(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 789 175**

(51) Int. CI.:

B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2018 E 18198143 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3461634**

(54) Título: **Película adhesiva multicapa**

(30) Prioridad:

02.10.2017 EP 17194425
23.10.2017 EP 17197775

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2020

(73) Titular/es:

FLEXOPACK S.A. (100.0%)
Thessi Tzima
194 00 Koropi, GR

(72) Inventor/es:

GINOSATIS, DIMITRIS

(74) Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

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

DESCRIPCIÓN

Película adhesiva multicapa

[0001] En el área de las películas de plástico, un tipo muy bien conocido de película es la denominada "película adhesiva" o "envoltorio de cocina". Esta película es usada por el gran público con el fin de proteger los alimentos preparados del deterioro en el uso cotidiano de la cocina. Películas bien conocidas de este tipo son la película de Saranex en los Estados Unidos y películas similares en Europa, Australia y Japón.

[0002] Esta clase de películas, con el fin de actuar, deben combinar una cierta gama de propiedades.

1. Deben tener suficiente adhesividad con el fin de adherirse a los cuencos de plástico de cocina (por ejemplo, tipo Tupperware) de modo que los alimentos almacenados estén protegidos.

2. Deben tener suficiente alargamiento para ser usados eficazmente en aplicaciones prácticas cotidianas.

3. Deben poder desenrollarse fácilmente durante el uso cotidiano en la cocina (las películas se usan en forma de carrete enrolladas alrededor de un núcleo de papel o plástico).

4. Deben poder ser rasgadas eficientemente.

5. Deben ser respetuosas con el medioambiente y lo más delgadas que sea prácticamente posible.

6. Es deseable que tengan propiedades de barrera contra el olor.

[0003] En el estado actual de la técnica, se usan dos películas básicas para esta aplicación.

[0004] La primera es a base de LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) mientras que la segunda es a base de PVDC (cloruro de polivinilideno). Ambas tienen ciertas ventajas y desventajas.

[0005] Las películas de LLDPE son económicas de fabricar, tienen suficientes propiedades adhesivas y son respetuosas con el medioambiente. Pero, por otra parte, no tienen propiedades de barrera contra el olor y son notoriamente conocidas por ser difíciles de cortar y difíciles de desenrollar. Este tipo de película es el más común en Europa.

[0006] Las películas de PVDC son muy difíciles de producir y son caras y no se consideran respetuosas con el medioambiente (debido a la presencia de cloro en el PVDC). Tienen excelente barrera contra el olor y propiedades adhesivas aceptables.

[0007] La presente solicitud presenta una película con espesor inferior a 25 micrómetros que comprende una capa de barrera, una capa adhesiva interna y una capa de liberación externa, donde la capa de barrera comprende EVOH, la capa adhesiva interna comprende copolímero de etileno-acetato de vinilo y la capa de liberación externa comprende homopolímero o copolímero de poliolefina. La invención presenta además el uso de la película como envoltorio de cocina.

PELÍCULA DE LA INVENCIÓN

[0008] La película de la invención es de un espesor inferior a 25 micrómetros, preferentemente inferior a 20 micrómetros, preferentemente inferior a 18 micrómetros, preferentemente inferior a 15 micrómetros.

[0009] La película de la invención es preferentemente de la estructura CAPA DE LIBERACIÓN/CAPA DE BARRERA/ CAPA DE UNIÓN/CAPA ADHESIVA CAPA DE LIBERACIÓN/CAPA DE UNIÓN/CAPA DE BARRERA/CAPA DE UNIÓN/CAPA ADHESIVA CAPA DE LIBERACIÓN/CAPA DE MALTRATO/CAPA DE UNIÓN/CAPA DE BARRERA/CAPA DE UNIÓN/CAPA DE MALTRATO/CAPA ADHESIVA o cualquier otra estructura que comprenda las estructuras básicas anteriores.

[0010] La capa adhesiva es la capa usada como capa interna (= la superficie de película que está más cerca del alimento envasado).

Definiciones:

[0011] En esta solicitud se usan las siguientes definiciones:

El término "película" se refiere a una estructura flexible plana o tubular de material termoplástico.

El término "termorretráctil" se refiere a una película que se contrae al menos el 10 % en al menos una de las direcciones longitudinal y transversal cuando se calienta a 90 °C durante 4 segundos. La capacidad de contracción se mide en agua según la norma ASTM 2732. Para temperaturas como 100 °C o más, se usa glicerina como líquido de referencia.

