

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 409**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08	(2006.01) <i>B29C 49/04</i>	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01) <i>B32B 37/15</i>	(2006.01)
B32B 37/02	(2006.01)	
B29C 47/06	(2006.01)	
C08G 64/02	(2006.01)	
<i>B29C 47/00</i>	(2006.01)	
<i>B29C 47/04</i>	(2006.01)	
<i>B29K 69/00</i>	(2006.01)	
<i>B32B 27/36</i>	(2006.01)	
<i>B29K 105/00</i>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2012 PCT/KR2012/000262**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12099358**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2012 E 12736633 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2665603**

54 Título: **Película multicapa**

30 Prioridad:

18.01.2011 KR 20110004855

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

04.02.2019

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, MOON JUNG;
JEON, MIN HO;
YOO, JI EUN;
OK, MYUNG AHN y
CHUNG, KWANG JIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 698 409 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

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película multicapa para material de empaquetado fabricada por coextrusión de policarbonato alifático y copolímero de poliéster y a un método para la fabricación de la misma.

Antecedentes de la técnica

10 El policarbonato alifático tiene excelentes propiedades de barrera para el oxígeno, de transparencia y similares, pero el policarbonato alifático es difícil de utilizar en una sola película debido a una baja temperatura de transición vítrea (T_g), la cual necesita ser laminada, en la mayoría de los casos, con otra resina en el momento del uso. Sin embargo, para hacer que el policarbonato alifático sea laminado con otros tipos de resina, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), o similares, es necesario que la laminación sea realizada utilizando un adhesivo apropiado capaz de adherir dos tipos de resina uno con otro o es necesario que la coextrusión sea realizada utilizando una capa de unión. Por su parte, el copolímero de poliéster se puede usar de diversas formas tales como películas, láminas, fibras o similares, debido a su biodegradabilidad y a sus propiedades físicas inherentes, pero está limitado a un campo de empaquetado que requiera la prevención de la acidificación debida a su gran permeabilidad al oxígeno.

15 El documento GB 2 283 202 A divulga una lámina metálica laminada en uno o ambos lados con una capa de resina termoplástica de triple capa, en la que una capa de resina de policarbonato, tal como policarbonato de bisfenol A, se intercala entre las capas externas y capas internas de la resina de poliéster. El laminado se produce por calentamiento de la lámina metálica a una temperatura que es más alta que la temperatura de fusión T_m (de aproximadamente T_m a aproximadamente $T_m + 150$ °C) de la resina de poliéster para la capa interna del laminado y recubriendo después por extrusión la película de resina termoplástica de triple capa sobre la lámina de metal calentada. Según el documento GB 2 283 202 A, la capa exterior de poliéster puede comprender tereftalato de polietileno o copoliéster de tereftalato/isoftalato de polietileno y la capa interna de poliéster se puede seleccionar del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, un copoliéster que tiene unidades repetidas de tereftalato de etileno, un copoliéster que tiene unidades repetidas de tereftalato de butileno y una mezcla de estos poliésteres.

Descripción de la invención

Problema técnico

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa para material de empaquetado que tiene una excelente fuerza adhesiva entre las interfaces de dos resinas y que ya no requiere un adhesivo separado ni una capa de unión, mediante la coextrusión de un policarbonato alifático y un copolímero de poliéster.

35 Específicamente, la presente invención puede impartir excelentes propiedades de barrera para la humedad y el oxígeno y propiedades adhesivas al calor a baja temperatura, en comparación con un cuerpo moldeado que utiliza un copolímero de poliéster, y puede proporcionar un cuerpo moldeado capaz de reducir el coste de las materias primas debido a que no se requiere un adhesivo ni una capa de unión y capaz de reducir notablemente el coste de fabricación debido a que se simplifica la constitución de las capas.

En general, se describe un cuerpo moldeado en el que al menos una capa superficial hecha de un copolímero de poliéster está laminada sobre una superficie o ambas superficies de una capa base hecha de policarbonato alifático, y más específicamente una película multicapa tipo lámina o tipo película.

