

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 680**

51 Int. Cl.:

B65D 65/46	(2006.01)	B32B 1/02	(2006.01)
B32B 29/00	(2006.01)	C09D 167/04	(2006.01)
C08L 67/04	(2006.01)	D21H 27/10	(2006.01)
D21H 19/28	(2006.01)	D21H 19/82	(2006.01)
B65D 65/40	(2006.01)		
B29C 41/30	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 27/10	(2006.01)		
B32B 27/30	(2006.01)		
B32B 27/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 20162939 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2022 EP 3708514**

54 Título: **Un recipiente de líquido termo-sellado**

30 Prioridad:

12.07.2011 FI 20115745

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

03.06.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEVALAINEN, KIMMO y
RIBU, VILLE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 913 680 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un recipiente de líquido termo-sellado

5 La presente invención se refiere a un material de embalaje biodegradable termo-sellable, que comprende un sustrato fibroso y una o más capas de revestimiento de polímero extrudidas sobre dicho sustrato. La invención también se refiere a recipientes termo-sellados y embalajes de productos que comprenden el material de embalaje de acuerdo con la invención, así como usos de una resina en revestimiento por extrusión, en particular para producir el material de embalaje y el recipiente o embalaje de acuerdo con la invención.

10 El material de embalaje a base de fibras de los embalajes de producto, como el papel o cartón de embalaje, suele estar provisto de un revestimiento polimérico que hace que el embalaje sea hermético y por medio del cual el embalaje puede cerrarse mediante termo-sellado. También se usa papel o cartón revestido de polímero similar para vajillas desechables, como tazas termoselladas para beber. Las poliolefinas, como el polietileno de baja densidad (LDPE), se utilizan ampliamente para revestir debido a su buena capacidad de termo-sellado. Sin embargo, una desventaja de las poliolefinas habituales es que no son biodegradables.

15 La polilactida (PLA), que tiene propiedades de barrera a la humedad y al gas que son razonablemente buenas que son suficientes para muchas aplicaciones, se ha utilizado como polímero de revestimiento de material de embalaje biodegradable; sin embargo, su uso implica una serie de problemas. La polilactida misma es rígida y frágil, y requiere una temperatura de extrusión alta y un espesor de capa bastante grande para adherirse al sustrato de fibra del material de embalaje. Debido a la alta temperatura, la polilactida corre el riesgo de deterioro y, en la extrusión, los bordes de una red fundida tienden a romperse y en la capa extrudida quedan fácilmente pequeños orificios.

20 Para resolver los problemas de extrusión, el documento EP-1094944 B1 da a conocer una capa de adhesión interna, que es co-extrudida junto con una capa externa de polilactida y que consiste en un polímero biodegradable, ejemplos del cual, según la especificación, incluyen algunos copoliésteres comerciales, ésteres de celulosa y amidas de poliéster.

25 Otro problema con el uso de polilactida en la capa de revestimiento exterior del material de embalaje es su punto de fusión bastante alto y la mala capacidad de termo-sellado resultante. Como una mejora a esto, el documento US-2002/0065345 A1 divulga un poliéster alifático biodegradable que se mezcla con polilactida, y su porción en la mezcla es de al menos un 9%, y un agente de pegajosidad cuya porción en la mezcla es de al menos un 1%. Como poliésteres alifáticos adecuados, la publicación menciona policaprolactona (PLC) y polisuccinato-adipato de butileno (PBSA). De acuerdo con la referencia, la mezcla se puede extrudir en una película, que se puede estirar axial o biaxialmente y que se puede unir al sustrato de fibra por laminación.

30 El documento US 2005/0192410 A1 describe películas y revestimientos de polilactida, en los que la capacidad de transformación de la polilactida se mejora mezclando con esta un 10-40% en peso de policaprolactona y un 5-10% en peso de partículas minerales. Según la referencia, la mezcla se puede utilizar en revestimiento por extrusión, pero no se menciona su adhesión al sustrato de fibra ni su capacidad de termo-sellado. En cambio, la referencia describe capas intermedias entre el sustrato y la capa de revestimiento a base de PLA o las capas superiores que vienen encima de la capa de PLA; cf. sección [0039] en la especificación.

35 El documento US 2007/0259195 A1 describe películas a base de polilactida, que contienen, mezclado con esta, 0.1 - 10% en peso de aditivo polimérico biodegradable, cuya finalidad es aumentar la cristalinidad de la polilactida, mejorando su resistencia al calor. Como ejemplos de tales aditivos, la referencia presenta FEPOL 2040 comercializado por Far Eastern Textile, Taiwán, y Ecoflex comercializado por BASF, los cuales comprenden politereftalato-adipato de butileno (PBAT). Según la referencia, las mezclas pueden extrudirse sobre el sustrato de fibra de manera convencional, pero no se menciona la adhesión de la mezcla al sustrato o la capacidad de termo-sellado del revestimiento así obtenido. En la referencia, la resistencia al calor mejorada pretendida del PLA no sugiere, sin embargo, una mejor capacidad de termo-sellado, sino más bien su debilitamiento.

