

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 033**

51 Int. Cl.:

B32B 27/10 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 29/02 (2006.01)

B65D 5/00 (2006.01)

B65D 85/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2016 PCT/EP2016/075697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17072124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2016 E 16787820 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.03.2021 EP 3368306**

54 Título: **Película o lámina de barrera y material de envasado laminado que comprende la película o lámina y recipiente de envasado realizado a partir del mismo**

30 Prioridad:

29.10.2015 WO PCT/EP2015/192203

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2021

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.
(100.0%)
70, Avenue Général-Guisan
1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**NEAGU, CRISTIAN y
FAYET, PIERRE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 870 033 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

Película o lámina de barrera y material de envasado laminado que comprende la película o lámina y recipiente de envasado realizado a partir del mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a materiales de envasado laminados que comprenden una película de barrera que tiene una capa de barrera a los gases que comprende nanofibrillas de celulosa destinada al envasado de alimentos líquidos.

La invención se refiere también a recipientes de envasado que comprenden el material de envasado laminado o que están realizados en el material de envasado laminado, en particular a un recipiente de envasado destinado al envasado de alimentos líquidos.

- 10 Antecedentes de la invención

Los recipientes de envasado de tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se producen frecuentemente a partir de un laminado de envasado basado en cartón. Un recipiente de envasado habitual de este tipo se comercializa bajo la marca comercial Tetra Brik Aseptic® y se emplea principalmente para el envasado aséptico de alimentos líquidos, tales como leche, zumos de frutas, etc., que se comercializan para su almacenamiento a temperatura ambiente durante mucho tiempo. El material de envasado en este recipiente de envasado conocido es típicamente un laminado que comprende una capa de núcleo de papel o cartón y, capas exteriores de termoplásticos herméticos a los líquidos. Con el fin de hacer que el recipiente de envasado sea hermético a los gases, en particular hermético al oxígeno gaseoso, por ejemplo, para el propósito del envasado aséptico y del envasado de leche o de zumo de fruta, el laminado en estos recipientes de envasado normalmente comprende al menos una capa adicional, más comúnmente una lámina de aluminio.

- 15 20 En el interior del laminado, es decir, el lado destinado a estar orientado hacia el contenido de alimento incluido de un recipiente producido a partir del laminado, hay una capa más interior, aplicada sobre la lámina de aluminio, cuya capa interior, más interior, puede estar compuesta por una o varias capas parciales, que comprenden polímeros termoplásticos termosellables, tales como polímeros y/o poliolefinas adhesivas. También en el exterior de la capa de núcleo, hay una capa de polímero termosellable más exterior.

- 25 30 Los recipientes de envasado se producen generalmente mediante máquinas de envasado de alta velocidad, modernas, del tipo que forman, llenan y sellan los envases a partir de una banda o a partir de piezas en bruto prefabricadas de material de envasado. De esta manera, los recipientes de envasado pueden producirse reformando una banda del material de envasado laminado en un tubo uniendo entre sí ambos bordes longitudinales de la banda en una unión de solapamiento, soldando entre sí las capas de polímero termoplástico, termosellable, más interior y exterior. El tubo se llena con el producto alimenticio líquido deseado y posteriormente se divide en envases individuales mediante sellos transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada unos de otros por debajo del nivel de los contenidos en el tubo. Los envases se separan del tubo mediante incisiones a lo largo de los sellos transversales y se les proporciona la configuración geométrica deseada, normalmente paralelepípedica, mediante la formación de pliegues a lo largo de líneas de plegado preparadas en el material de envasado.

- 35 40 La principal ventaja de este concepto de método de envasado con formación, llenado y sellado continuos es que la banda puede esterilizarse de manera continua justo antes de la formación del tubo, proporcionando de esta manera la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en el que se eliminan bacterias del contenido líquido a ser llenado, así como del propio material de envasado, y el recipiente de envasado lleno se produce bajo condiciones de limpieza de manera que el envase lleno se pueda almacenar durante mucho tiempo incluso a temperatura ambiente, sin el riesgo de crecimiento de microorganismos en el producto llenado. Otra ventaja importante del método de envasado de tipo Tetra Brik® es, tal como se ha indicado anteriormente, la posibilidad de un envasado a alta velocidad continua, lo que tiene un impacto considerable en la rentabilidad.

- 45 50 Los recipientes de envasado para alimentos líquidos sensibles, por ejemplo, leche o zumo, pueden producirse también a partir de piezas en bruto similares a láminas o piezas en bruto prefabricadas del material de envasado laminado de la invención. A partir de una pieza en bruto tubular del laminado de envasado que se pliega plana, se producen envases construyendo en primer lugar la pieza en bruto para formar una cápsula de recipiente tubular abierta, un extremo abierto de la cual se cierra plegando y termosellando los paneles extremos integrales. La cápsula de recipiente cerrada de esta manera se llena con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo, zumo, a través de su extremo abierto, que se cierra posteriormente plegando y termosellando adicionalmente los paneles de extremo integrales correspondientes. Un ejemplo de un recipiente de envasado producido a partir de piezas en bruto de tipo lámina y piezas en bruto tubulares es el denominado envase "de tipo gable-top" convencional. También hay envases de este tipo que tienen una parte superior moldeada y/o tapón de rosca realizado en plástico.

- 55 Una capa de una lámina de aluminio en el laminado de envasado proporciona propiedades de barrera contra los gases bastante superiores a la mayoría de los materiales poliméricos de barrera contra los gases. El laminado de envasado basado en papel de aluminio convencional para el envasado aséptico de alimentos líquidos todavía es el material de envasado más rentable, a su nivel de rendimiento, disponible en el mercado en la actualidad.

Para competir con el mismo, cualquier otro material debe ser rentable en lo que se refiere a las materias primas, debe tener propiedades de conservación de alimentos comparables y su conversión en un laminado de envasado terminado debe tener una complejidad comparativamente baja.

5 Entre los esfuerzos de desarrollo de materiales distintos de lámina de aluminio para el envasado en cartón de alimentos líquidos, ha existido un incentivo general encaminado hacia el desarrollo de películas o láminas prefabricadas que tengan elevadas propiedades de barrera, es decir, no sólo de barrera contra el oxígeno y los gases, sino también propiedades de barrera contra el vapor de agua, sustancias químicas o aromáticas, a partir de materiales y combinaciones de materiales caros, sin embargo, frecuentemente no sostenibles desde un punto de vista ambiental y de abastecimiento.

10 Una importante fuerza motriz detrás del desarrollo de materiales de envasado de barrera no basados en lámina de aluminio es el uso de materias primas renovables en el mayor grado posible, con el fin de reducir el contenido de CO₂ total emitido en conexión con los materiales usados y el proceso de fabricación del material de envasado.

Uno de dichos materiales de barrera alternativos sin lámina, muy interesante, así como renovable, son las denominadas nanofibrillas de celulosa, CNF, denominadas también normalmente celulosa micro- o nanofibrilar (MFC, NFC).

15 La CNF se produce normalmente mediante un método que tiene una primera etapa de pretratamiento para tratar la pulpa de celulosa mediante sustancias químicas, tales como enzimas o, de manera alternativa, mediante oxidación, y una segunda etapa que implica una desintegración mecánica de las fibras de celulosa en fibrillas nano-finas.

Una ventaja importante y relevante adicional de la CNF como material de barrera, es el hecho de que sería reciclable junto con el material de celulosa convencional presente en cualquier envase de tipo de papel o cartón y, de esta manera, no sería necesario separarla de la pasta de papel o de las capas de papel de un material de envasado laminado.

20 La CNF tiene la desventaja de ser muy sensible a la humedad, perdiendo sus propiedades de barrera contra los gases a medida que absorbe la humedad en un material de envasado. En particular, para el propósito de envasado de líquidos o semisólidos, esta es una desventaja de los materiales de CNF.

25 La solicitud de patente internacional publicada WO2011/078770 se refiere a un "sustrato" de papel o de cartón, que tiene una capa de CNF revestida sobre una primera capa basada en fibra, tal como papel, y una tercera capa de polímero revestida sobre la capa de CNF. Puede haber una capa delgada adicional de aluminio u óxido de aluminio depositada sobre la capa de CNF antes del revestimiento con la tercera capa de polímero. El sustrato de papel o de cartón puede usarse para envases para alimentos o líquidos. El revestimiento de aluminio (óxido) proporciona oxígeno y barrera contra la luz, mientras que la capa de polímero proporciona las principales propiedades de barrera contra el vapor de agua. La capa de CNF proporciona una superficie lisa para la deposición de capa atómica (ALD) de aluminio sobre el sustrato de papel o de cartón, así como una mayor flexibilidad y resistencia durante el arrugado y el plegado del sustrato de papel. La solicitud de patente internacional WO2013/041469 publicada se refiere a un material de envasado laminado para un envasado aséptico de largo plazo, que comprende una película multi-barrera realizada a partir de una película basada en polipropileno orientada biaxialmente (BOPP), que tiene una capa exterior delgada de polietileno-vinil-alcohol (EVOH), habiendo sido las dos capas de polímero coextruidas y orientadas simultáneamente en un proceso de estiramiento especial. Posteriormente, la capa exterior de EVOH se metaliza o se reviste con un revestimiento amorfo de carbono similar al diamante, DLC.

Divulgación de la invención

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es superar o aliviar los problemas descritos anteriormente en las películas y láminas de barrera para el envasado incluyendo CNF como un material de barrera contra los gases.

40 Un objeto general de la invención es también proporcionar materiales de envasado para productos sensibles al oxígeno, tales como materiales de envasado laminados para productos alimenticios líquidos, semisólidos o húmedos, que tienen buenas propiedades de barrera contra los gases adecuados para un envasado aséptico de largo plazo.

45 En el pasado, se han realizado intentos para mejorar la resistencia a la humedad de los materiales de CNF, por medio de la modificación química del propio material de CNF, tal como reticulando o sustituyendo químicamente las moléculas de CNF con diferentes grupos funcionales. Dicha modificación química requiere naturalmente una etapa de método de modificación adicional en la fabricación del propio material de CNF y, como tal, normalmente aumenta tanto el coste como la disponibilidad del material en bruto.

50 Por lo tanto, es deseable proporcionar un material de CNF alternativo, que tenga una mayor resistencia a la humedad, en el producto de material de envasado de barrera final, mediante características que pueden añadirse o realizarse posteriormente, en la etapa de fabricación del material de envasado, usando de esta manera el material en bruto en su estado natural, original, obtenido directamente a partir de la desfibrilación.

55 Un objeto particular es proporcionar películas o láminas de barrera en las que el material de barrera contra los gases comprende material fibrilar de CNF no modificado, cuyas películas o láminas son capaces de resistir la humedad durante mucho tiempo con el fin de proporcionar propiedades de barrera contra los gases a un producto, en particular un producto alimenticio, envasado en un recipiente de envasado que comprende las películas o láminas de barrera.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar materiales de envasado laminados que comprenden dichas películas o láminas de barrera, que tienen un alto contenido de materiales renovables.

