

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 685**

51 Int. Cl.:

B32B 37/15 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
D21H 19/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2013 PCT/FI2013/050997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064335**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013 E 13849837 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2911879**

54 Título: **Un método para fabricar material de empaque biodegradable, material de empaque biodegradable, y empaques y recipientes hechos del mismo**

30 Prioridad:
26.10.2012 FI 20126114

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:
**STORA ENSO OYJ (100.0%)
P.O. Box 309
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:
**NEVALAINEN, KIMMO;
RIBU, VILLE;
KUUSIPALO, JURKKA y
KOTKAMO, SAMI**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 730 685 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 empaque biodegradable, material de empaque biodegradable, y empaques y recipientes hechos del mismo

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar un material de empaque biodegradable que comprende coextrusión sobre un sustrato fibroso y un recubrimiento de polímero multicapa. La invención también se refiere al material de empaque biodegradable obtenido mediante dicho método.

10

El material de empaque a base de fibra de empaques de producto, tal como papel o cartón de empaque, usualmente se proporciona con un recubrimiento polimérico que hace que el empaque esté ajustado y permite cerrar el empaque mediante sellado al calor. Papel o cartón similar recubierto de polímero también se usa para vajillas desechables, tal como tazas para beber. Las poliolefinas, tal como el polietileno de baja densidad (LDPE), se usan ampliamente para el recubrimiento debido a su buena capacidad de sellado al calor. Una desventaja de las poliolefinas habituales es, sin embargo, que no son biodegradables.

15

El poliláctido (PLA), que tiene propiedades de barrera contra humedad y gas razonablemente buenas que son suficientes para muchas aplicaciones, se ha usado como el polímero de recubrimiento de material de empaque biodegradable; sin embargo, su uso involucra un número de problemas. El poliláctido estándar de bajo índice de fusión es rígido y frágil, que requiere una alta temperatura de extrusión y un grosor de capa bastante grande para adherirse al sustrato de fibra del material de empaque. Debido a la alta temperatura, tal poliláctido corre el riesgo de deterioro, y en extrusión, los bordes de una red fundida tienden a rasgarse y los orificios de pasador permanecen fácilmente en la capa extrudida. Esto también da como resultado en una baja velocidad de máquina.

20

25

Para resolver los problemas de extrusión el documento EP-1094944 B1 divulga una capa de adherencia interna, que se coextruye junto con una capa de poliláctido externa y que consiste de un polímero biodegradable, cuyos ejemplos, de acuerdo con la especificación, incluyen algunos copoliésteres comerciales, ésteres de celulosa, y amidas de poliéster.

30

Otro problema con el uso de poliláctido de bajo índice de fusión en la capa de recubrimiento exterior del material de empaque es su punto de fusión bastante alto, y la pobre capacidad de sellado al calor resultante. Como una mejora a esto el documento US-2002/0065345 A1 divulga un poliéster alifático biodegradable que se mezcla con poliláctido, siendo su porción en la mezcla al menos 9%, y un agente que aumenta la pegajosidad, siendo su porción en la mezcla al menos 1%. Como poliésteres alifáticos adecuados, la publicación menciona policaprolactona (PLC) y succinato adipato de polibutileno (PBSA). De acuerdo con la referencia la mezcla puede extrudirse en una película, que puede estirarse axialmente o de manera biaxial y que puede unirse al sustrato de fibra mediante laminación.

35

En general la adhesividad a una base fibrosa y capacidad de sellado al calor de PLA se pueden mejorar al mezclar con aditivos poliméricos seleccionados, pero estos han planteado diversos problemas que limitan su uso. Hay polímeros no biodegradables, que solo se pueden usar en pequeñas cantidades de tal manera que no estropeen la biodegradabilidad general de la capa de recubrimiento basada en PLA. Otros polímeros, que son biodegradables, se pueden usar en grandes cantidades, pero incluso entonces los problemas con la capacidad de funcionamiento en la máquina de recubrimiento por extrusión pueden limitar su uso.

40

45

El documento FI 20115745, aún en secreto en la fecha de presentación de la presente solicitud, enseña que un recubrimiento que contiene al menos 70 % en peso de poliláctido y al menos 5 % en peso de succinato de polibutileno (PBS) o un derivado del mismo tiene una adherencia mejorada al sustrato fibroso y penetración de borde neta (REP) reducida. La alta parte de 70% o más de PLA es necesaria para la capacidad de funcionamiento del proceso de recubrimiento por extrusión en una máquina de recubrimiento. Por lo tanto hay un límite superior de 30 % en peso para la parte de PBS, a pesar de que aumentar la parte de PBS sería de otra manera deseable para mejorar además la capacidad de sellado al calor.

50

El PLA usado para recubrir materiales de empaques fibrosos usualmente ha sido PLA de bajo índice de fusión que tiene un índice de fusión como máximo de 25 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), debido a su idoneidad para el recubrimiento por extrusión. El PLA de alto índice de fusión es demasiado viscoso para ser extrudido como tal. Mezclar PLA de alto índice de fusión con otros polímeros más rígidos mejora la capacidad de extrusión, mientras que el aditivo polimérico se puede seleccionar de tales polímeros biodegradables que proporcionan propiedades de adherencia y sellado al calor mejoradas para la mezcla. Al mismo tiempo la parte del polímero agregado puede ser elevada considerablemente más alta que con PLA de bajo índice de fusión estándar.

60

En el documento WO 2010/034712 A1 se divulga un recubrimiento de triple capa sobre una base fibrosa, que comprende capas más interna y más externa de PLA mezclado con poliéster biodegradable así como una capa intermedia ya sea de una mezcla tal o PLA simple. El poliéster de elección es tereftalato de adipato de polibutileno

65

(PBAT), pero también puede haber una cantidad de otros poliésteres tal como PBS. El PLA usado para la estructura multicapa es NatureWorks 3251 D, que es un PLA de alto índice de fusión. Esto significa que la enseñanza de una capa intermedia de 100 % de PLA es en práctica inviable. Debe haber poliéster mezclado con PLA para volver el material extrudible. En un ejemplo práctico la parte de PLA en la capa intermedia es 80 % y en las capas interna y externa 60 %. Las capas interna y externa más rígidas sirven de este modo para soportar la capa interna más suelta en la coextrusión.

El documento US 2010/0323196 A1 describe una película de PLA de triple capa coextrudida, que está orientada biaxialmente. Las capas de película más externas están diseñadas para sellar al calor y para recibir tinta de impresión, respectivamente.

Todavía permanece una necesidad de mejorar la velocidad de máquina en procesos de coextrusión, mientras que se conservan buenas propiedades de adherencia y sellado al calor de los materiales de empaques fibrosos recubiertos con polímero resultantes. Estos objetivos deben lograrse con economía mejorada y sin comprometer aspectos ambientales del producto resultante.

Resumen de la invención

El objetivo de los presentes inventores era encontrar un método más rápido para el recubrimiento de polímero multicapa de material de empaque fibroso. En particular el objetivo ha sido mejorar la capacidad de funcionamiento de la maquinaria de papel o cartón. Adicionalmente, el objetivo era encontrar un material de empaque fibroso recubierto, en el que el recubrimiento multicapa tenga una buena adhesividad al sustrato fibroso, que se pueda sellar al calor sin dificultad, y que reduzca los costes de material.