40 El enfoque de los presentes inventores fue encontrar una mezcla de polímeros biodegradables que pudiera extrudirse directamente a un sustrato de papel o cartón, para obtener un material de embalaje adecuado para embalajes biodegradables y, en particular, recipientes biodegradables tales como tazas desechables para beber. El objetivo es, por tanto, sustituir el LDPE no biodegradable habitual por un polímero biodegradable que se pueda utilizar de forma similar, sin una capa adhesiva intermedia como en la publicación EP-1094944 B1 o procediendo mediante laminación de película como en la publicación US-2002/0065345 A1.

45 El documento US 2004/248486 A1 divulga un artículo fabricado que comprende una lámina fibrosa, estando revestida o impregnada al menos una porción de la lámina fibrosa con una composición biodegradable que hace que la lámina fibrosa sea más resistente a los líquidos, comprendiendo la composición biodegradable al menos un material termoplástico blando polímero biodegradable y al menos un polímero biodegradable termoplástico rígido.

50

60

Por tanto, los inventores han trabajado con polilactida y sus modificaciones, intentando mejorar su capacidad de extrusión, adhesividad al papel o cartón y capacidad de termo-sellado para convertirla en adecuada para tazas selladas para beber, en particular. Sin embargo, se enfrentaron a un problema particular, que era la penetración del borde bruto (REP) del líquido desde la taza hasta el material de la pared de la taza a base de fibra. REP es un fenómeno bien conocido, que se ha contrarrestado con bastante éxito mediante composiciones de apresto hechas a medida en el sustrato fibroso. Tales composiciones de apresto son conocidas en la técnica y son útiles en relación con la presente invención. Sin embargo, debido a la adhesividad más débil de la polilactida en comparación con el LDPE, la ruta para la penetración del líquido en el material de embalaje tiende a estar entre el sustrato fibroso y la capa de revestimiento extrudida. Se supone que los microporos que no están llenos de polímero son la razón principal del problema. El problema de REP es especialmente dañino con el café caliente, que mancha el material de la taza de color blanco a lo largo del termo-sellado vertical en la pared de la taza, desfigurando así la taza de una manera que es inaceptable para el mercado.

El problema resuelto por la presente invención es proporcionar un recipiente de líquido termo-sellado que comprende un material de embalaje biodegradable revestido de polímero, en el que el revestimiento que contiene una mezcla de polilactidas tiene una adhesión mejorada al sustrato fibroso junto con una penetración reducida del borde crudo en el material de embalaje. De acuerdo con la invención, la solución es que el material de embalaje incluya, en contacto directo con el sustrato fibroso, al menos una capa de revestimiento de polímero extrudido que contenga al menos un 70% en peso de polilactida y al menos un 5% en peso de polisuccinato de butileno (PBS) o un derivado del mismo.

Según las pruebas realizadas por los inventores, la mezcla de PBS con PLA mejora la adhesión de una capa de revestimiento que consiste en la mezcla en extrusión sobre un sustrato de tablero fibroso. Al mismo tiempo, se reduce significativamente la penetración en el borde crudo del café caliente en tazas para beber que estén hechos de cartón revestido con polímero así obtenido, lo cual se ve como una coloración marrón marcadamente menor, si la hay, a lo largo de las líneas verticales de termo-sellado en la camisa de la taza. Sin vincular la invención a una teoría, se cree que el PBS y sus derivados cercanos con propiedades similares ablandan la mezcla de PLA y hacen que penetre más profundamente en los microporos de la superficie del sustrato fibroso, bloqueando las rutas de penetración del líquido entre la fibra y las capas de revestimiento de polímero. También se supone que la adhesión mejorada aumenta la capacidad del revestimiento para resistir la presión de vapor generada dentro del sustrato fibroso por la bebida caliente, evitando así que el revestimiento se suelte de la capa de sustrato y abra vías a la penetración del líquido.

De acuerdo con la invención el polímero preferido mezclado con PLA es polisuccinato de butileno (PBS). Los derivados de polisuccinato de butileno con propiedades similares son una alternativa, en particular el polisuccinato-adipato de butileno (PBSA), que también fue probado por los inventores con resultados positivos.

Como tercer componente, la mezcla puede comprender una cantidad menor, como máximo aproximadamente el 5% en peso, de un copolímero de acrilato, tal como terpolímero de acrilato de etileno-butilo metacrilato de glicidilo (EBAGMA). Por tanto, el material de embalaje de la invención puede comprender una capa de revestimiento de polímero que contiene una mezcla de (i) 70 a 95% en peso, preferiblemente 75 a 90% en peso, de polilactida, (ii) 5 a 25% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso de polisuccinato de butileno o un derivado del mismo y (iii) 0 a 5% en peso de un copolímero de acrilato.

