

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 600**

51 Int. Cl.:

B32B 27/10	(2006.01) A47G 19/22	(2006.01)
B32B 37/15	(2006.01) B65D 25/14	(2006.01)
B65D 65/46	(2006.01) B65D 1/34	(2006.01)
C08L 67/04	(2006.01) B65D 5/62	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)	
D21H 19/28	(2006.01)	
B32B 27/12	(2006.01)	
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/08	(2006.01)	
B32B 27/30	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2013 PCT/FI2013/051015**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064340**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2013 E 13848212 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2911878**

54 Título: **Un método para fabricar material de envase biodegradable, material de envase biodegradable, y un envase o un recipiente hecho del mismo**

30 Prioridad:

26.10.2012 FI 20126113

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

04.03.2019

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
P.O. Box 309
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NEVALAINEN, KIMMO y
RIBU, VILLE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 600 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

Un método para fabricar material de envase biodegradable, material de envase biodegradable, y un envase o un recipiente hecho del mismo

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de un material de envase biodegradable que comprende la extrusión en un sustrato fibroso de una o más capas de revestimiento de polímero. La invención también se refiere al material de envase biodegradable obtenido mediante dicho método, así como a recipientes y envases de productos que comprenden el material de envase de acuerdo con la invención.

10 El material de envase a base de fibra de los envases de productos, tales como papel o cartón de envase, normalmente están provisto de un revestimiento de polímero que hace el envase estanco y permite el cierre del envase mediante sellado por calor. Papel o cartón revestido de polímero similar también se utiliza para vajilla desechable, tales como copas de bebida. Las poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), son ampliamente utilizadas para el revestimiento debido a sus buenas propiedades de sellado por calor. Una desventaja de las poliolefinas usuales, es, sin embargo, que no son biodegradables.

15 La polilactida (PLA), que tiene propiedades de barrera contra la humedad y el gas razonablemente buenas, que son suficientes para muchas aplicaciones, ha sido utilizada como polímero de revestimiento de material de envase biodegradable; sin embargo, su uso implica un cierto número de problemas. La polilactida de índice de fusión bajo estándar es rígida y frágil, requiriendo una elevada temperatura de extrusión y un espesor de capa bastante grande para adherirse al sustrato de fibra del material de envase. Debido a la elevada temperatura, tal polilactida corre el riesgo de deterioro, y en la extrusión, los bordes de la lámina fundida tienden a rasgarse y fácilmente permanecen pequeños orificios en la capa extruida. Esto da lugar a una baja velocidad de la máquina.

20 Para resolver los problemas de extrusión, el documento EP-1094944 B1 describe una capa de adhesión interna, que es extruida junto con una capa de polilactida exterior y que está formada por un polímero biodegradable, ejemplos de los cuales, de acuerdo con la especificación, incluyen algunos copoliésteres, ésteres de celulosa y poliéster amidas comerciales.

25 Otro problema relacionado con el uso de la polilactida de bajo índice de fusión en la capa de revestimiento exterior del material de envase es su punto de fusión bastante elevado, y da lugar a una pobre capacidad de sellado por calor. Como una mejora a esto, el documento US-2002/0065345 A1 describe un poliéster alifático biodegradable que está mezclado con polilactida, siendo su parte de mezcla al menos el 9 %, y un agente adherente, siendo su parte de la mezcla de al menos un 1 %. Como poliésteres alifáticos adecuados, la publicación menciona policaprolactona (PLC) y polibutileno succinato adipato (PBSA). De acuerdo con la referencia, la mezcla puede ser extruida para formar una película, que puede ser estirada axialmente o biaxialmente y que se puede ser unida al sustrato de fibra mediante laminación.

30 En general, la adhesividad a una base fibrosa y la capacidad de sellado por calor de la PLA puede ser mejorada mezclando con aditivos poliméricos seleccionados, pero éstos han presentado diversos problemas limitando su uso. Existen polímeros no biodegradables, que solo se pueden utilizar en pequeñas cantidades, de manera que no se arruina la biodegradabilidad general de la capa de revestimiento con base de PLA. Otros polímeros, que son biodegradables, pueden ser utilizados en cantidades más grandes, pero incluso entonces, los problemas con la capacidad de desplazamiento en la máquina de revestimiento de extrusión pueden limitar su uso.

35 El documento FI 20115745, todavía secreto en la fecha de presentación de la presente solicitud, enseña que un revestimiento que contiene al menos un 70% en peso de polilactida y al menos un 5 % en peso de polibutileno succinato (PBS) o un derivado de los mismos tiene una adhesión mejorada al sustrato fibroso y reducida penetración de borde desnudo (REP). La elevada parte del 70 % o más de PLA es necesaria para la capacidad de ejecución del proceso de revestimiento de extrusión en una máquina de revestimiento. Por lo tanto, existe un límite superior del 30 % en peso de la parte de PBS, incluso aunque se aumente la parte de PBS sería de otro modo deseable para una mejor capacidad de sellado por calor.

40 La PLA utilizada para revestir materiales de envase fibrosos ha sido normalmente PLA de bajo índice de fusión teniendo un índice de fusión de al menos 25 g/10 min (210 °C; 2,16 Kg), debido al hecho de ser adecuado para el revestimiento de extrusión. PLA de elevado índice de fusión es bastante viscosa para ser extruida como tal pero puede volverse extruible mezclado con otros polímeros más blandos.

45 En el documento WO 2010/034712 A1 se describen revestimientos de polímeros de una base fibrosa que comprende PLA de elevado índice de fusión (NatureWorks 3251 D) mezclados con polibutileno adipato tereftalato (PBAT). También puede haber una cantidad de otros poliésteres tales como PBS como componentes adicionales. Se describen tanto revestimientos de monocapa como de múltiples capas, siendo un ejemplo de este último una estructura que comprende capas más interiores y más exteriores de PLA mezclado con PBAT así como una capa intermedia, que se dice que es tanto una mezcla como únicamente PLA. Sin embargo, la enseñanza de una capa intermedia de 100% de PLA de índice de fusión elevado, es en la práctica intrabajable. Se debería utilizar PLA de

bajo índice de fusión, o se debería mezclar PLA con PBAT para hacer el material extruible. En un ejemplo de trabajo, la parte de PLA en la capa intermedia es del 80 % y en las capas interior y exterior del 60 %.

El documento WO2009064052 A1 describe una composición de resina biodegradable para un revestimiento de estratificado de papeles, comprendiendo la composición de 10 a 85% en peso de ácido poliláctico, 10 a 75 % en peso de resina de poliéster biodegradable (resina de poliéster alifático) y 0,05 a 5% en peso de un plastificador. La resina de poliéster biodegradable incluye polibutileno adipato tereftalato y polibutileno succinato coadipato. Se describe una composición específica que consta de un 30% en peso de PLA con un índice de fusión de 5-7, junto con 0,2 % bw de PEG, 1,5% bw de estearato de calcio y 0,5 % bw de Irganox. La composición es extruida después y conformada en pellets para el uso posterior.