40 Los presentes inventores confirmaron que, cuando se coextruyen el policarbonato alifático y el copolímero de poliéster como se define en la presente memoria, se adhieren bien dos capas entre sí y apenas se deslaminan una de otra incluso sin un adhesivo y sin una capa de unión, y como resultado, completaron la presente invención.

45 Por lo tanto, los presentes inventores encontraron que, en un caso en que el policarbonato alifático y el copolímero de poliéster como se definen en la presente memoria, se laminan en una estructura multicapa, se pueden proporcionar propiedades de barrera para la humedad y el oxígeno y propiedades de sellado al calor a baja temperatura en comparación con un caso en el que se usa el copolímero de poliéster solo. Aquí, el coste de las materias primas se puede reducir porque no se requiere un adhesivo separado o una capa de unión y el coste de fabricación se puede reducir significativamente debido a que la constitución de las capas se simplifica, incluso durante un procedimiento de fabricación de película multicapa.

50 Además, cuando se forma así un cuerpo moldeado que tiene esta estructura de laminación de policarbonato alifático y de copolímero de poliéster como se define en la presente memoria, es decir, una película multicapa, conserva las excelentes características de película del copolímero de poliéster, tales como las propiedades tensoras y propiedades de desgarro, y presenta las excelentes características de barrera del policarbonato alifático, y por lo tanto, la película multicapa se puede usar como película de barrera para la humedad y el oxígeno.

Solución al problema

La presente invención se refiere a una película multicapa para material de empaquetado que tiene una barrera para el oxígeno y la humedad como se define en la reivindicación independiente 1.

5 En un aspecto general, se describe una estructura de película o lámina de dos capas en la que una capa superficial hecha de un copolímero de poliéster como se ha definido, se lamina sobre una superficie de una capa base hecha de un policarbonato alifático como se ha definido.

En otro aspecto general de la presente invención, se describe una estructura de película o lámina de tres capas en la que las capas superficiales hechas de un copolímero de poliéster como se ha definido se laminan sobre ambas superficies de la capa base hecha de un policarbonato alifático como se ha definido.

10 En la presente invención, la laminación significa que se forma por coextrusión, y dado que la propiedad adhesiva entre el policarbonato alifático y el copolímero de poliéster es excelente, el policarbonato alifático y el copolímero de poliéster como se definen en la presente memoria se laminan mediante coextrusión para proporcionar una película multicapa que tiene excelentes propiedades adhesivas incluso sin una capa adhesiva ni una capa de unión.

De aquí en adelante, se describirán con más detalle las condiciones de la presente invención.

15 En la presente invención, como policarbonato alifático, se utiliza copolímero de policarbonato. Según un ejemplo de realización, se puede utilizar el terpolímero obtenido haciendo reaccionar dióxido de carbono y uno, o dos o más tipos de compuestos epóxidos. Aquí, como compuesto epóxido, se pueden utilizar uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxido de alquileo (C2-C10) sustituido o no sustituido con halógeno o alcoxi; óxido de cicloalquileo (C4-C20) sustituido o no sustituido con halógeno o alcoxi; y óxido de estireno (C8-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi, alquilo o arilo.

Los ejemplos específicos del alcoxi pueden incluir alquiloxi, ariloxi, aralquiloxi y similares, y los ejemplos específicos del ariloxi pueden incluir fenoxi, bifeniloxi, naftiloxi y similares. El alcoxi, alquilo y arilo pueden tener un sustituyente seleccionado entre átomos de halógeno y grupos alcoxi.

25 Los ejemplos específicos del compuesto epóxido pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorohidrina, epibromohidrina, isopropil glicidil éter, butil glicidil éter, t-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclododeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epóxido norborneno, óxido de lemoneno, dielidrina, 2,3-epóxido-propilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbena, óxido de cloroestilbena, óxido de dicloroestilbena, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetil oxirano, glicidil metilfenil éter, clorofenil 2,3-epóxidopropil éter, epoxipropil metoxifenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter y similares.