La solución de acuerdo con la invención es coextrusión sobre un sustrato fibroso comprendiendo un recubrimiento multicapa (i) una capa más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un primer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa intermedia que consiste de 100 % de un segundo poliláctido, y (iii) una capa más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un tercer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, teniendo el segundo poliláctido de bajo índice de fusión al del primer y el tercer poliláctido.

Preferiblemente dichos primer y tercer poliláctidos son uno y el mismo poliláctido de alto índice de fusión. También dicho otro polímero biodegradable en las mezclas de las capas más interna y más externa es preferiblemente uno y el mismo polímero. De este modo la misma mezcla de polímero se puede usar tanto para la capa de recubrimiento más interna como para la más externa, lo que simplifica considerablemente el proceso de coextrusión.

La invención puede comprender coextrusión sobre un sustrato fibroso comprendiendo un recubrimiento multicapa (i) una capa más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de poliláctido que tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg) y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa intermedia que consiste de poliláctido que tiene un bajo índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), y (iii) una capa más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de poliláctido que tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg) y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable. Una vez más, la misma mezcla puede usarse ventajosamente para las capas de recubrimiento más interna y la más externa.

De acuerdo con la invención una capa más rígida de PLA de bajo índice de fusión se incorpora como una capa intermedia de la estructura multicapa, para soportar capas de mezcla de PLA de alto índice de fusión más sueltas y de esa manera mejorar su capacidad de coextrusión. La solución permite velocidad de máquina suficiente en el proceso de coextrusión. El uso de PLA de bajo índice de fusión estándar mejora la controlabilidad del proceso de extrusión, mientras que se reduce la criticidad de la parte de PLA en las capas interna y externa y habrá una ventana mejorada para variar las mezclas respectivas en cuanto a adhesividad y capacidad de sellado al calor óptimas. En general, el uso de PLA de alto índice de fusión permite aumentar la parte de otro polímero biodegradable, preferiblemente poliéster biodegradable, en las mezclas, mejorando de esa manera las propiedades de sellado al calor y adherencia mientras que conserva la capacidad de funcionamiento de la maquinaria de extrusión.

De acuerdo con la invención las mezclas que comprenden 20-95 % en peso de poliláctido de alto índice de fusión y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable como se usa para las capas de recubrimiento de polímero interna y externa pueden ser las mismas o diferentes. Opcionalmente se pueden incluir otros componentes en las mezclas, siempre que se conserve la biodegradabilidad de la capa de recubrimiento. Los polímeros de recubrimiento pueden producirse a partir de materias primas obtenidas de fuentes naturales esencialmente biorrenovables.

Otro aspecto de la invención es un material de empaque biodegradable. De acuerdo con la invención dicho material comprende un sustrato fibroso y comprendiendo un recubrimiento multicapa coextrudido (i) una capa más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un primer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa intermedia que consiste de 100 % de un segundo poliláctido, y (iii) una capa más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un tercer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, teniendo

el segundo poliláctido de bajo índice de fusión al del primer y el tercer poliláctido. Preferiblemente dicho primer y dicho tercer poliláctido son uno y el mismo poliláctido de alto índice de fusión.

Preferiblemente el recubrimiento multicapa comprende (i) una capa más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de poliláctido que tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg) y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa intermedia que consiste de poliláctido que tiene un bajo índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), y (iii) una capa más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de poliláctido que tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg) y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable. Dicha mezcla de polímeros proporciona una estructura multicapa con buenas propiedades de adherencia y sellado al calor.

El material de empaque biodegradable de acuerdo con la invención se puede usar para la fabricación de una taza para beber, un empaque de líquido sellado, un empaque de cartón sellado, y un empaque de bandeja para alimentos ya preparados. Las características de dichos productos es que están hechos de un material de empaque fabricado mediante el método de la invención o de un material de empaque de la invención como se describe anteriormente. En caso de una taza para beber desechable o un empaque de líquido el recubrimiento de polímero se encuentra al menos en el lado interno en contacto con líquido de la taza o empaque. En una bandeja el recubrimiento de polímero cubre al menos el lado superior de contacto con alimentos de la bandeja. En un empaque de cartón para productos secos el recubrimiento de polímero puede cubrir la superficie exterior del empaque, protegiendo el sustrato fibroso y el producto contra la humedad del exterior. Sin embargo, en cada caso la taza, bandeja o empaque pueden estar provistos de al menos una capa de recubrimiento de polímero en ambos lados del material de empaque.

Descripción detallada

Esta invención se basa en el descubrimiento sorprendente de que la capacidad de funcionamiento de una máquina de recubrimiento por extrusión que produce el material puede mejorarse mientras que la capacidad de sellado al calor del material recubierto con polímero se puede al menos mantener al usar PLA que tenga un alto índice de fusión en una mezcla de polímero con otro polímero biodegradable para las capas interna y externa y PLA de bajo índice de fusión como tal para una capa intermedia de un recubrimiento multicapa.

Como una regla general el índice de fusión y el peso molecular (MW) de PLA están en relación inversa entre sí, es decir a medida que aumenta el índice de fusión el MW disminuye. En general el PLA de bajo índice de fusión como se usa en la invención tiene un MW de al menos 160 000 y, por consiguiente, el PLA de alto índice de fusión como se usa en la invención tiene un MW de menos de 160 000. Preferiblemente el PLA de bajo índice de fusión como se usa tiene un MW de alrededor de 200 000 y el PLA de alto índice de fusión tiene un MW de alrededor de 100 000.

Un material de empaque biodegradable se fabrica mediante coextrusión sobre unas capas de recubrimiento interna, intermedia y exterior de sustrato fibroso. De acuerdo con la invención las capas interna y externa contienen una mezcla que comprende poliláctido que tiene un índice de fusión > 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg) y otro polímero biodegradable, preferiblemente un poliéster biodegradable. Opcionalmente la mezcla puede comprender incluso otros componentes, por ejemplo copolímeros acrílicos, que no destruirán la biodegradabilidad general de la capa de recubrimiento, sin embargo.

El sustrato fibroso en el material de empaque puede ser papel o cartón, cartulina así como cartoncillo.

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

El índice de fusión de dicho poliláctido es > 35 g/10 min, preferiblemente > 40 g/10 min, y más preferiblemente 50-100 g/10 min, aún más preferiblemente 60-90 g/10 min y lo más preferiblemente incluso 70-85 g/10 min (210 °C; 2.16 kg). Los inventores han demostrado que el PLA que tiene índice de fusión alto permite la mezcla de una parte más alta de otro polímero biodegradable tal como poliéster para el recubrimiento y permite usar mayores velocidades de máquina en el proceso de extrusión.

Hasta ahora el PLA usado para recubrir sustratos fibrosos en la mayoría de los casos tenía un peso molecular de alrededor de 200 000 g/mol y un índice de fusión como máximo alrededor de 25 g/10 min (210 °C; 2.16 kg). A este respecto la expresión "PLA de alto índice de fusión" 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 por al menos alrededor de 40%, comparado con el PLA de bajo índice de fusión usado tradicionalmente.

Adicionalmente, el PLA puede producirse al usar material de partida renovable. También es biodegradable por ejemplo en compostaje y se puede quemar.