Todavía existe una necesidad de mejorar la capacidad de extrusión de la mezcla de polímero con base de PLA, a la vez que se asegure una velocidad de la máquina mejorada en la extrusión, buena adhesión a la base fibrosa, y propiedades de sellado por calor mejoradas de los materiales de envase fibrosos revestido con polímero resultantes. Estos objetivos se deberían conseguir con un resultado económico mejorado y sin comprometer los aspectos medioambientales del producto resultante.

15 **Compendio de la invención**

El objetivo de los presentes inventores fue encontrar un método mejorado de revestimiento de polímero de material de envase fibroso. En particular, el objetivo ha sido mejorar la capacidad de extrusión de una mezcla de polímero con base de PLA a la vez que se conserven la velocidad de desplazamiento de la maquinaria de revestimiento de extrusión de papel o cartón, así como una buena adherencia del revestimiento al sustrato fibroso y una capacidad de sellado por calor superior.

La solución de acuerdo con la invención es la extrusión en un sustrato fibroso de una o más capas de revestimiento de polímero que incluyen al menos una capa de una mezcla de polímero que comprende (i) 20-95 % en peso de polilactida que tiene un elevado índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 Kg), (ii) 5-80 % en peso de polibutileno succinato (PBS) o un derivado biodegradable del mismo, e (iii) 0-5 % en peso de uno o más aditivos poliméricos, siendo los componentes de la mezcla fundidos y mezclados en combinación con la etapa de extrusión, mediante lo cual los componentes de la mezcla de polímeros son mezclados como gránulos y fundidos en una única etapa, seguida inmediatamente por la extrusión de la mezcla en el sustrato fibroso.

La mezcla de PLA de elevado índice de fusión con PBS mejora la capacidad de extrusión y proporciona adhesión mejorada y propiedades de sellado por calor a la mezcla. Específicamente, dado que los componentes de polímero son suministrados de manera separada como gránulos, que son mezclados en combinación con la etapa de extrusión, el PBS y sus derivados tienen una ventaja sobre el PBAT como componente mezclado. El uso de gránulos permite la fácil variación de las partes de los componentes de acuerdo con los requisitos de tandas de producción individuales, una ventaja sobre el uso de mezclas de componentes prefabricadas. El uso de PLA de elevado índice de fusión permite elevar la parte de PBS considerablemente más que con PLA de índice de fusión bajo estándar. Opuesto al PBAT, el PBS está disponible comercialmente como un producto hecho de materias primas renovables no fósiles.

De acuerdo con una realización de la invención, la mezcla es extruida como una capa sellable por calor más exterior de un revestimiento de múltiples capas, de manera que se mejora la capacidad de sellado por calor del material de envase revestido. De acuerdo con otra realización de la invención, la mezcla es extruida como una capa adhesiva más interior de un revestimiento de múltiples capas, de manera que se mejora la adhesión del revestimiento sobre el sustrato fibroso.

Una realización preferible de la invención comprende la coextrusión en un sustrato fibroso de un revestimiento de múltiples capas que comprende (i) una capa más exterior de una mezcla de que comprende 20-95 % en peso de polilactida de elevado índice de fusión y 5-80 % en peso de PBS o su derivado, (ii) una capa intermedia que contiene polilactida de índice de fusión bajo, y (iii) una capa más exterior de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de polilactida de elevado índice de fusión y 5-80% en peso de PBS o su derivado.

Preferiblemente la polilactida en las capas más interior y más exterior es una y la misma polilactida de índice de fusión elevado. Incluso en otros aspectos, los componentes y sus partes pueden ser similares, de manera que la misma mezcla de polímero puede ser utilizada tanto para la capa de revestimiento más interior como para la más exterior, lo que simplifica considerablemente los procesos de coextrusión.

En la realización anterior, la capa más rígida de PLA de índice de fusión bajo está incorporada como una capa intermedia de la estructura de múltiples capas, para soportar las capas de mezcla de PLA de elevado índice de fusión, más flojas y por tanto mejorar su capacidad de coextrusión. La solución permite suficiente velocidad de la máquina en el proceso de coextrusión. El uso de PLA de bajo índice de fusión estándar mejora la capacidad de control del proceso de extrusión, a la vez que se reduce la criticalidad de la parte de la PLA de índice de fusión elevado en las capas interiores y exteriores y habrá una ventana aumentada para variar las respectivas mezclas para la adhesividad y capacidad de sellado por calor óptimas. En general, el uso de PLA de elevado índice de fusión

permite incrementar la parte de PBS o su derivado en la mezcla, con lo que se aumentan las propiedades de sellado por calor y adhesión, a la vez que se preserva la capacidad de desplazamiento de la maquinaria de extrusión.

5 Además de PLA de índice de fusión elevado y el PBS o su derivado, como mucho el 5 % en peso de otros componentes poliméricos puede opcionalmente ser añadido a la mezcla, siempre y cuando se preserve la biodegradabilidad de la capa de revestimiento. Los polímeros acrílicos tales como terpolímero etileno butil acrilato glicidil metacrilato (EBAGMA) pueden ser citados como ejemplo de tales aditivos. Al menos una parte principal de los polímeros de revestimiento puede ser producida a partir de materias primas obtenidas esencialmente de fuentes naturales biorenovables.

10 Otro aspecto de la invención es un material de envase biodegradable. De acuerdo con la invención, el material comprende un sustrato fibroso y una o más capas de polímero extruidas que incluyen al menos una capa de una mezcla de polímeros que comprende (i) 20-95 % en peso de polilactida que tiene un elevado índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), (ii) 5-80 % en peso de polibutileno succinato (PBS) o un derivado biodegradable del mismo, y (iii) 0-5 % en peso de uno o más aditivos poliméricos.

15 Aspectos adicionales de la invención son una copa de bebida, un envase líquido, un envase de cartón sellado, y un envase de bandeja para comida precocinada. La característica de dichos productos es que están fabricados de un material de envase fabricado por el método de la invención o de un material de envase de la invención como se ha descrito anteriormente. En el caso de una copa de bebida desechable o de un envase de líquidos, el revestimiento de polímero está situado al menos en el lado de contacto con el líquido de la copa o del envase. En una bandeja, el revestimiento de polímero cubre al menos el lado en contacto con la comida de la bandeja. En un envase de cartón
20 para productos secos, el revestimiento de polímero puede cubrir la superficie exterior del envase, protegiendo el sustrato fibroso y el producto de la humedad exterior. Sin embargo, en cada caso, la copa, bandeja o envase pueden estar provisto de al menos una capa de revestimiento de polímero en ambos lados del material de envase.

