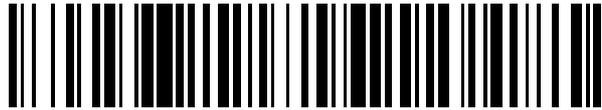


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 226**

51 Int. Cl.:

C09D 129/04 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2013 PCT/US2013/068224**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14071277**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2013 E 13789689 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2914670**

54 Título: **Recubrimiento de imprimación para películas de barrera de gas metalizadas**

30 Prioridad:

02.11.2012 US 201261721834 P
01.11.2013 US 201314070115

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2020

73 Titular/es:

MICHELMAN, INC. (100.0%)
9080 Shell Road
Cincinnati, OH 45236 , US

72 Inventor/es:

IBANEZ, MICHELLE

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 739 226 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

Recubrimiento de imprimación para películas de barrera de gas metalizadas

5 Antecedentes de la invención

10 Las realizaciones de la invención se refieren a un recubrimiento de imprimación para uso en sustratos poliméricos, y más particularmente, a un recubrimiento de imprimación que incluye un alcohol polivinílico amorfo y polietilenimina que pueden aplicarse a sustratos que se suministran posteriormente con un recubrimiento metalizado para proporcionar un sustrato polimérico que tiene propiedades mejoradas de barrera de gas.

15 Las películas de polímeros termoplásticos como las películas de poliamida y poliéster tienen una excelente resistencia y transparencia, y se utilizan ampliamente como materiales de embalaje para alimentos, cosméticos, medicamentos y similares. Sin embargo, tales películas son relativamente permeables a gases tales como el oxígeno. Durante el almacenamiento, los gases pueden penetrar la película e interactuar con el contenido del paquete, provocando su degradación.

20 Los recubrimientos o imprimaciones de barrera para gases son conocidos en la técnica para uso en sustratos poliméricos usados en envases para proporcionar una barrera para evitar la degradación del producto. Un recubrimiento de barrera de gas conocido es el alcohol polivinílico cristalino, que presenta excelentes propiedades de barrera de gas en condiciones de baja humedad. Sin embargo, a medida que aumenta la humedad, las propiedades de barrera a los gases del recubrimiento disminuyen rápidamente.

25 Otro recubrimiento de barrera de gas conocido es un recubrimiento metalizado. Dicho recubrimiento comprende típicamente una capa delgada de aluminio que se aplica a un sustrato por deposición al vacío. Dicho recubrimiento metalizado reduce la permeabilidad del sustrato de película polimérica a la luz, el agua y el oxígeno. Sin embargo, sería deseable mejorar la adhesión de los recubrimientos metalizados al sustrato y mejorar las propiedades de barrera al gas de tales recubrimientos.

30 De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad en la técnica de un recubrimiento de imprimación para uso en sustratos poliméricos que sea receptivo a los recubrimientos metalizados aplicados posteriormente y que mejore las propiedades de barrera del sustrato al que se aplica.

35 Resumen de la invención

Las realizaciones de la invención satisfacen esas necesidades proporcionando un recubrimiento de imprimación que puede aplicarse a sustratos poliméricos para proporcionar una adhesión mejorada de un recubrimiento metalizado al sustrato y que proporciona propiedades de barrera mejoradas al sustrato sobre el uso de un recubrimiento metalizado solo.

40 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un recubrimiento de imprimación para mejorar la adhesión de un recubrimiento metalizado a un sustrato polimérico. El recubrimiento de imprimación comprende un alcohol polivinílico amorfo, una polietilenimina y, opcionalmente, una dispersión acuosa de poliuretano. Tras la aplicación de un recubrimiento metalizado sobre el recubrimiento de imprimación, el recubrimiento de imprimación proporciona una adhesión mejorada, así como propiedades mejoradas de barrera de gas al sustrato sobre el uso del recubrimiento metalizado solo.

50 El recubrimiento de imprimación comprende de aproximadamente 5 a 15% en peso de alcohol polivinílico amorfo, de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.15% en peso de polietilenimina y el resto de agua.

55 En otra realización, el recubrimiento de imprimación comprende de aproximadamente 5 a 15% en peso de alcohol polivinílico amorfo, de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.15% en peso de polietilenimina, de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5% en peso de una dispersión acuosa de poliuretano que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 33% en peso; y el resto es agua.