El término "capacidad de contracción térmica total" se refiere a la suma de la capacidad de contracción térmica en la dirección MD y la capacidad de contracción térmica en la dirección TD. En todos los casos, se usa la norma ASTM 2732 para medición de capacidades de contracción.

El término "multicapa" se refiere a una película que comprende 2 o más capas.

La frase "dirección longitudinal" o "dirección de la máquina" abreviada "MD" en esta solicitud se refiere a una dirección a lo largo de la longitud de la película.

La frase "capa externa" se refiere a la capa de película que entra en contacto inmediato con el ambiente exterior (atmósfera).

La frase "capa interna" se refiere a la capa de película que entra en contacto directo con el producto envasado.

Como se usa en esta solicitud, el término "homopolímero" se refiere a un polímero que resulta de la polimerización de un monómero individual.

Como se usa en esta solicitud, el término "copolímero" se refiere a un polímero que resulta de la polimerización de al menos dos polímeros diferentes.

Como se usa en esta solicitud, el término "polímero" incluye los dos tipos anteriores.

Como se usa en el esta solicitud, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, en el término poliolefina se incluyen homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico (como éster).

Ejemplos específicos incluyen homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, copolímero de etileno-alfa olefina, copolímero de propileno-alfa olefina, copolímero de buteno-alfa olefina, ionómero, copolímero de éster etileno, etc. Como se usa en esta solicitud, el término "polietileno" identifica polímeros que consisten esencialmente en la unidad de repetición de etileno. Los que tienen una densidad superior a 0,940 se denominan polietileno de alta densidad (HDPE), los que tienen menos de 0,940 son polietileno de baja densidad (LDPE).

Como se usa en esta solicitud, la frase "copolímero de etileno-alfa olefina" se refiere a polímeros como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polímeros catalizados con metaloceno y plastómeros y elastómeros de polietileno.

Como se usa en esta solicitud, el término "copolímeros de etileno alfa olefina homogéneos" se refiere a copolímeros de etileno alfa olefina que tienen una distribución de peso molecular inferior a 2,7 según se mide por GPC. Ejemplos típicos de estos polímeros son AFFINITY de DOW o Exact de Exxon.

Como se usa en esta invención, la frase "polímeros de estireno" se refiere a homopolímero de estireno como poliestireno y a copolímeros de estireno como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno-estireno, copolímeros de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-estireno y similares.

Como se usa en esta solicitud, la frase "copolímeros de metacrilato de etileno" se refiere a copolímeros de etileno y monómero de metacrilato. El contenido de monómero es inferior al 40 % por mol.

Como se usa en esta solicitud, la frase "copolímero de acetato de vinilo-etileno" o EVA se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

Como se usa en esta solicitud, la frase "copolímero de éster etileno" incluye cualquier polímero hecho de etileno y monómeros de éster. Es obvio que este término incluye EVA, EMA y otros polímeros.

Como se usa en esta solicitud, el término "polímero de barrera de oxígeno" se refiere a polímeros que tienen la propiedad de limitar el paso de oxígeno a través de una película o una capa que comprende el polímero. Materiales comunes son EVOH, PVDC o poliamida.

Como se usa en esta solicitud, el término EVOH se refiere a productos saponificados de copolímeros de etileno-éster de vinilo. El contenido de etileno está típicamente en el intervalo de 25 a 50 % por mol. Todas las referencias posteriores al contenido de etileno EVOH estarán en % por mol.

Como se usa en esta invención, el término PVDC se refiere a un copolímero de cloruro de vinilideno en el que una cantidad principal del copolímero comprende cloruro de vinilideno y una cantidad menor del copolímero comprende uno o más monómeros como cloruro de vinilo y/o acrilatos y metacrilatos de alquilo.

Como se usa en esta solicitud, el término "poliamida" se refiere a homopolímeros y copolímeros. La poliamida 6, la poliamida 66, la poliamida 12, la poliamida 6/66, la poliamida 6/12, los elastómeros de poliamida, las poliamidas MXD y otros copolímeros son específicamente útiles para la invención.

Como se usa en esta solicitud, el término "poliéster" se refiere a polímeros que comprenden unidades de tereftalato. Ejemplos de poliésteres son PET (tereftalato de polietileno), PBT (tereftalato de polibutileno), elastómero de poliéster (copolímero de bloque que comprende unidades de éster o éter), PTT y otros polímeros similares.