Descripción detallada

25 Esta invención está basada en el descubrimiento sorprendente de que la capacidad de extrusión de la mezcla de polímero con base de PLA en una máquina de revestimiento de extrusión que produce el material de envase puede ser mejorada a la vez que la velocidad de desplazamiento de la máquina así como la capacidad de obturación por calor del material revestido de polímero se puede preservar utilizando PLA que tiene un elevado índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg) como una mezcla de polímero con polibutileno succinato (PBS) o su derivado biodegradable, por ejemplo, poli(butileno succinato adipato) (PBSA).

30 Como regla general, el índice de fusión y el peso molecular (MW) del PLA están en relación inversa entre sí, es decir, a medida que el índice de fusión aumenta el MW disminuye. En general, la PLA de elevado índice de fusión se utiliza en la invención con un MW de menos de 160 000, preferiblemente aproximadamente 100 000. La PLA de bajo índice de fusión como se utiliza en realizaciones de la invención tiene un MW de al menos 160 000, preferiblemente aproximadamente 200 000.

35 Un revestimiento de múltiples capas puede ser producido mediante extrusión en una capa de sustrato fibroso, capas de revestimiento interior, intermedia y exterior. Las capas interior y exterior contienen una mezcla que comprende polilactida que tiene un índice de fusión > 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg) y PBS o su derivado. Opcionalmente la mezcla puede comprender incluso otros compuestos, por ejemplo copolímeros acrílicos, que sin embargo, no destruirán la biodegradabilidad total de la capa de revestimiento.

40 El sustrato fibroso en el material de envase puede ser papel o cartón, papel-cartón así como cartulina.

La cantidad de dicha polilactida que tiene un índice de fusión > 35 g/10 min en dicha mezcla es de 20-95 % en peso, preferiblemente 30-60 % en peso.

45 El índice de fusión de dicha polilactida es > 35g/10 min, preferiblemente > 40 g/10 min, y más preferiblemente 50-100 g/10 min, todavía más preferiblemente 60-90 g/10 min y lo más preferible incluso 70-85 g/10 min (210 °C; 2,16 kg). Los inventores han demostrado que la PLA que tiene un elevado índice de fusión permite el mezclado de una parte más elevada de otro polímero biodegradable tal como poliéster para el revestimiento y permite utilizar velocidades de máquina más elevadas en el proceso de extrusión.

50 Hasta ahora la PLA utilizada para el sustrato fibroso de revestimiento tiene en la mayoría de los casos un peso molecular de aproximadamente 200 000 g/mol y un índice de fusión como mucho de aproximadamente 25 g/10 min (210 °C; 2,16 kg). En este contexto, la frase "PLA de índice fusión elevado" se refiere a PLA con un índice de fusión que es más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), y un peso molecular reducido, preferiblemente en al menos aproximadamente el 40 %, en comparación con la PLA de bajo índice de fusión tradicionalmente utilizada.

Además, la PLA puede ser producida utilizando material de partida renovable. También es biodegradable, por ejemplo en compostaje y puede ser quemada.

55 En este contexto el término "biodegradable" significa polímeros que se descompondrán en ambientes aeróbicos

(transformación en abono) y anaeróbicos (vertederos). La biodegradación de los polímeros se produce cuando los microorganismos metabolizan el polímero a compuestos asimilables o a materiales similares al humus que son menos dañinos para el medio ambiente. Pueden ser derivados de materias primas renovables, o plásticos con base de petróleo que contengan aditivos. Los poliésteres aromáticos son casi totalmente resistentes al ataque microbiano, la mayoría de los poliésteres alifáticos con biodegradables debido a sus enlaces de éster potencialmente hidrolizables. El polibutileno succinato (PBS) es un ejemplo de tales poliésteres biodegradables.

El PLA especialmente utilizado en la invención puede ser de origen natural, es decir fabricado a partir de recursos naturales tales como, cereales, patata, tapioca, celulosa, proteína de soja, ácido láctico, etc., o puede ser producido de forma natural (por ejemplo mediante fermentación microbiana), y es biodegradable y se puede transformar en compost. También el PBS y sus derivados, tales como el PBSA son biodegradables y se pueden transformar en compost, pero incluso pueden ser de origen fósil (petróleo).

La cantidad de PBS o su derivado en la mezcla es de 5-80 % en peso, preferiblemente de 40-70 % en peso, y lo más preferible de 45-65 % en peso. Preferiblemente, el polímero es PBS, que mejora las propiedades de adhesión de la capa de revestimiento así como la capacidad de sellado por calor.

En este contexto, el término "adhesión" significa adhesión a cualquier superficie que incluye material fibroso y superficie revestida de polímero pero particularmente significa adhesión a materia prima fibrosa (papel o cartón) que constituye el sustrato fibroso. El objetivo es conseguir la completa adhesión, lo que significa que un intento de separar el revestimiento da lugar a la rotura dentro de la capa de sustrato fibrosa, en lugar de a la separación del revestimiento como un todo.

La expresión "capacidad de sellado por calor" significa que el revestimiento de polímero en la condición ablandada o fundida puede ser unido a una superficie opuesta del material, que puede ser el mismo u otro polímero, material fibroso sin tratar, etc. Un sellado de película entre las superficies se forma cuando el polímero calentado se enfría y solidifica. Cuando la mezcla de polímeros es utilizada de acuerdo con la invención se consigue un sellado por calor aceptable dentro de un rango de temperatura más amplio que en el caso de que se utilice solo PLA.

Una ventaja principal del método de acuerdo con la invención es la capacidad de desplazamiento mejorada de la maquinaria de revestimiento, es decir, las propiedades de extrusión y adhesión suficientes permiten utilizar una elevada velocidad de la máquina a pesar del uso de PLA de elevado índice de fusión.

En el método, la velocidad de máquina en la extrusión es al menos 100 m/min. Preferiblemente la velocidad de la máquina es al menos 150 m/min, más preferiblemente al menos 200 m/min, todavía más preferible al menos 250 m/min y lo más preferible al menos 300 m/min. La elevada velocidad de la máquina mejora la economía del proceso de fabricación.

Como un tercer componente preferible, la mezcla puede comprender una cantidad menor, al menos de aproximadamente 5 % en peso, un copolímero de acrilato, tal como terpolímero de metacrilato de glicidil de acrilato de etileno butil (EBAGMA). El material de envase de la invención de este modo comprende una capa de revestimiento que consta de una mezcla de (i) 30 a 60 % en peso de PLA de elevado índice de fusión, (ii) 40 a 70 % en peso de PBS o su derivado, y (iii) 0 a 5 % en peso de copolímero de acrilato.

El polímero de acrilato se añade para mejorar más la adhesión de la capa de revestimiento de polímero extruida al sustrato fibroso. Los polímeros de acrilato, que incluyen EBAGMA, son como tales no biodegradables, pero incluso cuando se utilizan en pequeñas cantidades del 5 % en peso en la mayoría no evitan la desintegración de la capa de revestimiento como un todo.

De acuerdo con la invención, el polímero biodegradable preferido mezclado con PLA es polibutileno succinato (PBS). La ventaja específica del PBS es la superior capacidad del mezclado con PLA de elevado índice de fusión en el extrusor, en el que los gránulos de PBS y PLA pueden ser alimentados de manera separada.