Un polímero biodegradable adecuado para uso en la invención, como una mezcla con PLA de alto índice de fusión, se puede seleccionar de polihidroxialcanoato (PHA), poli(succinato adipato de butileno) (PBSA), succinato de polibutileno (PBS), policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA), poli(acrilato de butilo) (PBA), poli(adipato-co-

tereftalato de butileno) (PBAT), poli(butileno succinato-co-tereftalato) (PBST) polihidroxitirato co-hidroxibateratos (PHBV), poli(vinil alcohol) (PVOH), policaprolactona (PCL), polietileno (PE), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) y tereftalato de polibutileno (PBT). Preferiblemente el polímero es un poliéster, lo más preferiblemente PBS o su derivado.

5 A este respecto el término "biodegradable" significa polímeros que se descompondrán en ambientes aeróbicos naturales (compostaje) y anaeróbicos (vertederos). La biodegradación de los polímeros ocurre cuando los microorganismos metabolizan el polímero ya sea en compuestos asimilables o en materiales similares al humus que son menos perjudiciales para el ambiente. Pueden derivarse de materias primas renovables, o de plásticos basados
10 en petróleo que contienen aditivos. Los poliésteres aromáticos son casi totalmente resistentes al ataque microbiano, la mayoría de los poliésteres alifáticos son biodegradables debido a sus enlaces éster potencialmente hidrolizables. Ejemplos de poliésteres biodegradables son succinato de polibutileno (PBS) y policaprolactona (PCL).

15 El poliéster puede ser un biopoliéster. A este respecto el término "biopoliéster" cubre cualquier poliéster que pueda fabricarse a partir de recursos naturales renovables tal como maíz, patata, tapioca, celulosa, proteína de soja, ácido láctico etc., o puede producirse de manera natural (por ejemplo mediante fermentación microbiana), y que sean biodegradables o compostables. Ejemplos de biopoliésteres de origen natural son Polihidroxialcanoatos (PHAs) como el poli-3-hidroxibutirato (PHB), polihidroxivalerato (PHV) y polihidroxihexanoato (PHH). Los poliésteres biodegradables o compostables tal como PBS pueden ser biopoliésteres pero incluso pueden ser de origen fósil (petróleo).

20 La cantidad del polímero biodegradable en la mezcla es 5-80 % en peso, preferiblemente 40-70 % en peso y lo más preferiblemente 45-65 % en peso. Preferiblemente el polímero es un poliéster biodegradable. El poliéster mejora las propiedades de adherencia del recubrimiento así como capacidad de sellado al calor.

25 A este respecto el término "adherencia" significa adherencia a cualquier superficie incluyendo material fibroso y superficie recubierta con polímero pero en particular significa adherencia a materia prima fibrosa (papel o cartón) que constituye el sustrato fibroso. El objetivo es lograr adherencia completa, lo que significa que un intento de desprendimiento del recubrimiento da como resultado en ruptura dentro de la capa de sustrato fibroso, en vez de que el recubrimiento se desprenda en conjunto.

30 El término "capacidad de sellado al calor" significa que el recubrimiento de polímero en condición suavizada o fundida puede unirse a una superficie opuesta de material, que puede ser el mismo u otro polímero, materia prima fibrosa etc. Se forma un sello firme entre las superficies a medida que el polímero calentado se enfría y solidifica. Cuando se usa una mezcla de polímeros de acuerdo con la invención se puede lograr un sellado al calor aceptable dentro de un rango
35 de temperatura más amplio que en el caso de que se use solo PLA.

Una ventaja importante del método de acuerdo con la invención es mejor la capacidad de funcionamiento de la maquinaria de recubrimiento, es decir las propiedades de extrusión y adherencia suficientes permiten usar una alta velocidad de máquina a pesar del uso del PLA de alto índice de fusión.

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

45 Como un tercer componente preferible la mezcla puede comprender una cantidad menor, como máximo alrededor de 5 % en peso, un copolímero de acrilato, tal como terpolímero de etileno, acrilato de butilo- metacrilato de glicidilo (EBAGMA). El material de empaque de la invención de este modo puede comprender una capa de recubrimiento más interna y/o una más externa que contiene una mezcla de (i) 30 a 60 % en peso de poliláctido de índice de fusión alto,
50 (ii) 40 a 70 % en peso, de otro polímero biodegradable tal como poliéster, y (iii) 0 a 5 % en peso de un copolímero de acrilato. No se excluye la presencia de componentes adicionales en la mezcla, siempre que no se comprometa la biodegradabilidad de la capa de recubrimiento.

55 El polímero de acrilato se agrega para mejorar además la adherencia de la capa de recubrimiento de polímero extrudido al sustrato fibroso. Los polímeros de acrilato, incluyendo EBAGMA, son como tales no biodegradables, pero cuando se usan en pequeñas cantidades de 5 % en peso como máximo no previenen la desintegración de la capa de recubrimiento en conjunto.

60 De acuerdo con la invención el polímero biodegradable preferido mezclado con PLA es succinato de polibutileno (PBS). La ventaja específica de PBS es capacidad de mezcla superior con PLA de alto índice de fusión en el extrusor, en la que los gránulos de PBS y PLA se pueden alimentar por separado. Los derivados biodegradables de succinato de polibutileno son una alternativa, en particular succinato adipato de polibutileno (PBSA).

65 Un poliéster mezclado con PLA mejora la adherencia de una capa de recubrimiento que consiste de la mezcla en extrusión sobre un sustrato de cartón fibroso. Al mismo tiempo la penetración de borde neto de líquido en las tazas para beber hechas del material de empaque recubierto de acuerdo con la invención se reduce significativamente en

comparación con solo PLA, que en el caso del café caliente se ve como marcadamente menos, si lo hay, de color marrón a lo largo de las líneas verticales de sellado al calor en la cazoleta. También se supone que la adherencia mejorada aumenta la capacidad del recubrimiento para resistir la presión de vapor generada dentro del sustrato fibroso por la bebida caliente, previniendo de este modo que el recubrimiento se afloje de la capa de sustrato y que abra los caminos de penetración de líquido.

De acuerdo con la invención otro polímero biodegradable adecuado mezclado con PLA es tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT).

Además de las buenas propiedades de adherencia y sellado al calor y capacidad de extrusión como mezclas con PLA, los polímeros PBS, PBSA y PBAT preferidos son biodegradables y en particular PBS se puede fabricar a partir de materias primas obtenidas de fuentes naturales renovables.

Una mezcla de polímeros biodegradables como se discute anteriormente se puede extrudir ventajosamente como la capa de superficie más superior del material de empaque recubierto. En este caso el poliéster, tal como PBS o su derivado, sirve para mejorar la capacidad de sellado al calor del material de empaque recubierto con polímero. La adición de una cantidad menor de copolímero de acrilato, tal como EBAGMA, mejora además la capacidad de sellado al calor de la capa de recubrimiento.

Una mezcla de polímeros biodegradables como se discute anteriormente se puede extrudir ventajosamente en un contacto directo con el sustrato fibroso del material de empaque. Debido a las buenas propiedades de adherencia no hay necesidad de usar capas de adherencia separadas entre el sustrato fibroso y el recubrimiento de la invención. Esto simplifica el proceso de fabricación y reduce los costes de materia prima. El poliéster, tal como PBS o su derivado, sirve para mejorar la adherencia de la capa de recubrimiento al sustrato fibroso subyacente. En el recubrimiento multicapa dicha capa de recubrimiento es la capa más inferior.