Como se usa en esta solicitud, el término "ionómero" comprende los copolímeros de etileno y ácido metacrílico o acrílico que se neutralizan con metales. Un ejemplo de tal material es Surlyn de Dupont.

Como se usa en esta solicitud, el término "polipropileno" se refiere a polímeros que incorporan unidades de propileno. Ejemplos de estos son homopolipropilenos, copolímeros aleatorios de propileno y etileno, copolímeros de bloque de propileno y etileno, copolímeros o mezclas de propileno y caucho (como mezclas de polipropileno y caucho de etileno propileno), terpolímeros de propileno etileno alfa olefina y otros.

Estos polímeros pueden ser isotácticos, sindiotácticos o atácticos. Se prefiere la configuración isotáctica.

Como se usa en esta solicitud, el término "material autoadhesivo" se refiere a materiales que, cuando se producen en forma de película, se pueden unir a sí mismos por presión solo sin la necesidad de ser calentados. El nivel de unión que separa los materiales autoadhesivos de los materiales no autoadhesivos es de 5 g/15 mm cuando la unión se ha realizado en una pieza de película de 100 x 1500 mm con una presión de 3 bar en condiciones ambientales y con un tiempo de contacto de 5 segundos. Los valores de más de 5 g/15 mm según esta prueba muestran que el material es autoadhesivo, mientras que los valores inferiores a 5 g/15 mm muestran que la película no es autoadhesiva.

Como se usa en esta invención, el término "material sustancialmente no resiliente" se refiere a materiales o compuestos de materiales que comprenden al menos el 40 % en peso de compuestos inorgánicos como carbonato de calcio, dióxido de titanio, wollastonita, mica, fibras de vidrio, dolomita y similares. El porcentaje restante en peso puede ser polietileno, polipropileno, polímero de estireno u otro material termoplástico.

Como se usa en el presente documento, el término "agente de pegajosidad" se refiere a materiales de bajo peso molecular usados para aumentar la pegajosidad de la superficie de un adhesivo. Ejemplos típicos son las colofonias y sus derivados, terpenos y terpenos modificados, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas alifáticas C5, resinas aromáticas C9, resinas C5/C9, resinas de terpeno/fenol y similares.

[0012] Todos los procedimientos de medición mencionados en esta solicitud están fácilmente disponibles para el experto. Por ejemplo, pueden obtenerse del American National Standards Institute en: www.webstore.ansi.org

[0013] Todos los porcentajes se basan en la relación peso por peso, excepto cuando se indique lo contrario.

[0014] Los gramos/metro cuadrado son lo mismo que g/m^2. Ambos expresan la relación peso/superficie.

[0015] Descripción detallada de las capas:

Capa de barrera

[0016] En una realización preferida de la invención, el material de barrera al oxígeno es EVOH.

[0017] El EVOH usado tiene preferentemente un contenido de etileno inferior al 48 %, más preferentemente inferior al 44 %, más preferentemente inferior al 38 %, más preferentemente del 27 al 32 % de etileno por mol.

[0018] En otra realización preferida, el material de barrera al oxígeno comprende poliamida.

[0019] El material de barrera al oxígeno tiene preferentemente un peso inferior a 3 g/m^2, más preferentemente

inferior a 2 g/m^2 e incluso más preferentemente inferior a 1,5 g/m^2.

Capa interna (adhesiva)

[0020] La capa interna comprende un material adhesivo.

[0021] En una realización preferida adicional, el peso de la capa interna es menos de 6 g/m^2, más preferentemente menos de 5 g/m^2.

[0022] En una versión preferida, el material adhesivo comprende copolímero de etileno-acetato de vinilo donde la relación en peso de acetato de vinilo es al menos el 20 %, más preferentemente al menos el 25 %, incluso más preferentemente al menos el 25 %, incluso más preferentemente al menos el 40 %.

[0023] En otra versión preferida, el material adhesivo es un copolímero de propileno-etileno donde el contenido de etileno es al menos el 10 % en peso.

[0024] En otra versión preferida, el material adhesivo comprende un copolímero de etileno-alfa olefina con densidad inferior a 0,9 g/cm^3, incluso más preferentemente inferior a 0,880 g/m3. Las alfa olefinas preferidas son buteno, hexeno u octeno.