El recubrimiento de imprimación puede comprender además un agente humectante tal como un tensioactivo. El recubrimiento también puede incluir aditivos tales como conservantes y agentes desespumantes.

60 El recubrimiento de imprimación se aplica preferiblemente en forma líquida a un sustrato polimérico aplicando el recubrimiento a al menos una superficie principal del sustrato, seguido de secado. En una realización, el método para aplicar el recubrimiento de imprimación incluye tratar al menos una superficie principal del sustrato con un tratamiento de descarga de corona antes de aplicar el recubrimiento.

65 El recubrimiento de imprimación se puede aplicar a varios sustratos poliméricos diferentes, incluidos los polímeros seleccionados del grupo que consiste en ácido poliláctico (PLA), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de

polietileno orientado biaxialmente (BOPET), polipropileno orientado (OPP), polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), y poliamida orientada biaxialmente.

5 El recubrimiento de imprimación se puede aplicar mediante recubrimiento por huecograbado, recubrimiento con barra o impresión flexográfica, y se aplica preferiblemente con un peso de recubrimiento (base en peso seco) de 0.05 a 2.0 g/m² (0.06 a 2.27 μm de espesor).

10 El recubrimiento de imprimación puede aplicarse en línea o fuera de línea, seguido de una posterior metalización. Antes de la aplicación del recubrimiento metalizado, el sustrato polimérico que incluye el recubrimiento de imprimación puede estirarse. Por ejemplo, en una realización de un proceso en línea, el recubrimiento se aplica durante la fabricación del sustrato polimérico (película) y se aplica en forma líquida después del estiramiento longitudinal de la película pero antes del estiramiento transversal. En una realización de un proceso fuera de línea, la composición de imprimación se aplica después de la fabricación y el estiramiento biaxial de la película en un paso separado, seguido de metalización.

15 Después del secado, se puede aplicar un recubrimiento metalizado sobre el recubrimiento de imprimación por deposición al vacío. Dicho recubrimiento metalizado puede comprender aluminio o cualquier otro metal o recubrimiento de óxido metálico que proporcione propiedades de barrera adecuadas. El recubrimiento de imprimación, cuando se aplica a un sustrato seguido de la aplicación de un recubrimiento metalizado, proporciona una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de entre aproximadamente 0.1 y 5.0 cc/m²/día a una humedad relativa del 0%.

20 De acuerdo con lo anterior, es una característica de las realizaciones de la invención proporcionar un recubrimiento de imprimación para usar en un sustrato polimérico que posteriormente se proporcione con un recubrimiento metalizado, donde el recubrimiento de imprimación proporciona una buena adhesión del recubrimiento metalizado así como propiedades de barrera al gas mejoradas para el sustrato. Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

30 Las realizaciones del recubrimiento de imprimación descritas en el presente documento proporcionan ventajas sobre el uso de recubrimientos metalizados solos sobre sustratos poliméricos, ya que proporcionan una buena adhesión del recubrimiento metalizado, así como mejoran las propiedades de barrera a los gases del sustrato polimérico cuando se usan en combinación con el recubrimiento metalizado aplicado posteriormente.

35 A menos que se indique lo contrario, debe entenderse que la divulgación de cualquier rango en la especificación y las reivindicaciones incluye el propio rango y también los valores incluidos en la misma, así como los criterios de valoración.

40 Un recubrimiento de imprimación comprende aproximadamente el 10.5% en peso de un alcohol polivinílico amorfo, aproximadamente el 0.10% de polietilenimina y el resto agua desionizada. Debe apreciarse que el recubrimiento de imprimación también puede incluir aditivos tales como conservantes (0.02% a 0.20% en peso), agentes desespumantes (0.1% a 0.05% en peso) y agentes humectantes (0.20% a 1% al peso).

45 Otro recubrimiento de imprimación comprende aproximadamente 10.5% en peso de un alcohol polivinílico amorfo, aproximadamente 0.10% de polietilenimina, aproximadamente 0.1% a 5% de una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos de aproximadamente 33% en peso y el resto de agua. Alternativamente, el recubrimiento de imprimación puede comprender de aproximadamente 0.03 a 2.5% en peso de poliuretano, preferiblemente en forma de una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 33 a aproximadamente 50% en peso.