El PBS o su derivado con PLA mejoran la adhesión de la capa de revestimiento que consiste en la mezcla en la extrusión en un sustrato de cartón fibroso. Al mismo tiempo, la penetración de borde sin tratar de líquido en copas de bebida hechas con el material de envasado revestido de acuerdo con la invención es significativamente reducido en comparación con solo la PLA, que en el caso de café caliente se ha visto marcadamente menor, si está presente, la coloración marrón a lo largo de las líneas de sellado por calor verticales en la camisa de la copa. La adhesión mejorada también se supone incrementar la capacidad del revestimiento de resistir la presión de vapor generada dentro del sustrato fibroso por la bebida caliente evitando de este modo que el revestimiento se suelte de la capa de sustrato y abra vías para la penetración del líquido.

Además de la buena adhesión y las propiedades de sellado por calor y la capacidad de extrusión como las mezclas de PLA, el PBS y sus derivados tales como PBSA son biodegradables y la mezcla puede ser fabricada predominantemente a partir de materias primas obtenidas a partir de recursos naturales renovables.

Una mezcla de polímeros biodegradable como se ha descrito anteriormente puede ser extruida de manera ventajosa como capa superficial más superior del material de envase revestido. En este caso, el PBS o su derivado sirve para

mejorar la capacidad de sellado por calor del material de envase revestido con polímeros. La adición de una cantidad menor de copolímero de acrilato, tal como EBAGMA, mejora adicionalmente la capacidad de sellado por calor de la capa de revestimiento.

5 Una mezcla de polímero biodegradable como se ha descrito anteriormente puede ser extruida de manera ventajosa en contacto directo con el sustrato fibroso del material de envase. Debido a las buenas propiedades de adhesión, no existe la necesidad de separar las capas de adhesión entre el sustrato fibroso y el revestimiento de la invención. Esto simplifica el proceso de fabricación y reduce los costes de materias primas. El PBS o su derivado sirven para mejorar la adhesión de la capa de revestimiento para un sustrato fibroso subyacente. En el revestimiento de múltiples capas dicha capa de revestimiento es la capa más inferior.

10 En el revestimiento de múltiples capas extruido, cada capa debería consistir sustancialmente en polímeros biodegradables, que preferiblemente estén tan base de materias primas renovables. El material puede ser un revestimiento de polímero en un lado o en ambos lados de los mismos. Los revestimientos de los lados opuestos del sustrato fibroso pueden ser similares o diferir entre sí, por ejemplo, un revestimiento de múltiples capas en un lado y un revestimiento monocapa en el lado opuesto.

15 De acuerdo con la invención, los componentes de la mezcla son fundidos y mezclados en combinación con la etapa de extrusión, más concretamente los componentes y la mezcla de polímero son mezclados como gránulos y fundidos en una única etapa, seguida inmediatamente de la extrusión del material fundido en un sustrato de papel o cartón. Éste trabaja especialmente bien con PLA y PBS y su derivado. La mezcla de sus componentes primero en el extrusor permite el fácil ajuste de las respectivas partes de los componentes que son mezcladas, una ventaja sobre el uso de mezclas componentes prefabricadas. La disponibilidad de la PLA y los poliésteres es buena y típicamente también el precio es menor comparado con las mezclas premezcladas.

20 La cantidad total de revestimiento de polímero en un lado del sustrato fibroso puede estar dentro del rango de 10-60 g/m², típicamente aproximadamente 25 g/m². En un revestimiento de múltiples capas la cantidad de polímero por capa puede ser de 4-20 g/m², preferiblemente 6-15 g/m². Un ejemplo representativo podría ser un revestimiento de capa triple con una capa intermedia de solamente PLA de índice de fusión bajo y peso de capa de revestimiento de 7, 11 y 7 g/m², respectivamente.

25 Una realización útil de la invención es un material de envase que comprende un sustrato fibroso y una o más capas de revestimiento de polímero extruido que incluye al menos una capa de una mezcla de polímero que consta de (i) 20-95 % en peso de polilactida que tiene un elevado índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), (ii) 5-80 % en peso de polibutileno succinato (PBS) o un derivado biodegradable del mismo, y (iii) 0-5 % en peso de uno o más aditivos poliméricos.

30 Una realización preferida de la invención es un material de envase de papel fibroso o con base de cartón que comprende capas de revestimiento interior, intermedia y exterior, comprendiendo la capa interior y exterior una mezcla de 20-95 % en peso de PLA que tiene un índice de fusión de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), 5-80 % en peso de PBS o su derivado biodegradable y, opcionalmente, 0-5% en peso de un copolímero acrílico tal como EBAGMA, y comprendiendo la capa intermedia polilactida que tiene un índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg). La capa interior proporcionaría adhesión superior en la extrusión del sustrato fibroso y la capa exterior proporcionaría capacidad de sellado por calor superior a una superficie fibrosa o a una capa de polímero, similar o distinto de dicha propia capa de sellado por calor exterior. La capa intermedia que contiene PLA con un bajo índice de fusión soporta las capas de polímero durante el proceso de extrusión. PLA es también material útil y renovable que tiene buenas propiedades de barrera contra la humedad así como un buen coste. La estructura de múltiples capas permite optimizar las materias primas sin comprometer la capacidad de extrusión o las propiedades del revestimiento resultante.

35 En una realización preferida dicho material de envase comprende un sustrato fibroso y un revestimiento de múltiples capas extruidas que incluyen capas más interior y más exterior de una mezcla de 30-60 % en peso de polilactida que tiene un índice de fusión de 50-100 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), 40-70 % en peso de PBS o derivado, y 0-5 % en peso de copolímero acrílico, y una capa intermedia de polilactida que tiene un índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg). La misma mezcla es utilizada de manera ventajosa para las capas más interior y más exterior.

40 La invención proporciona además recipientes mejorados hechos de material de envase como se ha descrito anteriormente. Las copas desechables para bebidas calientes especialmente café caliente, son un ejemplo principal de tales recipientes.

45 De acuerdo con la invención una copa de bebida, hecha de un material de envase fabricado mediante el método de la invención, o un material de envase de la invención, tiene un revestimiento de polímero que está situado en el lado interior de contacto con el líquido de la copa.

50 De acuerdo con la invención, un envase líquido sellado de un material de envase fabricado por el método de la invención, o un material de envase de la invención tiene un revestimiento de polímero que se sitúa en el lado interior en contacto con el líquido del envase. Sin embargo, un envase similar puede ser utilizado como un envase de

cartulina para productos secos.

De acuerdo con la invención, un envase de cartón sellado de un material de envase fabricado mediante el método de la invención, o un material de envase de la invención, pueden tener el revestimiento de polímero situado en el lado exterior del envase.