El polímero de acrilato se añade para mejorar aún más la adhesión de la capa de revestimiento de polímero extrudido al sustrato fibroso. Los polímeros de acrilato, incluido el EBAGMA, son por sí mismos no biodegradables, pero cuando se usan en pequeñas cantidades de 5% en peso como máximo no evitan la biodegradación de la capa de revestimiento en su conjunto.

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

La capa de revestimiento de polímero biodegradable extrudido como se discutió anteriormente estará en contacto directo con el sustrato fibroso del material de embalaje. El PBS o su derivado, como el PBSA, sirve para mejorar la adhesión de la capa de revestimiento al sustrato fibroso subyacente. En el caso de un revestimiento multicapa, dicha capa de revestimiento sería la capa más inferior.

La capa de revestimiento de polímero biodegradable como se discutió anteriormente también puede formar la capa superficial superior del material de embalaje revestido. En este caso, el PBS o su derivado, como el PBSA, sirve para mejorar la capacidad de termo-sellado del material de embalaje revestido con polímero. La adición de una pequeña cantidad de copolímero de acrilato, como EBAGMA, mejora aún más la capacidad de termo-sellado de la capa de revestimiento. Si el revestimiento es un revestimiento monocapa, su objetivo es mejorar tanto la adhesión al sustrato fibroso como la capacidad de termo-sellado.

En el caso de un revestimiento multicapa co-extrudido, cada capa debería consistir sustancialmente en polímeros biodegradables para asegurar la biodegradabilidad del material de embalaje en su conjunto. El material puede tener un revestimiento de polímero en un lado o en ambos lados del mismo. Los revestimientos en los lados opuestos del sustrato fibroso pueden ser similares o diferentes entre sí.

Una realización útil de la invención es un material de embalaje que tiene capas de revestimiento interior y exterior coextrudidas; la capa interior comprende una mezcla de PLA, PBS o su derivado y, opcionalmente, un copolímero de acrilato como EBAGMA, y la capa exterior comprende politereftalato-adipato de butileno (PBAT), preferiblemente en una mezcla con PLA. La capa interior proporcionaría una adhesión superior en extrusión al sustrato fibroso y la capa exterior proporcionaría una capacidad de termo-sellado superior a una superficie fibrosa sin revestir o a una capa de polímero, similar o diferente a dicha capa exterior termosellada misma.

La invención comprende además un procedimiento de fabricación del recipiente de líquido como se describe anteriormente. De acuerdo con este procedimiento, los componentes de la mezcla de polímeros se funden a partir de gránulos y se mezclan en un solo paso, seguido inmediatamente por la extrusión de la masa fundida sobre un sustrato de papel o cartón.

El embalaje de producto termo-sellado de acuerdo con la invención es un embalaje cerrado parcial o, de modo preferible, completamente hecho del material de embalaje como se ha descrito anteriormente.

La invención proporciona particularmente un recipiente mejorado hecho del material de embalaje como se ha descrito anteriormente. Las tazas desechables para bebidas calientes, especialmente café caliente, son un excelente ejemplo de tales recipientes.

La invención incluye el uso de polisuccinato de butileno (PBS) o un derivado del mismo como una mezcla con polilactida para una adhesión mejorada de un revestimiento de dicha mezcla extrudida sobre un sustrato fibroso de papel o cartón de un material de embalaje. En relación con la adherencia mejorada, el objetivo particular es utilizar la mezcla para reducir la penetración del borde crudo en recipientes de líquidos tales como tazas desechables para beber que están hechas del material de embalaje.

Además, La invención incluye el uso de polisuccinato de butileno (PBS) o un derivado del mismo y terpolímero de acrilato de etileno butilo metacrilato de glicidilo (EBAGMA) como una mezcla con polilactida, ya sea para mejorar la adhesión de un revestimiento de dicha mezcla extrudida sobre un sustrato de papel o cartón fibroso, o para mejorar la capacidad de termo-sellado de un revestimiento de polímero extrudido de dicha mezcla.

Ejemplos

Las figs. 1-5 muestran como ejemplos cinco formas de realización estructurales del material de embalaje utilizado en la invención. Hay revestimientos de una o varias capas extrudidos o coextrudidos de una mezcla de polilactida (PLA) y polisuccinato de butileno (PBS) y simple polilactida en un lado o en ambos lados de un sustrato de papel o cartón fibroso ("cartón"). La participación de PLA en la mezcla es del 70 al 95% en peso, preferiblemente del 75 al 90% en peso, y la participación de PBS puede variar del 5 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso. Como tercer componente opcional, se puede incluir en la mezcla como máximo un 5% en peso de un copolímero de acrilato tal como terpolímero de acrilato de etileno butilo metacrilato de glicidilo (EBAGMA). El sustrato puede ser papel, cartón o cartulina de un peso de 40 a 350 g/m², preferiblemente un cartón para tazas o un cartón para embalaje de líquidos de 170 a 350 g/m².

De manera útil, PBS está disponible como producto comercial con el nombre comercial GsPLA FZ91PD de Mitsubishi, y EBAGMA está disponible comercialmente con el nombre comercial Biomax Strong 120 de DuPont.