50 Un alcohol polivinílico amorfo adecuado para uso en el recubrimiento de imprimación está disponible comercialmente de Nippon Gohsei con la designación G-polymer™ OKS-8049 o AZF-8035W. OKS-8049 tiene un punto de fusión de 185°C y una viscosidad de 4.5 mPa.s en una solución acuosa al 4% a 20°C, y AZF8035W tiene un punto de fusión de 171°C y una viscosidad de 3.0 mPa.s al 4% de solución acuosa a 20°C.

55 La polietilenimina actúa como un promotor de la adhesión para lograr una buena adhesión del recubrimiento a un sustrato polimérico. Una polietilenimina adecuada es Lupasol® P de BASF. Otra polietilenimina adecuada es Polymin® P, disponible de BASF.

60 Las dispersiones de poliuretano adecuadas incluyen NeoRez® R-600 y NeoRez® R-605, ambas disponibles en DSM NeoResins.

65 El recubrimiento de imprimación se prepara preferiblemente agregando los componentes a un recipiente de mezclado y mezclando a temperatura ambiente hasta que todos los componentes estén adecuadamente combinados.

El recubrimiento de imprimación se puede aplicar mediante recubrimiento con huecogrado, recubrimiento con barra o impresión flexográfica a temperatura ambiente a sustratos poliméricos. Antes de aplicar el recubrimiento de imprimación, es preferible usar un tratamiento previo de descarga de corona sobre el sustrato para asegurar que el recubrimiento humedezca la superficie de la película y logre una cobertura adecuada. Este tratamiento puede aplicarse tanto en línea como fuera de línea.

Los sustratos poliméricos adecuados incluyen ácido poliláctico (PLA), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietileno orientado biaxialmente (BOPET), polipropileno orientado (OPP), polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) y poliamida orientada biaxialmente (BOPA). Típicamente, para aplicaciones de envasado de alimentos, las películas de polímero tendrán un grosor de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 µm.

El recubrimiento de imprimación se puede aplicar a uno o ambos lados del sustrato, según se desee. Después de que se haya secado el recubrimiento de imprimación, el sustrato recubierto de imprimación se estira (orienta) preferiblemente antes de la deposición del recubrimiento metalizado para mejorar las propiedades de barrera del gas. El estiramiento se realiza preferiblemente calentando la película a un estado fundido seguido de estiramiento en la dirección de la máquina, seguido de estiramiento en la dirección transversal (90 grados desde la dirección de la máquina), seguido de enfriamiento.

Los sustratos poliméricos recubiertos con imprimación luego se depositan al vacío con un recubrimiento metalizado tal como aluminio. La densidad óptica del aluminio depositado al vacío es preferiblemente de aproximadamente 2.0.

Para que la invención pueda entenderse más fácilmente, se hace referencia a los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar la invención, pero no limitan su alcance.

Ejemplo 1

Los recubrimientos de imprimación se prepararon de acuerdo con una realización de la invención usando los siguientes componentes: alcohol polivinílico amorfo (G-polymer™), polietileneimina y agua desionizada.

Vea las formulaciones 1 y 2 a continuación.

Formulación 1

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	89.3
PVOH ¹ amorfo	10.5
Polietileneimina ² al 50%	0.1
conservante ³	0.1

¹G-polymer™ AZF8035W de Soarus LLC (proporcionado como un polvo sólido)

²Lupasol® P de BASF (proporcionado como una solución acuosa al 50%)

³Proxel™ GXL de Arch Chemicals (proporcionado como una solución activa al 18-20%)

Formulación 2

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	89.3
PVOH ¹ amorfo	10.5
polietileneimina ² al 50%	0.1
conservante ³	0.1

¹G-polymer™ OKS-8049 de Soarus LLC

²Lupasol® P de BASF

³Proxel™ GXL de Arch Chemicals

También se prepararon las siguientes formulaciones comparativas:

Formulación 3

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	89.5
Polietileneimina ¹ al 50%	8.9
Entrecruzador de formaldehído	1.5

Conservante² 0.1

¹Lupasol® P de BASF

²Proxel™ GXL de Arch Chemicals

Formulación comparativa 4

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	91.35
PVOH ¹	8.5
Conservante ²	0.15

¹Elvanol® 90-50 de DuPont (PVOH semicristalino)

²Proxel™ GXL de Arch Chemicals

5 Se prepararon recubrimientos de imprimación adicionales de acuerdo con otra realización de la invención utilizando los siguientes componentes: alcohol polivinílico amorfo (G-polymer™), polietileneimina, una dispersión de poliuretano, y agua desionizada. Véase formulaciones 5-7 a continuación.