- 5 De acuerdo con la invención, un envase de bandeja para comida precocinada, estando la bandeja hecha de un material fabricado mediante el método de la invención, o un material de envase de la invención, tiene el revestimiento de polímero situado en el lado superior en contacto con la comida de la bandeja.

Los envases de producto de acuerdo con la invención están preferiblemente completamente hechos del material de envase como se ha descrito anteriormente. En cada caso, incluso en el lado inverso del material de envasado puede hacer un polímero revestido, por ejemplo para mejorar la capacidad de sellado por calor o los fines de barrera de gas y aroma.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una presentación esquemática de las velocidades de la máquina de revestimiento (capacidad de desplazamiento) obtenidas en varios materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

- 15 La Figura 2 es una presentación esquemática de las propiedades de adhesión obtenidas en varios materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

La Figura 3 es una vista esquemática de las propiedades de sellado por calor obtenidas en dichos materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

20 La Figura 4 es un resumen esquemático de las propiedades de las estructuras de tres capas de acuerdo con la invención.

La Figura 5 compara esquemáticamente las propiedades de las estructuras de monocapa comparativas y las estructuras de tres capas de acuerdo con la invención.

Las Figuras 6a - 6e se muestra como realizaciones estructuras a modo de ejemplo del material de envase de acuerdo con la invención.

25 Ejemplos

Las Figuras 6a - 6e muestran cinco realizaciones estructurales a modo de ejemplo del material de envase de acuerdo con la invención. "PLA 1" significa PLA de bajo índice de fusión; "PLA 2" significa PLA de elevado índice de fusión; "PBS" significa polibutileno succinato y "placa" indica la capa de sustrato fibroso, que es papel, cartón o cartulina. En lugar de PBS se pueden utilizar derivados biodegradables de PBS.

30 Hay revestimientos de monocapa o de múltiples capas extruidos o coextruidos de una mezcla de PLA2 y PBS y solo PLA1 en un lado o en ambos lados del papel fibroso o sustrato de placa ("placa"). La parte de PLA2 en la mezcla es de 20 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso, y la parte de PBS puede variar de 5 a 80 % en peso, preferiblemente ser de 40 a 70 % en peso. Como un tercer componente opcional, como mucho un 5 % en peso de un copolímero de acrilato tal como terpolímero de etileno butil acrilato glicidil metacrilato (EBAGMA) puede estar incluido en la mezcla. El sustrato puede ser papel, cartulina o cartón de un peso de 40 a 350 g/m², preferiblemente un cartón de copa o una placa de envase líquido de 170 a 350 g/m².

Un experto entiende que si el material de envase tiene revestimiento de polímero extruido en ambos lados, los revestimientos en los lados opuestos no necesitan ser idénticos. Puede haber un revestimiento de monocapa en un lado y un revestimiento de múltiples capas en el otro lado del sustrato fibroso. También es posible incluir una capa de revestimiento de múltiples capas de otros polímeros biodegradables adecuados para revestimientos de extrusión, preferiblemente en mezclas con polilactida de índice de fusión elevado.

Normalmente el PBS está disponible como un producto comercial bajo el nombre comercial GsPLA FZ91PD por Mitsubishi, y el EBAGMA está comercialmente disponible bajo el nombre comercial Biomax Strong 120 por DuPont.

45 Más concretamente, la Fig. 6a muestra el sustrato 1 con una única capa de revestimiento extruido 2 de la mezcla de PLA2 y PBS. El peso de este monómero 2 puede ser de 10 a 30 g/m². En la Fig. 6b hay tal capa 2 de mezcla de PLA + PBS en ambos lados del sustrato 1.

La Fig. 6c muestra un revestimiento de múltiples capas coextruido con una capa de mezcla 2 de PLA2 + PBS más interior, una capa intermedia 3 de PLA1, y una capa más exterior 4 de mezcla de PLA2 + PBS. El peso de cada una de las tres capas 2, 3, 4 puede ser de 4 a 13 g/m². El peso total del revestimiento de múltiples capas es de este modo 12-39 g/m². Incluir una capa interior 3 de PLA sirve para añadir al espesor total del revestimiento a la vez que se mejora la capacidad de extrusión. La Fig. 6d muestra revestimientos similares de múltiples capas 2, 3, 4 en ambos lados del sustrato 1.

La Fig. 6e muestra un material de envase que comprende un sustrato de placa 1 y capas de revestimiento más interior coextruida, intermedia y más exterior 2, 3, 5. Sólo la capa más interior 2 consta de una mezcla de PLA2 + PBS como se ha descrito anteriormente. La capa intermedia 3 consta de solo PLA1. La capa de sellado por calor más exterior 5 comprende una mezcla de aproximadamente 45 % en peso de PLA2 y 55 % en peso de polibutileno adipato tereftalato (PBAT). Los pesos de las tres capas de revestimiento 2, 3, 5 pueden corresponder con las respectivas capas 2, 3, 4 en la realización de la Fig. 6c.

Si el material de envase tiene revestimiento de polímero extruido en ambos lados, los revestimientos en los lados opuestos no necesitan ser idéntico. Puede haber un revestimiento de monocapa en un lado y un revestimiento de múltiples capas en el otro lado del sustrato fibroso. También es posible incluir capas de revestimiento de múltiples capas de otros polímeros biodegradables adecuados para el revestimiento de extrusión, preferiblemente en la mezclas de PLA2. La Fig. 6e es una ejemplo de tales realizaciones, Además de PBAT, otros ejemplos de polímeros útiles son PHA (polihidroxi alcanato), PHB (polihidroxi butirato), PHBV (polihidroxi butirato hidroxivalerato), PGA (ácido poliglicólico), PEG (polietileno glicol), PLC (policaprolactana), y biopolímeros con base de almidón. La capa más interior de la estructura de múltiples capas sin embrago será de la mezcla que contiene PLA y PBS o su derivado.

Ensayos

En lo que sigue la invención está ilustrada por medio de ensayos de laboratorio. Las polilactidas de grado de extrusión que tienen índices de fusión "bajo" o "alto" (véase la Tabla 1 debajo) y polibutileno succinato (PBS) fueron utilizados como polímeros de revestimientos como tales o mezclados como se muestra en la Tabla 2. Las mezclas así como la PLA pura (utilizada también como referencia) fueron extruidas como estructuras monocapa o de tres capas sobre un lado de una superficie de placa que tenía un peso de 280 g/m². Se midieron los pesos de revestimientos ciertos tanto en las estructuras de capa monocapa como de tres capas. Debido a las técnicas de revestimiento variaron ligeramente entre 24,9 y 27,6 g/m² (aproximadamente 25 g/m²).

Tabla 1. Características de los polímeros utilizados en la parte experimental.

Polímero	Índice de Fusión	Temperatura
PLA1	25 g/10 min; "bajo"	210 °C
PLA2	75 g/10 min; "alto"	210 °C
PBS	4,5 g/10 min;	190 °C

Para cada material de ensayo revestido fueron medidas la capacidad de desplazamiento de la máquina de revestimiento y la adhesión y las propiedades de sellado por calor del revestimiento resultantes.