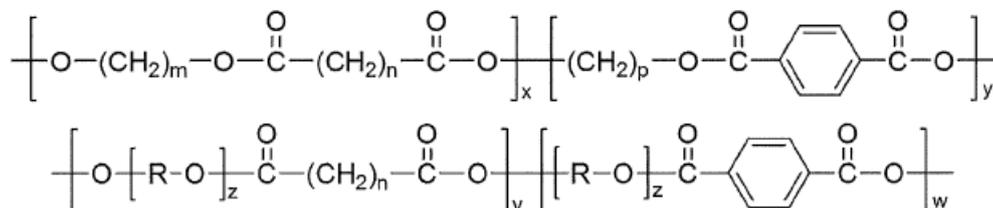
30 El copolímero o terpolímero de policarbonato se puede polimerizar utilizando polimerización en solución o polimerización en masa, y más específicamente, se puede polimerizar utilizando un disolvente orgánico como medio de reacción en presencia de uno o más tipos de compuestos epóxidos y catalizador mientras se introduce dióxido de carbono. Como disolvente, se puede utilizar uno solo o una combinación de dos o más seleccionados entre hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, octano, decano, ciclohexano y similares, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y similares, e hidrocarburos halogenados, tales como clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de etilo, tricloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, clorobenceno, bromobenceno y similares. Es posible una presión del dióxido de carbono desde una presión atmosférica hasta 100 atm, y preferiblemente desde 5 atm hasta 30 atm. La temperatura de polimerización en el momento de la reacción de copolimerización puede ser de 20 a 120 °C, y preferiblemente de 50 a 90 °C. Más preferiblemente, se puede realizar la polimerización en masa utilizando el propio monómero como disolvente.

45 Según la invención, el copolímero de policarbonato alifático tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 0 a 40 °C, y el terpolímero ejemplar puede tener una temperatura de transición vítrea de 40 a 110 °C.

Más específicamente, como policarbonato alifático, se puede utilizar ventajosamente carbonato de polipropileno para fabricar una película multicapa capaz de expresar una alta propiedad de barrera para el oxígeno.

50 Según la presente invención, como copolímero de poliéster se utiliza poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) o poli(succinato de butileno) (PBS). Según una realización ejemplar, se puede utilizar uno o más seleccionados del grupo que consiste en copoliésteres de la fórmula química 1 que sigue:

[Fórmula química 1]



[en donde, - [R-O]- representa un poliol seleccionado del grupo que consiste en (a) poliéster poliol triol que tiene un peso molecular de 200 a 10.000, (b) poliéster glicol que tiene un peso molecular de 200 a 10.000, y (c) poliéster poliol diol que tiene un peso molecular de 10.000 o menos; m representa un número entero de 2 a 10, n representa un número entero de 0 a 18; p representa un número entero de 2 a 10, y v, w, x e y representan cada uno un número entero de 0 a 100.]

En la presente invención, la resina de policarbonato alifático y el copolímero de poliéster se preparan y coextruyen en composiciones de resina, respectivamente. Aquí, la composición de resina se puede preparar en un tipo de paleta de lote maestro.

Cuando la ocasión lo requiera, se puede añadir a la composición de resina un aditivo utilizado comúnmente en la fabricación de películas o láminas, tal como un pigmento, un tinte, un agente de carga, un antioxidante, un bloqueador de UV, un agente antiestático, un agente antibloqueante, un agente de deslizamiento o similares, y el tipo del mismo no está limitado.

A continuación, se describirá con más detalle un método de fabricación de la película multicapa de la presente invención.

Según la invención, un método para fabricar una película multicapa para barrera del oxígeno y de la humedad incluye: a) preparar una primera composición de resina que contiene policarbonato alifático que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 a 40 °C; b) preparar una segunda composición de resina que contiene un copolímero de poliéster; y c) extruir en estado fundido la primera composición de resina de 120 a 210 °C y la segunda composición de resina de 180 a 250 °C y después coextruir la primera composición de resina y la segunda composición de resina utilizando una máquina de moldeo de película de tipo soplado o de colada y en donde el copolímero de poliéster comprende al menos uno seleccionado de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) y poli(succinato de butileno).

