propílico, y en particular con un alcohol isopropílico como disolvente. La disolución A puede contener, p. ej., 25-35% en peso, en particular 30% en peso de TEOS y 15 - 25% en peso, especialmente 20% en peso de MTMOS, ambos disueltos en 40 - 60% en peso, en particular 50% en peso de alcohol isopropílico.

25 La disolución B contiene ácido silícico coloidal disuelto en agua. En una realización conveniente, la disolución B se ajusta a un valor de pH entre 2,0 - 4, preferiblemente entre 2,5 - 3,0, y en particular de 2,7 por medio de un ácido, preferiblemente por medio de ácido nítrico (HNO_3) o ácido acético (CH_3COOH).

30 El ácido silícico utilizado es ventajosamente un ácido silícico estabilizado en medio ácido, encontrándose el valor del pH del ácido silícico ventajosamente en 2 - 4. El ácido silícico es ventajosamente lo más pobre en álcalis. El contenido de álcali (p. ej., Na_2O) del ácido silícico es preferiblemente menor que 0,04% en peso.

35 La disolución B contiene, por ejemplo, 70 - 80% en peso, en particular 75% en peso de agua como disolvente y 20 - 30 en peso, en particular 25% en peso de ácido silícico coloidal. La disolución B se ajusta a un valor del pH entre 2,0 - 3,5, preferiblemente entre 2,0 - 3,0, y en particular de 2,7, por medio de ácido nítrico (HNO_3) o ácido acético (CH_3COOH). Una disolución preferida de ácido silícico es comercializada, por ejemplo, por la razón social Nissan Chemical Industries Ltd. con el nombre de producto "SNOWTEX® O".

40 La fusión y mezclado de las dos disoluciones de base A y B en presencia de ácido nítrico o ácido acético conduce a una reacción de hidrólisis entre el agua contenida en la disolución B y los alcoxisilanos contenidos en la disolución A.



45 Al mismo tiempo se manifiesta una reacción de condensación en la que, bajo la disociación de agua y en cada caso dos grupos Si-OH se constituye un enlace siloxano (Si-O-Si). Mediante polimerización progresiva se forma en este caso una red de polisiloxanos, a la que están agregados grupos alquilo. La nueva disolución de mezcla se encuentra en un estado en forma de gel. Las dos disoluciones A y B se mezclan preferiblemente en una relación ponderal de 7: 3 partes.

50 El barniz de sol-gel se aplica adecuadamente en forma de gel sobre la superficie de la lámina de aluminio presente en forma de tira y después se seca o bien se endurece.

55 El revestimiento continuo para formar la capa protectora frente a la corrosión tiene lugar preferiblemente en el proceso de revestimiento de bobinas, también llamado proceso Coil-Coating. Un proceso Coil-Coating típico es un proceso de revestimiento con rodillo utilizando dos o tres rodillos.

60 El proceso de secado consiste en expulsar el agua y los alcoholes que permanecen en el barniz de sol-gel, con lo cual endurece el barniz de sol-gel y se forma una capa protectora resistente a la corrosión sobre la superficie de la película.

5 La cinta de película revestida con el barniz de sol-gel se seca o bien endurece convenientemente por medio de radiación, tal como radiación UV, radiación de electrones o radiación láser. También por medio de radiación de calor, tal como radiación IR, o mediante calentamiento por convección o de una combinación de los procesos de secado o bien endurecimiento antes mencionados se puede secar o bien endurecer el barniz de sol-gel.

10 La temperatura medida en la superficie de la banda para el secado o bien el endurecimiento del barniz de sol-gel es convenientemente mayor que 60 °C, preferiblemente mayor que 50 °C, y en particular mayor que 180 °C. En el caso del dato de temperatura se trata de una denominada "temperatura de metal pico" (PMT – siglas en inglés).

15 La temperatura elevada puede actuar sobre la banda, por ejemplo durante 5 segundos a 2 minutos. El barniz de sol-gel se seca o endurece durante un tiempo de preferiblemente menos de 9 segundos, en particular de menos de 6 segundos, y preferiblemente de más de 5 segundos. En el caso de utilizar radiación IR, los tiempos de secado están más bien en el intervalo inferior de los tiempos de permanencia especificados.

El calentamiento por convección se puede hacer convenientemente mediante sollicitación con gases calentados, tales como aire, nitrógeno, gases nobles o mezclas de los mismos. La capa de barniz de sol-gel se seca en un horno continuo.

20 La capa de sol-gel se caracteriza, además, por una excelente adherencia sobre la lámina de aluminio y se adecua también como base de adherencia para capas termosoldables.