La adhesión al sustrato de placa fue determinada en una escala de 0 a 5, representando la cifra más elevada la mejor adhesión. Los revestimientos de polímero fueron de este modo introducidos en el sustrato mediante extrusión, y su adhesión a la superficie de placa fue definida en dicha escala, mediante lo cual la clasificación fue como sigue:

1 = sin adhesión, la capa de polímero se desprende;

2 = adhesión pobre, algunas fibras se pegan a la capa de polímero que se desprende;

3 = adhesión pobre, cuando se separa la capa de polímero, menos del 50 % de la capa de papel se rompe en el área del revestimiento;

4 = adhesión moderada, cuando se separa la capa polimérica, más del 50 % de la placa de papel se rompe en el área del revestimiento;

5 = adhesión perfecta, cuando se separa la capa polimérica, la placa de papel se rompe en todo el área del revestimiento.

La alta capacidad de sellado se da como la temperatura de sellado más baja que proporciona sellado exitoso entre la capa de sellado por calor y una contrasuperficie, en los ensayos la propia capa de sellado por calor. El criterio es que un intento de rasgar y abrir el sellado da lugar a la rotura del sustrato de placa fibrosa en lugar de la abertura del sellado.

La capacidad de desplazamiento se da como la velocidad de máquina más baja inoperable en la extrusión o en la

coextrusión.

5 Tabla 2. Resultados de adhesión, capacidad de sellado por calor y capacidad de desplazamiento (velocidad de máquina de revestimiento) de revestimientos de monocapa y de tres capas aplicados en el sustrato de placa. PLA1 es PLA utilizada convencionalmente que tiene un índice de fusión (aproximadamente 25 g/10 min) y PLA2 tiene un índice de fusión elevado (aproximadamente 75 g/10 min). La columna de la derecha cuando es apropiado, se refiere a la estructura general como se muestra en la Fig. 6.

	Adhesión	Capacidad de sellado por calor (°C)	Capacidad de desplazamiento (m/min)	Fig.
Placa/10% PBS + PLA1	4	440	290	
Placa/15% PBS + PLA1	-	-	-	
Placa/20% PBS + PLA1	-	-	-	
Placa/20% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	4,5	380	100	6a
Placa/40% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	4,5	400	240	6a
Placa/60% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	4	410	100	6a
Placa/20% PBS + PLA1/PLA1/20% PBS + PLA1	5	460	250	
Placa/40% PBS + PLA1/PLA1/40% PBS + PLA1	-	-	-	
Placa/60% PBS + PLA1/PLA1/60% PBS + PLA1	-	-	-	
Placa/80% PBS + PLA1/PLA1/80% PBS + PLA1	-	-	-	
Placa/20% PBS + PLA2/PLA1/20% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	5	410	270	6c
Placa/40% PBS + PLA2/PLA1/40% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	5	410	320	6c
Placa/60% PBS + PLA2/PLA1/60% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	5	380	300htd	6c
Placa/80% PBS + PLA2/PLA1/80% PBS + PLA2 ⁽¹⁾	4	360	300	6c
Placa/PLA2/PLA1/PLA2	4	390	220	
Placa/PBS/PLA1/PBS	4	350	200	

Placa/PBS	4	350	180	
Placa/PLA2	3	390	pobre	

(1) significa ejemplos de acuerdo con la invención, los otros ejemplos son comparativos.

La falta de resultados implica fallo en el ensayo y, de este modo, inviabilidad.

- 5 Los resultados de capacidad de desplazamiento (velocidad de la máquina de revestimiento) se muestran en la Figura 1. Se demostró que la maquinaria era incapaz de manejar concentraciones de PBS elevadas (> 40%) utilizando PLA convencional (PLA1) mientras que el reemplazamiento de PLA convencional (PLA1) por PLA de elevado índice de fusión (PLA2) y/o estructura de 3 capas (capa de PLA1 en el medio y PLA2 + PBS en la capa interior y exterior) dio lugar a una capacidad de desplazamiento superior. También la estructura de monocapa
- 10 utilizando PLA2, especialmente cuando se mezclaba con un 40 % de PBS, tenía buena capacidad de desplazamiento. El revestimiento no podía ser fabricado de manera exitosa utilizando solo PLA2.

Los resultados de adhesión se muestran en la Figura 2. En cada caso, el uso de PLA de elevado índice de fusión en combinación con PBS mejoró el valor de adhesión. No se detectó mejora en concentraciones de PBS más allá del 20%.