Un objetivo adicional es proporcionar materiales de envasado laminados, que son fácilmente reciclables con el menor número posible de fracciones de materiales reciclados y etapas de método de reciclaje necesarias.

- 5 Un objeto particular, es proporcionar, con relación a los materiales de barrera de lámina de aluminio, un material de envasado laminado de papel o cartón distinto de una lámina de aluminio, rentable, que tenga buenas propiedades de barrera contra los gases, y buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua, para el propósito de fabricar envases para el almacenamiento de alimentos a largo plazo.

- 10 Sin embargo, todavía otro objeto adicional y más específico de la invención es proporcionar un laminado de envasado rentables, distinto de papel de aluminio, basado en papel o cartón y termosellable que tenga buenas propiedades de barrera contra los gases, buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua y una buena adherencia interna entre las capas, para el propósito de fabricar recipientes de envasado asépticos para el almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos manteniendo una calidad nutricional bajo condiciones ambientales.

- 15 Estos objetos pueden conseguirse de esta manera según la presente invención mediante el material de envasado laminado, el recipiente de envasado y el método de fabricación del material de envasado, tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

- 20 Con la expresión "almacenamiento a largo plazo" en conexión con la presente invención, se entiende que el recipiente de envasado debería ser capaz de conservar las cualidades del producto alimenticio envasado, es decir, el valor nutricional, la seguridad higiénica y el sabor, bajo condiciones ambientales durante al menos 3 meses, preferiblemente más tiempo, tal como 6 meses o más, tal como 12 meses o más.

- 25 Con la expresión "integridad del envase", se hace referencia generalmente a la durabilidad del envase, es decir, a la resistencia a fugas o a roturas de un recipiente de envasado. Una contribución principal a esta propiedad es que en el interior de un laminado de envasado se proporciona una buena adhesión interna entre las capas adyacentes del material de envasado laminado. Otra contribución proviene de la resistencia del material a defectos, tales como agujeros, roturas y similares en el interior de las capas de material, y todavía otra contribución proviene de la fuerza de las uniones de sellado, mediante las cuales el material se sella en la formación de un recipiente de envasado. En lo que se refiere al propio material de envasado laminado, la propiedad de integridad se centra principalmente de esta manera en la adhesión de las capas laminadas respectivas a sus capas adyacentes, así como en la calidad de las capas de material individuales.

- 30 Según un primer aspecto de la invención, los objetos generales se consiguen mediante un material de envasado laminado de la reivindicación 1, que comprende una lámina o película de barrera, para su uso en el envasado de productos sensibles al oxígeno y a otros gases, que tiene una capa de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF), siendo la capa de barrera contra los gases revestida mediante deposición con un revestimiento de barrera adicional sobre al menos un lado, proporcionando el revestimiento de barrera depositado por vapor adicional propiedades de barrera contra el vapor de agua de manera que la película pueda proporcionar propiedades de barrera contra los gases también bajo condiciones de alta humedad, tal como a una HR del 70% o más, más particularmente a una HR del 80% o más, en un material de envasado. El revestimiento de barrera depositado por vapor adicional que proporciona propiedades de barrera contra el vapor de agua es un revestimiento de carbono, similar al diamante, amorfo (DLC).

- 40 La CNF es un material realizado en fibra de celulosa de madera, donde las nanofibrillas individuales se han separado parcial o totalmente unas de otras. La CNF es normalmente muy delgada (aproximadamente 20 nm) y la longitud está comprendida frecuentemente entre 100 nm y 10 µm. Sin embargo, las microfibrillas pueden ser también más largas, por ejemplo, entre 10-100 µm, pero pueden usarse también longitudes de hasta 200 µm. Las fibrillas de longitudes en el intervalo micrométrico, y fibrillas aglomeradas, así como fibrillas separadas y fibrillas de longitudes en el intervalo nanométricos, en suspensiones acuosas, están incluidas en la definición de CNF.

- 45 Según una realización, la lámina o película de barrera consiste en una capa homogénea del material de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF), cuya capa está revestida con el revestimiento de barrera depositada por vapor de DLC sobre al menos un lado, preferiblemente sobre ambos lados, con el fin de encapsular el material CNF sensible a la humedad entre las barreras contra el vapor de agua.

- 50 La capa de barrera contra los gases en la lámina o película de barrera comprende CNF y hasta el 25% en peso, tal como el 20% en peso, de un compuesto plastificante, en base al peso seco de la capa. Los compuestos o aditivos plastificantes se encuentran entre polioles, sacarídeos, polisacáridos tales como almidón, polietilenglicoles, alcoholes polivinílicos que proporcionan funcionalidad hidroxilo, así como un efecto plastificante a la composición de CNF. Ejemplos específicos de dichos compuestos plastificantes adecuados que funcionan bien para el propósito de envasar alimentos se seleccionan de entre el grupo que consiste en carboximetil celulosa (CMC), glicerol, polietilenoglicol (PEG) con un peso molecular de 2.000 a 4.000, y alcoholes polivinílicos con un alto grado de hidrólisis, tal como del 87-79%.

- 55 Según otra realización, la lámina o película de barrera comprende una capa de sustrato, que se reviste por dispersión con la capa de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF). Las cantidades de revestimiento adecuadas para esta realización son del 0,5 al 20% en peso de CNF, pero las cantidades de CNF pueden ser más bajas en composiciones que incluyen también una pequeña cantidad de polímero aglutinante. Los polímeros aglutinantes

adecuados para el revestimiento por dispersión, que pueden contribuir también a las propiedades de barrera contra el oxígeno, son por ejemplo PVOH, polímeros de acetato de vinilo, EVOH, polímeros y copolímeros de acrilato, poliolefinas, ésteres de almidón y celulosa. La adición de dichos aglutinantes de polímeros se solapa con la adición de aditivos de compuestos plastificantes a la composición de CNF, cuando esos aditivos y polímeros son los mismos.

5 Más preferiblemente, sin embargo, el contenido de compuestos plastificantes o compuestos poliméricos similares no es mayor del 20% en peso y, de esta manera, no contribuyen mucho a las propiedades de barrera contra los gases. La esencia y el propósito de esta invención es más bien proporcionar las propiedades de barrera contra los gases mediante solo, o en la medida de lo posible, un material de recursos renovables y naturales, y sin añadir gran cantidad de otros materiales. Es concebible la adición de partículas de carga inorgánica, partículas de nano-arcilla laminar y partículas coloidales a la composición, con el fin de mejorar las propiedades de barrera. Sin embargo, es deseable evitar una complejidad innecesaria de la composición, y es posible obtener suficientes propiedades de barrera solo de la capa CNF. Puede aplicarse una dispersión de la composición de CNF a la película o lámina de sustrato, mediante revestimiento con rodillos, revestimiento mediante pulverización, revestimiento mediante rodillo de huecogrado, revestimiento de huecogrado inverso, revestimiento mediante cortina y similares.

10 15 En el caso en el que la lámina o película de barrera comprenda una capa de sustrato que está revestida con la capa de barrera contra los gases de CNF, según una realización, la capa de sustrato es una película polimérica. En una realización diferente, la capa de sustrato es un sustrato de papel, en particular un papel delgado que tiene un gramaje de 12 a 70 g/m².

Según una realización, la capa de barrera contra los gases está revestida con dicho revestimiento de barrera depositado por vapor sobre ambos lados, sobre sus superficies de película o lámina opuestas respectivas.

20 El material de envasado laminado comprende además materiales una capa principal o de núcleo de papel o cartón, u otro material principal basado en celulosa, una primera capa de poliolefina más exterior, hermética a los líquidos y termosellable, una segunda capa de poliolefina más interior, hermética a los líquidos y termosellable y, sobre el lado interior de la capa de núcleo de papel o cartón, hacia el interior de un recipiente de envasado realizado a partir del material de envasado, entre la capa principal o de núcleo y la capa más interior, está dispuesta dicha lámina o película de barrera. La al menos una capa de barrera contra el vapor de agua depositada por vapor se posiciona entre dicha capa de barrera contra los gases y dicha capa de poliolefina más interior, termosellable.

Según una realización adicional, la lámina o película de barrera está unida a la capa principal mediante un polímero adhesivo intermedio, o una capa de unión de polímero termoplástico.

30 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un recipiente de envasado que comprende el material de envasado laminado de la invención y, según una realización adicional, el recipiente de envasado se realiza enteramente en el material de envasado laminado.

A lo largo del tiempo, se han considerado diversos revestimientos de barrera aplicados mediante deposición de vapor en el diseño de materiales de envasado que cumplen los criterios de barrera contra los gases, así como las necesidades de diversas propiedades mecánicas y otras propiedades físicas.

35 La capa de barrera contra el vapor depositada se aplica por medio de deposición química de vapor (CVD), preferentemente mediante un proceso de deposición al vacío y, preferiblemente, mediante un proceso de deposición química de vapor asistido por plasma o mejorado por plasma (PECVD) sobre la superficie del sustrato del material de barrera CNF. Otros métodos de deposición de vapor no producirán revestimientos de barrera tan buenos, y necesitarán dos etapas de revestimiento consecutivas o producirán un revestimiento con una densidad y una barrera menos buenas, o ambas. Por ejemplo, se conoce que los métodos de revestimiento mediante plasma atmosférico producen revestimientos de baja densidad y con bajas propiedades de barrera.

Las capas delgadas depositadas por vapor según la invención tienen un espesor nanométrico, es decir, tienen un espesor que puede expresarse en nanómetros, por ejemplo, de 1 a 500 nm (de 50 a 5.000 Å), preferentemente de 1 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm y más preferiblemente de 5 a 50 nm.

45 De esta manera, el revestimiento de deposición de vapor es un revestimiento orgánico a partir de una capa de barrera delgada basada en carbono. De manera ventajosa, dichas capas basadas en carbono están revestidas mediante un proceso de revestimiento con plasma, preferiblemente PECVD, que resulta en un revestimiento de polímero de hidrocarburo, al que se hace referencia como revestimiento de carbono amorfo o de carbono similar al diamante (DLC). DLC define una clase de material de carbono amorfo que muestra algunas de las propiedades típicas del diamante. Preferiblemente, se usa un gas hidrocarburo, tal como, por ejemplo, acetileno o metano, como gas de proceso en el plasma para producir el revestimiento. Dichos revestimientos basados en carbono generalmente proporcionan una buena adhesión al polímero adyacente o las capas de adhesivo en un material de envasado laminado. Se obtendrá una adhesión particularmente buena en un material laminado, en el que el los revestimientos de barrera contra el vapor de agua depositados por vapor son revestimientos de carbono similar al diamante (DLC), que exhiben una buena compatibilidad de adhesión con los polímeros, tales como poliolefinas y, en particular, copolímeros de polietileno y basados en polietileno.