[0025] En otra versión preferida, el material adhesivo comprende una poliolefina injertada con anhidrita maleica. Ejemplos son el copolímero de etileno-acetato de vinilo injertado con anhidrita maleica de polietileno lineal de baja densidad.

[0026] En otra versión preferida, el material adhesivo comprende copolímeros de estireno con contenido de estireno inferior al 50 % en peso. Ejemplos típicos son copolímeros de estireno-butadieno-estireno, copolímeros de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de estireno-etileno-butadieno.

[0027] En otra versión preferida, el material adhesivo comprende copolímero de etileno-acrilato de metilo con un contenido de acrilato de metilo de al menos el 20 %.

[0028] En otra versión preferida, el material autoadhesivo comprende material de etileno-acrilato de butilo con un contenido de acrilato de butilo de al menos el 15 %.

[0029] En otra versión preferida, el material adhesivo comprende polímero de poli-isobutileno (PIB) o copolímero de polibuteno.

[0030] La capa interna puede comprender también materiales no autoadhesivos como poliolefinas (preferentemente homopolímeros de polietileno de copolímeros) pero no hasta el punto en que las propiedades adhesivas se vean comprometidas.

[0031] En otra versión, la capa interna puede comprender adhesivos como resinas de hidrocarburos, resinas de terpenos, colofonias. Ejemplos típicos son los materiales Escorez de Exxon.

[0032] En una versión preferida adicional, la capa interna puede comprender materiales como "materiales sustancialmente no resilientes" (SNR). Véase la definición anterior de este término.

[0033] En una versión preferida de la invención, el material adhesivo en la capa interna es un material extruible, lo que significa que se procesa por fusión mediante un procedimiento de extrusión.

Capa externa (capa de liberación)

[0034] Como se definió anteriormente, la frase "capa interna" se refiere a la capa de película que entra en contacto directo con el entorno.

[0035] Los materiales preferidos para la capa externa incluyen poliolefinas, como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, copolímero de éster de etileno, copolímero de etileno-alfa olefina y polipropileno. También son posibles ionómeros y copolímeros de estireno. Se prefiere particularmente el copolímero de etileno-alfa olefina.

[0036] Según una realización adicional, la presente invención es de la misma configuración en la que la capa externa comprende un "material sustancialmente no resiliente" (SNR).

[0037] En una versión preferida de la invención, el material SNR es al menos el 10 por ciento, preferentemente al menos el 20, preferentemente al menos el 30 por ciento en peso de la capa externa.

[0038] En una versión preferida, la capa externa comprende al menos un agente de liberación que es un polímero o sustancia química que permite que disminuya la tensión superficial del lado externo. La razón de esto es permitir el fácil desenrollado del carrete cuando el lado interno y el externo entran en contacto uno con el otro. Los agentes de liberación preferidos son lubricantes orgánicos (como erucamida u oleamida) y lubricantes a base de silicona o siloxano.

Capas de unión

[0039] La película presenta entre el adhesivo y la capa de barrera al menos una capa de unión. En las capas de unión pueden usarse resinas adhesivas típicas como poliolefinas modificadas con anhídrido maleico. Ejemplos típicos son BYNEL® de Dupont y ORE- VAC® de Arkema.

[0040] En otra versión preferida de la invención, podría usarse poliamida como capa de unión.

[0041] En ese caso, se necesita una capa de unión entre la poliamida y las poliolefinas.

Capas de maltrato

[0042] En las capas de maltrato se prefiere el uso de homopolímeros y/o copolímeros de poliolefina. También es posible poliamida, poliestireno y poliéster.

General

[0043] El procedimiento de producción preferido para la película es el procedimiento de película soplada en caliente, que es bien conocido en la técnica. También son posibles otros procedimientos como la extrusión a través de matriz plana.

[0044] Pueden usarse aditivos bien conocidos en la técnica en una o más capas de la presente invención. Si es pertinente, pueden usarse aditivos de deslizamiento, aditivos antibloqueo, antiempañantes, coadyuvantes de procesamiento de polímeros.

[0045] Con el fin de aumentar las propiedades mecánicas, la película puede reticularse con uno de los siguientes procedimientos.

[0046] Radiación de haz de electrones, radiación gamma, reticulación por humedad usando compuestos de injerto de silano, reticulación por peróxido.