En el recubrimiento multicapa coextrudido cada capa debe consistir sustancialmente de polímeros biodegradables, que preferiblemente se basan en materias primas renovables. El material puede tener un recubrimiento de polímero en un lado o en ambos lados del mismo. Los recubrimientos en los lados opuestos del sustrato fibroso pueden ser similares o diferir entre sí, por ejemplo un recubrimiento multicapa de acuerdo con la invención en un lado y un recubrimiento monocapa, de una mezcla de PLA de alto índice de fusión y PBS por ejemplo, en el lado opuesto.

Preferiblemente los componentes de la mezcla se funden y se mezclan en relación con la etapa de extrusión, más específicamente los componentes de la mezcla de polímeros se mezclan como gránulos y se funden en una única etapa, seguida inmediatamente por extrusión de la fusión en un papel o sustrato de cartón. Esto funciona especialmente bien con PLA y PBS de índice de fusión alto o su derivado. La mezcla de los componentes primero en el extrusor permite fácil ajuste de las partes de los componentes que se mezclan, una ventaja sobre el uso de mezclas compuestas prefabricadas. La disponibilidad de PLA granulado y poliésteres es buena y típicamente también el precio es menor comparado con compuestos premezclados.

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

Una realización útil de la invención es un material de empaque que tiene capas de recubrimiento interna, intermedia y externa coextrudidas, comprendiendo la capa interna y externa una mezcla de 20-95 % en peso de PLA que tiene un índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), 5-80 % en peso de un poliéster biodegradable tal como PBS y, opcionalmente, 0-5% en peso de un copolímero acrílico tal como EBAGMA, y consistiendo la capa intermedia de poliláctido que tiene un índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg). La capa interna proporcionaría adherencia superior en extrusión al sustrato fibroso y la capa externa proporcionaría capacidad de sellado al calor superior a una superficie fibrosa no recubierta o a una capa de polímero, similar o diferente a dicha capa externa de sellado al calor misma. La capa intermedia que contiene PLA con bajo índice de fusión soporta las capas de polímero durante el proceso de extrusión. PLA también es material renovable y útil que tiene por ejemplo buenas propiedades de barrera contra humedad, así como bajo coste. La estructura en multicapa permite optimizar la materia prima sin comprometer la capacidad de extrusión o propiedades del recubrimiento resultante.

En una realización preferida dicho material de empaque comprende un sustrato fibroso y un recubrimiento multicapa extrudido que incluye capas más interna y más externa de una mezcla de 30-60 % en peso de poliláctido que tiene un índice de fusión de 50-100 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), 40-70 % en peso de un poliéster biodegradable, y 0-5 % en peso de un copolímero acrílico, y una capa intermedia de poliláctido que tiene un índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg). La misma mezcla se usa ventajosamente para las capas más interna y más externa.

La invención proporciona además recipientes mejorados hechos del material de empaque como se describe anteriormente. Las tazas para beber desechables para bebidas calientes, especialmente café caliente, son un excelente ejemplo de tales recipientes.

5 Una taza para beber hecha de un material de empaque fabricado mediante el método de la invención, o de un material de empaque de la invención, tiene el recubrimiento de polímero estando sobre el lado interno de contacto con líquido de la taza.

10 Un empaque de líquido sellado de un material de empaque fabricado mediante el método de la invención, o de un material de empaque de la invención, tiene el recubrimiento de polímero estando sobre el lado interno de contacto con líquido del empaque. Sin embargo, un empaque similar es incluso útil como un empaque de cartón para productos secos.

15 Un empaque de cartón sellado de un material de empaque fabricado mediante el método de la invención, o de un material de empaque de la invención, puede tener el recubrimiento de polímero estando sobre el exterior del empaque.

20 Un empaque de bandeja para alimentos ya preparados, estando la bandeja hecha de un material de empaque fabricado mediante el método de la invención, o de un material de empaque de la invención, tiene el recubrimiento de polímero colocado sobre el lado superior de contacto con alimentos de la bandeja.

25 Los empaques de productos hechos a partir del material de empaque de acuerdo con la invención están hechos preferiblemente de manera completa del material de empaque como se describe anteriormente. En cada caso incluso el lado inverso del material de empaque puede estar recubierto de polímero, por ejemplo para mejorar la capacidad de sellado al calor o para propósitos de barrera contra gases o aromas. Preferiblemente el polímero mezclado con PLA de alto índice de fusión en dichos productos es un poliéster biodegradable.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 es una presentación esquemática de velocidades de máquina de recubrimiento (capacidad de funcionamiento) obtenida en diversos materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

35 La figura 2 es una presentación esquemática de propiedades de adherencia obtenidas en diversos materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

La figura 3 es una presentación esquemática de propiedades de sellado al calor obtenidas en diversos materiales comparativos y realizaciones de acuerdo con la invención.

40 La figura 4 es un resumen esquemático de propiedades de estructuras en tres capas de acuerdo con la invención.

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

45 Las figuras 6a - 6b muestran como ejemplos dos realizaciones estructurales de materiales de empaques comparativos.

Las figuras 6c - 6e muestran como ejemplos tres realizaciones estructurales del material de empaque de acuerdo con la invención.

50 Ejemplos

55 Las figuras 6a - 6c muestran como ejemplos cinco realizaciones estructurales de materiales de empaques comparativos (figuras 6a y 6b) y materiales de empaques de acuerdo con la invención (figuras 6c - 6e). "PLA1" significa PLA de bajo índice de fusión; "PLA2" significa PLA de alto índice de fusión; "PBS" significa succinato de polibutileno y "cartón" indica la capa de sustrato fibroso. En vez de PBS se pueden usar incluso otros polímeros biodegradables.

60 Hay recubrimientos monocapa o multicapa extrudidos o coextrudidos de una mezcla de PLA2 y PBS y PLA1 simple en un lado o en ambos lados de un papel fibroso o sustrato de cartón ("cartón"). La parte de PLA2 en la mezcla es 20 a 95 % en peso, preferiblemente 30 a 60 % en peso, y la parte de PBS puede variar de 5 a 80 % en peso, siendo preferiblemente 40 a 70 % en peso. Como un tercer componente opcional como máximo 5 % en peso de un copolímero de acrilato tal como terpolímero de etileno, acrilato de butilo- metacrilato de glicidilo (EBAGMA) puede incluirse en la mezcla. El sustrato puede ser papel, cartulina o cartoncillo de un peso de 40 a 350 g/m², preferiblemente un cartón para tasa o un cartón para empaque de líquidos de 170 a 350 g/m².

65 Un lector experimentado entiende que si el material de empaque ha extrudido recubrimientos de polímero en ambos lados, los recubrimientos en los lados opuestos no necesitan ser idénticos. Puede haber un recubrimiento monocapa

en un lado y un recubrimiento multicapa en el otro lado del sustrato fibroso. También es posible incluir en capas de recubrimientos multicapa de otros polímeros biodegradables adecuados para recubrimientos de extrusión, preferiblemente en mezclas con poliláctido de índice de fusión alto.

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

Más particularmente, la figura 6a muestra el sustrato 1 con una única capa 2 de recubrimiento extrudida de la mezcla de PLA2 y PBS. El peso de esta monocapa 2 puede ser de 10 a 30 g/m². En la figura 6b hay una capa 2 de mezcla tal de PLA2 + PBS en ambos lados del sustrato 1.