Formulación 5

10

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	89.00
PVOH ¹ amorfo	10.5
Dispersión de poliuretano ²	0.400
Polietileneimina ³	0.100

¹G-polymer™ OKS-8049 de Soarus LLC

²NeoRez® R-600 de DSM NeoResins (sólidos al 33%)

³Polymin® P de BASF (sólidos al 50%)

Formulación 6

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	88.60
PVOH ¹ amorfo	10.5
Dispersión de poliuretano ²	0.800
Polietileneimina ³	0.100

¹G-polymer™ OKS-8049 de Soarus LLC

²NeoRez® R-600 de DSM NeoResins

³Polymin® P de BASF

15 Formulación 7

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	87.60
PVOH ¹ amorfo	10.3
Dispersión de poliuretano ²	2.0
Polietileneimina ³	0.100

¹G-polymer™ OKS-8049 de Soarus LLC

²NeoRez® R-600 de DSM NeoResins

³Polymin® P de BASF

También se prepararon las formulaciones comparativas:

20 Formulación Comparativa 8

Componente	% en peso total de la composición
agua desionizada	83.10

ES 2 739 226 T3

PVOH ¹ amorfo	9.8
Dispersión de poliuretano ²	7.0
Poliétileneimina ³	0.100

¹G-polymer™ OKS-8049 de Soarus LLC

²NeoRez® R-600 de DSM NeoResins

³Polymin® P de BASF

5 Todas las formulaciones se preparan al agregar los componentes a un recipiente de mezcla a temperatura ambiente hasta que se mezclan todos los componentes. Luego las fórmulas líquidas se aplican a temperatura ambiente sobre diversas muestras de sustratos poliméricos utilizando un cilindro de huecograbado 2 BCM. Para las muestras 7-9, se recubre la formulación 3 con las muestras de película, se seca a 190°F (88°C) en un horno de aire caliente, se rebobina y luego se recubre con la formulación 4.

10 Los sustratos poliméricos se tratan por descarga en corona antes del recubrimiento de imprimación. Luego se prueban las muestras de recubrimiento de imprimación para transmisión de oxígeno. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Muestra	Película	Formulación de Recubrimiento	Peso de recubrimiento (gsm seco)	OTR (CC/m ² /día)
1	BOPET	1	0.21	3.76
2	BOPP	1	0.21	6.56
3	PLA	1	0.27	7.97
4	BOPET	2	0.23	0.53
5	BOPP	2	0.23	7.07
6	PLA	2	0.31	5.65
7	BOPET	3 y 4	0.1	40.15
8	BOPP	3 y 4	0.1	61.76
9	PLA	3 y 4	0.1	22.43
10	BOPET	5	0.3	3.0
11	BOPET	6	0.3	2.7
12	BOPET	7	0.3	0.60
13	BOPET	8	0.3	35.70

15 Como se puede observar, las muestras que se recubrieron con las formulaciones 1-2 y 5-7 mostraron tasas de transmisión de oxígeno más bajas que las formulaciones comparativas 3-4, que no incluían una combinación de un alcohol polivinílico amorfo y polietileneimina, y la formulación 8, que incluía 7% en peso de la dispersión de poliuretano.

Ejemplo 2

20 Se recubrieron diversos sustratos poliméricos con la formulación de imprimación 1 como se describe en el Ejemplo 1 y con las formulaciones de imprimación comparativas 9 y 10 a continuación:

Formulación Comparativa 9

Componente	% en peso total de la composición
Dispersión de poliuretano ¹	99.97
Desespumante	0.03

¹NeoRez® R-600 de DSM NeoResins

Formulación comparativa 10

Componente	% en peso total de la composición
Dispersión de ácido etileno acrílico ¹	46.7
Dispersión de poliuretano ²	16.6
Dispersión de ácido etileno acrílico ³	36.7

¹Michem® Prime 4990 de Michelman

²NeoRez® R-600 de DSM NeoResins

³Primacon® 5990 de Dow (disperso en hidróxido de sodio) en sólidos al 20%

5 Las muestras recubiertas con imprimación seleccionadas se metalizaron al colocar las muestras sobre una banda en una cámara de vacío industrial para deposición con aluminio. Las mediciones de transmisión de oxígeno (OTR) de películas recubiertas con imprimación con y sin recubrimientos metalizados se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

