

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 964**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/34</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)
<b>B65D 65/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2018 PCT/EP2018/077012**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019 WO19081176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2018 E 18778949 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2023 EP 3700749**

54 Título: **Estructura laminada para envase de barrera biocompatible**

30 Prioridad:

**24.10.2017 EP 17198039**

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

**29.05.2023**

73 Titular/es:

**RENOLIT SE (100.0%)  
Horchheimer Strasse 50  
67547 Worms, DE**

72 Inventor/es:

**BLOK, JAKOB ROBERT;  
VON KIRCHBACH, HANS PAUL HENNING y  
KARSTEN, PETRUS JOHANNES ANTONIUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 941 964 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

Estructura laminada para envase de barrera biocompatible

5 La presente invención proporciona y se refiere en general a una estructura laminada de barrera tenaz, flexible y no termorretráctil que tiene una pluralidad de capas poliméricas extruidas alternantes a partir de polímeros biodegradables y/o polímeros originados a partir de fuentes al menos parcialmente renovables. La pluralidad de capas se construye de un modo que proporcione funciones de barrera a los gases, a los aromas y a la humedad, flexibilidad, transparencia intrínseca y tenacidad superiores que son útiles para aplicaciones de película de envasado médica, para alimentos y  
10 otras.

Se conoce ampliamente en la industria del envasado envasar alimentos (por ejemplo, carne, pescado, queso), productos alimenticios líquidos (tales como leche o zumo de frutas) así como productos médicos y otros (tales como dispositivos médicos; medicación y fluidos enterales, parenterales (totales), tópicos; células vivas; productos para el cuidado personal tales como fragancias, vendajes, toallitas) en un envase tal como recipientes, bolsas, bandejas y botellas que están contruidos a partir de material polimérico (es decir de plástico), a menudo material de película de múltiples capas.  
15

Hay un gran interés en el desarrollo de polímeros y estructuras poliméricas que estén hechas a partir de fuentes renovables, denominados a menudo de base biológica, que sean respetuosos con el medio ambiente (ecológicos), por ejemplo, que no contaminen la tierra, el mar o nuestra atmósfera durante décadas. El uso de tecnologías de procesamiento innovadoras es una estrategia importante para reducir la dependencia de combustibles fósiles y respaldar la transición hacia un futuro más verde y más sostenible. También hay un gran interés por desarrollar polímeros y estructuras poliméricas biodegradables con propiedades físicas, mecánicas y bioquímicas ajustables y los polímeros biodegradables atraen un gran interés para aplicaciones tanto biomédicas como ecológicas. El término fuentes renovables se usa en el presente documento para designar un recurso que se repone para superar el agotamiento provocado por la utilización y el consumo ya sea a través de procesos biológicos u otros que se producen de manera natural en una cantidad finita de tiempo en una escala de tiempo humana. Específicamente, las fuentes renovables son materiales de partida que se derivan exclusivamente de organismos vivos, preferiblemente de microorganismos, plantas, hongos y productos animales o excrementos, en oposición a materiales de partida de combustible fósil tal como petróleo, gas y otras fuentes que necesitan tiempos muy largos en comparación con el periodo de vida humano para formarse. Con respecto a la energía, la energía solar, hidráulica y eólica así como el biogás están cubiertos. Los materiales de fuentes renovables se denominan también "de base biológica" o "bio-..." en el presente documento. En el caso de los polímeros, al menos uno, preferiblemente más de uno y lo más preferiblemente todos los monómeros son de fuentes renovables. El término materiales biocompatibles significa o bien materiales hechos al menos parcialmente, de manera preferible esencialmente y de la manera más preferida exclusivamente, de fuentes renovables o materiales biodegradables o materiales biodegradables hechos parcial o exclusivamente de fuentes renovables. Biodegradable significa que el material se disgrega para dar productos que no son nocivos para el medio ambiente en el plazo de un tiempo comparable con o más corto que un periodo de vida humano cuando se deja en el medio ambiente.  
20  
25  
30  
35  
40

Para el envasado hay también un gran interés por el desarrollo de polímeros y estructuras poliméricas con una alta barrera al oxígeno, al dióxido de carbono, al agua (humedad) y a vapores orgánicos (aromas). Se han hecho varias propuestas para mejorar las propiedades de barrera de sustratos poliméricos.  
45

Un enfoque común usa el recubrimiento de una capa inorgánica encima de un sustrato polimérico, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1629543 B1 y US 8486488 B2. Sin embargo, la formación de defectos en el recubrimiento, como agujeritos o grietas, conduce a menudo a la formación de una ruta de difusión. Esto arruina las propiedades de barrera a lo largo del tiempo. Otra desventaja es que el recubrimiento tiene que aplicarse a una estructura de base en un proceso secundario.  
50

La incorporación de cargas inorgánicas sólidas para mejorar las propiedades de barrera a los gases de polímeros también se ha usado ampliamente y se describe, por ejemplo, en el documento WO 2001/096661 A1. Sin embargo, la incorporación de tales cargas en grandes cantidades complica el procesamiento debido al aumento inherente en la viscosidad de la masa fundida. La incorporación conduce a menudo también a una pérdida de propiedades ópticas como el brillo y la transparencia o crea heterogeneidad.  
55

Un enfoque adicional es el uso de películas a partir de polímeros con propiedades de barrera funcionales. No hay muchos tipos de polímeros disponibles comercialmente que tengan suficientes propiedades de barrera funcionales frente al oxígeno, al nitrógeno, al dióxido de carbono y a vapores orgánicos. En general se conocen, entre otros, copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), policetona (POK) y poliamida (PA). Un tipo más especial es una calidad para película de poli(alcohol vinílico) (PVOH). Solo ciertas calidades de poliamidas y PVOH son degradables o compostables en el suelo o el agua (de mar) en menos de un par de años y son o pueden hacerse de fuentes renovables. Por ejemplo, la POK puede hacerse a partir de bioetileno y monóxido de carbono. Además se conocen el grupo de poli(carbonatos de alquileno) como PEC (poli(carbonato de etileno)), PPC (poli(carbonato de propileno)), PBC (poli(carbonato de butileno)), PCHC (poli(carbonato de ciclohexano) hechos a  
60  
65

partir de óxido de alquileo y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Especialmente, el PEC presenta buenas propiedades de barrera frente a los gases y los aromas.

5 Las películas a partir de estos polímeros son capaces de proporcionar la barrera deseada, pero casi siempre carecen de otra propiedad deseada o necesaria o son comparativamente caras. Otros polímeros que proporcionan películas con propiedades de barrera son polímeros o copolímeros hechos a partir de, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, metilpenteno, norborneno y similares con o sin un componente de éster o acrilato menor como acetato de vinilo (EVA), acrilato de metilo (EMA). Tienen buenas propiedades de barrera frente al agua (humedad), pero carecen de propiedades de barrera frente a los gases y los aromas. Una excepción es el poliisobutileno, que tiene propiedades de barrera medias frente a los gases. Hasta la fecha, también bloques constructivos (por ejemplo, monómeros) para polímeros pueden generarse a partir de biomasa, materias primas son, por ejemplo, maíz, soja, trigo, colza, azúcar, lino, girasol, gramíneas. Tras el pretratamiento de celulosa pueden generarse, entre otros, etanol, butanol, acetona e hidrógeno. Tras el pretratamiento de biomasa puede generarse hemicelulosa y tras la modificación química, por ejemplo, ácido levulínico, hidroximetilfurfural y furfural. A partir de biomasa también lignina, a partir de la que pueden recogerse vainillina y ésteres vinílicos. De la fermentación de biomasa pueden recogerse ácidos cítrico, láctico, succínico, azelaico, itacónico, aspártico, glutámico, levulínico y muchos más ácidos carboxílicos, incluyendo ácidos dicarboxílicos. A partir de azúcar lignocelulósico puede hacerse un ácido importante, por ejemplo, ácido furanodicarboxílico (2,5-FDCA). También pueden obtenerse isosorbidas, ácidos grasos, lisina y muchos otros a partir de fuentes renovables naturales. A partir de estos productos intermedios pueden crearse todas las clases de termoplásticos y elastómeros, como poliuretanos, poliamidas, poliésteres, glicopolímeros, amidas de poliéster, poli(éster)carbonatos e incluso pueden polimerizarse poliolefinas mediante procesos (en su mayor parte catalíticos) ampliamente conocidos en la técnica.