Más particularmente, la figura 1 muestra el sustrato 1 con una única capa de revestimiento extrudida 2 de la mezcla de PLA y PBS. El peso de esta monocapa 2 puede ser de 10 a 30 g/m². En la Fig. 2 existe una capa 2 de mezcla de PLA + PBS de este tipo en ambos lados del sustrato 1. La Fig. 3 muestra un revestimiento multicapa coextrudido con la capa 2 más interna hecha de mezcla de PLA + PBS, una capa 3 intermedia de PLA y la capa más externa de mezcla PLA + PBS 4. El peso de cada una de las tres capas 2, 3, 4 puede ser de 4 a 13 g/m². El peso total del revestimiento multicapa es por tanto de 12 a 39 g/m². El PLA es el material polimérico más económico de la mezcla, e incluir una capa intermedia 3 de PLA sirve para aumentar el grosor total del revestimiento y reducir su costo. La Fig. 4 muestra revestimientos multicapa similares 2, 3, 4 en ambos lados del sustrato 1.

La figura 5 muestra como una realización adicional de la invención un material de embalaje que comprende un sustrato de cartón 1 y capas de revestimiento coextrudidas 2, 3, 5 la más interna, la media y la más externa. Sólo la capa 2 más interna consiste en una mezcla de PLA + PBS como se ha descrito anteriormente. La capa intermedia 3 consta de simple PLA. La capa de termo-sellado más externa 5 comprende una mezcla de aproximadamente el 55% en peso de PLA y el 45% en peso de politereftalato-adipato de butileno (PBAT). Tal mezcla PLA + PBAT está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Ecovio de BASF. Los pesos de las tres capas de revestimiento 2, 3, 5 pueden corresponder a las respectivas capas 2, 3, 4 en la forma de realización de la Fig. 3.

Si el material de embalaje tiene revestimientos de polímero extrudido en ambos lados, no es necesario que los revestimientos en los lados opuestos sean idénticos. Puede haber un revestimiento de una sola capa en un lado y un revestimiento de múltiples capas en el otro lado del sustrato fibroso. También es posible incluir en revestimientos multicapa capas de otros polímeros biodegradables adecuados para revestimientos por extrusión, preferiblemente en

mezclas con polilactida. La figura 5 es un ejemplo de tales formas de realización. Además de PBAT, otros ejemplos de polímeros útiles son PHA (polihidroxialcanoato), PHB (polihidroxibutirato), PHBV (polihidroxibutirato hidroxivalerato), PGA (poliácido glicólico), PEG (polietilenglicol), PCL (policaprolactano) y biopolímeros a base de almidón. Sin embargo, la capa más interna de la estructura multicapa será de la mezcla que contiene PLA y PBS o su derivado.

Pruebas

En lo que sigue, la invención se ilustra mediante pruebas de laboratorio. Se utilizó polilactida de grado de extrusión como polímero de revestimiento básico, que se mezcló con 10, 15 y 20% en peso de polisuccinato de butileno (GsPLA FZ91PD de Mitsubishi) y 10 y 15% en peso de polisuccinato-adipato de butileno (GsPLA AD92WD de Mitsubishi). Las mezclas, así como el PLA puro como referencia, se extrudieron luego como monocapas de aproximadamente 25 g/m² sobre una cara de un sustrato de cartón que tenía un peso de 280 g/m². Los pesos reales del revestimiento se midieron y variaron ligeramente, entre 24.9 y 27.6 g/m² (las columnas negras en la Fig. 6), debido a las técnicas de revestimiento.

Para cada material de prueba revestido, se determinó la adhesión al sustrato del tablero en una escala de 0 a 3, en donde la cifra más alta representa la peor adhesión. Los resultados se muestran en la Fig. 6. En cada caso, la adición de PBS o PBSA a PLA mejoró el valor de adhesión de 3 a 1 o 2.

Cada material de prueba revestido se sometió luego a una prueba de penetración de borde crudo (REP) con uso de café negro caliente a una temperatura de aproximadamente 80°C (marca Juhla Mokka de Paulig, cocinada con una olla Moccamaster según las recomendaciones de Paulig). Se cortó un trozo de 100 cm² de cada material, se pesó seco y se sumergió en el café a una profundidad de 5 cm durante 10 minutos. A continuación, las probetas se secaron desde el exterior con papel de succión y se pesaron inmediatamente después. El aumento de peso indica la penetración del borde crudo. En la Fig. 7, las columnas negras representan la penetración del borde bruto para cada cartón revestido de polímero que fue probado. Con cada mezcla de polímero, el resultado mejoró con respecto al simple PLA, más notablemente con 15 o 20% en peso de PBS.

A continuación, se evaluó visualmente la penetración del borde en bruto en una escala de 0 a 5, en donde la cifra más alta representa el peor resultado. Los resultados, que se ven en la Fig. 8, difieren ligeramente de los resultados medidos de la Fig. 7, pero los resultados superiores con el 15 y el 20% en peso de PBS en PLA se confirman inequívocamente.