10

Muestra	Película	Formulación de recubrimiento	Peso de recubrimiento (gsm seco)	Recubrimiento metalizado	OTR (cc/m ² /24 hrs) Primera medición	OTR (cc/m ² /24 hrs) Segunda medición
	Sin estiramiento					
1	PET	1	0.5	No	1.516	1.03
2	PLA	1	0.5	No	0.258	0.167
3	OPP	1	0.5	No	0.36	0.4
4	PET	1	0.5	Si	0.03	0.079
5	PLA	1	0.5	Si	0.7	1.045
6	OPP	1	0.5	Si	0.34	0.32
	Después de estiramiento					
7	PET	Sin recubrimiento		Si	2.7	2.37
8	PET	1	0.04	Si	0.36	0.22
9	PET	1	0.1	Si	0.91	0.36
10	PET	6	0.1	Si	9.73	9.01
11	PET	6	0.25	Si	21.38	16.21
12	PET	9	0.1	Si	8.5	7.56
13	PET	10	0.3	Si	9.75	9.28

Como se puede observar, las muestras que incluyen una formulación de recubrimiento de imprimación de la presente invención y un recubrimiento metalizado tienen tasas de transmisión de oxígeno más bajas que las muestras que no incluyen el recubrimiento de imprimación y/o el recubrimiento metalizado. También se puede observar que las muestras que contienen las formulaciones comparativas de imprimación tienen mayores tasas de transmisión de oxígeno en comparación con las formulaciones de imprimación de la presente invención.

15

Habiendo descrito la invención en detalle y haciendo referencia a las realizaciones preferidas de la misma, será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de recubrimiento de imprimación para mejorar la adhesión de un recubrimiento metalizado a un sustrato polimérico, dicha composición de recubrimiento de imprimación comprende:
- (a) del 5 al 15% en peso de un alcohol polivinílico amorfo,
(b) de 0.01 a 0.15% en peso de una polietileneimina, y
(c) el resto es agua.
- 10 2. La composición de recubrimiento de imprimación de la reivindicación 1 que comprende además de 0.03 a 2.5% en peso de poliuretano.
- 15 3. La composición de recubrimiento de imprimación de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente conservantes y/o agentes desespumantes.
- 20 4. La composición de recubrimiento de imprimación de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un agente humectante.
- 25 5. Una composición de recubrimiento de imprimación para sustratos poliméricos que mejora la adhesión de los recubrimientos metalizados aplicados posteriormente a los mismos, que comprende:
de 5 a 15% en peso de un alcohol polivinílico amorfo con base en un peso total de la composición de recubrimiento de imprimación;
de 0.01 a 0.15% en peso de una polietileneimina con base en un peso total de la composición de recubrimiento de imprimación;
de 0.1 a 5% en peso de una dispersión acuosa de poliuretano que tiene un contenido de sólidos de 33% en peso; y el resto es agua.
- 30 6. Un sustrato polimérico revestido que tiene una primera y una segunda superficie principal, con por lo menos una de dichas superficies principales que recubre la composición de recubrimiento de imprimación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y un recubrimiento metalizado sobre dicho recubrimiento de imprimación.
- 35 7. El sustrato polimérico revestido de la reivindicación 6, en el que dicho recubrimiento de imprimación tiene un espesor de entre 0.06 a 2.27 μm .
- 40 8. Un método para aplicar una composición de recubrimiento de imprimación a un sustrato polimérico para mejorar la adhesión de un recubrimiento metalizado que comprende:
proporcionar un sustrato polimérico que tiene una primera y una segunda superficies principales; y
aplicar la composición de recubrimiento de imprimación de la reivindicación 1 a por lo menos una superficie principal de dicho sustrato.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, que comprende depositar adicionalmente un recubrimiento metalizado sobre dicho recubrimiento de imprimación.
- 50 10. El método de la reivindicación 8, en el que dicho recubrimiento metalizado comprende aluminio.
11. El método de la reivindicación 8 que incluye adicionalmente estirar dicho sustrato polimérico revestido con imprimación antes de la aplicación de dicho recubrimiento metalizado.