En la presente invención, un intervalo de temperatura de fusión preferible en el momento de la coextrusión es de 120 a 210 °C para el policarbonato alifático y de 160 a 250 °C para el copolímero de poliéster. La coextrusión se realiza utilizando una máquina de moldeo de película de tipo soplado o de colada. Si su temperatura de fusión está por debajo del intervalo de temperatura anterior, se deteriora la velocidad del proceso y se reduce la fuerza adhesiva entre las capas. Si su temperatura de fusión está por encima del intervalo de temperatura, se puede producir una degradación térmica excesiva, causando burbujas debidas a productos de la degradación térmica en la lámina.

Además, se pueden laminar dos o más capas mediante la regulación de un tipo de matriz en el momento de la coextrusión. En otras palabras, se puede laminar una estructura de dos capas de una primera composición de resina/una segunda composición de resina, o una estructura de tres capas de una segunda composición de resina/una primera composición de resina/una segunda composición de resina.

Efectos ventajosos de la invención

La película multicapa para material de empaquetado según la presente invención ya no necesita ni un adhesivo ni una capa de unión y tiene mejores propiedades físicas debido a la propiedad adhesiva superior entre las resinas respectivas.

Además, la película multicapa para material de empaquetado según la presente invención es utilizable como una película de barrera debido a las excelentes características de película del copolímero de poliéster y a las excelentes propiedades de barrera del policarbonato alifático, y es utilizable como un material de empaquetado que tiene propiedades de barrera superiores como una película, una lámina, un tejido o similares, debido a las excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno y la humedad.

Breve descripción de los dibujos

El objetivo anterior y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción de realizaciones preferidas dadas en conjunto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una vista en sección transversal de una película multicapa según el Ejemplo 1 de la presente invención; y

La Figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una vista en sección transversal de una película multicapa según el Ejemplo 2 de la presente invención.

5 Modo de la invención

Las ventajas, características y aspectos de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción de las realizaciones con referencia a los dibujos adjuntos, que se expone a continuación. La terminología utilizada en la presente memoria tiene el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no pretende limitarse a los ejemplos de realizaciones. Como se usa en la presente memoria, las formas singulares "un", "uno/una" y "el/la" pretenden incluir también las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Se debe entender además que los términos "comprende" y/o "que comprende", cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de las características, números enteros, etapas, operaciones, elementos y/o componentes indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos.

10 De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos, que no pretenden limitar la presente invención.

De aquí en adelante, las propiedades físicas se midieron por los siguientes métodos.

(Peso molecular medio en peso)

20 Se midió el peso molecular medio en peso utilizando cromatografía de permeabilidad en gel con tetrahidrofurano (THF) como disolvente (GPC a temperatura ambiente, HPLC con Agilent 1200).

(Espesor de la película)

Se midieron los espesores en varios puntos de una película multicapa (Modelo de medidor de espesor TOYOSEIKI: B-1), y se utilizó el valor medio de los mismos.

(Deslaminación)

25 Se cortó una película multicapa a un tamaño de 5 cm de ancho y 20 cm de largo, se añadieron cintas adhesivas sobre ambas superficies de la película de manera que la cinta adhesiva se superpuso por todo el ancho de la película y tenía 5 cm en dirección longitudinal. Después, cuando se arrancaron las cintas adhesivas de ambas superficies de la película en una dirección vertical a las superficies de la película, se observó si las capas respectivas de la película multicapa estaban o no deslaminadas una de otra. Se determinó que no estaban laminadas en el caso en el que las capas respectivas no se laminaron una con otra, después de hasta tres ensayos.

30

(Fuerza tensil y elongación)

La fuerza tensil y la elongación se midieron según la norma ASTM D-638 utilizando la máquina de ensayo universal (INSTRON 4301).