El revestimiento amorfo similar al diamante puede aplicarse a un espesor de 2 a 50 nm, tal como de 2 a 40 nm, tal como de 2 a 35 nm, tal como de 5 a 35 nm, tal como de 10 a 30 nm.

En general, los revestimientos mediante deposición de vapor descritos anteriormente proporcionan propiedades de barrera, tales como cierto nivel más bajo de propiedades de barrera contra los gases, pero, en particular, también propiedades de barrera contra el vapor de agua. Los revestimientos de deposición de vapor que proporcionan también algunas propiedades inherentes de barrera contra el oxígeno pueden mejorar adicionalmente, por supuesto, la propiedad total de barrera contra los gases, al menos bajo condiciones en seco.

Los termoplásticos adecuados para las capas herméticas a los líquidos, termosellables, más exterior y más interior, son poliolefinas tales como homo- o co-polímeros de polietileno y polipropileno, preferiblemente polietilenos y más preferiblemente polietilenos seleccionados de entre el grupo que consiste en polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietilenos de metaloceno de catalizador de sitio único (m-LLDPE) y mezclas o copolímeros de los mismos. Según una realización preferida, la capa termosellable y hermética a los líquidos más exterior es un LDPE, mientras que la capa hermética a los líquidos, termosellable, más interior es una composición mixta de m-LLDPE y LDPE para una laminación y unas propiedades de termosellado óptimas.

Los mismos materiales termoplásticos basados en poliolefinas, enumerados con relación a las capas más exteriores e interiores, y en particular polietilenos, son también adecuados para unir las capas en el interior del material laminado, es decir, entre una capa principal o de núcleo, tal como papel o cartón, y la película de barrera. En una realización, la capa de unión termoplástica puede ser una capa de polietileno, tal como una capa de polietileno de baja densidad (LDPE).

Según una realización alternativa, capas de unión o de fijación adecuadas en el interior del material laminado, tal como por ejemplo entre la capa principal o de núcleo y la película de barrera, o entre la capa termosellable exterior y el sustrato de película polimérica de barrera o revestida con imprimación, se denominan también polímeros termoplásticos adhesivos, tales como poliolefinas modificadas, que están basadas principalmente en copolímeros de LDPE o LLDPE o copolímeros de injerto con unidades monoméricas que contienen grupos funcionales, tales como grupos funcionales carboxílicos o glicídilo, por ejemplo, monómeros de ácido (met)acrílico o monómeros de anhídrido maleico (MAH), (es decir, copolímero de etileno ácido acrílico (EAA) o copolímero de etileno ácido metacrílico (EMAA)), copolímero de etileno (met)acrilato de glicídilo (EG(M)A) o polietileno injertado con MAH (MAH-g-PE). Otro ejemplo de dichos polímeros modificados o polímeros adhesivos son los denominados ionómeros o polímeros ionómicos. Preferiblemente, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno ácido acrílico (EAA) o un copolímero de etileno ácido metacrílico (EMAA).

Los adhesivos termoplásticos basados en polipropileno modificados correspondientes o las capas de unión pueden ser también útiles, dependiendo de los requisitos de los recipientes de envasado terminados.

Dichas capas de polímero adhesivo o capas de unión se aplican junto con la capa exterior respectiva en una operación de revestimiento mediante coextrusión.

Sin embargo, normalmente, el uso de los polímeros adhesivos descritos anteriormente no debería ser necesario para la unión a una película revestida con DLC de la invención. Se obtuvo una adhesión suficiente y adecuada a las capas de poliolefina, y en particular a las capas de polietileno, como capas adyacentes, a un nivel de al menos 200 N/m, tal como de al menos 300 N/m.

Según una realización, un material laminado puede prepararse de esta manera sin ningún adhesivo o imprimación convencionales, que necesiten curarse o secarse cuando se incluyen en la estructura laminada.

Las mediciones de adhesión se realizaron a temperatura ambiente con un aparato de ensayo para la determinación de la fuerza de desprendimiento de 180° (Telemetric Instrument AB), 24 horas después de la laminación de LDPE. El desprendimiento se realizó en la interfaz DLC/LDPE, siendo el brazo de desprendimiento la película de barrera. Cuando fue necesario, se añadieron gotas de agua destilada a la interfaz pelada durante el desprendimiento para evaluar la adhesión bajo condiciones húmedas, es decir, las condiciones en las que el material de envasado laminado se ha saturado con la humedad que migra a través de las capas de material, desde el líquido almacenado en un recipiente de envasado fabricado en el material laminado, y/o por el almacenamiento en un ambiente húmedo o muy húmedo. El valor de adherencia proporcionado se expresa en N/m y es un promedio de 6 mediciones.

Una adhesión en seco mayor de 200 N/m garantiza que las capas no se deslaminarán bajo condiciones de fabricación de envases normales, por ejemplo, durante el plegado y la conformación mediante plegado del material laminado. Una adhesión en húmedo de este mismo nivel garantiza que las capas del laminado de envasado no se deslaminen después del llenado y de la formación del envase, durante el transporte, la distribución y el almacenamiento.

La capa de polímero de unión interior puede revestirse directamente sobre el sustrato de película polimérica que tiene la capa de barrera de DLC revestida sobre el mismo, mediante el uso de técnicas y máquinas comunes, por ejemplo, las conocidas para la laminación de una lámina de aluminio, en particular, laminación en caliente (extrusión) de la capa de polímero a partir de un polímero fundido. Además, es posible usar una película polimérica prefabricada y unir la misma directamente a la película de soporte revestida de barrera fundiendo la misma localmente, por ejemplo, mediante la aplicación de calor con un cilindro caliente o un rodillo caliente. A partir de lo indicado anteriormente, es evidente que la película de barrera de DLC puede manipularse de una manera similar a una barrera de papel de aluminio en los métodos de laminación y de conversión a un material de envasado laminado. El equipo y los métodos de laminación no requieren ninguna modificación, por ejemplo, añadiendo polímeros adhesivos específicos o capas de aglutinante/de fijación tal como puede requerirse en los materiales revestidos con plasma conocidos anteriormente. Además, la nueva película de barrera

que incluye la capa de barrera de DLC revestida sobre la misma puede fabricarse tan delgada como una lámina de aluminio sin afectar de manera negativa a las propiedades de barrera en el envase alimenticio final.

Se ha observado que, cuando se lamina una superficie de revestimiento de barrera de DLC a una capa adyacente por ejemplo de polietileno, tal como LDPE, las propiedades de barrera contra el oxígeno debidas a la película de barrera aumentan a un valor 2-3 veces mayor que midiendo solo en la película de barrera, por sí misma. Esta mejora de la barrera simplemente mediante la laminación del revestimiento de barrera de DLC duradero de la invención en un laminado, no puede explicarse mediante una teoría de laminado simple, según la cual

$$1/OTR = \sum_i (1/OTR_i)$$

pero, de esta manera, mejora la barrera total más allá de la contribución individual de OTR (tasa de transmisión de oxígeno) por parte de cada capa laminada. Se cree que es la excelente adhesión entre el revestimiento de DLC y la superficie de poliolefina la que conduce a una interfaz particularmente bien integrada entre los dos materiales y, de esta manera, a propiedades de barrera contra el oxígeno mejoradas.

En una realización preferida de la invención, la fuerza de la fuerza de desprendimiento entre la capa de revestimiento de barrera de DLC y la capa de polímero de unión laminada adicional, medida mediante un método de ensayo de desprendimiento de 180° bajo condiciones secas y húmedas (colocando agua en la interfaz de desprendimiento) (tal como se ha descrito anteriormente) es mayor de 200 N/m, tal como mayor de 300 N/m. Una adhesión en seco mayor de 200 N/m garantiza que las capas no se deslaminen bajo condiciones de fabricación normales, por ejemplo, cuando se pliega o se conforma mediante plegado el material laminado. Una adhesión en húmedo del mismo nivel garantiza que las capas del laminado de envasado no se deslaminen después del llenado y de la formación del envase, durante el transporte, la distribución y el almacenamiento.

Ejemplos y descripción de las realizaciones preferidas

A continuación, las realizaciones preferidas de la invención se describirán con referencia a los dibujos, en los que:

Las Figs. 1a y 1b muestran esquemáticamente una película o lámina de barrera en sección transversal, a partir de una película prefabricada que comprende CNF, a ser usada en el material de envasado laminado de la invención.

Las Figs. 2a y 2b muestran películas o láminas de barrera alternativas en sección transversal, a partir de una capa de sustrato que ha sido revestida con una composición de barrera de CNF.

La Fig. 3 muestra una vista esquemática en sección transversal de un material de envasado laminado según una realización de la invención.

La Fig. 4 muestra una vista esquemática de una planta para el revestimiento mediante deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD) continua, mediante un plasma inducido por magnetron, sobre una película de sustrato.

Las Figs. 5a, 5b, 5c y 5d muestran ejemplos típicos de recipientes de envasado producidos a partir del material de envasado laminado según la invención.

La Fig. 6 muestra el principio de la fabricación de dichos recipientes de envasado a partir del laminado de envasado en un proceso de formación, de llenado y de sellado continuo, alimentado por rodillos.

Las Figs. 7a y 7b muestran cómo la OTR de las películas CNF de material de partida ensayadas, así como de las películas CNF conocidas, aumenta con una humedad relativa (HR) creciente,

La Fig. 8 muestra la mejora de barrera relativa de las películas de CNF revestidas mediante deposición de vapor correspondientes, medidas a una HR del 70%.

La Fig. 9 muestra la mejora de barrera relativa de las películas de CNF revestidas mediante deposición de vapor correspondientes, medidas a una HR del 90%.

La Fig. 10 muestra la mejora de barrera relativa de la película de CNF revestida proporcionada por Innventia AB, Suecia, medida a una HR del 50, del 70 y del 90%, y

La Fig. 11 muestra la mejora de barrera de películas de CNF similares de Innventia AB que se metalizaron en condiciones ligeramente diferentes.

Ejemplos de lámina de barrera para su uso en el material de envasado laminado de la invención.

Se prepararon cinco muestras de láminas de película diferentes a partir de material de celulosa nanofibrilar (CNF) en un formador de láminas de fabricación de papel estándar mediante una técnica de filtración. Las películas obtenidas tenían un espesor comprendido entre 35 y 65 µm y comprendían un 80-100% en peso de CNF y un 0-20% en peso de compuesto plastificante, no perteneciendo a la invención las que no tenían plastificante. Se tomó una muestra de película adicional separada de un rollo de material experimental de CNF fabricado por VTT (VTT Technical Research Center of Finland Ltd), siendo el tipo y la cantidad de plastificante de esta muestra desconocidos. Se probó otra muestra de película experimental separada, que fue fabricada a partir de CNF pura, sin ningún plastificante, por Innventia AB, Suecia.