- 15 Los resultados de capacidad de sellado por calor se muestran en la Figura 3 y se muestran que utilizando PLA de elevado índice de fusión, la capacidad de sellado por calor es significativamente mejorada, en comparación con las temperaturas de sellado por calor inferiores. Además, se encontró que una mezcla que comprende PLA de elevado índice de fusión y PBS puede ser sellada por calor en un rango de temperaturas que proporciona flexibilidad al proceso (datos no mostrados).
- 20 Las estructuras de revestimiento de tres capas (Fig. 6c), en donde se utilizó PLA1 en la capa intermedia y PLA2 es mezclada con PBS en las capas más interior y más exterior, se encontró que eran especialmente beneficiosas haciendo posible la velocidad la máquina de revestimiento más elevada (capacidad de desplazamiento) y propiedades de sellado por calor y adhesión excelentes. Se cree que la PLA1 en la capa intermedia proporciona rigidez a la película.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para fabricar un material de envase biodegradable, que comprende la extrusión en un sustrato fibroso de una o más capas de revestimiento de polímero que incluyen al menos una capa de una mezcla de polímero formada por (i) 20-95 % en peso de polilactida (PLA) que tiene un índice de fusión elevado de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), (ii) 5-80 % en peso de polibutileno succinato (PBS) o un derivado biodegradable del mismo, y (iii) 0,5 % en peso de uno o más aditivos poliméricos, siendo los componentes de la mezcla fundidos y mezclados en combinación con la etapa de extrusión, con lo que los componentes de la mezcla de polímero son mezclados como gránulos y fundidos en una única etapa, seguida inmediatamente de la extrusión del material fundido en el sustrato fibroso.
- 10
- 15 2. El método de la reivindicación 1, caracterizado por que dicha mezcla consiste en (i) 30-60 % de dicha polilactida de elevado índice de fusión (ii) 40-70 % en peso de polibutileno succinato o un derivado biodegradable del mismo, y (iii) 0-5 % en peso de un copolímero acrílico.
- 20 3. El método de la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicha polilactida de elevado índice de fusión tiene un índice de fusión de 50-100, preferiblemente 70-85 g/10 min (210 °C; 2,16 kg).
- 25 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha mezcla es extruida como una capa más exterior sellable por calor de un revestimiento de múltiples capas.
- 30 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha mezcla es extruida como una capa adhesiva más interior de un revestimiento de múltiples capas.
- 35 6. El método de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado por que la extrusión de un revestimiento de múltiples capas que comprende una capa más interior de una mezcla como se define en la reivindicación 1, conteniendo una capa intermedia polilactida que tiene un índice de fusión bajo de 5-35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), y una capa más exterior de una mezcla como se define en la reivindicación 1.
- 40 7. El método de la reivindicación 6, caracterizado por que la misma mezcla es extruida como la capa más interior y más exterior del revestimiento de múltiples capas.
- 45 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que un revestimiento monocapa es extruido en contacto directo con el sustrato fibroso.
- 50 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la velocidad de la máquina es la extrusión es al menos 100 m/min, preferiblemente al menos 150 m/min, más preferiblemente al menos 200 m/min y los más preferible al menos 250 m/min.
- 55 10. Un material de envase biodegradable, que comprende un sustrato fibroso y una o más capas de revestimiento de polímero extruidas que incluyen al menos una capa de un polímero que consta de (i) 20-95 % en peso de polilactida que tiene un índice de fusión elevado de más de 35 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), (ii) 5-80 % en peso de polibutileno succinato o un derivado biodegradable del mismo, y (iii) 0-5 % en peso de uno o más aditivos poliméricos.
- 60 11. El material de envase de la reivindicación 10, que comprende un sustrato fibroso y un revestimiento de múltiples capas extruido que incluye capas más interior y más exterior de una mezcla formada por (i) 30-60 % en peso de polilactida que tiene un elevado índice de fusión de 50-100 g/10 min (210 °C; 2,16 kg), (ii) 40-70 % en peso de polibutileno succinato o un derivado del mismo, y (iii) 0-5 % en peso de un copolímero acrílico, y una capa intermedia que tiene un índice de fusión bajo de 5-35 g/10 min (210°C; 2,16 kg).
- 65 12. Una copa de bebida de un material de envase fabricado mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, o de un material de envase de la reivindicación 10 u 11, estando el revestimiento de polímero situado en el lado interior de la copa en contacto con el líquido.
13. Un envase de líquido sellado de un material de envase fabricado mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, o de un material de envase de la reivindicación 10 u 11, estando el revestimiento de polímero situado en el lado interior del envase en contacto con el líquido.
14. Un envase de cartón sellado de un material de envase fabricado mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, o de un material de envase de la reivindicación 10 u 11, estando el revestimiento de polímero situado en el exterior del envase.
15. Un envase de bandejas para alimentos preparados, la bandeja está hecha de material de envase fabricado mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, o de un material de envase de la reivindicación 10 u 11.