(Turbidez)

35 Se corta una película multicapa a un tamaño que tiene una anchura de película de 7 cm y una longitud de película de 7 cm. Se midió la turbidez dos veces o más, y se utilizó su valor medio (Haze Meter 300A, NIPPON DENSHOKU).

(Permeabilidad al oxígeno)

La permeabilidad al oxígeno se midió utilizando el equipo MOCON OX-TRAN (Modelo 2161).

40 (Permeabilidad al agua)

La permeabilidad al agua se midió utilizando el equipo MOCON PERMATRAN-W (Modelo 3133).

(Relación de contracción de la película)

45 La película multicapa estirada se corta a un tamaño que tiene una anchura de película de 6 cm y una longitud de película de 6 cm, que después se coloca en un baño de agua tibia en el que se mantiene una temperatura uniforme durante un período de tiempo predeterminado (30 segundos), y después se mide la diferencia de longitud de la misma.

Ejemplo 1

Se produjo una película de PBAT/PPC/PBAT de tres capas poniendo en una extrusora carbonato de polipropileno (PPC, producido por SK Energy Company) que tiene un peso molecular medio en peso de 150.000 y PBAT (Ecoflex F BX7011, BASF Company), que es copolímero de poliéster, seguido por fusión y después coextrusión a través de una máquina de moldeo de multicapas por soplado. Aquí, en el momento de la coextrusión, el carbonato de polipropileno se extruyó en estado fundido a una temperatura de la extrusora de 120/160/165/175/180 °C, y el copolímero de poliéster se extruyó en estado fundido a una temperatura de la extrusora de 160/160/170/175/180 °C.

Como resultado de la medición, la película multicapa fabricada tiene un espesor de 190 µm, y los espesores de las capas respectivas fueron de 75 µm/40 µm/75 µm (Figura 1). Se midieron las propiedades físicas de la película fabricada y después se tabularon los resultados en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se fabricó una película multicapa utilizando el mismo equipo y resina que en el Ejemplo 1, mientras que se regulaba una relación de espesor de una capa de PPC. Aquí, los espesores de las capas respectivas (PBAT/PPC/PBAT) fueron de 60 µm/50 µm/60 µm, y el espesor total de la película fue de 170 µm (Figura 2). Se midieron las propiedades físicas de la película fabricada y los resultados se tabularon en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se midieron las propiedades físicas de PBAT (Ecoflex F BX7011, BASF Company), que es una película de copolímero de poliéster solo, como grupo de control frente a las películas según la presente invención, y después se tabularon los resultados en la Tabla 1.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Deslaminación		No deslaminado	No deslaminado	
Espesor de la película	µm	190	170	170
Punto de rendimiento (MD)	Kg/cm ²	155	180	80
Punto de rendimiento (TD)	Kg/cm ²	155	180	75
Punto de rotura (MD)	Kg/cm ²	330	270	460
Punto de rotura (TD)	Kg/cm ²	350	160	460
Elongación a rotura (MD)	%	520	480	600
Elongación a rotura (TD)	%	520	350	550
Turbidez		76	70	81
Permeabilidad al oxígeno (23 °C, HR 0 %)	cc/m ² día	36	26	290
Permeabilidad al agua (38 °C, HR 100 %)	cc/m ² día	77	62	214