25 En muchos casos se crean propiedades de barrera mejoradas usando películas con una pluralidad de capas, las denominadas películas multicapa, para combinar, por ejemplo, propiedades de barrera al vapor de agua y de barrera a los gases. Tales películas se describen en muchos artículos y patentes, aunque no solo para su uso en envases. En aplicaciones especialmente para el envasado de alimentos se usan ampliamente estructuras de PA/EVOH/PA (véanse, por ejemplo, los documentos US 4407873 A; US 4640852 A; EP 1314758 A1; EP 1658175 B1 o US 5154789 A) para formar las capas de núcleo centrales para el envase de barrera. El EVOH es un material de barrera al oxígeno muy bueno, pero es frágil y tiene la tendencia a rajarse (tal como se advierte también en los documentos US 4828915 A y EP 64330 B1) con el resultado de que pierde parte de su función de barrera. Se encontró que para reducir esta pérdida, el EVOH puede protegerse en ambos lados mediante una capa de PA. Para permitir la impresión y el sellado, habitualmente se añaden capas de piel o externas con buena imprimibilidad y/o capacidad de sellado. La estructura más básica a este respecto es una película de siete capas que consiste en el núcleo de barrera PA/EVOH/PA, dos capas de piel de poliolefina (PO) o copolímero de olefina (coPO) como polietileno (PE), polipropileno (PP) o copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), y dos capas de unión (a menudo poliolefina o copolímero de olefina injertado con anhídrido maleico, MAH-g-PO o MAH-g-coPO, por ejemplo, MAH-g-EVA o MAH-g-EMA) para garantizar la adhesión de la piel y el núcleo, dando como resultado una estructura laminada (co)PO/unión/PA/EVOH/PA/unión/(co)PO. Hay muchas calidades de EVOH que varían en el contenido de etileno de desde aproximadamente el 23 hasta el 50% en moles y hay incluso más variantes y calidades de PA (por ejemplo, PA6, PA6,6, PA4,6, PA 4,10, PA6,10, PA10,10, PA10,12, MXD6, PA11, PA12, PA6,12) a partir de las que se hacen PA11, PA 4,10, PA6,10, PA10,10 y PA10,12, por ejemplo, (en su mayor parte o parcialmente) de fuentes renovables (por ejemplo, semillas de ricino; aceite de colza; ácido succínico, adáptico, azelaico y sebácico de procesos de fermentación; 1,4-butanodiamida a partir de ácido succínico biológico, por ejemplo). Otro grupo de poliamidas de base biológica son PA6F, PA8F, PA10 y PA12F, que son poli(hexa-, octa-, deca- y dodecаметilenfuranodicarboxilicamidas). Así que hay muchas variaciones de tales estructuras de siete capas posibles. Se han presentado muchas solicitudes de patente para diversas aplicaciones incluyendo el envasado de alimentos y aplicaciones secundarias como la película retráctil usada alrededor de botellas, o carne, por ejemplo, pero también un envase que requiere propiedades de barrera al olor como una película para bolsas de ostomía y envase de piel para carne, pescado, productos de pescado y productos de carne. También se conocen combinaciones de EVOH y PA en toda las clases de variaciones (véanse, por ejemplo, los documentos US 4990562 A, US 5003002 A y US 5286575 A).

55 El documento WO 02/056930 A2 se refiere a dispositivos médicos, especialmente catéteres y balones, para los que se dice que tienen una mejor resistencia a la tensión haciendo las paredes a partir de estructuras multicapa formadas de capas alternantes de polímeros blandos y duros. No se discuten propiedades de barrera frente al vapor de agua, al oxígeno, etc. El documento EP 2 716 445 A1 describe estructuras multicapa útiles como revestimientos internos de neumáticos. Las estructuras se basan en capas de barrera y de elastómero alternantes, las combinaciones de elastómero mencionadas deben tener el elastómero como fase de matriz.

60 Para hacer películas que tengan buenas propiedades de barrera frente a los gases, los aromas y el agua (humedad) ya sea mediante laminación o coextrusión se requiere un cierto grosor mínimo de la capa de barrera. Una buena barrera para el oxígeno tiene una tasa de transmisión del mismo de menos de 10 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·día·bar al 85% de HR (humedad relativa) a temperatura ambiente (TA; ~21°C). Usando, por ejemplo, una estructura de película con un 32% en moles de etileno en el EVOH, la capa de EVOH debe tener un grosor de aproximadamente 15 μm para conseguir una buena propiedad de barrera. Sin embargo, el EVOH y también el PVOH son polímeros bastante rígidos a TA y por debajo, al menos aquellas calidades de EVOH que tienen menos del 40% en moles de etileno en la estructura del

copolímero. Su alargamiento a la rotura a TA es bastante bajo y se rompe de manera frágil (como el vidrio) bajo fuerzas de tensión, flexión, impacto y alargamiento.

5 También se conoce que la flexibilidad del EVOH puede aumentarse mediante la combinación con todas las clases de cauchos y elastómeros, incluyéndose adicionalmente a menudo compatibilizadores, véase, por ejemplo, el documento US 8470922 B2. La primera modificación de este tipo fue la adición de partículas de caucho o elastoméricas a poliestireno vítreo para crear poliestireno de alto impacto (HIPS). Un caucho es un elastómero reticulable, que tras el procesamiento y curado (vulcanización) ya no puede extruirse en forma fundida. Por el contrario, los elastómeros termoplásticos (TPE) son polímeros extruibles en forma fundida con propiedades similares al caucho a TA. No están reticulados químicamente de manera permanente, las reticulaciones son físicas. Sin embargo, la transparencia y la homogeneidad de la fase de caucho dispersada pueden ser un problema. No se considera en la patente mencionada, dado que esto no es relevante para la aplicación descrita en la misma.

15 Otro punto es que las fases de caucho y la elastomérica solo contribuyen de manera marginal a la tenacidad del polímero modificado para impacto. Aunque no se entiende completamente, se cree que diversos parámetros como la fracción en volumen de la fase de caucho y la fase de elastómero, su tamaño de partícula, el grado de adhesión entre las partículas y la matriz, y el grosor de las capas de polímero modificado influyen en los efectos conseguidos como la formación de grietas, crecimiento y rotura alrededor de las partículas de caucho o elastoméricas. Todos estos factores se consideran habitualmente en la elección de materiales para una estructura laminada. La tenacidad está determinada por variables extrínsecas tales como dimensiones de muestra, geometrías de muesca, velocidad y temperatura de prueba, y parámetros intrínsecos tales como la estructura y microestructura molecular o la morfología. Se puede hacer una película más tenaz influyendo en los parámetros intrínsecos.

25 También se conoce, por ejemplo, para laminados multicapa a partir de policarbonato y poli(estireno-acrilonitrilo) que propiedades tales como la tenacidad y la ductilidad mejoran cuando aumenta el número de capas, es decir su grosor disminuye, véanse, por ejemplo, las dos primeras páginas de Ma *et al.*, "Thickness effects in microlayer composites of polycarbonate and poly(styreneacrylonitrile)", J. Mat. Science 25 (1990) págs. 2039-2040. El proceso de deformación solo existe si la tensión en la película orientada está por debajo de la tensión de rotura, mientras que la tensión en la matriz conectada no deformada supera el límite elástico. Este principio puede aplicarse en general a sistemas poliméricos. Al disminuir el grosor de capa, estas condiciones se aproximan, dando como resultado una continuación del proceso de deformación.

35 Otros factores que se consideran en la selección de materiales para una estructura laminada incluyen el coste y la capacidad de reciclado, capacidad de compostado y (bio)degradabilidad de los materiales usados así como la cantidad total de materiales necesaria que determina la cantidad de residuo producido.