La celulosa micro-nano-fibrilar (CNF, nanofibrillas de celulosa) se trató, en una primera etapa, mediante un pretratamiento enzimático de una suspensión de pulpa de celulosa y, en una etapa posterior, producida mediante el tratamiento de desintegración y desfibrilación en el homogeneizador GEA®. La idea básica de un pretratamiento enzimático es limitar las interacciones entre las microfibrillas. Las celulasas, tales como endoglucanasa y exoglucanasa, se usan en la etapa de pretratamiento con el fin de hidrolizar las cadenas de polímero de celulosa y debilitar de esta manera las fibras.

El pretratamiento enzimático ayuda a la desintegración de la pulpa de fibra de madera celulósica en nanofibras celulósicas. Después del tratamiento (concentración de enzima del 0,02%), las fibras se desintegran bien mientras el peso molecular y la longitud de la fibra se conservan. Además, el pretratamiento enzimático es respetuoso con el medio ambiente. Proporciona a la CNF una mejor estructura, ya que reduce la longitud de la fibra y aumenta la extensión del material fino, en comparación con el pretratamiento de hidrólisis ácida. Además, se ha demostrado que el pretratamiento enzimático proporciona suspensiones de CNF homogéneas. De esta manera, el pretratamiento enzimático es un método muy prometedor para aplicaciones industriales y para la producción de CNF a gran escala.

La desintegración mecánica puede realizarse forzando la suspensión de fibra de celulosa a través de una válvula en un homogeneizador, tal como un homogeneizador Gaulin® o GEA®, mientras se expone la misma a una alta fuerza y presión de cizallamiento, o de manera alternativa pasando la misma a través de un dispositivo de trituración, tal como un dispositivo triturador Masuko® Systems.

En este ejemplo particular, las cinco muestras de película diferentes se prepararon a partir de pulpa de celulosa nanofibrilar de Domsjö. Una suspensión de fibras Domsjö blanqueadas (2,0% en peso) fue producida por FCBA (Fôret Cellulose Boisconstruction et Ameublement) y CTP (Centre Technique du Papier), en Grenoble, Francia. El tratamiento enzimático fue un tratamiento con endoglucanasa. Posteriormente, la suspensión se desintegró en fibrillas, usando un homogeneizador GEA® Ariete. El contenido de sólidos de la suspensión de CNF fue de aproximadamente un 2,6% en peso.

Se moldearon muestras de películas a partir de las cinco composiciones diferentes, excluyendo e incluyendo los compuestos plastificantes, respectivamente, obteniéndose todos los compuestos plastificantes de Sigma Aldrich. La suspensión de CNF se agitó en primer lugar con Ultraturax para obtener una buena homogeneidad y, a continuación, se vertió en un dispositivo formador de láminas dinámico sobre una membrana de nitrocelulosa de 65 µm. Finalmente, la lámina formada se secó durante 15 minutos a 93°C.

Por consiguiente, las películas se prepararon a partir de:

1: Una composición de la CNF-E (CNF tratada enzimáticamente) tratada en un homogeneizador GEA, sin ningún compuesto plastificante añadido.

2: Una composición del 80% en peso (calculado sobre la materia seca) de CNF-E homogeneizada y del 20% en peso de CMC como plastificante.

3: Una composición del 80% en peso (calculado sobre la materia seca) de CNF-E homogeneizada y del 20% en peso de PVOH, con un grado de hidrólisis de 87-89%, como plastificante.

4: Una composición del 80% en peso (calculado sobre la materia seca) de CNF-E homogeneizada y del 20% en peso de glicerol como plastificante.

5: Una composición del 80% en peso (calculado sobre la materia seca) de CNF-E homogeneizada y del 20% en peso de PEG (polietilenglicol) con un peso molecular de 3.400, como plastificante.

Las muestras de película tenían las propiedades térmicas y mecánicas mostradas en las Tablas 1-3.

Tabla 1: Propiedades térmicas determinadas mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Muestra	Película	T de inicio (°C)	Temperatura de descomposición T _D (°C)	Peso de residuo a 500°C (%)
1	CNF-E	245,71	287,71	23,07
2	CNF - E + 20% de CMC	214,37	291,38	25,944
3	CNF - E + 20% de PVOH	241,21	327,53	22,84
4	CNF - E + 20% de glicerol	221,41	330,04	22,87
5	CNF - E + 20% de PEG	238,2	332,98	19,48

Los aditivos plastificantes aumentan las temperaturas de fusión de las películas. La adición de estos compuestos reduce la movilidad de las cadenas macromoleculares, aumentando las fuerzas intermoleculares, lo que conduce a un aumento de los puntos de fusión. De hecho, se requirió mucha energía térmica para romper estas fuertes fuerzas intermoleculares. Además, no se observaron cambios significativos con respecto a las muestras de película de CNF que comprendían CMC, glicerol y PVOH, mientras que el primer punto de fusión de la película de CNF-E + PEG es el más alto de entre todos.

Además, con el fin de conocer la termoestabilidad, la temperatura (TD) de descomposición y el peso del residuo a 500°C, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

La presencia de aditivos, en comparación con el 100% de la muestra de película de CNF, aumentó la descomposición y redujo el peso del residuo a 500°C, excepto para CMC. Tal como se ha indicado, la CMC es un derivado de celulosa, lo que explica el aumento en el peso del residuo en comparación con la CNF pura. El aumento de las temperaturas de descomposición muestra que la CNF y los aditivos interactúan bien entre sí. También muestra que los aditivos están bien dispersados en la CNF.

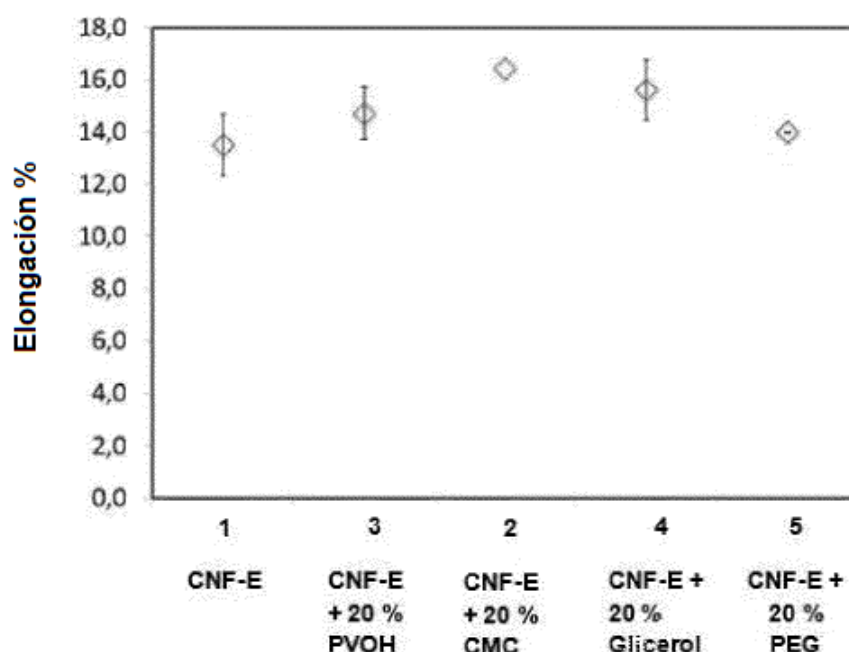


Tabla 2: Elongación de las muestras de película

Un buen alargamiento es realmente importante para la formación de materiales multiestructurales. Las películas de CNF mostraron una buena capacidad de elongación, de hasta el 16%. No hay diferencias significativas entre las distintas muestras de películas en cuanto a esta propiedad.

Tabla 3: Módulo de Young de las muestras de película.

Muestra	Película	E (GPa)
1	CNF - E	10,46 ± 0,6
2	CNF - E + 20% de CMC	14,72 ± 2,5
3	CNF - E + 20% de PVOH	14,01 ± 0,5
4	CNF-E + 20% de glicerol	13,62 ± 2,3
5	CNF - E + 20% de PEG	16,35 ± 2,45

Los aditivos aumentaron el módulo de Young en comparación con la película 100% de CNF. Tal como se observa en los resultados de TGA, la CNF y los aditivos plastificantes están bien dispersados y tienen una buena interacción entre sí.

Condujeron a un aumento del módulo de Young y proporcionaron a las películas de muestra excelentes propiedades mecánicas.

La transmisión de oxígeno de las muestras de película no tratadas se midió a diferente humedad relativa, es decir, a una HR del 50, del 70 y del 90%. Los resultados se muestran en la Figura 7a y 7b y en la Tabla 4. El método de ensayo usado para medir la transmisión de oxígeno, OTR, se basa en la norma ASTM D3985-02 (Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting) y usa un sensor coulombimétrico para la detección de oxígeno. Se usó un Oxtran 2/21 (sensor azul) (Mocon Inc., EE. UU.) con un intervalo de tasa de permeación medible de 0,005 - 200 cm³/m²/día a 50 cm². Las mediciones se realizaron en una concentración de permeante (O₂) del 100% y a una humedad relativa del 50%, 70% y 90% (RH) en ambos lados de la muestra a una temperatura de 23°C. Las muestras de película se cortaron con una plantilla de corte según el tamaño de celda que era de 5 cm². Se usaron máscaras permanentes que usaban placas de acero inoxidable selladas en ambos lados de la muestra (Mocon Inc., EE. UU.).

Las muestras se acondicionaron bajo las condiciones de medición, 23°C, HR del 70/80/90%, durante 48 horas y la medición se realizó cuando la OTR había alcanzado el equilibrio.

La OTR de la película de muestra de Innventia se midió mediante un método diferente, en EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne). Las muestras se montaron en las dos cámaras paralelas de un analizador de permeación de oxígeno (Systech 8001, precisión de 8×10^{-3} cm³ m² día⁻¹ bar⁻¹), usando una máscara de acero con una abertura circular de 5 cm². Las cámaras se purgaron con nitrógeno hasta la estabilización de la línea base y, a continuación, se inició el ensayo de permeación mediante la exposición de un lado de la película a un flujo de gas oxígeno puro. La tasa de transmisión de oxígeno en estado estacionario se registró a humedades relativas diferentes (HR del 0, 50, 70, 80 y 90%) a una temperatura constante de 23°C, excepto para el ensayo a HR del 90% para el que la temperatura se elevó a 38°C con el fin de prevenir la condensación en las cámaras. Las cámaras se equilibraron a cada humedad relativa durante al menos 24 horas. Por lo tanto, en particular, las mediciones a una HR del 90% de la película de Innventia se midieron a una temperatura superior a 38°C, en comparación con las otras mediciones de OTR, que se realizaron todas ellas a 23°C.

Tal como puede observarse en la Figura 7a, y se conocía y esperaba a partir de la Figura 7b (Fuente: Aulina, Cellulose, (2010) 17: 559-574, espesor de película de aproximadamente 5 µm), la OTR de todas las muestras de película no revestidas aumenta drásticamente con un aumento de las condiciones de humedad.