Las tazas para beber se fabricaron mediante termo-sellado a partir de dos de los materiales de prueba anteriores, a saber, el tablero revestido con simple PLA (referencia) y el tablero revestido con PLA + 20% en peso de PBS (invención). Se realizó una prueba visual de REP para estas tazas llenándolas con el café negro caliente anterior durante 10 minutos. La figura 9 muestra las tazas de prueba después de la prueba, cortadas para mostrar las líneas de sellado verticales en el interior de la pared de la taza. La taza de cartón revestido con PLA está a la izquierda y la taza del cartón revestido con PLA + 20% de PBS está a la derecha. La mejora sustancial lograda por la invención es inmediatamente reconocible. El mercado aceptaría la taza de acuerdo con la invención a la derecha, pero rechazaría la taza de referencia de la izquierda debido al deslustre visible que deja el café caliente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recipiente de líquido termo-sellado que comprende un material de embalaje biodegradable termo-sellable que comprende un sustrato (1) fibroso y una o más capas (2-5) de revestimiento de polímero extrudidas sobre dicho sustrato, caracterizado porque el material de embalaje incluye, en contacto directo con el sustrato (1) fibroso, al menos una capa (2) de revestimiento de polímero que contiene al menos un 70 % en peso de polilactida y al menos un 5 % en peso de succinato de polibutileno o un derivado del mismo.
- 10 2. El recipiente de líquido termo-sellado de la reivindicación 1, caracterizado porque dicha al menos una capa (2) de revestimiento de polímero contiene una mezcla de (i) 70 a 95% en peso de polilactida, (ii) 5 a 25% en peso de succinato de polibutileno o un derivado del mismo y (iii) 0 a 5% en peso de un copolímero de acrilato.
- 15 3. El recipiente de líquido termo-sellado de la reivindicación 2, caracterizado porque dicho copolímero de acrilato es terpolímero de acrilato de etileno butilo metacrilato de glicidilo (EBAGMA)
- 20 4. El recipiente de líquido termo-sellado de la reivindicación 2, caracterizado porque dicha al menos una capa (2) de revestimiento de polímero contiene una mezcla de (i) 75 a 90% en peso de polilactida, (ii) 10 a 20% en peso de PBS y (iii) 0 a 5% en peso de EBAGMA.
- 25 5. El recipiente de líquido termo-sellado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato (1) fibroso es papel o cartón.
- 30 6. El recipiente de líquido termo-sellado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha al menos una capa (2) de revestimiento también forma una capa superficial del material de embalaje.
7. El recipiente de líquido termo-sellado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque dicha al menos una capa de revestimiento forma una capa (2) interior, que se adhiere directamente al sustrato (1) fibroso, y una capa exterior que contiene politereftalato-adipato de butileno (PBAT) forma una capa (5) superficial termo-sellable del material de embalaje.
8. Un método para fabricar el recipiente de líquido de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes de la mezcla de polímeros se funden a partir de gránulos y se mezclan en un solo paso, seguido de la extrusión de la masa fundida sobre un sustrato de papel o cartón.