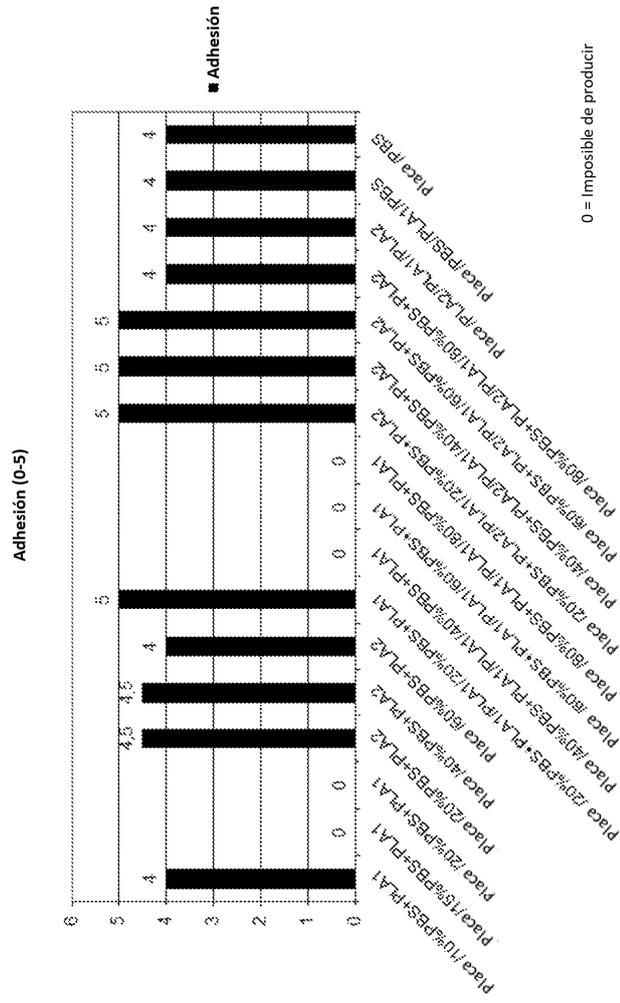


Fig. 2

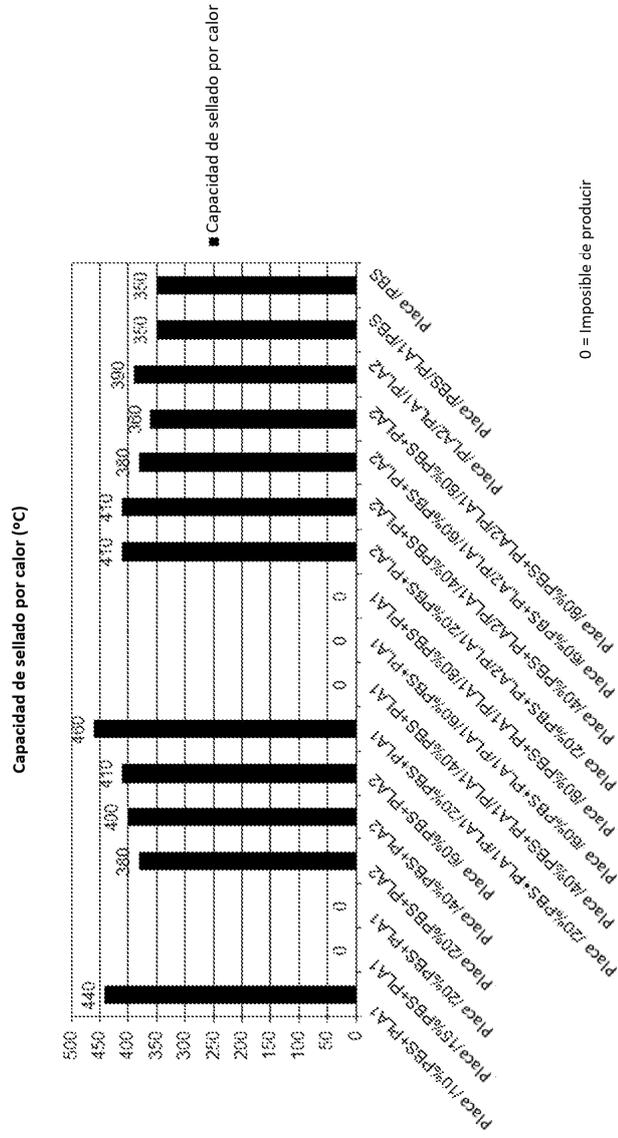


Fig.3

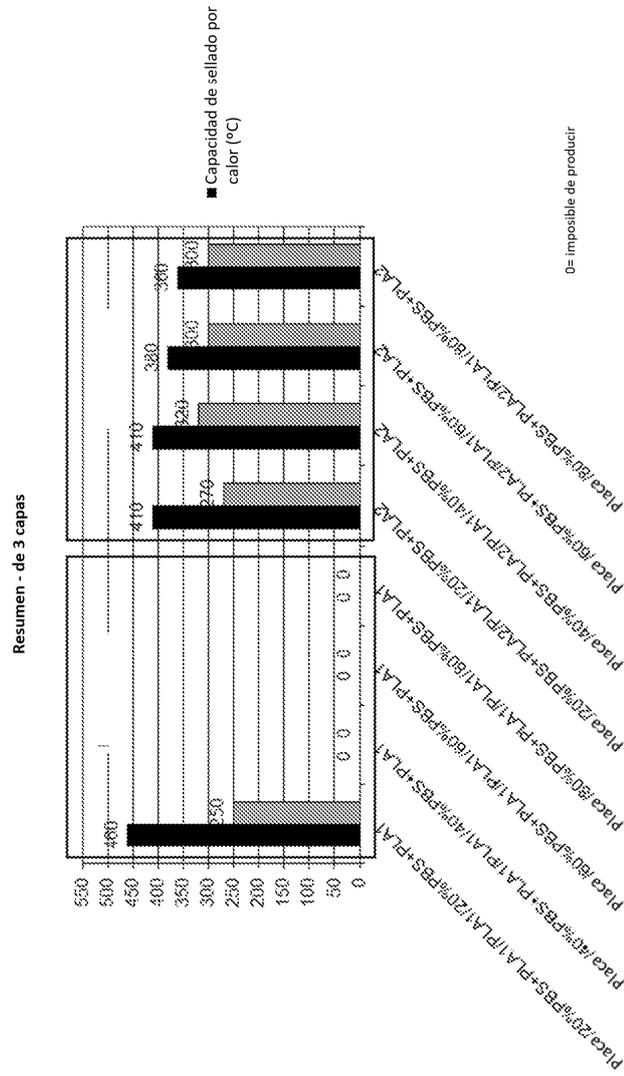


Fig. 4

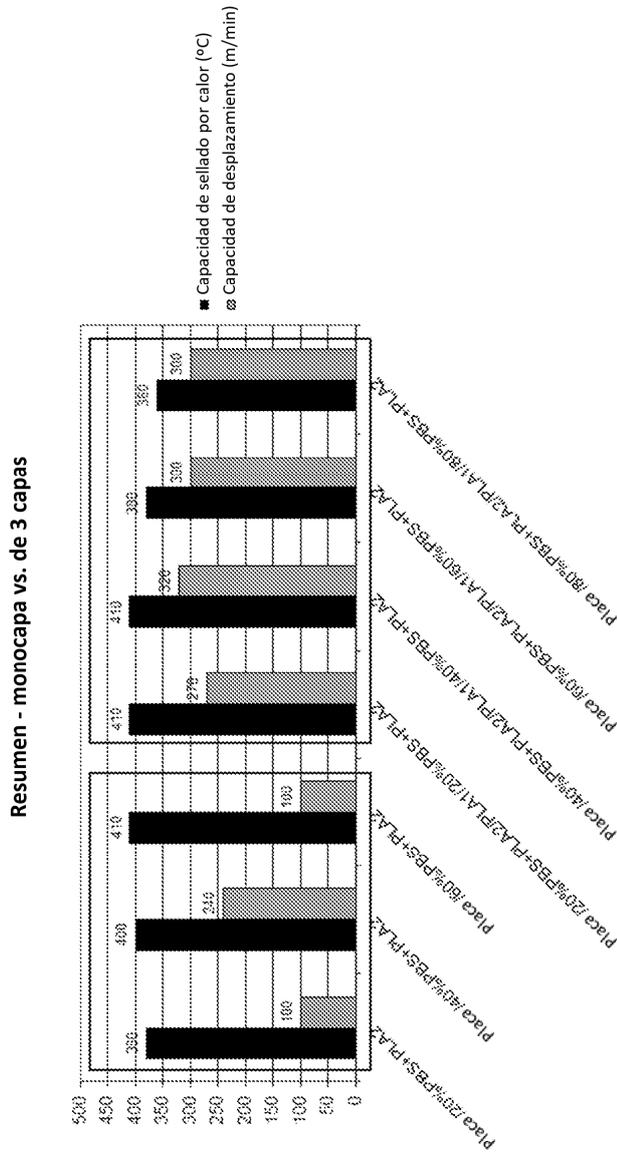


Fig. 5

a)	<table border="1"> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLACA</td> <td>~ 1</td> </tr> </table>	PLA2 + PBS	~ 2	PLACA	~ 1										
PLA2 + PBS	~ 2														
PLACA	~ 1														
b)	<table border="1"> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLACA</td> <td>~ 1</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> </table>	PLA2 + PBS	~ 2	PLACA	~ 1	PLA2 + PBS	~ 2								
PLA2 + PBS	~ 2														
PLACA	~ 1														
PLA2 + PBS	~ 2														
c)	<table border="1"> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 4</td> </tr> <tr> <td>PLA1</td> <td>~ 3</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLACA</td> <td>~ 1</td> </tr> </table>	PLA2 + PBS	~ 4	PLA1	~ 3	PLA2 + PBS	~ 2	PLACA	~ 1						
PLA2 + PBS	~ 4														
PLA1	~ 3														
PLA2 + PBS	~ 2														
PLACA	~ 1														
d)	<table border="1"> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 4</td> </tr> <tr> <td>PLA1</td> <td>~ 3</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLACA</td> <td>~ 1</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLA1</td> <td>~ 3</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 4</td> </tr> </table>	PLA2 + PBS	~ 4	PLA1	~ 3	PLA2 + PBS	~ 2	PLACA	~ 1	PLA2 + PBS	~ 2	PLA1	~ 3	PLA2 + PBS	~ 4
PLA2 + PBS	~ 4														
PLA1	~ 3														
PLA2 + PBS	~ 2														
PLACA	~ 1														
PLA2 + PBS	~ 2														
PLA1	~ 3														
PLA2 + PBS	~ 4														
e)	<table border="1"> <tr> <td>PLA2 + PBAT</td> <td>~ 5</td> </tr> <tr> <td>PLA1</td> <td>~ 3</td> </tr> <tr> <td>PLA2 + PBS</td> <td>~ 2</td> </tr> <tr> <td>PLACA</td> <td>~ 1</td> </tr> </table>	PLA2 + PBAT	~ 5	PLA1	~ 3	PLA2 + PBS	~ 2	PLACA	~ 1						
PLA2 + PBAT	~ 5														
PLA1	~ 3														
PLA2 + PBS	~ 2														
PLACA	~ 1														

Fig. 6