Las muestras de láminas de película se revistieron posteriormente mediante deposición de vapor mediante revestimiento de deposición de crioplasma estático en un proceso y un dispositivo de laboratorio. La tecnología de crioplasma estático para el revestimiento mediante deposición de vapor de plasma de las muestras de película en forma de láminas se seleccionó como el método que mejor corresponde al tratamiento con plasma continuo de una banda de sustrato de película en un reactor de magnetron PECVD, cuyo método no era posible para los presentes ejemplos de ensayo, sin embargo, debido a las cantidades demasiado bajas de material de película de muestra disponibles. Se observó que la homogeneidad y la calidad de los revestimientos de plasma del reactor de crioplasma eran bastante uniformes y fiables en varias muestras de película de control colocadas en diferentes ubicaciones del reactor, tal como sobre los sustratos de muestra de película de control de PET (tereftalato de polietileno). Las muestras de las Tablas 1 y 3 y la muestra de película de VTT se revistieron de esta manera con revestimientos de carbono DLC (C:H) en ambos lados, y los resultados de OTR se enumeran en la Tabla 4. La OTR de las muestras se midió antes y después de las operaciones de revestimiento. La muestra de película de Innventia (que comprendía CNF sin ningún plastificante en la composición) se revistió en un experimento de revestimiento separado mediante un revestimiento de nitruro de silicio Si₃N₄, también mediante crioplasma.

Las muestras de película se almacenaron en un horno a 30°C durante al menos 24 horas antes del proceso de revestimiento de plasma. La muestra de película se fijó sobre el electrodo RF plano grande y se colocó una máscara de poliimida sobre la misma para mantenerla lo más plana posible durante el tratamiento de revestimiento.

El plasma fue confinado mediante un campo magnético y la frecuencia del generador (40 kHz) indujo un bombardeo de iones que densificó el revestimiento. Después del primer revestimiento, las muestras se volvieron a revestir para revestir también la parte posterior. Para cada lado, se revistió también una película de muestra de PET de control, con el fin de controlar que el tratamiento de revestimiento se había realizado de manera apropiada.

Después del tratamiento con revestimiento de plasma, las áreas revestidas de las muestras de película mostraron una coloración marrón clara del revestimiento de carbono C:H y una coloración ligeramente amarillenta de los revestimientos de Si₃N₄.

Todos los tratamientos de revestimiento proporcionaron propiedades de barrera contra el oxígeno mejoradas, pero la OTR varió entre 0,4 y 2,8 cm³/m²/24 h (muestras no tratadas 123 cm³/m²/24 h), según se midió en las muestras de control de película de PET (12 µm).

Se concluyó también que había un buen acuerdo entre la OTR y la WVTR, es decir, una buena barrera contra el oxígeno significaba generalmente una buena barrera contra el vapor de agua.

Tabla 4

			Muestra de película revestida			Muestra de película no revestida			BIF = OTR sin revestimiento/OTR con revestimiento	
Nombre de la muestra	Nº de muestra	Espesor de película (μm)	HR 50%	HR 70%	HR 90%	HR 50%	HR 70%	HR 90%	BIF 70% de HR	BIF 90% de HR
CNF-E sin plastificante B	1	52	0,334	0,222	79,316	0,005	3,574	43,87	16,12	0,55
CNF-E sin plastificante C	2	39	0,005	0,669	88,777	0,005	3,232	39,08	4,83	0,44
CNF + 20% CMC B1	1	47	0,005	0,467	58,075	0,005	3,455	78,70	7,40	1,36
CNF + 20% CMC C1	2	45	0,005	1,147	50,094	0,005	2,458	53,41	2,14	1,07
CNF + 20% PVOH A	1	44	0,005	1,727	53,627	0,005	4,276	87,11	2,48	1,62
CNF + 20% PVOH B	2	44	0,005	0,005	32,503	0,005	2,596	57,05	-	1,76
CNF + 20% de glicerol B	1	49	0,005	3,589	82,205	< 0,005	9,56	207,31	2,66	2,52
CNF + 20% de glicerol C	2	49	0,005	3,591	82,517	0,046	10,48	209,24	2,92	2,54
VTT CNF A	1	35	0,528	9,541	319,110	0,467	15,48	546,22	1,62	1,71
VTT CNF C	2	35	0,470	8,619	325,654	0,222	15,96	474,25	1,85	1,46
CNF + 20% PEG A	1	65	0,005	0,005	30,909	0,01	0,99	50,32	-	1,63
CNF + 20% PEG B1	2	65	0,005	1,444	40,368	0,01	3,17	73,65	2,20	1,82
CNF + 20% PEG B2	3		0,005	1,020	45,734					
CNF Innventia 1*	1	60		3,7	170**		25	530**	6,76	3,11
CNF Innventia 2*	2	60		4,6	220**		25	530**	5,43	2,41

El factor de mejora de la barrera, BIF, definido como la relación entre el OTR de la muestra no revestida y el OTR de la muestra revestida, se calculó para cada muestra de película, tal como se enumera en la Tabla 4 y se muestra en las Figuras 8, 9 y 10.

En conclusión, a una HR del 90%, la mejora de la barrera fue generalmente de al menos 1,5, es decir, mejoró al menos el 50%. La muestra de película no plastificada de las cinco preparadas según el ejemplo de la presente invención, resultó dañada aparentemente durante el revestimiento con plasma en ambos lados, presumiblemente debido a que era demasiado frágil y sensible para la manipulación necesaria durante los experimentos.

Ejemplo de metalización (que no pertenece a la invención)

Se realizó una serie de ensayos adicional, en las que una película de CNF de VTT se revistió en un laboratorio metalizado en Dunmore, Alemania. Se ensayaron diferentes condiciones respecto a la presión del proceso (vacío) y el peso del vapor de aluminio depositado, es decir, la densidad óptica, en siete ejecuciones de ensayo diferentes, tal como se muestra en la

Tabla 5. Se revistieron láminas de la película de tamaño A4. La medición de la barrera contra el oxígeno se realizó solo en un punto de lectura en el medio de la lámina de muestra. El factor de mejora de barrera se calculó como se ha indicado anteriormente, y los valores obtenidos a una HR del 50% y a una HR del 90%, respectivamente, se muestran en la Figura 11.

- 5 A continuación, se observa que la mejora es de al menos un factor de 1,5, o del 50%, tal como se ha indicado anteriormente, y en la mayoría de las ejecuciones de ensayo más bien de 3-4, es decir, el 300-400%.

Tabla 5

Condición de metalización	OD antes de la metalización	OD después de la metalización
I	0,1	3,15
II	0,1	2,92
III	0,1	1,87
IV	0,1	1,98
V	0,1	2,35
VI	0,1	1,84
VII	0,1	3,08

- 10 En conjunto, los resultados muestran que es posible mejorar la OTR de las películas de barrera de CNF a una humedad relativa elevada, tal como del 70-90% de HR, revistiendo o encapsulando o encerrando completamente la capa de material de CNF entre revestimientos de deposición de vapor delgados. El revestimiento de deposición de vapor funciona como una barrera contra la migración de humedad, es decir, la migración del vapor de agua, y mantiene la buena barrera contra el oxígeno de la capa de material de CNF, lo cual es un efecto deseable en materiales de envasado laminados destinados a productos sensibles bajo condiciones húmedas, por ejemplo, para el envasado de alimentos líquidos. Para el mejor efecto posible en un material de envasado laminado de cartón para líquidos, la barrera contra el vapor de agua, es decir, el revestimiento de deposición de vapor, se coloca obviamente al menos sobre el lado de la película o la capa de CNF, que está orientado hacia el interior de un recipiente de envasado realizado a partir del material de envasado.

Ejemplos de ensayo de adhesión de laminado DLC (que no pertenecen a la invención)

- 20 Películas preparadas a partir de polietilentereftalato orientado biaxialmente de 12 μm de espesor (BOPET Hostaphan RNK12 y RNK12-2DEF de Mitsubishi) se revistieron mediante deposición con varios revestimientos mediante deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD) bajo condiciones de vacío, en un reactor de plasma de rollo a rollo. Un revestimiento de carbono hidrogenado amorfo de tipo diamante, DLC, se aplicó sobre algunas muestras de película, en línea con la invención, mientras que otros revestimientos de barrera de PECVD se aplicaron sobre otras muestras. Los otros revestimientos de barrera de PECVD, objeto de ejemplos comparativos, fueron SiO_x , en los que x estaba comprendido entre 1,5 y 2,2, revestimientos de SiO_xCy y revestimientos de SiO_xCyN_z , respectivamente, en los que $(y+z)/x$ es de 1 a 1,5. Estos otros revestimientos de barrera que contienen silicio se formaron a partir de compuestos gaseosos precursores de organosilano. Las muestras de película según la invención se aplicaron depositando un revestimiento hidrogenado, amorfo, similar al diamante DLC a partir de un plasma formado a partir de gas acetileno puro.

- 30 El plasma empleado se acopló capacitivamente a la energía suministrada a una frecuencia de 40 kHz y se confinó magnéticamente mediante electrodos de magnetrón desequilibrados colocados a una distancia desde la superficie circunferencial de un tambor giratorio, que funcionó como un medio de transporte de película-banda y un electrodo combinado. El sustrato de película polimérica se enfrió mediante medios de enfriamiento en el interior de los medios de transporte de banda de tambor.

- 35 El revestimiento de DLC se aplicó en un primer ejemplo a un espesor de aproximadamente 15-30 nm, y en un segundo ejemplo a un espesor de sólo aproximadamente 2-4 nm.

Los revestimientos de SiO_x se revistieron a un espesor de aproximadamente 10 nm.

- 40 Las muestras de película de sustrato de barrera revestidas de esta manera se aplicaron posteriormente mediante extrusión con una capa de polietileno de baja densidad (LDPE) de 15 g/m² de espesor, de un tipo correspondiente a los materiales de LDPE de la capa de unión laminada que se usa convencionalmente para la extrusión de cartón laminado a la lámina de aluminio en laminados para envases de cartón para líquido.

- 5 La adhesión entre la capa de LDPE revestida por extrusión de esta manera y la película de PET sustrato revestido con barrera se midió mediante un método de ensayo de pelado de 180° bajo condiciones secas y húmedas (colocando agua destilada en la interfaz de pelado) tal como se ha descrito anteriormente. Una adhesión de más de 200 N/m garantiza que las capas no se deslaminen bajo condiciones de fabricación normales, por ejemplo, cuando se pliega y se conforma mediante plegado el material laminado. Una adhesión en húmedo de este mismo nivel garantiza que las capas del laminado de envasado no se deslaminen después del llenado y de la formación del envase, durante el transporte, la distribución y el almacenamiento.