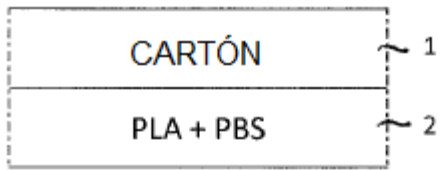


Fig. 1

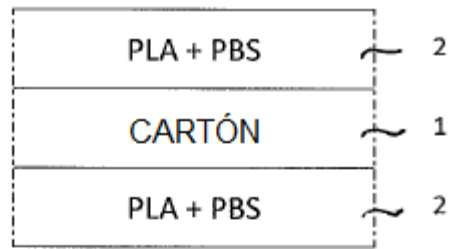


Fig. 2

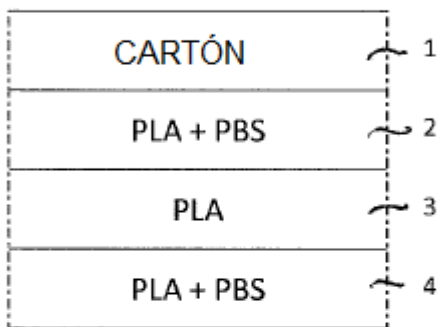


Fig. 3

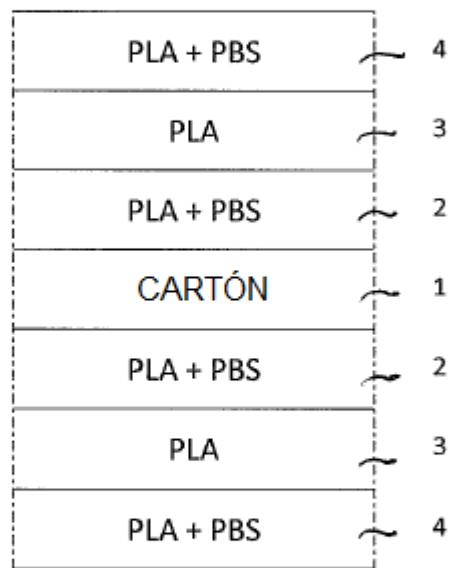


Fig. 4

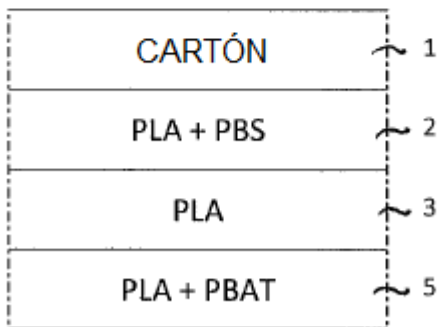


Fig. 5

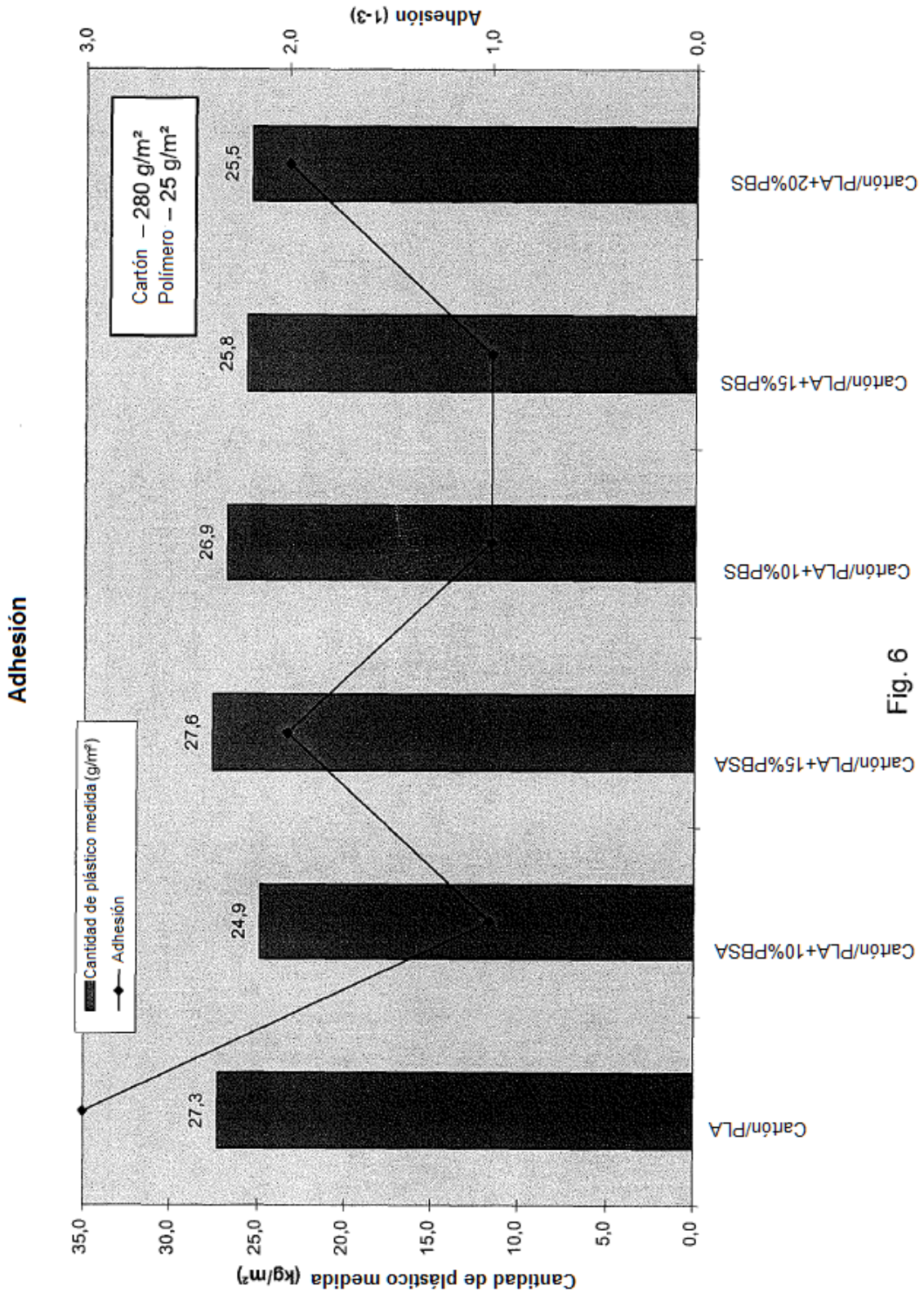


Fig. 6

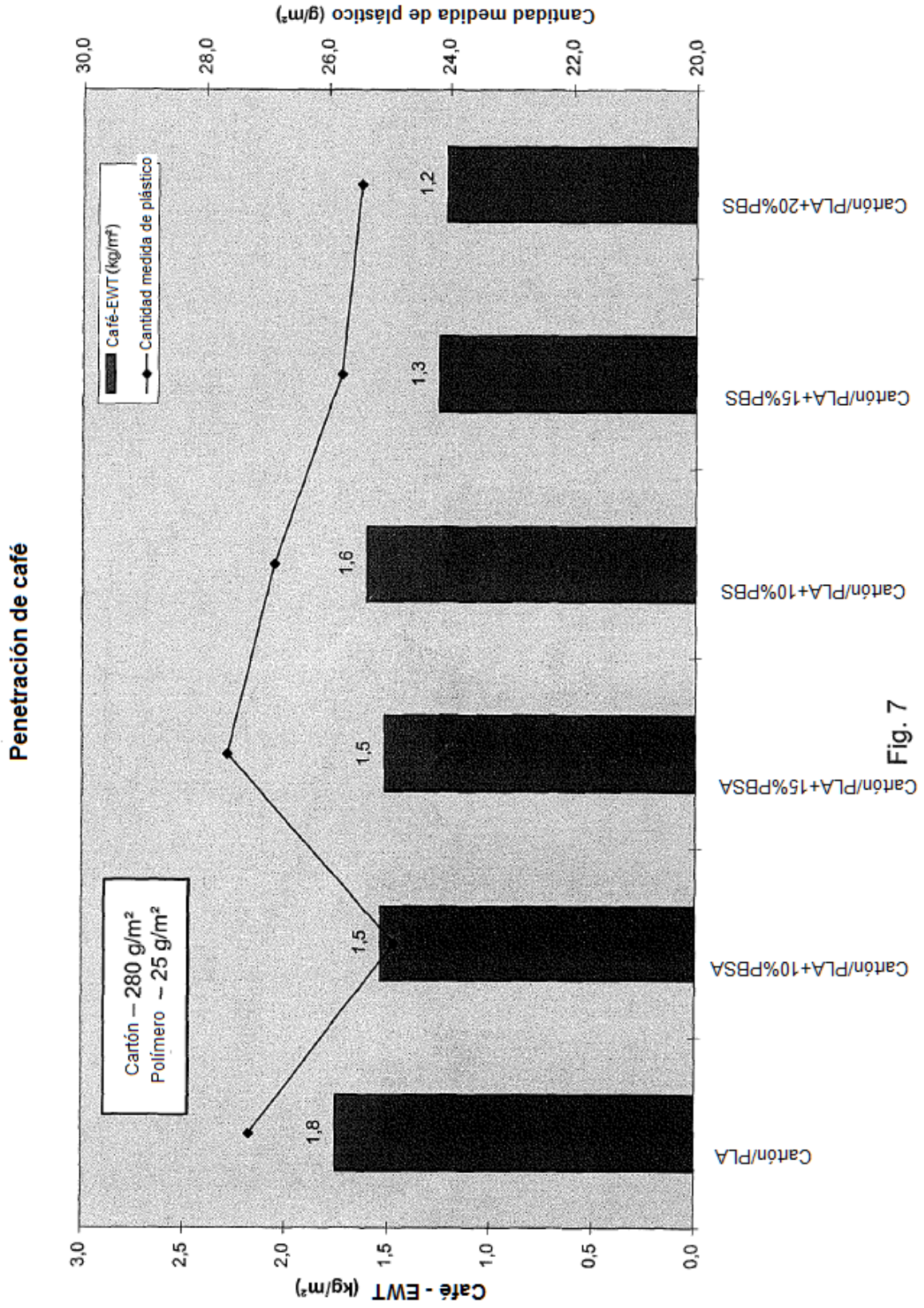