40 En particular, sería deseable tener películas poliméricas multicapa de mayor rendimiento, ecológicas y de menor coste. Un mayor rendimiento incluye proporcionar películas multicapa con menores pesos base y mejor huella de carbono al tiempo que se proporcionan las funciones de barrera necesarias que son comparables a o superan las propiedades de los laminados existentes. Por tanto, un objeto de la invención es mejorar la técnica conocida.

45 Hemos encontrado sorprendentemente que es posible obtener estructuras laminadas más biocompatibles con propiedades de barrera, flexibilidad, transparencia y tenacidad aumentadas sin hacer una capa de barrera polimérica en global más gruesa mediante microestratificación. Preferiblemente, pero no necesariamente, las propiedades se mejoran adicionalmente mediante la introducción de un elastómero biológico/renovable como segunda fase. Según la invención, los polímeros A and B y, si están presentes, también los elastómeros C y D son al menos parcialmente de fuentes renovables, y preferiblemente todos son en la medida de lo posible de base biológica. Cuando se fabrica la estructura mediante un proceso de extrusión de película soplada de una etapa, preferiblemente se basa también en los conceptos de enfriamiento brusco con agua y de control de la relación de soplado.

50 Por consiguiente, la presente invención proporciona una estructura laminada que comprende una pila alternante de capas de diferentes tipos de polímeros A y B que tienen la secuencia  $-A-[B-A-]_n$  siendo n desde 4 hasta 36, un grosor de capa de las capas A y B de menos de 3  $\mu\text{m}$ , normalmente menos de 1  $\mu\text{m}$ , siendo A y B polímeros termoplásticos basados al menos parcialmente en fuentes renovables y teniendo el polímero termoplástico B propiedades de barrera funcionales frente a la transmisión de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, vapores orgánicos. Preferiblemente, los polímeros A y B están cada uno combinado con un elastómero termoplástico C y D, hechos de manera especialmente preferida al menos parcialmente de bloques constructivos poliméricos renovables (por ejemplo, monómeros), formando las combinaciones de polímeros AC y BD, en las que la cantidad de los elastómeros termoplásticos C y D en las combinaciones es en cada caso de desde el 3 hasta el 45% en peso, y siendo el polímero termoplástico B y el elastómero D esencialmente incompatibles y estando compuesta la pila alternante de capas  $-AC-[BD-AC-]_n$  siendo n desde 4 hasta 36 y siendo el grosor de capa de las capas AC y BD de menos de 3  $\mu\text{m}$ , normalmente menos de 1  $\mu\text{m}$ .

65 La microestratificación de capas de polímero o capas de combinación de polímeros para obtener una pila de capas alternantes con un grosor por debajo de 3  $\mu\text{m}$  influye esencialmente en la morfología y la estructura molecular de los polímeros usados. De ese modo, se vuelven más dúctiles y enmarañados. Lo primero potencia la flexibilidad y lo segundo impide la delaminación y/o rotura de las capas.

La introducción de una segunda fase en forma de partículas poliméricas elastoméricas dispersadas C y D en una capas poliméricas A y B, respectivamente, controla los mecanismos de deformación locales, como el cuarteado o agrietamiento y en consecuencia la rotura de las capas especialmente en capas delgadas por debajo de 3  $\mu\text{m}$ . Ahí, AC designa una combinación de polímero A con partículas poliméricas elastoméricas C, y BD una combinación de polímero de barrera B con partículas poliméricas elastoméricas D. El comportamiento de endurecimiento macroscópico y de deformación intrínseca depende del contenido de caucho/elastómero y la morfología microscópica. La cavitación en la fase de elastómero es esencial para la deformación plástica. Los eventos de cavitación conducen a una redistribución de las tensiones en la matriz circundante y fomentan una deformación plástica efectiva mediante un proceso de fluencia por corte de la matriz. Antes de la cavitación, las tensiones en la superficie de una partícula elastomérica están determinadas por su módulo de compresibilidad y su esfuerzo volumétrico. Una vez que se forma un hueco, el esfuerzo volumétrico dentro de la fase elastomérica, y por tanto también las tensiones normales en la superficie de las partículas, caen aproximadamente hasta cero, de modo que la partícula se convierte de manera efectiva en un hueco. En consecuencia, el módulo de un elastómero determina su capacidad de cavitación. Los elastómeros con un módulo disminuido y por tanto una resistencia a la cavitación decreciente son más efectivos como agentes endurecedores, mientras que una reticulación intensa de la fase de caucho impide el proceso de cavitación.

En el método preferido de fabricación de la estructura laminada se aplica extrusión de película soplada con enfriamiento brusco con agua y orientación de las cadenas de polímero controlando la relación de soplado.

El enfriamiento brusco con agua de la burbuja de película influye en el crecimiento de cristales en polímeros semicristalinos. Al enfriar la película rápidamente con agua, el denominado enfriamiento brusco con agua, los polímeros cristalinos o semicristalinos son más transparentes y flexibles debido a cristales de menor tamaño. El proceso de cristalización puede alterar una microestructura ya organizada, inhibir la organización de microestructuras o inducir una transición entre dos morfologías diferentes. La morfología final tras la cristalización depende de si las muestras se enfrían desde una masa fundida separada de microfase o cristalizan desde una disolución o masa fundida homogénea. Además, la presencia de bloques amorfos afecta a la cinética de cristalización. En el caso de polímeros vítreos, amorfos y semicristalinos, el enfoque básico es que la red de enmarañamiento se conserva tras el enfriamiento brusco en el estado vítreo. Las características de la red de enmarañamiento, como el peso molecular entre enmarañamientos,  $M_e$ , puede estimarse en la masa fundida a partir del módulo de meseta de caucho aparente. Aplicando el concepto clásico de elasticidad de caucho, la relación de estiramiento máxima de una red  $DR_{\text{max}}$  cambia a escala con  $M_e^{1/2}$ . La tenacidad se determina principalmente mediante el esfuerzo a la rotura de estiramiento de la red de enmarañamiento hasta su alargamiento máximo, siguiendo este análisis simple puede deducirse fácilmente que, por ejemplo, el poliestireno presenta una  $DR_{\text{max}}$  de aproximadamente el 310% y, por ejemplo, el policarbonato del 150% y el EVOH de hasta el 600% en cuanto a ciertas variantes de poliamidas. En la práctica, la mayoría de los polímeros no alcanzan su nivel de  $DR_{\text{max}}$  máximo macroscópicamente debido a procesos de agrietamiento incontrolados, impurezas (como geles) y aditivos (in)orgánicos.

La orientación mediante el alineamiento de las cadenas poliméricas se consigue a través del control de la relación de soplado. La orientación se realiza en la fase fundida, con el fin de minimizar la contracción y la fluencia durante la utilización (es decir efectos de memoria) de las películas poliméricas. No se desea contracción para películas que se someten a alguna clase de esterilización, pasteurización, tratamiento en autoclave, microondas o proceso de cocción. Tampoco se desea una fluencia intensa de la película (cambio en la dimensión bajo tensión a lo largo de un periodo de tiempo).

El inicio de grietas y la propagación de grietas se ven influidos marcadamente por la microestructura y la dirección de las regiones laminares. Si las laminillas están ordenadas en perpendicular a la dirección de las grietas, es decir en paralelo a la dirección de tracción, las grietas se detienen en la línea límite de las laminillas apiladas. En las regiones microscópicas, los denominados granos, los microdominios laminares están orientados de manera preferencial, pero la dirección de orientación difiere de aquella en los granos adyacentes. La estructura global puede tomarse como un conjunto de granos. Las laminillas apiladas orientadas en paralelo al campo de tensión aplicado son más efectivas a la hora de detener las grietas que una única laminilla. Además, la orientación local de la morfología en los granos conduce al desvío de las grietas: la propagación de las grietas no se produce en perpendicular al campo de tensión externo en todos los casos. En una película colada de tolueno, los granos con pilas de laminillas orientadas hacia la dirección de la tensión son elementos de detención de grietas efectivos.