Como se muestra en la Tabla 1, se puede confirmar que las películas de los Ejemplos 1 y 2 según la presente invención son películas multicapa que no necesitan ningún adhesivo separado ni capa de unión, pero conservan excelentes características de película, con respecto a la tensión, elongación, y turbidez, que son propiedades físicas de una película de PBAT hecha de un copolímero de poliéster, y superior permeabilidad al oxígeno y permeabilidad al agua, en comparación con el ejemplo comparativo 1. Según la presente invención, se pueden ahorrar costes de materia prima y se pueden reducir notablemente los costes de fabricación debido a la simplificación del proceso.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa para material de empaquetado que tiene propiedades de barrera para el oxígeno y la humedad, comprendiendo la película multicapa:
- 5 una capa base que incluye un policarbonato alifático que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 a 40 °C, y
- una capa superficial laminada sobre una o ambas superficies de la capa base,
- en donde la capa superficial incluye un copolímero de poliéster que incluye al menos uno seleccionado de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) y poli(succinato de butileno).
- 10 2. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa base y la capa superficial se laminan por coextrusión realizada extruyendo en estado fundido el policarbonato alifático de 120 a 210 °C y el copolímero de poliéster de 160 a 250 °C y coextruyendo después el policarbonato alifático y el copolímero de poliéster utilizando una máquina de moldeo de película de tipo soplado o de colada.
3. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde el policarbonato alifático es carbonato de polipropileno.
- 15 4. Un método para fabricar una película multicapa para barrera de oxígeno y de humedad, comprendiendo el método:
- a) preparar una primera composición de resina que contiene policarbonato alifático que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 a 40 °C;
- b) preparar una segunda composición de resina que contiene copolímero de poliéster; y
- 20 c) extruir en estado fundido la primera composición de resina de 120 a 210 °C y la segunda composición de resina de 180 a 250 °C y después coextruir la primera composición de resina y la segunda composición de resina utilizando una máquina de moldeo de película de tipo soplado o de colada, y
- en donde el copolímero de poliéster comprende al menos uno seleccionado de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) y poli(succinato de butileno).
- 25 5. El método de la reivindicación 4, en donde la coextrusión se realiza para proporcionar una estructura de dos capas de una primera composición de resina / una segunda composición de resina, o una estructura de tres capas de una segunda composición de resina / una primera composición de resina / una segunda composición de resina.

Figura 1

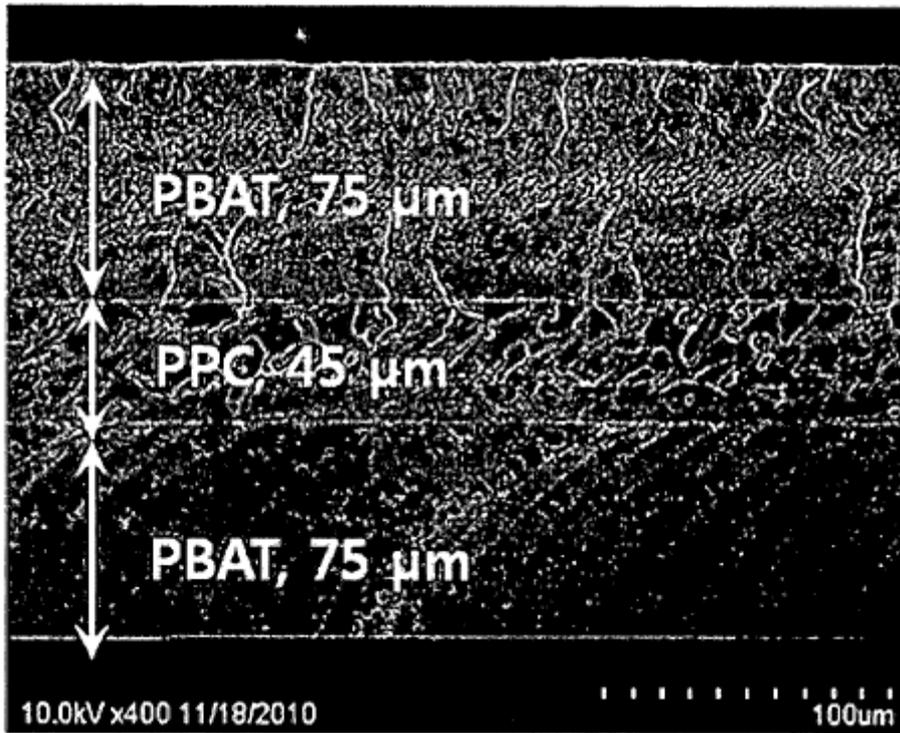


Figura 2