La figura 6c concuerda con la invención al mostrar un recubrimiento multicapa coextrudido con una capa 2 de mezcla de PLA2 + PBS más interna, una capa 3 intermedia de PLA1, y una capa 4 de mezcla de PLA2 + PBS más externa. El peso de cada una de las tres capas 2, 3, 4 puede ser de 4 a 13 g/m². El peso total del recubrimiento multicapa es de este modo 12 a 39 g/m². Incluir una capa 3 intermedia de PLA1 simple sirve para agregar al grosor total del recubrimiento mientras que mejora su capacidad de extrusión. La figura 6d muestra recubrimientos 2, 3, 4 multicapa similares en ambos lados del sustrato 1.

La figura 6e muestra como una realización adicional de la invención un material de empaque que comprende un sustrato 1 de cartón y capas 2, 3, 5 de recubrimiento más interna, intermedia y más externa coextrudidas. Solamente la capa 2 más interna consiste de una mezcla de PLA2 + PBS como se describe anteriormente. La capa 3 intermedia consiste de PLA1 simple. La capa 5 de sellado al calor más externa comprende una mezcla de alrededor de 45 % en peso de PLA2 y 55 % en peso de tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT). Los pesos de las tres capas 2, 3, 5 de recubrimiento pueden corresponder a las capas 2, 3, 4 respectivas en la realización de la figura 6c.

Si el material de empaque ha extrudido recubrimientos de polímero en ambos lados, los recubrimientos en los lados opuestos no necesitan ser idénticos. Puede haber un recubrimiento monocapa en un lado y un recubrimiento multicapa en el otro lado del sustrato fibroso. También es posible incluir en capas de recubrimientos multicapa de otros polímeros biodegradables adecuados para el recubrimiento por extrusión, preferiblemente en mezclas con PLA2. La figura 6e es un ejemplo de tales realizaciones. Además de PBAT, otros ejemplos de polímeros útiles son PHA (polihidroxicanoato), PHB (polihidroxi butirato), PHBV (polihidroxi butirato hidroxivalerato), PGA (ácido poliglicólico), PEG (polietilenglicol), PCL (policaprolactano), y biopolímeros basados en almidón. Sin embargo, la capa más interna de la estructura multicapa debe ser de la mezcla que contiene PLA y PBS o su derivado.

35 Pruebas

En lo siguiente se ilustra la invención por medio de pruebas de laboratorio. Poliláctidos de grado de extrusión que tienen índices de fusión "bajos" o "altos" (véase Tabla 1 a continuación) y succinato de polibutileno (PBS) se usaron como polímeros de recubrimiento como tales o se mezclaron como se muestra en la Tabla 2. Las mezclas así como PLA puro (usado también como una referencia) se extrudieron entonces como estructuras monocapas o como en tres capas en un lado de un sustrato de cartón que tenía un peso de 280 g/m². Se midieron los verdaderos pesos de recubrimiento tanto en estructuras monocapa como de tres capas. Debido a las técnicas de recubrimiento variaron ligeramente, entre 24.9 y 27.6 g/m² (alrededor de 25 g/m²).

45 Tabla 1. Características de los polímeros usados en 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 prueba recubierto se midieron la capacidad de funcionamiento de la máquina de recubrimiento y las propiedades de adherencia y sellado al calor del recubrimiento resultante.

Adherencia al sustrato del cartón se determinó en una escala de 0 a 5, representando la cifra más alta la mejor adherencia. Los recubrimientos poliméricos se introdujeron de este modo sobre el sustrato mediante extrusión, y su adherencia a la superficie de cartón se definió en dicha escala, de esa manera la clasificación fue la siguiente:

55 1 = no adherencia, la capa polimérica se desprende;

2 = adherencia pobre, algunas fibras están pegadas a la capa polimérica que se desprende;

60 3 = adherencia pobre, al separar la capa polimérica, menos de 50% de la cartulina se rompe en el área de recubrimiento;

4 = adherencia moderada, al separar la capa polimérica, más de 50% de la cartulina se rompe en el área de recubrimiento;

5 = adherencia perfecta, al separar la capa polimérica, la cartulina se rompe a lo largo del área de recubrimiento.

La capacidad de sellado al calor se da como la temperatura de sellado más baja que proporciona sellado exitoso entre la capa de sellado al calor y una superficie contraria, en las pruebas la capa de sellado al calor misma. El criterio es que un intento de rasgar el sello da como resultado en una ruptura en el sustrato de cartón fibroso en vez de abrir el sello.

La capacidad de funcionamiento se da como la velocidad de máquina operable más baja en extrusión o coextrusión.

Tabla 2. Los resultados de adherencia, capacidad de sellado al calor y capacidad de funcionamiento (velocidad de máquina de recubrimiento) de recubrimientos de monocapa y de tres capas aplicados sobre el sustrato de cartón. PLA1 se usa convencionalmente PLA que tiene índice de fusión (alrededor de 25 g/10 min) y PLA2 tiene índice de fusión alto (alrededor de 75 g/10 min). La columna de la derecha, cuando es aplicable, se refiere a la estructura general como se muestra en la figura 6.

	Adherencia	Capacidad de sellado al calor (°C)	Capacidad de funcionamiento (m/min)	Fig.
Cartón/10%PBS+PLA1	4	440	290	
Cartón/15%PBS+PLA1	-	-	-	
Cartón/20%PBS+PLA1	-	-	-	
Cartón/20%PBS+PLA2	4,5	380	100	6a
Cartón/40%PBS+PLA2	4,5	400	240	6a
Cartón/60%PBS+PLA2	4	410	100	6a
Cartón/20%PBS+PLA1 /PLA1/20%PBS+PLA1	5	460	250	
Cartón/40%PBS+PLA1/PLA1/40%PBS+PLA1	-	-	-	
Cartón/60%PBS+PLA1/PLA1/60%PBS+PLA1	-	-	-	
Cartón/80%PBS+PLA1/PLA1/80%PBS+PLA1	-	-	-	
Cartón/20%PBS+PLA2/PLA1/20%PBS+PLA2 ⁽¹⁾	5	410	270	6c
Cartón/40%PBS+PLA2/PLA1/40%PBS+PLA2 ⁽¹⁾	5	410	320	6c
Cartón/60%PBS+PLA2/PLA1/60%PBS+PLA2 ⁽¹⁾	5	380	300 htd	6c
Cartón/80%PBS+PLA2/PLA1/80%PBS+PLA2 ⁽¹⁾	4	360	300	6c
Cartón/PLA2/PLA1/PLA2	4	390	220	
Cartón/PBS/PLA1/PBS	4	350	200	
Cartón/PBS	4	350	180	
Cartón/PLA2	3	390	pobre	

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

La falta de resultados implica fallas en pruebas y de este modo impracticabilidad.

Los resultados de capacidad de funcionamiento (velocidad de máquina de recubrimiento) se muestran en la figura 1. Se probó que la maquinaria no podía manejar altas concentraciones de PBS (> 40%) al usar PLA convencional (PLA1), mientras que remplazar PLA convencional (PLA1) con PLA de alto índice de fusión (PLA2) y/o estructura de 3 capas (capa de PLA1 en el intermedio y PLA2+PBS en la capa interna y externa) dio como resultado en capacidad de funcionamiento superior. También la estructura en monocapa usando PLA2 mezclado con PBS al 40% tuvo buena capacidad de funcionamiento. El recubrimiento no se pudo hacer con éxito solamente con PLA2. Los resultados de adherencia se muestran en la figura 2. En cada caso el uso de PLA de alto índice de fusión en combinación con PBS mejoró el valor de adherencia. No se detectó mejoría después de concentraciones de PBS al 20%.