Según la invención, es posible proporcionar una estructura laminada de envasado multiusos que muestra propiedades mecánicas y de barrera superiores a un grosor global bajo, lo que es también ecológico. La estructura laminada según la invención no solo es efectiva en cuanto a las propiedades de barrera a los gases, sino también en cuanto a las propiedades de barrera a los aromas y de barrera al vapor de agua y tiene propiedades mecánicas mejoradas tales como tenacidad, resistencia a la perforación, resistencia al impacto y resistencia al inicio y a la propagación del rasgado. La estructura laminada según la invención está hecha a partir de polímeros que al menos parcialmente, de manera preferible principal o completamente, se derivan de fuentes renovables. En algunas realizaciones, la estructura es también biodegradable.

## ES 2 941 964 T3

La estructura tiene una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR, *water vapor transmission rate*) de menos de 5 g de H<sub>2</sub>O por m<sup>2</sup> en 24 horas a 23°C y un 85% de HR (norma DIN 53122). Además, la estructura tiene una tasa de transmisión de oxígeno (OTR, *oxygen transmission rate*) de menos de 10 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> por m<sup>2</sup> en 24 horas a 23°C y al 50% de HR (norma ASTM D 3985).

5 Normalmente se desea que las estructuras laminadas flexibles y tenaces tengan las siguientes características mecánicas:

10 Flexibilidad expresada, por ejemplo, como módulo de tracción, medido según la norma ISO 527-1,2,3/ASTM D882 (a 23°C y el 50% de HR): < 400 MPa, preferiblemente < 250 MPa, lo más preferiblemente en el intervalo de 75 - 150 MPa.

15 Resistencia a la tracción a la rotura (o resistencia a la tracción final) medida según la norma ISO 527-1,2,3/ASTM D882: >10 MPa, preferiblemente >15 MPa, pero menos de 40 MPa.

Alargamiento a la rotura medido según la norma ISO527-2,3/ASTM D882: > 200%, preferiblemente > 300%, pero menos del 800%.

20 La resistencia al impacto puede medirse según varios métodos:

- Izod según la norma ASTM D256 con muescas a 23°C en J/m: preferiblemente: sin rotura
- Izod según la norma ISO 180 (1A) con muescas en J/m<sup>2</sup>: preferiblemente sin rotura
- Resistencia al impacto de Charpy con muescas medida según la norma ISO 179 en KJ/m<sup>2</sup>: preferiblemente sin rotura.
- Resistencia al impacto con tracción según la norma ISO 8256 A1 con muescas a 23°C: preferiblemente por encima de 160 KJ/m<sup>2</sup>.
- Resistencia al impacto por dardo según la norma ASTM D1709: preferiblemente por encima de 250 g.
- Impacto de Spencer medido según la norma ASTM D3420: preferiblemente por encima de 30 J/mm.

35 Resistencia al desgarro de Elmendorf medida según la norma ISO 6383-2/ASTM D1922 de al menos aproximadamente 2 N, preferiblemente por encima de 3 N.

40 La tenacidad a la tracción puede determinarse mediante pruebas de esfuerzo de tensión tal como se describe en las normas ASTM D638, ASTM D882 e ISO 527 (por ejemplo, la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa, que es el área bajo una curva de tensión-esfuerzo) debe ser > 15 MJ/m<sup>3</sup>, preferiblemente > 25 MJ/m<sup>3</sup> y lo más preferiblemente > 40 MJ/m<sup>3</sup>.

45 La resistencia a la perforación (energía de penetración total), prueba hecha usando una norma ASTM F1306-90 o DIN EN 14477 similar, debe ser de al menos 15 J, preferiblemente más de 25 J.

50 Por tanto, la estructura laminada es, entre otros, adecuada para su uso como material de envasado que puede usarse en máquinas envolventoras de flujo horizontal y vertical (HFFS y VFFS), en máquinas de elaboración de bolsas incluyendo máquinas de bolsas de base estable, en máquinas de termoconformado como bandas superiores o de conformado, máquinas de envasado de piel y en equipos de sellado de bandejas como película de tapa o de envasado de piel. Es especialmente adecuada para uso médico, por ejemplo, como película de ostomía y para el envasado de medicación parenteral (total) (líquida), enteral y tópica (por ejemplo, fármacos, nutrición) y para hacer bolsas y recipientes de cultivo celular y almacenamiento (2D, 3D); y para su uso en aplicaciones de envasado de alimentos como revestimientos de bolsa en caja y películas de tapa. Un uso preferido adicional es el envasado de cosméticos y artículos de higiene personal.

55 Las propiedades de barrera se proporcionan mediante una pila de microcapas alternantes de polímeros A y B o combinaciones de polímeros AC y BD, también denominada pila de barrera en el presente documento. En una realización, el polímero A es una poliamida (PA) al menos parcialmente de base biológica. La PA puede ser un tipo nucleado. Nucleación de la poliamida significa añadir un agente de nucleación inorgánico que forma un número relativamente grande de puntos de inicio de la cristalización (sitios de nucleación) dando como resultado una poliamida con un nivel relativamente alto de cristalinidad, mediante lo cual las esferulitas reales son más pequeñas que en la versión no nucleada. Una poliamida nucleada de este tipo proporciona una barrera a los gases relativamente alta en comparación con la versión no nucleada. El polímero A también puede ser una biopoliolefina injertada con anhídrido maleico (por ejemplo, sus bloques constructivos monoméricos hechos de fuentes renovables) (MAH-g-PO) o copolímero de olefina injertado con anhídrido maleico (MAH-g-coPO) o una combinación del mismo con poliolefina o

copolímero de olefina. El polímero A puede ser además un biopolímero a base de diácido como poli(succinato de alquileño) o un ionómero (ION). Estos copolímeros pueden estar injertados con un anhídrido, por ejemplo, PO-g-MAH, y pueden usarse copolímeros injertados como combinaciones con las poliolefinas y/o copolímeros no injertados. Especialmente, MAH-g-(co)PO se usa habitualmente como combinación de un denominado concentrado de (co)poliolefina injertada con la (co)poliolefina no injertada del mismo tipo. El polímero A puede ser todavía adicionalmente una policetona o una combinación de PA y copolímero de etileno-alcohol vinílico. El polímero B es preferiblemente un poli(carbonato de alquileño) (PAC, por ejemplo, PEC, PPC, PBC, PCHC), poli(carbonato de 1,3-glicerol) mezclado eventualmente con poli(succinato de tetrametileno) o una policetona (POK) o un poli(alcohol vinílico) (PVOH) o copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) hecho de bioetileno y un éster vinílico biológico modificado o una mezcla o combinación de EVOH o POK o PVOH o PAC con PA, estando la PA preferiblemente presente en una cantidad de menos del 40% en peso y siendo al menos parcialmente de una fuente renovable.

Las combinaciones de polímeros usadas preferiblemente AC y BD pueden comprender también mezclas o combinaciones de dos o más resinas termoplásticas con dos o más elastómeros termoplásticos. Los polímeros usados están disponibles comercialmente, por ejemplo, PVOH y EVOH de Kuraray (EVAL) o Nippon Gosei. PA adecuadas están disponibles, por ejemplo, de BASF, DSM, EMS-Grivory, Arkema, Evonik, Dupont, Suzhou Hipro Polymers y Solvay. POK está disponible de, por ejemplo, Hyosung. Los PAC están disponibles de, por ejemplo, Empower Materials Inc o SK Inc o Novomer.

Si se usa un elastómero D para el polímero B, preferiblemente también cuando se usa un elastómero C para el polímero A, el elastómero debe ser incompatible con el polímero termoplástico, es decir no adherente y estar dispersado uniformemente sin contacto intenso de los dominios de elastómero entre sí dentro de la matriz. Preferiblemente, el tamaño de los dominios (que es la fase dispersada que parece partículas esféricas o elípticas, pero son de hecho un manojo coagulado de cadenas elastoméricas) debe ser de menos de 400 nm, lo que está por debajo de la longitud de onda de la luz visible para garantizar una buena transparencia. Los elastómeros C, D están formando la fase dispersada en esta invención.