Tabla 1

Tipo de revestimiento	Barrera contra el oxígeno	Barrera contra el vapor de agua	Fuerza de desprendimiento de laminado de PE (N/m) Adhesión en seco	Fuerza de desprendimiento de aminado de PE (N/m) Adhesión en húmedo
SiOx (x = 1,5-2,2)	<3 cc a 3 6 Media 1,5 cc	N/A	40-50	0
SiOxCy (y/x = 1-1,5)	<3 cc a 3 6 Media 1,5 cc	1	40-50	40-50
SiOxCyNz (y+z/x=1-1,5)	<3 cc a 3 6 Media 1,5 cc	1	200-300	100
DLC ~25 nm	<3 cc a 3 6 Media 1,5 cc	0,8	350-400	350-400
DLC ~25 nm en ambos lados de la película	0,5 ± 0,05	0,5	350-400	350-400
DLC 2-4 nm	60-80	5-6	350-400	350-400
DLC 2-4 nm en ambos lados de la película	60-80	5-6	350-400	350-400

- 10 La OTR se midió con un equipo Oxtran 2-60 (Mocon Inc.) basado en sensores coulombimétricos, siendo una desviación estándar de los resultados de $\pm 0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{día}$.

El método para determinar la OTR identifica la cantidad de oxígeno por cada superficie y unidad de tiempo al pasar a través de un material a una temperatura definida, dada la presión atmosférica y seleccionada la fuerza de accionamiento.

- 15 Las mediciones de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) se realizaron mediante un instrumento Lyssy (norma: ASTM F1249-01 usando un sensor de infrarrojos modulado para la detección de humedad relativa y medición de WVTR) a 38°C y 90% de fuerza de accionamiento. Este método de ensayo mide las propiedades de tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las películas. El procedimiento se realiza según la norma ASTM F1249-01 usando un sensor de infrarrojos modulado para la detección de la humedad relativa y la medición de la WVTR.

- 20 Tal como puede observarse a partir de los resultados resumidos en la Tabla 1, hay cierta adhesión en seco insuficiente entre los revestimientos de barrera de SiOx puro y sobre el LDPE revestido por extrusión, mientras que la adhesión se deteriora completamente bajo condiciones mojadas/húmedas.

Cuando se experimenta con fórmulas de SiOx más avanzadas, que contienen también átomos de carbono y nitrógeno, se observa cierta mejora en las propiedades de adhesión en seco y/o en húmedo, en comparación con el revestimiento de SiOx puro, pero las propiedades de adhesión en húmedo siguen siendo más bajas, es decir, por debajo de 200 N/m.

- 25 La adhesión en seco de un revestimiento de DLC a LDPE revestido mediante extrusión es ligeramente mejor que para el mejor de los revestimientos SiOxCyNz ensayados. La diferencia más importante e imprevisible, en comparación con los revestimientos SiOxCyNz, es que la adhesión permanece constante bajo condiciones húmedas o mojadas, tales como son las condiciones para los envases de cartón laminado para bebidas.

- 30 Además, y de manera bastante sorprendente, la excelente adhesión de los revestimientos DLC a valores superiores a 200 N/m, tampoco se ve afectada cuando el revestimiento DLC se hace más delgado, y tan delgado como 2 nm, es decir, cuando ya no se obtienen propiedades de barrera notables. Este es el caso para las condiciones tanto secas como húmedas de las películas de muestra.

Por supuesto, cuando dichas películas se laminan en laminados de envasado de cartón y materiales poliméricos termoplásticos, es ventajoso aplicar un revestimiento DLC en ambos lados de la película, con el fin de proporcionar una excelente adhesión en ambos lados de la película. De manera alternativa, la adhesión a capas adyacentes en el lado opuesto de la película de sustrato puede garantizarse mediante una composición de imprimación química aplicada por separado, tal como la imprimación 2 DEF® de Mitsubishi. Una capa promotora de adhesión a DLC es preferible desde el punto de vista tanto ambiental como del coste, ya que solo implica átomos de carbono en la capa de adhesión, y debido a que puede hacerse muy delgada con el fin de proporcionar solo adhesión o más gruesa para proporcionar también propiedades de barrera. A cualquier espesor de un revestimiento de DLC, la adherencia obtenida es al menos tan buena como la de una imprimación química (tal como la 2 DEF® de Mitsubishi) bajo condiciones tanto secas como húmedas. Sin embargo, las aplicaciones de doble cara de los revestimientos de DLC sobre el sustrato de la película polimérica deberían realizarse en dos etapas consecutivas del proceso.

Ejemplo 2 (que no pertenece a la invención)

Una película de BOPET similar a la usada en el Ejemplo 1 se revistió con revestimientos finos de DLC similares en uno y dos lados, tal como se describe en la Tabla 2. La OTR se midió como cc/m²/día/atm a 23°C y HR del 50%, mediante el mismo método que en el Ejemplo 1. Las películas revestidas con DLC se laminaron posteriormente en estructuras de material de envasado que incluían un cartón con una capa externa de LDPE, por medio de una capa de unión de 15 g/m² de LDPE, y revistiéndose adicionalmente en el lado opuesto de la película con una capa interior de una mezcla de LDPE y mLLDPE a 25 g/m². La OTR se midió en el material de envasado laminado mediante el mismo método que se ha descrito anteriormente.

Posteriormente, los materiales de envasado laminados se reformaron en recipientes de envasado Tetra Brik® Aseptic estándar de 1.000 ml, en los que se midió adicionalmente la transmisión total de oxígeno, mediante un equipo Mocon 1000 a 23°C y HR del 50%.

ID de ensayo	Estructura de la película	Espesor de revestimiento DLC 1 (nm)	Espesor de revestimiento DLC 2 (nm)	OTR de la película (media)	OTR del material de envasado (media)	OTR del envase (media)
A	/ BOPET/DLC2 /	-	3,4	21,8	-	-
A	/ DLC1/BOPET/DLC2 /	11,9	3,4	1,1	1,6	0,037
B	/ BOPET/DLC2 /	-	3,4	19,3	-	-
B	/ DLC1/BOPET/DLC2 /	3,5	3,4	10,5	1,8	0,027

De manera muy sorprendente, se descubrió que, cuando se midieron en material de envasado laminado, y en envases realizados en el material de envasado, las propiedades de barrera contra el oxígeno eran del mismo nivel o incluso mejoraron gracias a la película del Ensayo B, aunque la película del Ensayo B se revistió sólo con dos revestimientos DLC muy delgados, mientras que en el Ensayo A uno de los revestimientos era más grueso y de hecho estaba destinado a proporcionar las propiedades de barrera contra el oxígeno resultantes de la película. Considerando las mediciones en las películas revestidas de barrera, la película del Ensayo A fue realmente mejor, pero cuando se laminaron en una estructura de material de envasado laminado final y se usaron en un recipiente de envasado, ambas películas mostraron muy buen comportamiento, y la película del Ensayo B mostró un comportamiento incluso mejor que la película del Ensayo A. Este efecto ventajoso de los revestimientos de DLC muy delgados que proporcionan propiedades de barrera tanto contra el oxígeno como contra el vapor de agua, especialmente cuando se aplican en ambos lados de una película, será igualmente útil en lo que se refiere a las películas de CNF y, cuando se laminan en materiales de envasado, proporcionarán una excelente adhesión a las capas laminadas adyacentes, así como integridad del envase.

De esta manera, mediante las películas de barrera revestidas de DLC descritas anteriormente, se proporcionan laminados de envasado de alta integridad, que han mantenido una excelente adhesión entre las capas también cuando se han usado en envases para líquidos, es decir, al someter el material de envasado a condiciones húmedas, y que, por consiguiente, pueden proteger a otros capas del laminado frente al deterioro, con el fin de proporcionar las mejores propiedades posibles al material laminado. Debido a que los revestimientos de DLC duraderos según la invención proporcionan buenas propiedades de barrera contra el oxígeno y buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua, son un tipo de revestimiento de barrera muy valioso a ser usado en laminados de envases de cartón para productos alimenticios líquidos.

En la Fig. 1a, se muestra, en sección transversal, una primera realización de una película 10a de barrera. La película se realizó completamente a partir de una capa 14 de composición de CNF que incluía un aditivo plastificante con aproximadamente el 20% en peso basado en materia seca, y se revistió posteriormente en un lado con un revestimiento 16 de deposición de vapor mejorado con plasma, mediante tecnología de crioplasma, con el fin de mejorar la barrera contra el oxígeno (reducir el valor OTR) bajo condiciones de alta humedad, tales como una HR del 70-90%. El revestimiento

depositado por vapor fue un revestimiento de carbono (C:H) que se aplicó uniformemente hasta obtener un color de revestimiento transparente pardusco.

En la Fig. 1b, la misma película de CNF se revistió mediante deposición de vapor en ambos lados 16, 17. La OTR de la película se midió antes y después del revestimiento mediante deposición de vapor en ambos lados, y el factor de mejora de barrera, BIF, se calculó como la relación entre el valor de OTR sin revestimiento y el valor de OTR con revestimiento, y se determinó a un valor de BIF de al menos 1,5, es decir, una mejora de al menos el 50%, bajo condiciones de humedad severa, es decir, una HR del 90%.

En la Fig. 2a, una película 20a similar se preparó mediante revestimiento por dispersión de una capa 18 de composición de CNF sobre una película 19 de sustrato polimérico delgada y secando la misma posteriormente. A continuación, la superficie de la capa de CNF se revistió con un revestimiento 20 de deposición de vapor mejorada con plasma, mediante tecnología de crioplasma, con el fin de mejorar la barrera contra el oxígeno (reducir el valor OTR) bajo condiciones de humedad elevada, tales como una HR del 70-90%.

En la Fig. 2b, la misma película que en la Fig. 2a se revistió mediante deposición de vapor en ambos lados 20, 21.

La Fig. 3 muestra un material de envasado laminado para envases de cartón para líquidos que comprende una película de barrera de CNF según la invención. El material laminado comprende una capa 11 de núcleo de cartón, que tiene una fuerza de flexión de 320 mN, y comprende además una capa 12 exterior hermética a los líquidos y termosellable de poliolefina aplicada en el exterior de la capa 11 de núcleo, cuyo lado estará orientada hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del laminado de envasado. La poliolefina de la capa 12 exterior es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de calidad termosellable, pero puede incluir polímeros similares adicionales, incluyendo LLDPEs. Una capa 13 hermética a los líquidos y termosellable más interior está dispuesta sobre el lado opuesto de la capa 11 de núcleo, a estar orientada hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del laminado de envasado, es decir, la capa 13 estará en contacto directo con el producto envasado. La capa 13 termosellable más interior, que formará los sellados más fuertes de un recipiente de envasado para líquidos fabricado a partir del material de envasado laminado, comprende uno o una combinación de polietilenos seleccionados de entre los grupos que consisten en LDPE, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y LLDPE producido mediante polimerización de un monómero de etileno con un monómero de alfa-olefin alquilenos C4-C8, más preferiblemente C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, un denominado metaloceno-LLDPE (m-LLDPE).