Fig. 7

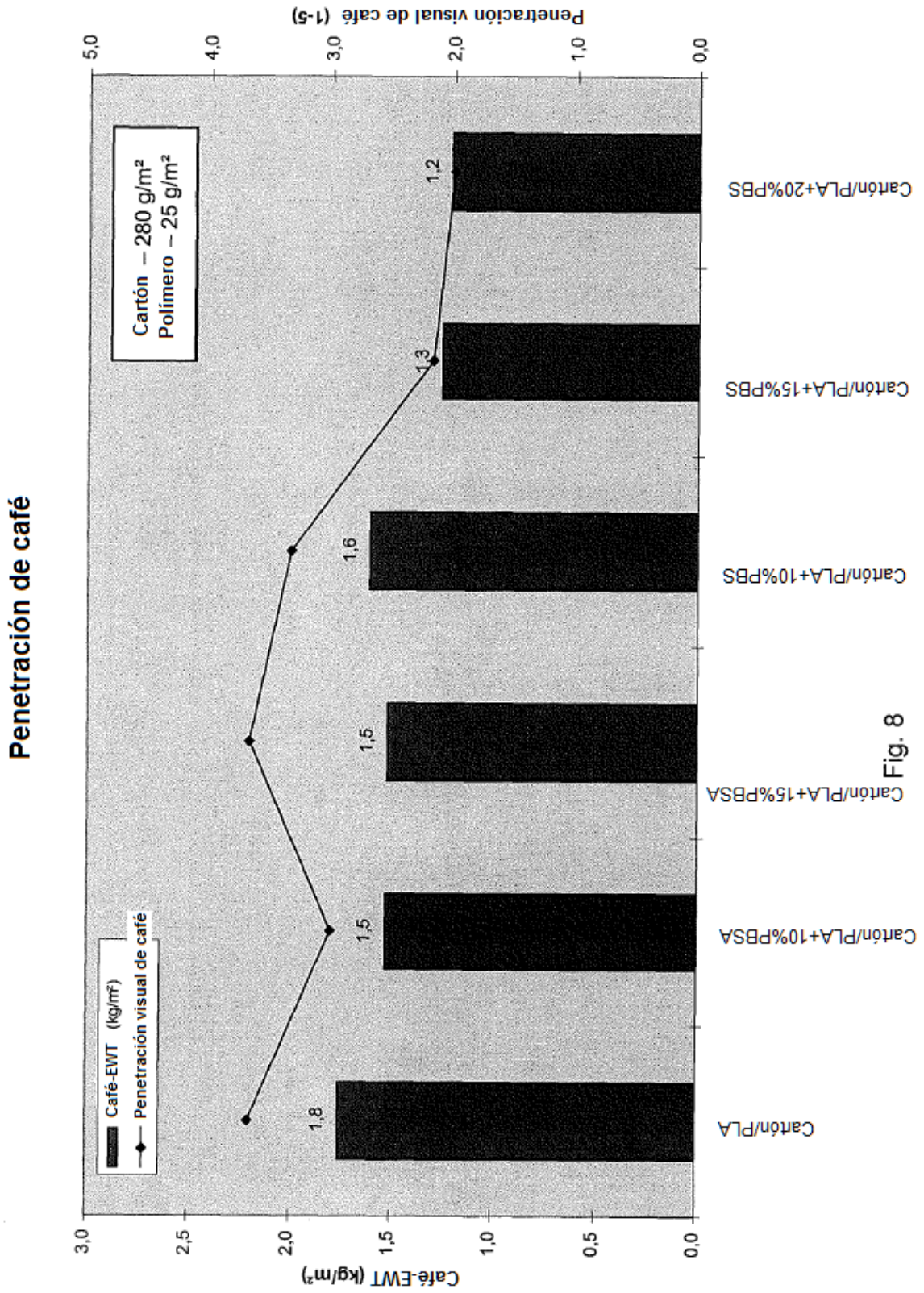
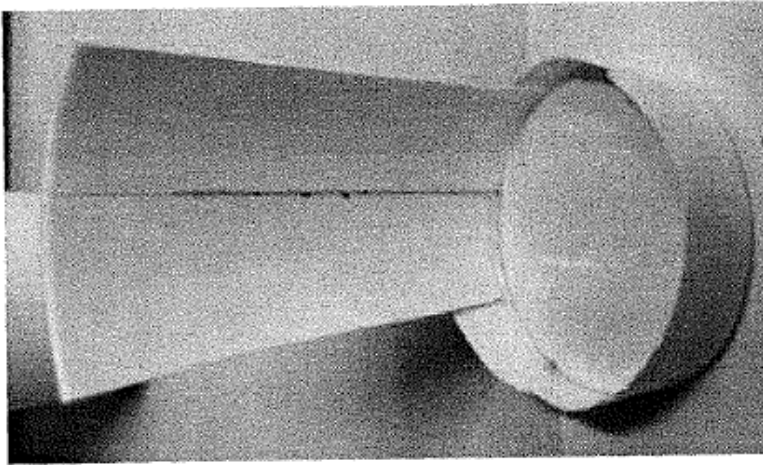
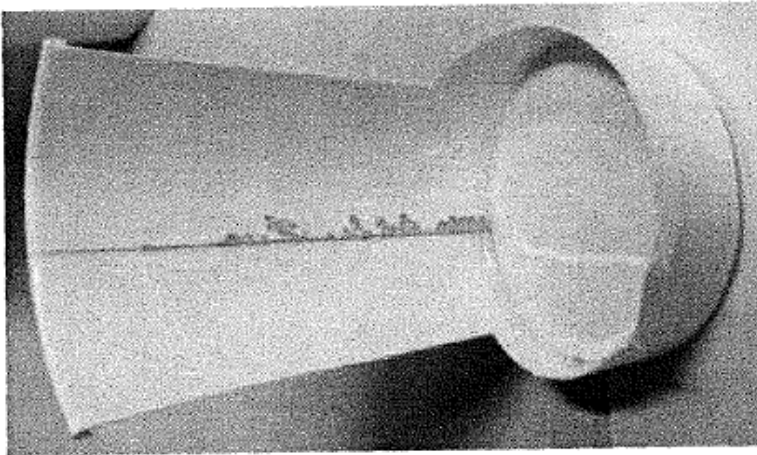


Fig. 8



PLA+ aditivo



PLA

Fig. 9