Elastómeros termoplásticos C y D adecuados para la combinación con el polímero A y B son, por ejemplo, elastómeros de fuente renovable como poli(carbonato de trimetilo), poli(lactato/butanodiol/sebacato/itaconato) con al menos un 40% en moles de ácido láctico, el elastómero de tribloque de poli(L-lactida)-b-polimirceno-b-poli(L-lactida), un elastómero de poliéster como Hytrel RS (Dupont) o poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato o co-b-hidroxivalerato) (C.J Cheil Jedang Corp, antigua Metabolix Inc.), un copolímero de tribloque a partir de poliitaconato y amida poliitaconica, copolímeros de bloque de metacrilato de vainillina o dimetacrilato de glicerol (el último presenta una alta estabilidad térmica con respecto a las resinas de ésteres vinílicos convencionales en las que se usa estireno y puede actuar así como sustituto de base biológica adecuado para estireno), poli(sebacato de glicerol) (PGS, también denominado bio caucho), poli(eterglicol de tetrametileno), y combinaciones de los mismos. Normalmente, si se usa, la cantidad de elastómero C y D oscila entre el 3 y el 45% en peso, preferiblemente entre el 5 y el 25% en peso, con respecto al peso total de la combinación de polímeros AC y BD. Si el polímero A es PA, entonces el elastómero C es preferiblemente incompatible. El polímero termoplástico B y el elastómero D son esencialmente incompatibles, es decir forman fases independientes que esencialmente apenas se mezclan a nivel molecular. En general forman una fase continua y una fase dispersada en forma de cadenas elastoméricas esféricas o elípticas algo estiradas o no coaguladas.

Los polímeros termoplásticos combinados con elastómero tal como se describe presentan un comportamiento dúctil en lugar de un comportamiento frágil. Esto puede apoyarse de manera sinérgica controlando el tamaño de los cristales a través de enfriamiento brusco de la película polimérica fundida rápidamente con agua fría en un proceso de película soplada enfriada bruscamente con agua. Además, hacer las capas más delgadas de 3  $\mu\text{m}$  da como resultado la orientación de las combinaciones de polímeros de modo que pierden un grado de libertad. Esto no puede recuperarse tras recalentar la película hasta el comienzo de su trayectoria de fusión (inicio de la curva de fusión en una medición de DSC, según las normas ISO 11357-3; ISO 3146; ASTM D 3418) de la capa de fusión más baja. En consecuencia, las cadenas están atrapadas en un estado metaestable, y una película hecha correspondientemente ya no se contrae ni presenta fluencia significativamente. Esta es una propiedad importante especialmente para un envase médico. Un envase médico normalmente necesita poder esterilizarse, lo más a menudo mediante vapor o agua caliente presurizada o EtO (óxido de etileno) a temperaturas elevadas o poder pasteurizarse a temperaturas elevadas. La contracción en todos los casos no debe ser mayor del 10% en todas las direcciones, preferiblemente menos del 5%. Las temperaturas de esterilización cuando se usa vapor o agua caliente presurizada es 121°C (250°F). Las temperaturas de tratamiento en autoclave son de desde 121°C hasta 135°C y EtO y la pasteurización se realiza comúnmente en el intervalo de desde 65 hasta 85°C, tal como se describe en las farmacopeas europea, estadounidense, japonesa, china y en la FDA CFR 21. El grosor de la pila de barrera de capas alternantes A y B o AC y BD oscila habitualmente entre 4 y 60  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 4 y 30  $\mu\text{m}$ .

La estructura laminada puede incluir y a menudo incluye una o más capas poliméricas funcionales adicionales (preferiblemente de fuentes renovables), por ejemplo, capas que fomentan la resistencia al impacto o la rigidez o capas de piel o una capa con un colorante aprobado para alimentos, o que mejora la imprimibilidad, o que proporciona un tacto suave, o que añade color, o que mejora o potencia el sellado o que mejora la biodegradabilidad o la capacidad de compostado en el mar o el suelo. Estas capas adicionales pueden laminarse a cada lado de la pila alternante.

Capas de unión pueden estar interpuestas y se interpondrán para mejorar la adhesión de capas adyacentes cuando sea necesario. Un grosor total típico de la estructura laminada con capas funcionales añadidas oscila entre 15 y 400 µm, preferiblemente entre 25 y 250 µm. Normalmente, pero no de manera limitante, las capas de piel previstas para el sellado y la impresión tienen un grosor que oscila entre el 5 y el 35% del grosor de película total.

5 Una capa de piel preferida es, por ejemplo, una capa que puede sellarse bien. Materiales útiles son homopolímeros de bioetileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y copolímeros más preferidos de bioetileno y 1-alquenos, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, las denominadas alfa-olefinas, o copolímeros de bioetileno con acetato de vinilo, metilo o etilo o acrilato de butilo, o ionómeros de base acrílica (ION), o copolímeros de bioetileno con una baja cantidad de olefinas cíclicas como norborneno o combinaciones y mezclas de los mismos. Los materiales pueden incluir un bioelastómero, preferiblemente en una cantidad de menos del 30% en peso. La estructura laminada con una capa de piel de este tipo puede sellarse mediante calor, mediante calentamiento por impulsos, mediante inducción y mediante frecuencia ultrasónica o alta frecuencia, la última solo en el caso de polímeros polares (asimétricos). El sellado de esta capa funcional puede hacerse consigo misma o con otra capa de piel de película de este tipo o con un papel (textil) o (recubierto) no tejido o Tyvek®.

20 Se añade una capa de piel preferida adicional para proporcionar imprimibilidad. La mayoría de los biopolímeros son polares o algo polares y pueden imprimirse bien. También biopoliolefinas con una cantidad menor de un éster o poliolefina injertada pueden potenciar la imprimibilidad. El grosor de una capa de piel extruible está generalmente en el intervalo de desde 5 hasta 30 µm. La capa de piel puede ser también un recubrimiento delgado (unos pocos µm o menos) como, por ejemplo, un recubrimiento a base de acrilato, por ejemplo, incluso con partículas de nanoarcilla en el mismo. La estructura laminada con una capa de piel de este tipo tiene una buena imprimibilidad usando una o más de las diferentes técnicas de impresión usadas comúnmente (por ejemplo, flexografía, impresión en huecograbado, impresión offset).

30 A menudo se añaden dos capas de piel, una capa de piel para permitir el sellado y otra para permitir la impresión en el lado opuesto de la pila de barrera. Estas capas de piel también pueden elegirse de modo que una (o ambas) proporcione imprimibilidad y capacidad de sellado. Materiales apropiados se conocen en la técnica.

35 En una realización se incluye una capa que fomenta la resistencia al impacto que mejora la resistencia a la perforación de la estructura laminada. Una capa que fomenta la resistencia al impacto preferida puede estar hecha a partir de poliésteres, poliesteramidas y poliuretanos generados (parcialmente) a partir de lignina o ésteres vinílicos de vainillina. Normalmente, pero no de manera limitativa, una capa de este tipo puede oscilar en grosor entre el 10% y el 70% del grosor de película total.

40 En una realización se incluye una capa que fomenta la rigidez para aumentar la rigidez de la estructura laminada. Una capa que fomenta la rigidez preferida puede estar hecha a partir de, por ejemplo, poliésteres de base biológica, furanoatos, por ejemplo, poli(furanoato de etileno) (Avantium), poliamida (PA) u otros polímeros rígidos, pero preferiblemente tenaces. Normalmente una capa que fomenta la rigidez no es muy gruesa, lo más a menudo, pero no de manera limitativa, está en el intervalo del 2 al 15% del grosor de película total.