La capa 11 de núcleo se lamina a una película 14 de barrera de CNF, que está revestida en ambos lados con una fina capa de carbono amorfo, 16 y 17, depositada por vapor, a un espesor de 10 a 30 nm. La película 14 revestida mediante deposición de vapor de esta manera se lamina a la capa de núcleo mediante una capa 15 intermedia de polímero termoplástico de unión o mediante un adhesivo, en este ejemplo particular, mediante un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 15 de unión intermedia se forma mediante una laminación por extrusión de la capa de núcleo y la película de CNF depositada por vapor, entre las mismas. El espesor de la capa 15 de unión intermedia es preferiblemente de 7 a 20 μm , más preferiblemente de 12-18 μm . La capa 13 termosellable más interior puede consistir en dos o varias capas parciales del mismo tipo o de diferentes tipos de LDPE o LLDPE o mezclas de los mismos. Se obtendrá una adhesión particularmente buena en un material laminado, en el que los revestimientos de barrera contra el vapor de agua depositados por vapor contienen cantidades sustanciales de carbono, tal como, en particular, dichos revestimientos de carbono amorfo o revestimientos de carbono de tipo diamante (DLC), que exhiben una buena compatibilidad de adhesión con los polímeros, tales como poliolefinas y en particular polietileno y copolímeros basados en polietileno.

La Fig. 4 es una vista esquemática de un ejemplo de una planta para el revestimiento mediante deposición de vapor mejorado con plasma, PECVD, de revestimientos de carbono amorfo sobre una película de sustrato. La película 44 se somete, en una de sus superficies, a un PECVD continuo, de un plasma, 50, creado entre electrodos 45 de magnetrón, y un tambor 46 de transporte de película enfriado, a partir de uno o más hidrocarburos orgánicos gaseosos, tales como acetileno o metano, y el revestimiento se aplica a un espesor de 5-500 nm, preferiblemente 5-100 nm, de manera que se forme una película 1a o 2a, respectivamente. Girando la película y realizando la misma operación de revestimiento una vez más, en el otro lado de la película 1a o 2a revestida anterior, se forma una película 1b o 2b, respectivamente.

La Fig. 5a muestra una realización de un recipiente 50 de envasado producido a partir del laminado de envasado según la invención. El recipiente de envasado es particularmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Típicamente, dicho envase tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1.000 ml. Puede tener cualquier configuración, pero preferiblemente tiene forma de ladrillo, con sellos 51a y 52a longitudinales y transversales, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo 53 de apertura. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede tener forma de cuña. Con el fin de obtener dicha "forma de cuña", solo se forma mediante plegado la parte inferior del envase de manera que el termosellado transversal de la parte inferior quede oculto debajo de las solapas de esquina triangulares, que se pliegan y se sellan contra la parte inferior del envase. El sello transversal de la sección superior se deja sin plegar. De esta manera, el recipiente de envasado a medio plegar todavía es fácil de manipular y es dimensionalmente estable cuando se coloca sobre una estantería en la tienda de alimentos o sobre una mesa o similar.

La Fig. 5b muestra un ejemplo alternativo preferido de un recipiente 50b de envasado producido a partir del laminado de envasado según la invención. Debido a que el laminado de envasado es más delgado al tener una capa principal o de núcleo de papel más delgada, no es suficientemente estable, dimensionalmente, para formar un recipiente de envasado

con forma de paralelepípedo o de cuña, y no se pliega después del sellado 52b transversal. De esta manera, seguirá siendo un recipiente con forma de bolsa y de almohada y se distribuirá y se comercializará de esta manera.

5 La Fig. 5c muestra un envase 40c "de tipo gable-top", formado a partir de una lámina o pieza en bruto precortada, a partir del material de envasado laminado que comprende una capa de núcleo de cartón y la película de barrera de CNF de la invención. Por supuesto, pueden formarse también envases con la parte superior plana a partir de piezas en bruto de materiales similares.

10 La Fig. 5d muestra un envase con forma de botella, que es una combinación de un manguito formado a partir de una pieza en bruto precortada del material de envasado laminado de la invención, y una parte superior, formada mediante moldeo por inyección de plásticos en combinación con un dispositivo de apertura, tal como un tapón de rosca o similar. Estos tipos de envases se comercializan, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Tetra Top® y Tetra Evero®. Esos envases particulares se forman fijando la parte 45 superior moldeada con un dispositivo de apertura fijado en una posición cerrada, a un manguito 44 tubular del material de envasado laminado, esterilizando la cápsula de parte superior de botella formada de esta manera, llenándola con el producto alimenticio y finalmente formando mediante plegado la parte inferior del envase y sellándolo.

15 La Fig. 6 muestra el principio descrito en la introducción de la presente solicitud, es decir, una banda de material de envasado se forma en un tubo 31 uniendo entre sí los bordes 32 longitudinales de la banda en una unión 33 de solapamiento. El tubo se llena 34 con el producto alimenticio líquido deseado y se divide en envases individuales mediante sellos 35 transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada unos de otros por debajo del nivel del contenido llenado en el tubo. Los envases 36 se separan mediante incisiones en los sellos transversales y se les proporciona la configuración geométrica deseada mediante formación por plegado a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material.

20

La invención no está limitada por las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, sino que puede variarse dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Material (30) de envasado laminado para su uso en el envasado de productos sensibles al oxígeno y a otros gases, que comprende una lámina o película (10a; 10b; 20a; 20b) de barrera, que tiene una capa (14; 18) de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF), comprendiendo además el material de envasado laminado una capa (11) principal de papel o cartón u otro material basado en celulosa, una primera capa (12) de poliolefina termosellable, hermética a los líquidos, más exterior, una segunda capa (13) de poliolefina termosellable, hermética a los líquidos más interior y dispuesta sobre el lado interior de la capa (11) principal de papel o cartón u otro material basado en celulosa, entre la capa principal y la capa más interior, dicha lámina o película de barrera, en el que la capa de barrera contra los gases se aplica sobre al menos un lado con un revestimiento de barrera de deposición de vapor de un carbono amorfo similar al diamante (DLC) (16; 20), en el que la capa de barrera contra los gases comprende CNF y hasta un 25% en peso de un compuesto plastificante, en base al peso seco de la capa, seleccionándose el compuesto plastificante de entre el grupo que consiste en polioles, sacáridos, polisacáridos, derivados de celulosa, polietilenglicoles y alcoholes polivinílicos, y en el que dicho revestimiento (16; 20) de barrera de deposición de vapor de un DLC se dispone entre dicha capa (14; 18) de barrera contra los gases y dicha capa (13) de poliolefina termosellable más interior, teniendo el revestimiento de barrera de deposición de vapor propiedades de barrera contra el vapor de agua, de manera que la película proporcione propiedades de barrera contra los gases también bajo condiciones de humedad elevada en el material de envasado laminado.
2. Material de envasado laminado según la reivindicación 1, en el que la lámina o película (20a; 20b) de barrera comprende una capa (19) de sustrato, que está revestida con la capa (14; 18) de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF).
3. Material (30) de envasado laminado según la reivindicación 1, en el que la lámina o película (10a; 10b) de barrera consiste solo en una capa (14) de barrera contra los gases a partir del material de barrera contra los gases que comprende nanofibrillas de celulosa (CNF), que está revestido con dicho revestimiento de barrera de deposición de vapor sobre al menos un lado.
4. Material de envasado laminado que comprende una lámina o película de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la capa (14; 18) de barrera contra los gases comprende CNF y hasta un 20% en peso de un compuesto plastificante, en base al peso seco de la capa.
5. Material de envasado laminado según la reivindicación 4, en el que el compuesto plastificante se selecciona de entre el grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC), glicerol, polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 2.000 a 4.000 y alcoholes polivinílicos que tienen un alto grado de hidrólisis, tal como del 87-79%.
6. Material de envasado laminado según la reivindicación 2, en el que la capa (19) de sustrato es una película polimérica.
7. Material de envasado laminado según la reivindicación 2, en el que la capa (19) de sustrato es un sustrato de papel, que tiene un gramaje de 12 a 70 g/m².
8. Material (30) de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la lámina o película de barrera está revestida con dicho revestimiento (16, 17; 20, 21) de barrera de deposición de vapor en ambos lados.
9. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el espesor del revestimiento de DLC, o de cada uno de los mismos, es de 2 a 40 nm, tal como de 2 a 35 nm, tal como de 5 a 35 nm, tal como de 10 a 30 nm.
10. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la lámina o película de barrera está unida a la capa (11) principal mediante un adhesivo intermedio o una capa (15) de unión polimérica.
11. Recipiente de envasado que comprende el material de envasado laminado según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