Los resultados de capacidad de sellado al calor se muestran en la figura 3 y muestran que usar PLA de alto índice de fusión mejora significativamente la capacidad de sellado al calor, c.f. las temperaturas más bajas de sellado al calor. Además se encontró que una mezcla que comprende PLA y PBS de índice de fusión alto se puede sellar al calor en un amplio rango de temperatura proporcionando de esa manera flexibilidad al proceso (no se muestran datos).

Las estructuras de recubrimiento en tres capas (figura 6c), donde se usa PLA1 en la capa intermedia y se mezcla PLA2 con PBS en las capas más interna y más externa, se encontró que eran especialmente beneficiosas al permitir la más alta velocidad de máquina de recubrimiento (capacidad de funcionamiento) y excelentes propiedades de sellado al calor y adherencia. Se cree que PLA1 en la capa intermedia da rigidez a la película.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para fabricar un material de empaque biodegradable, que comprende coextrusión sobre un sustrato (1) fibroso comprendiendo un recubrimiento multicapa (i) una capa (2) más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un primer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa (3) intermedia que consiste de un segundo poliláctido, y (iii) una capa (4) más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un tercer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, teniendo el segundo poliláctido de bajo índice de fusión que el del primer y el tercer poliláctido.
- 10 2. Un método de la reivindicación 1, caracterizado porque el primer poliláctido tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), el segundo poliláctido tiene un bajo índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), y el tercer poliláctido tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), siendo el primer y tercer poliláctido preferiblemente el mismo.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la mezcla de la capa (2, 4) más interna y/o más externa comprende 30 - 60 % en peso de poliláctido de alto índice de fusión, 40 - 70 % en peso de otro polímero biodegradable, y 0-5 % en peso de un copolímero acrílico.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho otro polímero biodegradable de la capa (2, 4) más interna y/o más externa es un poliéster.
5. El método de la reivindicación 4, caracterizado porque dicho otro polímero biodegradable es succinato de polibutileno (PBS) o un derivado del mismo.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho poliláctido de alto índice de fusión de la capa más interna y/o más externa tiene un índice de fusión de 50-100, preferiblemente 70-85 g/10 min (210 °C; 2.16 kg).
- 30 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la misma mezcla se extrude como la capa (2, 4) más interna y más externa del recubrimiento multicapa.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los componentes de las mezclas se funden y mezclan en relación con la etapa de extrusión.
- 35 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la velocidad de máquina en coextrusión es al menos 100 m/min, preferiblemente al menos 150 m/min, más preferiblemente al menos 200 m/min y lo más preferiblemente al menos 250 m/min.
- 40 10. Un material de empaque biodegradable, que comprende un sustrato (1) fibroso y comprendiendo un recubrimiento multicapa coextrudido (i) una capa (2) más interna de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un primer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, (ii) una capa (3) intermedia que consiste de un segundo poliláctido, y (iii) una capa (4) más externa de una mezcla que comprende 20-95 % en peso de un tercer poliláctido y 5-80 % en peso de otro polímero biodegradable, teniendo el segundo poliláctido un bajo índice de fusión que el del primer y el tercer poliláctido.
- 45 11. El material de empaque de la reivindicación 10, caracterizado porque el primer poliláctido tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), el segundo poliláctido tiene un bajo índice de fusión de 5-35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), y el tercer poliláctido tiene un alto índice de fusión de más de 35 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), siendo el primer y tercer poliláctido preferiblemente el mismo.
- 50 12. El material de empaque de la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la misma mezcla se ha usado para las capas más interna y la más externa del recubrimiento multicapa.
- 55 13. El material de empaque de la reivindicación 12, que comprende un sustrato (1) fibroso y un recubrimiento multicapa coextrudido que incluye capas (2, 4) más interna y más externa de una mezcla que comprende 30-60 % en peso de poliláctido que tiene un alto índice de fusión de 50-100 g/10 min (210 °C; 2.16 kg), 40-70 % en peso de dicho otro polímero biodegradable, y 0-5 % en peso de un copolímero acrílico, y una capa (3) intermedia de dicho poliláctido de bajo índice de fusión.