45 Así, las capas de piel están hechas a partir de polímeros de base biológica, como poli(succinato de butileno) (PBS) (propiedades como LDPE), poli(etileno (o propileno o butileno)-2,5-furanodicarboxilato) (PEF; PPF, PBF) con propiedades comparables a poli(tereftalato de etileno) (PET), ácido polidihidroxiacético (PHFA) también con propiedades comparables a PET, poli(etileno-2,5-furanodicarboxilato-co-etileno-succinato) (PEFS) disponible de, por ejemplo, Canon, Avantium, Mitsubishi, Showa Denko. Las capas de piel también están hechas a partir de polímeros de base biológica como poli(hexa (u octa o deca o dodeca) metileno-furanodicarboxiamida) comercializada por, por ejemplo, Dupont, poli(succinato de butileno-co-azelato de butileno, poli(butileno-succinato-co-tereftalato) (PBST), poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) comercializado por, por ejemplo, BASF, poli(succinato de butileno-co-1,4-butanodiamida) o poli(ácido 5-hidroxivalérico) disponible de, por ejemplo, Solvay y Borregaard o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxihexanoato) (P3HB-co-3HH) disponible de, por ejemplo, Kaneka. Son adicionalmente de interés los polímeros a base de ácido láctico como ácido poliláctico-co-monoesterato de glicerol y ácido poliláctico-co-ácido glicólico (PLGA). Un polímero con propiedades similares al poli(tereftalato de butileno) es poli(tereftalato de trimetileno) biológico comercializado por, por ejemplo, Dupont con nombre comercial Sorona EP. También es de interés el poli-p-dioxanona comercializada por, por ejemplo, Evonik. Son adicionalmente de interés los elastómeros de poliuretanos a base de isoborbidol y policarbonatodiol o polieterimididas como PEBAX comercializado por, por ejemplo, Arkema o poli(succinato de oligotetrametileno-carbonato de tetrametileno) (PTMS/PTeMC) comercializado por, por ejemplo, Mitsubishi o PBS con grupos terminales hidroxilo que se hacen reaccionar con diisocianato de 4,4-metilendifenilo (MDI) para formar un poliesteruretano de base biológica. También pueden hacerse combinaciones a partir de estos polímeros (parcialmente) de base biológica para lograr los objetivos para capas de piel.

65 Se añaden capas de unión para mejorar la adhesión de la pila de capas de barrera con capas funcionales y/o entre capas funcionales según sea necesario. Materiales útiles para capas de unión son, por ejemplo, biopoliolefina injertada con anhídrido maleico (MAH-g-PO) o copolímero de poliolefina injertado con anhídrido maleico (MAH-g-coPO), o resinas de benzoxazina, poliuretanos, polímeros de glicol, poliésteres hechos (parcialmente) a partir de fuentes

renovables. Estos sirven para adherir, por ejemplo, una capa de PA o de combinación de PA a una capa de piel de bio-PO u otro biopolímero. En general se usan capas de unión extruibles que tienen un grosor en el intervalo de, pero no limitado a, desde 2 hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

5 Todos los polímeros pueden contener aditivos, por ejemplo, antioxidantes (como Irganox 1010, 1076), agentes antibloqueo (como  $\text{SiO}_2$ , erucamida, etilen-bis-estearato), eliminadores de ácido (como hidrotalcita,  $\text{MgO}$ ), que se usan en sus cantidades usuales. Para el envasado de alimentos solo se usan aditivos que están aprobados para alimentos (en EE. UU., por la FDA, y en Europa al menos) para el contacto directo o indirecto con alimentos, preferiblemente para el contacto directo con alimentos, para las capas de piel. Si se usan para aplicaciones médicas, los aditivos se  
10 mencionan preferiblemente en la Farmacopea Europea edición 9, capítulo 3. En las capas puede usarse un colorante para ciertas aplicaciones como un color de piel para película de ostomía. Los colorantes usados están aprobados para alimentos.

15 También en una de las capas dirigida hacia el lado de contacto con el alimento o el fluido o el ingrediente, situado entre la capa de pila y la capa de piel interna, podría o puede añadirse un material eliminador de oxígeno orgánico o inorgánico, como, por ejemplo, polvo de hierro finamente dispersado.

La estructura laminada según la invención puede estar hecha de una manera en sí conocida. Preferiblemente se usa un proceso de extrusión de película soplada, en el que las diferentes resinas poliméricas se funden por separado en  
20 una o más extrusoras y se bombean como corrientes de masa fundida individuales a una boquilla de extrusión que entonces conforma las corrientes de masa fundida individuales para dar la película multicapa. Preferiblemente, las resinas para todas las capas A o AC se funden conjuntamente y también para todas las capas B o BD. Para hacer capas alternantes delgadas son útiles diseños de boquilla anular especiales tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 6413595 B1 y US 5076776 A. La relación de soplado es normalmente de 1:2 al menos, preferiblemente 1:3 o más, la burbuja se enfría mediante enfriamiento brusco con agua. Posteriormente, el laminado  
25 extruido con las capas de resina polimérica, ahora la estructura laminada, se enrollará en un rollo en una enrolladora.

La invención se ilustrará con las siguientes figuras, sin restringirse a las realizaciones específicas descritas. La invención incluye todas las combinaciones de características descritas y especialmente de características preferidas  
30 que no se excluyan entre sí.

Una caracterización como "aproximadamente", "alrededor de" y una expresión similar en relación con un valor numérico significa que están incluidos valores hasta un 10% mayores y menores, preferiblemente valores hasta un 5% mayores y menores, y en cualquier caso valores al menos hasta un 1% mayores y menores, siendo el valor exacto el límite o valor más preferido. Si no se especifica lo contrario, cualquier cantidad en % o partes es en peso y en caso de duda haciendo referencia al peso total de la composición/mezcla en cuestión. El término "sustancialmente libre" significa que un material particular no se añade deliberadamente a una composición, y solo está presente en cantidades traza o como impureza. Tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, el término "libre de" significa que una composición no comprende un material particular, es decir la composición  
40 comprende un 0 por ciento en peso de tal material.

En los dibujos:

45 la Fig. 1 muestra una estructura laminada según la invención

la Fig. 2 muestra una segunda estructura laminada según la invención.

La Figura 1 muestra una sección a través de una estructura laminada 1 producida mediante una línea de extrusión. En este ejemplo, la estructura laminada 1 comprende una pila alternante de veinticuatro capas secuenciales hechas a partir de diez capas poliméricas 2 (combinación de polímeros AC: biopoliamida + bioelastómero) y nueve capas poliméricas 3 (combinación de polímeros BD: PEC + bioelastómero). La pila alternante tiene una secuencia de capas -AC-[BD-AC-]<sub>n</sub> siendo n=9. La estructura 1 comprende además capas funcionales adicionales: una capa de piel 4 de, por ejemplo, PBS que forma la capa de sellado de estructura laminada, una capa que fomenta la resistencia al impacto 5 de, por ejemplo, poli(furanoato de etileno) (PEF); una capa que fomenta la adhesión 6 de, por ejemplo, resina de unión de poliuretano que fomenta la adhesión de la capa de piel de sellado 4 y la capa que fomenta la resistencia al impacto 5 con las respectivas capas de AC adyacentes 2; y una capa de piel 7 hecha de, por ejemplo, PBAT/PBST para la imprimibilidad.  
50

La Figura 2 muestra una sección a través de una estructura laminada alternativa 1. En este ejemplo, la estructura laminada 1 comprende una capa de piel 4 que forma la capa de sellado de estructura laminada de, por ejemplo, PBS, una pila alternante de veinticuatro capas secuenciales hechas a partir de diez capas poliméricas 2 (polímero A: PA 6,10) y nueve capas poliméricas 3 (polímero B: PVOH). La pila alternante tiene una secuencia de capas A-[-B-A-]<sub>n</sub> siendo n=9. La estructura 1 comprende también capas funcionales adicionales: una capa que fomenta la resistencia al impacto 5 de, por ejemplo, elastómero de poliéster; una capa que fomenta la rigidez del laminado 8 de, por ejemplo, poli(furanoato de etileno) (PEF); y una capa de piel 7 hecha de polímero de PBAT o PBST para potenciar la imprimibilidad.  
65

5 En las estructuras laminadas mostradas en las figuras 1 y 2, la secuencia de pila de resina polimérica tiene normalmente un grosor de desde alrededor de 4 hasta alrededor de 60  $\mu\text{m}$ , mientras que la estructura laminada 1 tiene un grosor global en el intervalo de desde 15  $\mu\text{m}$  hasta 400  $\mu\text{m}$ . Las capas individuales de polímero A y B o las combinaciones de polímeros AC y BD comprendidas en la secuencia de pila tienen normalmente cada una un grosor de menos de 1  $\mu\text{m}$ .