[0047] La película puede ser en forma tubular o estar sellada por los bordes o ser de configuración de lámina única. También es posible la configuración desplegable.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

[0048] Se produce una película de 5 capas en una línea de película soplada en caliente comercial con la siguiente receta:

Capa externa, 80 % EAO1+ 15 % SNR1+ 5 % ADITIVOS

Capa de unión 100 % ADH 1

Capa de barrera EVOH 1 Capa de unión 100 % ADH1

Capa interna, copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende el 80 % de acetato de vinilo en peso (= una mezcla de EVA con el 90 % de acetato de vinilo + el 10 % de polietileno de baja densidad)

Véase la tabla 1.

[0049] El espesor de la estructura es 5/1,5/1,5/1,5/3 comenzando desde la capa interna y yendo hacia la capa externa.

TABLA 1

Tipo	Descripción	Densidad g/cm^3
EAO1	Copolímero de etileno-octeno (LLDPE)	0,92
SNR1	Compuesto de carbonato de calcio	1,6
ADH1	LLDPE mod. Unión adhesiva	0,92
EVOH 1	EVOH con 32 % de etileno	1,19

EJEMPLO 2

[0050] Se produce una película de 5 capas en una línea de película soplada en caliente comercial con la siguiente receta

Capa externa	80 % EAO1+ 15 % SNR1+ 5 % ADITIVOS
Capa de unión	100 % ADH 1
Capa de barrera	EVOH 1
Capa de unión	100 % ADH1
Capa interna	Una mezcla del 90 % de copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende el 80 % de acetato de vinilo en peso + el 10 % de compuesto de carbonato de calcio y polietileno (SNR).

[0051] El espesor de la estructura es 4/1,5/1,3/1,5/3

PRUEBA DEL MATERIAL COMO ENVOLTORIO DE COCINA

[0052] Los materiales de los ejemplos 1 y 2 se probaron frente a una película de LLDPE vendida como película de envoltorio de cocina en un supermercado (película de la técnica anterior). Las pruebas comprendieron

*facilidad de rasgar

*olor

*facilidad de desenrollar

1. Prueba de rasgado

[0053] Los tres materiales se probaron según el rasgado manual a lo largo de la TD (dirección transversal) como una simulación de la utilización de la película por parte de un "ama de casa". Resultó evidente que ambas películas de los ejemplos 1 y 2 fueron mucho más fáciles de rasgar manualmente frente a la película de la técnica anterior. Esto es importante en la solicitud, ya que puede eliminar los diferentes equipos de corte usados en la cocina para las películas del estado de la técnica (por ejemplo, miniguillotinas especiales).

2. Prueba de olor

[0054] Se envasó queso blanco tradicional en las tres películas, a continuación, se envasó individualmente en una bolsa que comprende PVDC y se metió en el frigorífico. Después de 3 días, las bolsas que comprenden PVDC fueron retiradas y evaluadas por un panel de 5 personas (cada una dando un 3 del paquete más maloliente frente a un 1 del menos maloliente).

[0055] La película de la técnica anterior obtuvo un 14 mientras que la película 1 obtuvo una suma total de 7 y la película 2 de 9.

[0056] Por lo tanto, las películas de la invención son superiores frente a la película del estado de la técnica.

3. Facilidad de desenrollar.

[0057] Las películas de los ejemplos 1 y 2 se cortaron a 300 mm de anchura y se evaluó la facilidad con que se desenrollarían del núcleo. Nuevamente resultó evidente que el desenrollado de las películas de los ejemplos 1, 2 fue mucho más fácil que la película del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Una película con espesor inferior a 25 micrómetros que comprende
una capa de barrera,
una capa adhesiva interna,
y una capa de liberación externa, donde
la capa de barrera comprende EVOH,
la capa adhesiva interna comprende copolímero de etileno-acetato de vinilo, y
la capa de liberación externa comprende homopolímero o copolímero de poliolefina.

2. La película de la reivindicación 1, donde el espesor de película es inferior a 20 micrómetros.

3. La película de una o más de las reivindicaciones anteriores, donde el espesor de película es inferior a 18 micrómetros.

4. La película de una o más de las reivindicaciones anteriores, donde entre la capa adhesiva y la de barrera hay al menos una capa de unión.

5. Uso de una película según una o más de las reivindicaciones anteriores como un envoltorio de cocina.