Seguidamente se describe, con ayuda de un ejemplo, la preparación y producción de un barniz de sol-gel. Para ello se prepara una disolución A y una disolución B.

25 La disolución A contiene:
50% en peso de alcohol isopropílico
30% en peso de tetraetoxisilano (TEOS)
20% en peso de metiltrimetoxisilano (MTMOS)

30 La disolución B contiene:
75% en peso de agua
25% en peso de ácido silícico coloidal.
El valor del pH de la disolución B se ajusta a aprox. 2,7 mediante la adición de un ácido, en particular ácido nítrico (HNO₃) o ácido acético (CH₃COOH).

La preparación del barniz de sol-gel y el revestimiento de la lámina de aluminio tienen lugar, por ejemplo, como sigue:

40 Una disolución base A, tal como se describe anteriormente, se añade en una proporción de 70% en peso de la disolución de mezcla, con agitación una disolución B se añade a la disolución de mezcla en una proporción de 30% en peso. Las disoluciones A y B se transfieren bajo agitación continua a una disolución de mezcla, liberándose, condicionado por la reacción, calor.

45 La disolución de mezcla se agita durante un cierto tiempo, por ejemplo durante 1 h a 10 h, preferiblemente de 4 a 8 h, en particular durante alrededor de 6 h. A continuación, se filtra la mezcla. El filtro sirve para retener las partículas más grandes tales como, p. ej., partículas de ácido silícico coloidal. El diámetro de los poros o bien el tamaño de malla del filtro se orienta en función del espesor de capa pretendido, ya que las partículas que tienen un diámetro mayor que el espesor de capa pretendido afectan a la calidad de la superficie de la capa protectora. La filtración se puede realizar, por ejemplo, por medio de filtros de polipropileno con una porosidad de 1 µm.

La disolución de mezcla se mantiene adecuadamente en un valor de pH de 2 - 4, preferiblemente de 2 a 3,5, en particular de 2,5 a 3, y de manera particularmente preferida de 2,7. La igualación del valor del pH tiene lugar por medio de ácido, preferiblemente por medio de ácido nítrico o ácido acético.

55 Después de la finalización del proceso de agitación, el barniz de sol-gel se puede aplicar, por medio de uno de los procesos anteriormente mencionados, sobre la superficie de la lámina de aluminio y, a continuación, se seca o bien se endurece como se describió previamente.

60 En una ejecución ventajosa del proceso de preparación, el barniz de sol-gel, después de su producción y antes de

la aplicación a la superficie de la banda, se mantiene en reposo durante unos pocos minutos a varias horas, preferiblemente entre 1 y 24 h, en particular entre 12 y 22 h, y de manera particularmente preferida durante alrededor de 17 h.

- 5 El análisis de elementos del barniz de sol-gel endurecido mediante XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X) detecta, p. ej., los elementos oxígeno, silicio y alrededor de 5-20% en at. (porcentaje en átomos) de carbono.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película de envasado con una lámina de aluminio como material de soporte y una capa protectora frente a la corrosión dispuesta sobre al menos una cara de la lámina de aluminio, caracterizada por que la capa protectora frente a la corrosión comprende una capa a base de un barniz con contenido en silicio (Si), y la capa protectora frente a la corrosión está revestida con una capa termosoldable.
- 10 2. Película de envasado según la reivindicación 1, caracterizada por que la lámina de aluminio está revestida con el barniz con contenido en Si con un peso por unidad de superficie de a lo sumo 1 g/m^2 , preferiblemente de 0,1 a 1 g/m^2 , y en particular de 0,4 a 1 g/m^2 .
- 15 3. Película de envasado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el barniz con contenido en Si contiene vidrio soluble, silanos y/o siloxanos o se compone de los mismos.
- 20 4. Película de envasado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el barniz con contenido en Si es un barniz de sol-gel.
- 25 5. Película de envasado según la reivindicación 4, caracterizada por que el barniz de sol-gel es un polisiloxano preparado a partir de una disolución alcohólica de silano, preferiblemente una disolución de alcoxisilano, y una disolución acuosa de ácido silícico coloidal.
- 30 6. Película de envasado según la reivindicación 5, caracterizada por que el barniz de sol-gel se compone de polisiloxanos inorgánicos reticulados con grupos orgánicos, especialmente grupos alquilo, unidos con el silicio a través de enlaces carbono.
7. Uso de la película de envasado según una de las reivindicaciones precedentes, para el envasado de alimentos, en particular de queso blando o bien fundido y/o como material de la tapa para recipientes o bien copas con alimentos líquidos o semi-sólidos.