10 Las estructuras laminadas tal como se describen en las figuras 1 y 2 forman materiales laminados de envasado muy efectivos con una barrera a los aromas y a los gases altamente resistente a la flexión-al rajado y son adecuadas para su uso en aplicaciones de envasado médico, de alimentos y otras como revestimientos de bolsa en caja para su uso en sistemas de envasado de líquidos y alimentos modernos, películas de ostomía, películas y bolsas parenterales (totales), enterales, tópicas, de cultivo celular y de almacenamiento, películas de tapa. Por ejemplo, pueden usarse en máquinas de termoconformado y en máquinas de envasado de piel de vacío. El laminado extruido tal como se describe en esta invención puede, si se desea, también imprimirse al menos con una capa de piel apropiada incluida. Por tanto, los laminados flexibles se usan preferiblemente como película de envasado con funciones de barrera a los gases, a los aromas y a la humedad, flexibilidad, transparencia y tenacidad para sustancias o artículos médicos, alimenticios y otros. Son útiles como película de ostomía; para el envasado de medicación parenteral (total) (líquida), enteral, intravenosa (IV), de diálisis peritoneal ambulatoria continua (CAPD) y tópica (por ejemplo, fármacos, nutrición); para hacer bolsas y recipientes de cultivo celular y almacenamiento (2D, 3D) de un solo compartimento y de múltiples compartimentos (por ejemplo, multicámara); y para su uso en aplicaciones de envasado de alimentos como revestimientos de bolsa en caja y películas de tapa; y para el envasado de cosméticos y artículos de higiene personal.

#### Ejemplo

25 Se hizo una estructura laminada de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$  de grosor según la invención como se muestra en la figura 1, teniendo cada capa aproximadamente 0,9  $\mu\text{m}$  de grosor, y a ambos lados de la pila de AC, BD se extruyó una capa de unión de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ . Se hizo una bolsa sellada a partir de esta estructura laminada y como comparación una bolsa de un laminado de LLDPE/unión/PA/EVOH/PA/unión/EVA como comparación. Se pusieron cebollas picadas dentro de las bolsas y se sellaron las bolsas y se almacenaron a TA. Tras unos pocos días, las cebollas en la bolsa comparativa se volvieron marrones y era perceptible un olor a cebolla. En la bolsa hecha de la estructura laminada según la invención, las cebollas permanecieron blancas durante meses y no se detectó ningún olor. Esto muestra que la estructura biocompatible novedosa proporciona una barrera muy efectiva.

35 Por tanto, la presente invención proporciona una estructura laminada biocompatible que comprende una pila alternante de capas a partir de polímeros A y B o combinaciones de polímeros AC y BD que tiene la secuencia -A-[B-A]<sub>n</sub>- o AC-[BD-AC]<sub>n</sub> siendo n desde 4 hasta 36, en la que el grosor de capa de las capas A o AC y las capas B o BD es de menos de 3  $\mu\text{m}$ , siendo A y B polímeros termoplásticos y siendo C y D elastómeros termoplásticos, siendo al menos parte de los bloques constructivos monoméricos de polímero A, B o A y B de fuentes renovables, teniendo el polímero termoplástico B propiedades de barrera funcionales, siendo la cantidad de los elastómeros termoplásticos C y D en las combinaciones de polímeros AC y BD en cada caso de desde el 3 hasta el 45% en peso, y siendo el polímero B y el elastómero D esencialmente incompatibles.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una estructura laminada flexible que comprende una pila alternante de capas de diferentes tipos de combinaciones de polímero A y polímero B que tienen la secuencia  $-A-[B-A]_n$  siendo n desde 4 hasta 36, un grosor de capa de las capas A y B de menos de 3  $\mu\text{m}$ , siendo A y B polímeros termoplásticos basados al menos parcialmente en fuentes renovables, siendo el polímero termoplástico A una poliamida, una poliamida nucleada, una combinación de una poliamida con un copolímero de etileno-alcohol vinílico, un poli(carbonato de alquileno), un poli(succinato de alquileno), una policetona, un ionómero, un copolímero de una bioolefina con un ácido o éster carboxílico o ionómero o mezcla de los mismos, una poliolefina injertada con anhídrido maleico o copolímero de bioolefina-ácido o éster carboxílico o ionómero, una combinación de una biopoliolefina injertada con anhídrido maleico o copolímero de bioolefina-ácido o éster carboxílico o ionómero con una biopoliolefina no injertada o copolímero de bioolefina-ácido o éster carboxílico o ionómero, siendo el polímero termoplástico B un copolímero de etileno-alcohol vinílico, una policetona, un poli(alcohol vinílico), poli(carbonato de alquileno), poli(carbonato de 1,3-glicerol) mezclado opcionalmente con poli(succinato de tetrametileno), o una mezcla de poliamida con copolímero de etileno-alcohol vinílico o policetona o copolímero de poli(alcohol vinílico) o poli(carbonato de alquileno) y teniendo el polímero termoplástico B propiedades de barrera funcionales frente a la transmisión de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, vapores orgánicos y humedad, teniendo la estructura una tasa de transmisión de vapor de agua de menos de 5 g de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{m}^2$  en 24 horas a  $23^\circ\text{C}$  y un 85% en volumen de humedad relativa (norma DIN 53122) y una tasa de transmisión de oxígeno de menos de 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{O}_2$  por  $\text{m}^2$  en 24 horas a  $23^\circ\text{C}$  y un 50% en volumen de humedad relativa (norma ASTM D 3985).
- 2.- La estructura laminada según la reivindicación 1, en la que uno o ambos de los polímeros A y/o B están combinados con un elastómero termoplástico C y/o D basado en fuentes al menos parcialmente renovables formando las combinaciones de polímeros AC y/o BD, en la que la cantidad de los elastómeros termoplásticos C y/o D en las combinaciones es en cada caso de desde el 3 hasta el 45% en peso, y el polímero termoplástico B y el elastómero D son esencialmente incompatibles, y la pila alternante de capas tiene la secuencia  $-AC-[BD-AC]_n$  o  $-A-[BD-A]_n$  o  $-AC-[B-AC]_n$  siendo n desde 4 hasta 36, y un grosor de capa de las capas A, B, AC, BD de menos de 3  $\mu\text{m}$ .
- 3.- La estructura laminada según la reivindicación 1 o 2, en la que el polímero A es una poliamida o una poliamida nucleada.
- 4.- La estructura laminada según la reivindicación 1 o 2, en la que el polímero A es un copolímero de bioetileno con un ácido o éster carboxílico o ionómero o mezcla de los mismos o un copolímero de bioetileno injertado con anhídrido maleico con un ácido o éster carboxílico o ionómero o mezcla de los mismos.
- 5.- La estructura laminada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero A es un polímero del que al menos uno de sus bloques constructivos monoméricos es de una fuente renovable, como glicerol, dioles, vainillina, ácido ferúlico, ácido láctico, ácido levulínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido succínico, 1,4-butanodiamida, bio-1,4-butanodiol, diácidos, hidroxiaácidos, furanos, esteramidas, amidas, ésteres, CO,  $\text{CO}_2$ , bioalquilenos.
- 6.- La estructura laminada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero A y/o el polímero B se usan en forma de la combinación de polímeros AC y/o BD, siendo el elastómero termoplástico C o D un elastómero preferiblemente al menos parcialmente de fuente renovable .
- 7.- La estructura laminada según la reivindicación 6, en la que los elastómeros termoplásticos C y D son independientemente entre sí poli(carbonato de trimetileno), poli(lactato/butanodiol/sebacato/itaconato) con al menos un 40% en moles de ácido láctico, un elastómero de tribloque de poli(L-lactida)-b-polimirceno-b-poli(L-lactida), un elastómero de poliéster como poli(3-hidroxiobutirato-co-4-hidroxiobutirato) o poli(3-hidroxiobutirato-co-b-hidroxi valerato), un copolímero de tribloque a partir de poliitaconato y amida poliitaconica, copolímero de bloque de metacrilato de vainillina o dimetacrilato de glicerol, poli(sebacato de glicerol), politetrametileno-éter-glicol o combinaciones de los mismos.
- 8.- La estructura laminada según la reivindicación 1, en la que el polímero A es una poliolefina injertada con anhídrido maleico y el elastómero C es un elastómero preferiblemente al menos parcialmente de fuente renovable según la reivindicación 7.
- 9.- La estructura laminada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una o más capas funcionales a cada lado de la pila alternante.
- 10.- La estructura laminada según la reivindicación 9, en la que una de las capas funcionales es una capa de sellado.
- 11.- La estructura laminada según la reivindicación 9 o 10, en la que al menos una de las capas funcionales es de un polímero con al menos una parte de sus bloques constructivos monoméricos de una fuente renovable.