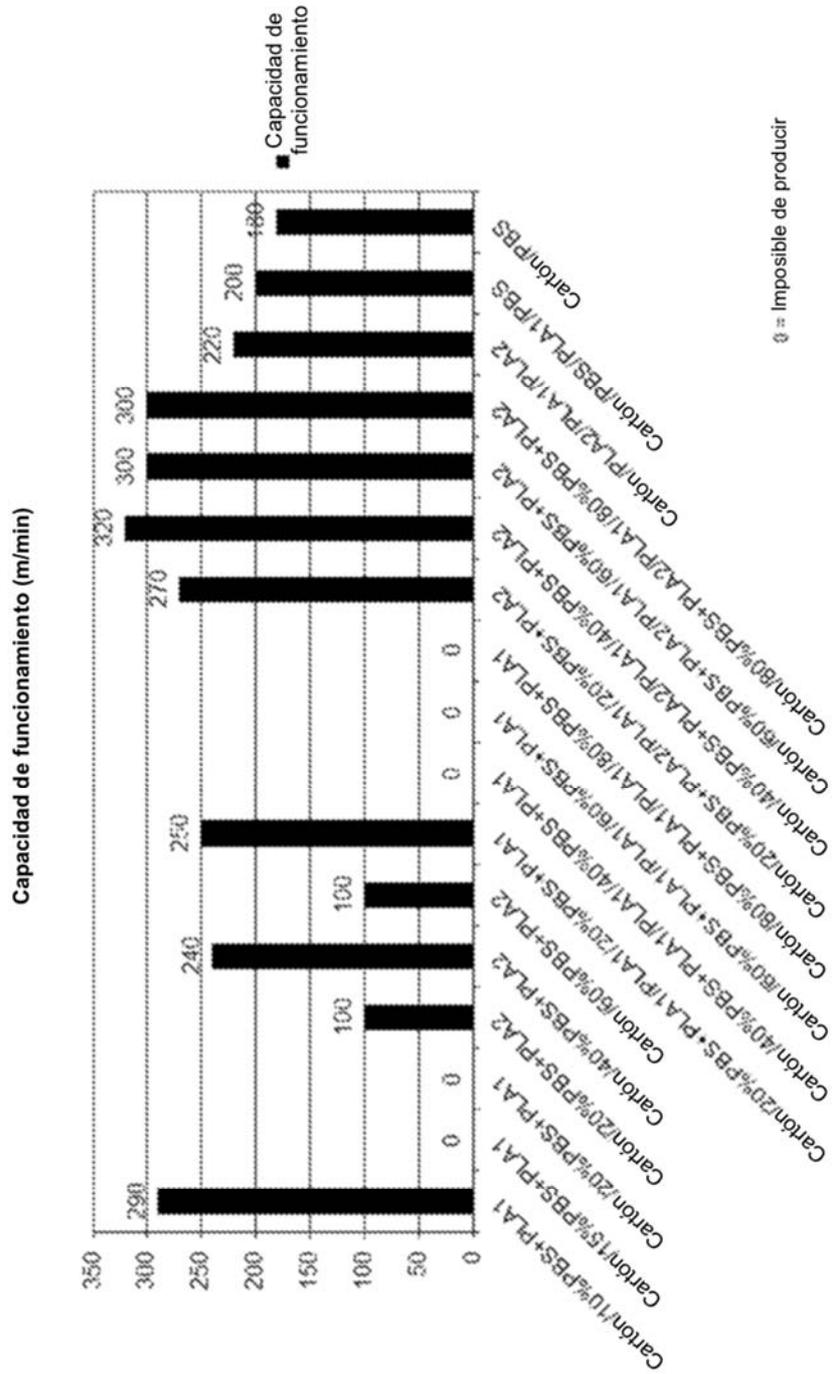


Fig. 1

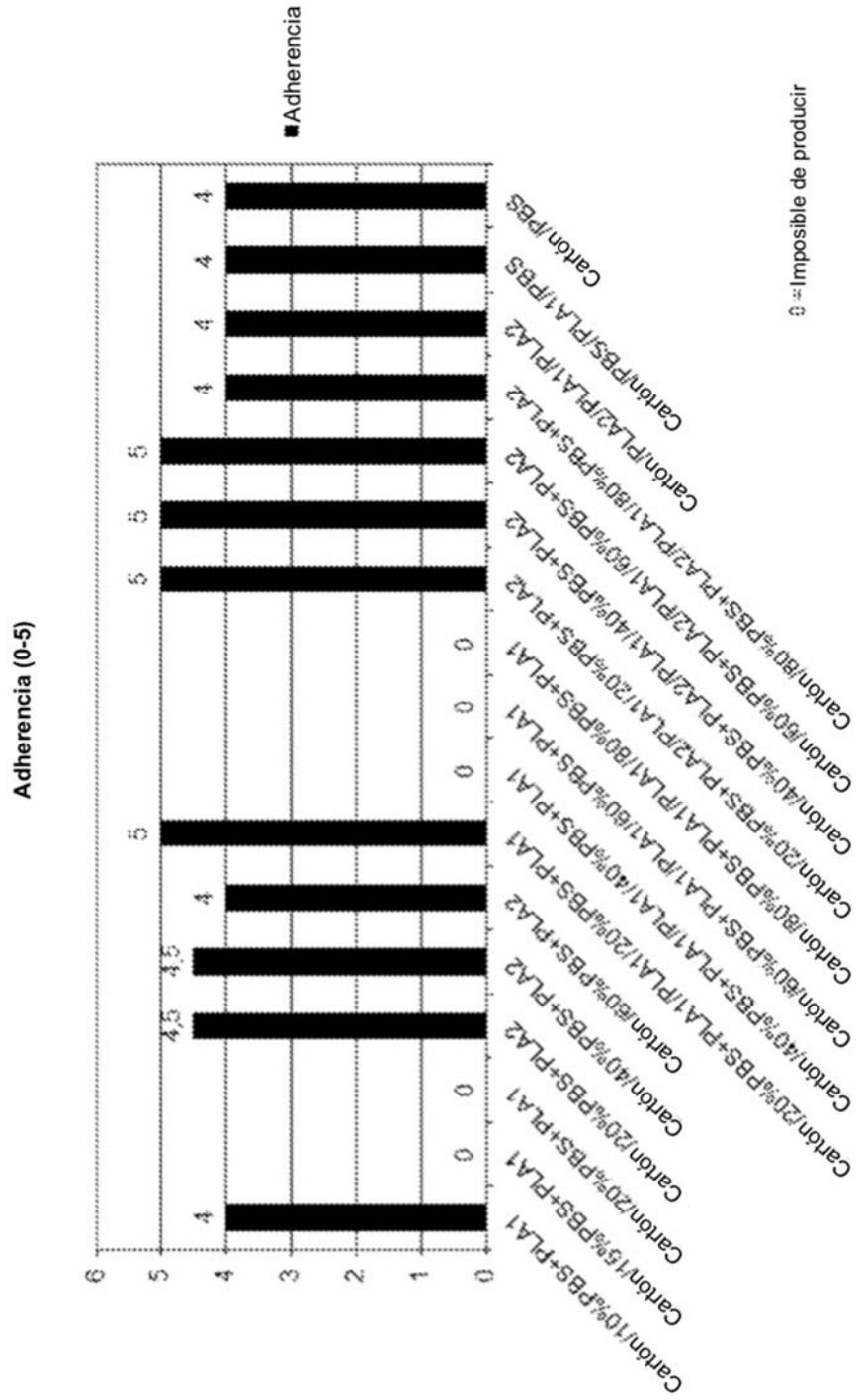


Fig. 2

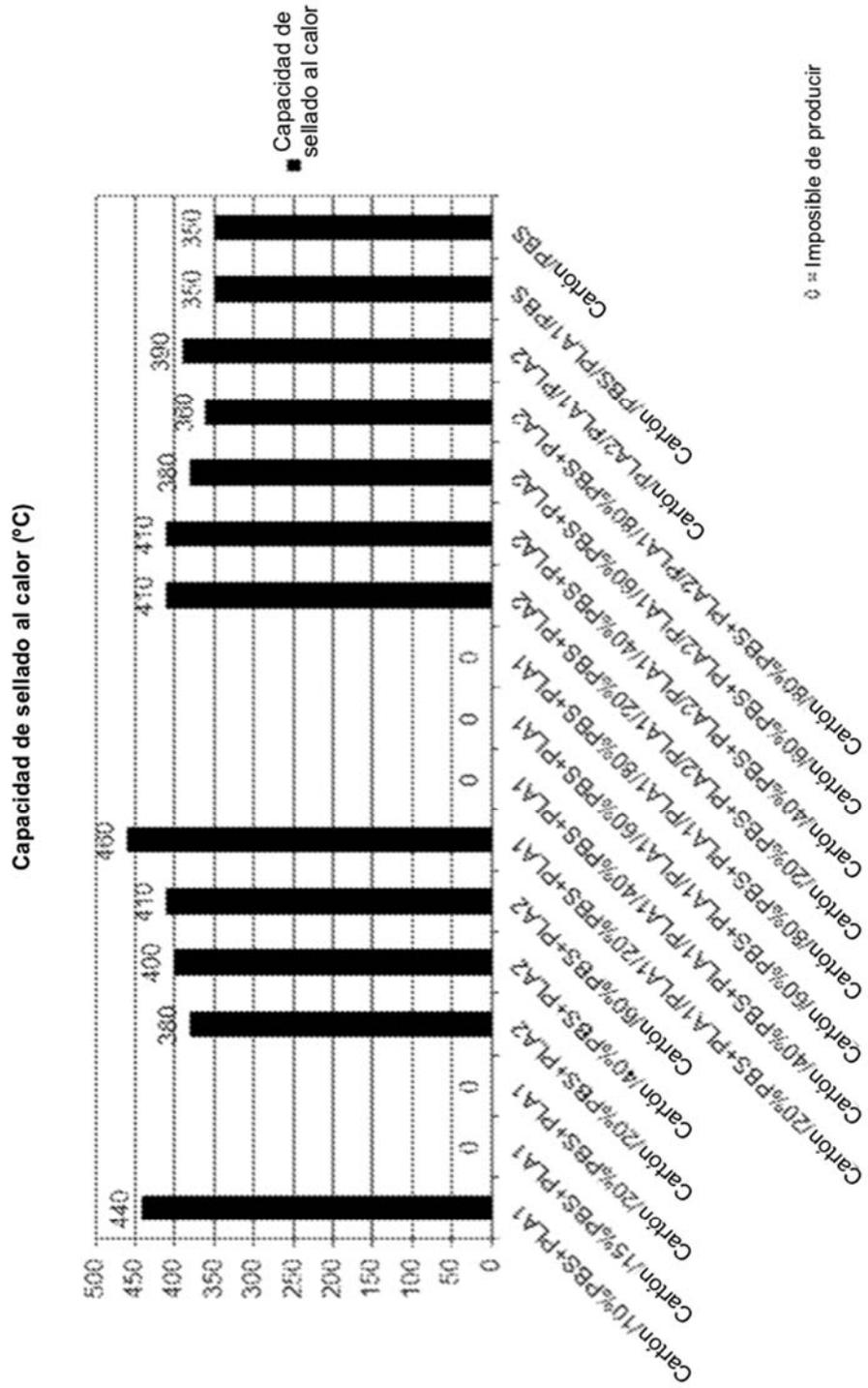


Fig.3

Resumen - 3 capas

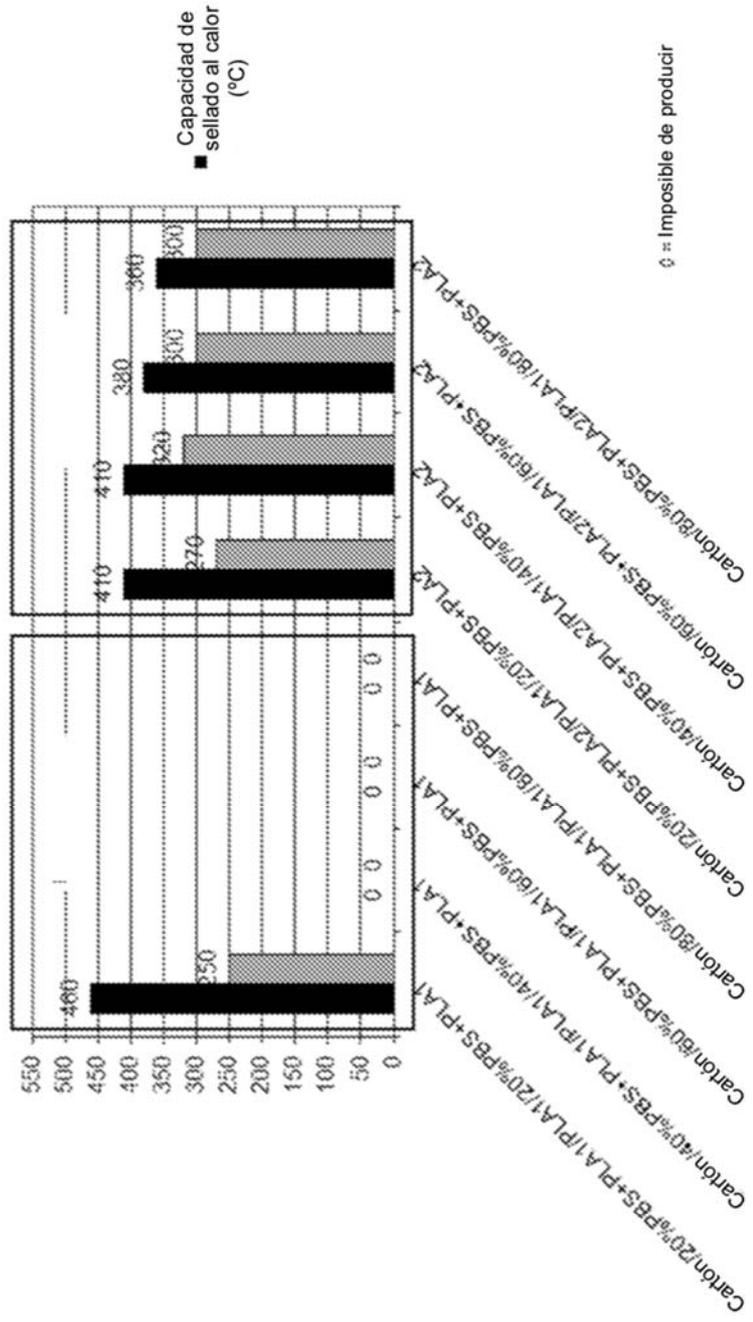


Fig. 4

Resumen - mono vs. 3 capas

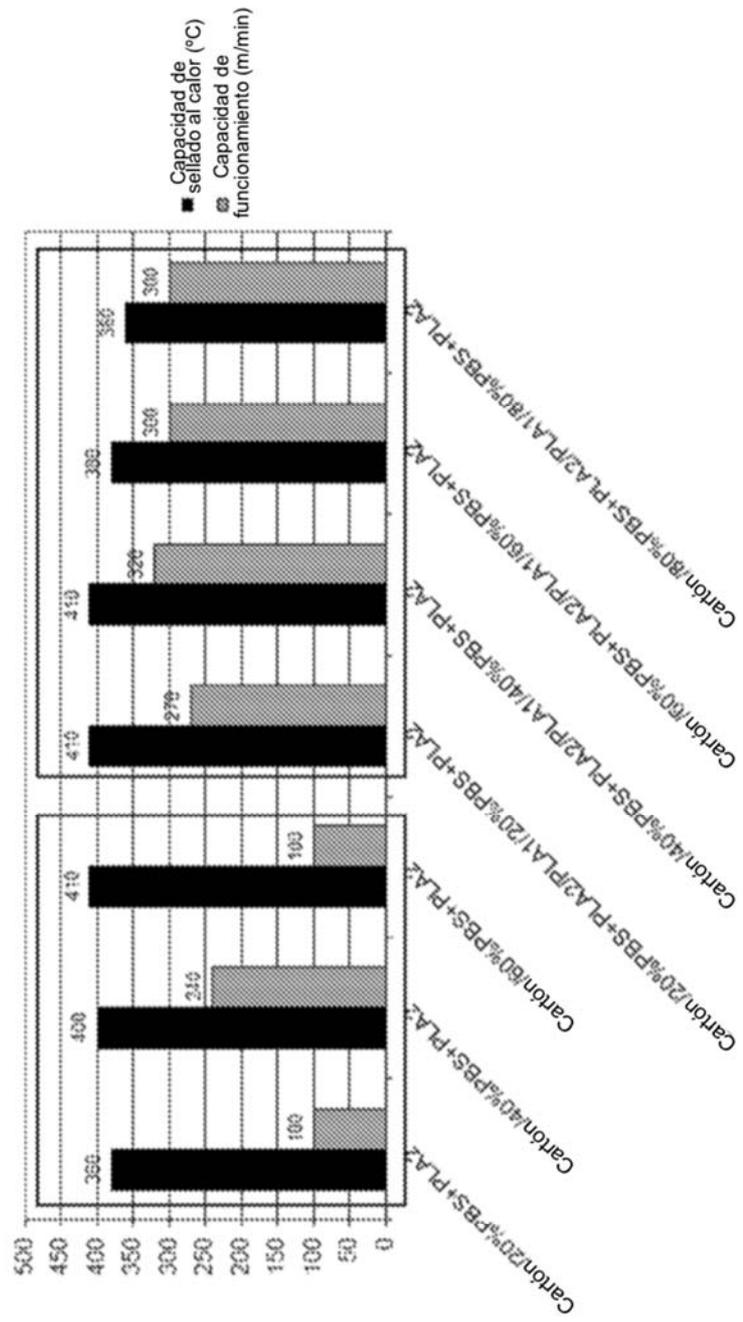


Fig. 5

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

Fig. 6