## ES 2 941 964 T3

12.- El laminado según una de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende al menos dos capas funcionales, siendo una de las capas funcionales una capa de unión que fomenta la adhesión entre la pila alternante y la segunda capa funcional.

5 13.- La estructura laminada según una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que:

- un módulo de tracción, medido según la norma ISO 527-1,2,3 o ASTM D882 (a 23°C y el 50% de HR) es < 400 MPa, preferiblemente < 250 MPa, lo más preferiblemente en el intervalo de 75 - 150 MPa, y/o

10 - una resistencia a la tracción a la rotura medida según la norma ISO 527-1,2,3 o ASTM D882 es >10 MPa, preferiblemente >15 MPa, pero menos de 40 MPa, y/o

- un alargamiento a la rotura medido según la norma ISO527-2,3 o ASTM D882 es > 200%, preferiblemente > 300%, pero menos del 800%, y/o

15 - una resistencia al impacto de Izod medida según la norma ASTM D256 a 23°C con muescas o ISO 180 (1A) con muescas no da como resultado rotura, y/o

20 - una resistencia al impacto de Charpy medida según la norma ISO 179 con muescas no da como resultado rotura, y/o

- una resistencia al impacto con tracción medida según la norma ISO 8256 A1 con muescas a 23°C está por encima de 160 KJ/m<sup>2</sup>, y/o

25 - una resistencia al impacto por dardo medida según la norma ASTM D1709 está por encima de 250 g, y/o

- una resistencia al impacto de Spencer medida según la norma ASTM D3420 está por encima de 30 J/mm, y/o

30 - una resistencia al desgarrado de Elmendorf medida según la norma ISO 6383-2 o ASTM D1922 es de al menos aproximadamente 2 N, preferiblemente por encima de 3 N, y/o

- una tenacidad a la tracción determinada mediante pruebas de esfuerzo de tensión tal como se describe en las normas ASTM D638, ASTM D882 e ISO 527 es > 15 MJ/m<sup>3</sup>, preferiblemente > 25 MJ/m<sup>3</sup> y lo más preferiblemente > 40 MJ/m<sup>3</sup>, y/o

35 - una resistencia a la perforación sometida a prueba usando un método similar a la norma ASTM F1306 -90 o DIN EN 14477 es al menos 15 J, preferiblemente más de 25 J.

40 14.- Uso de una estructura laminada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, como película de envasado con funciones de barrera a los gases, a los aromas y a la humedad, flexibilidad, transparencia y tenacidad para sustancias o artículos médicos, alimenticios y otros, como película de ostomía y para el envasado de medicación parenteral (total) (líquida), enteral, IV, CAPD y tópica (por ejemplo, fármacos, nutrición); y para hacer bolsas y recipientes de cultivo celular y almacenamiento (2D, 3D) de un solo compartimento y múltiples compartimentos (por ejemplo, multicámara); y para su uso en aplicaciones de envasado de alimentos como revestimientos de bolsa en caja y películas de tapa; y para el envasado de cosméticos y artículos de higiene personal.

Fig. 1

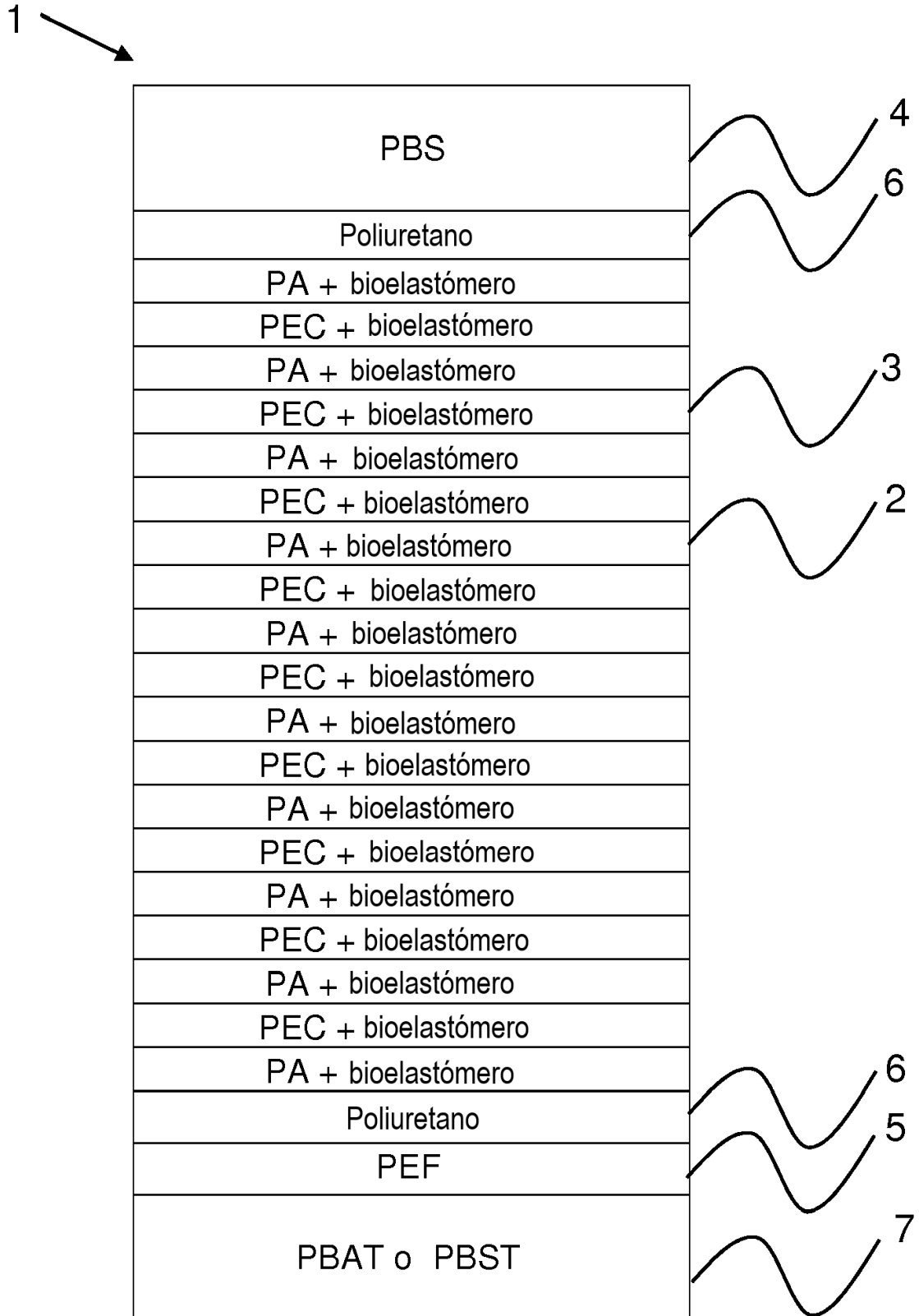


Fig. 2