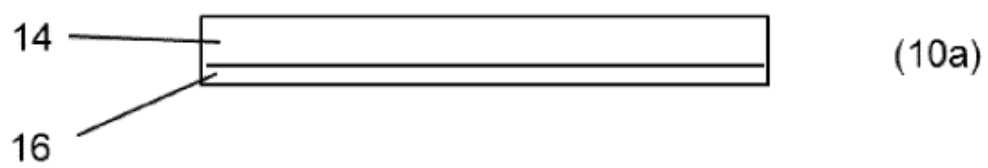


Figura 1a

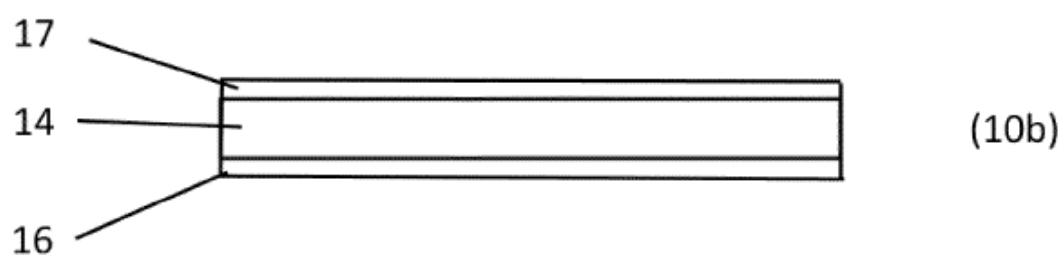


Figura 1b

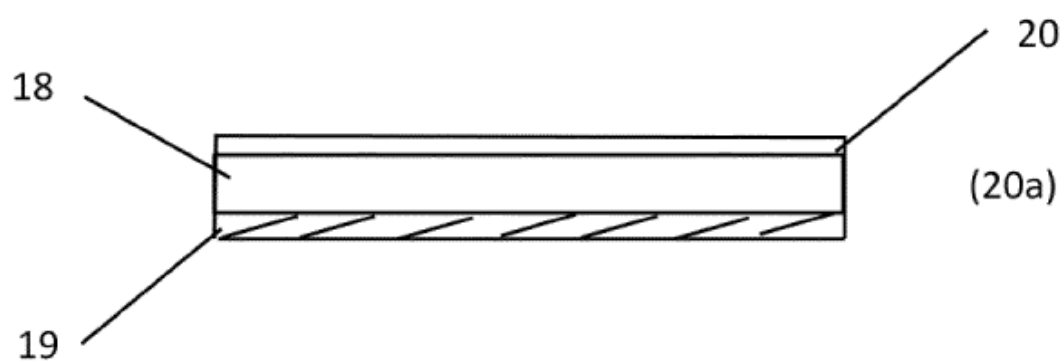


Figura 2a

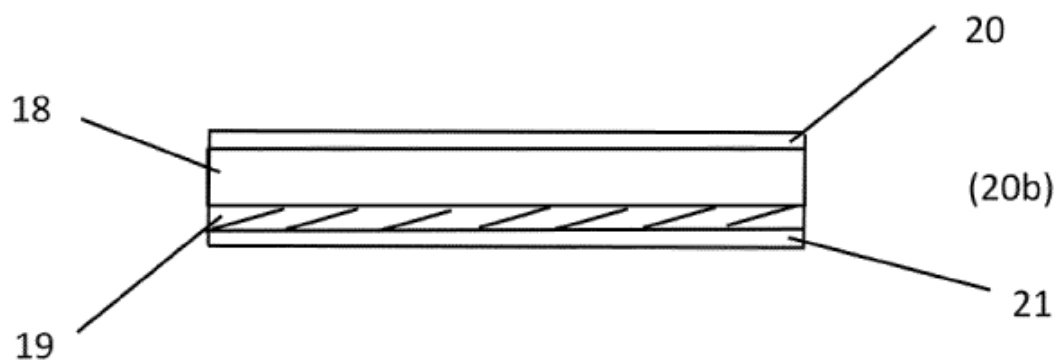


Figura 2b

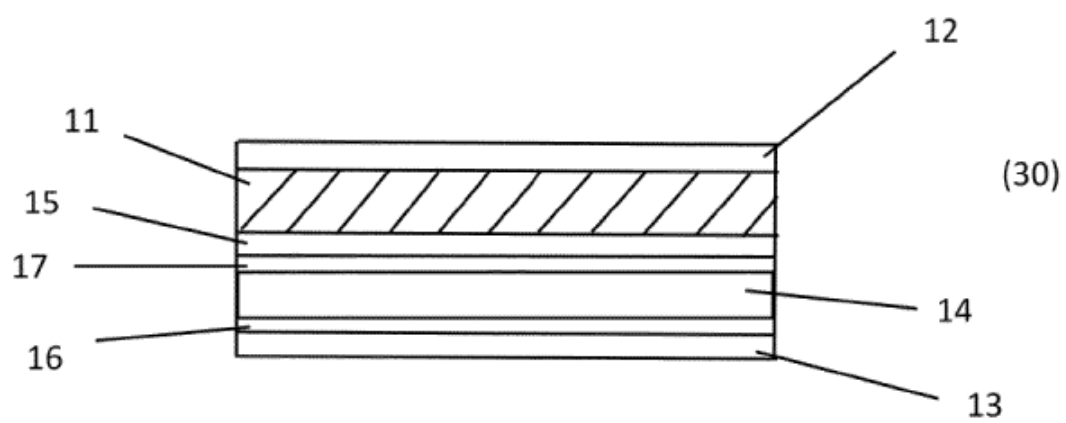


Figura 3

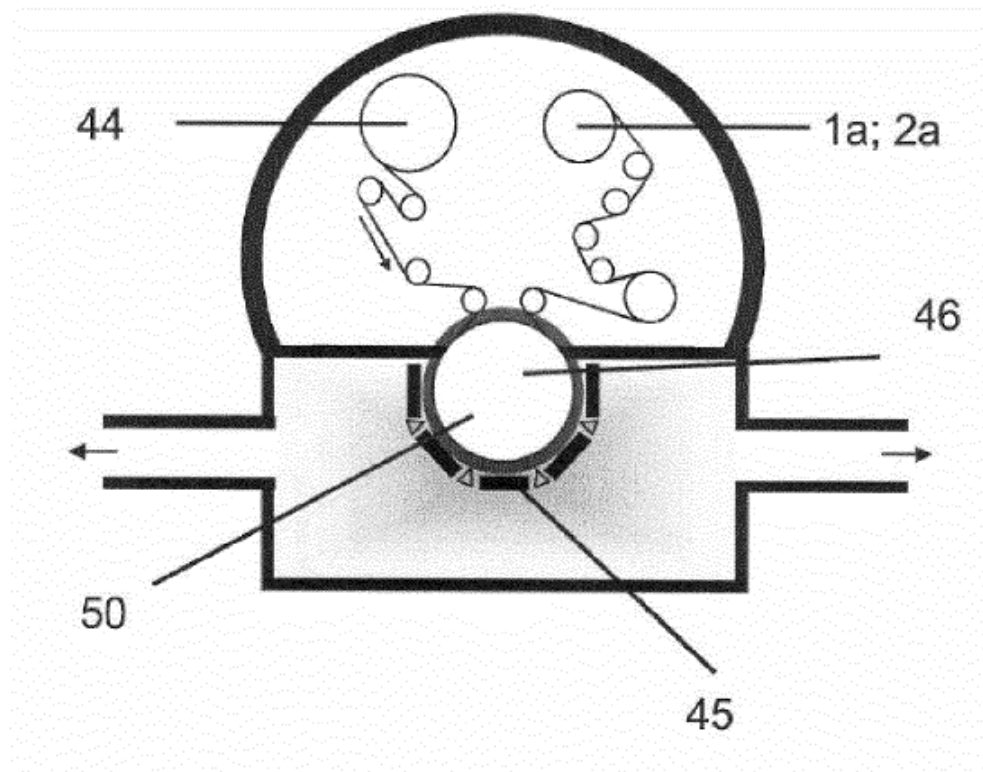


Figura 4

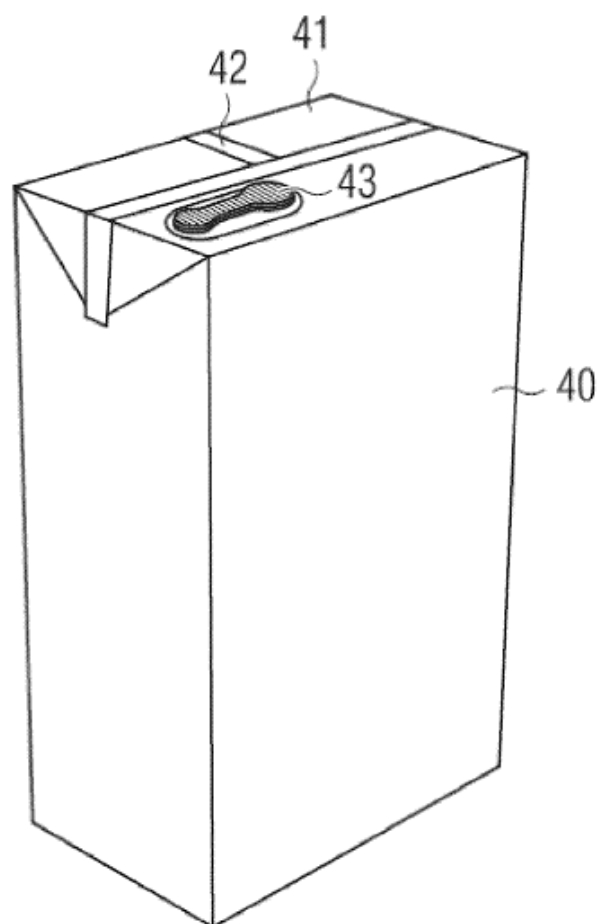


Figura 5a

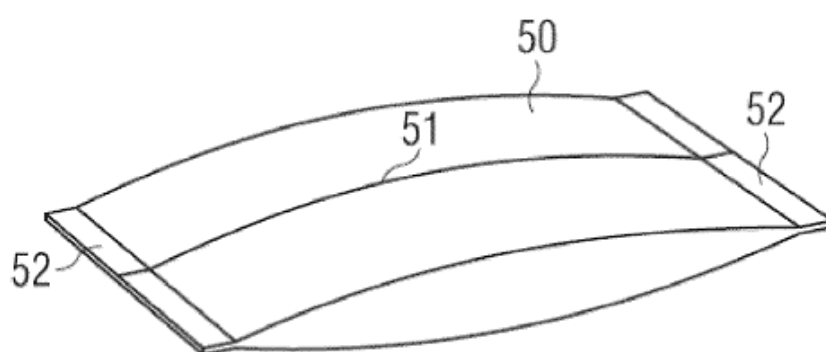


Figura 5b

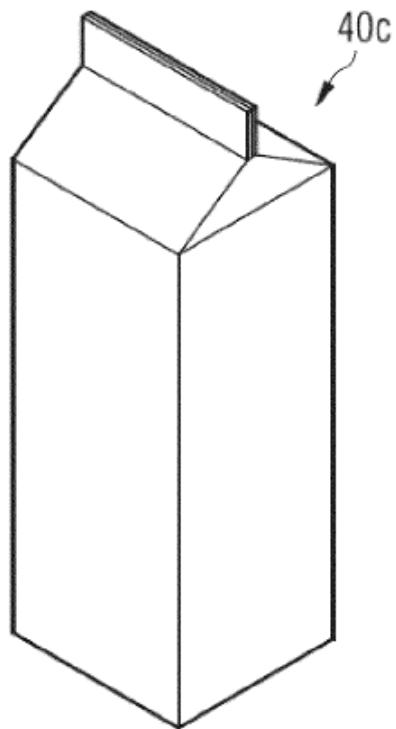


Figura 5c

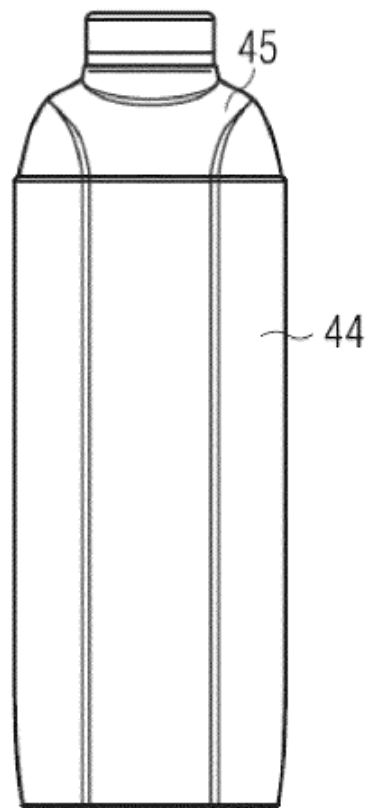


Figura 5d

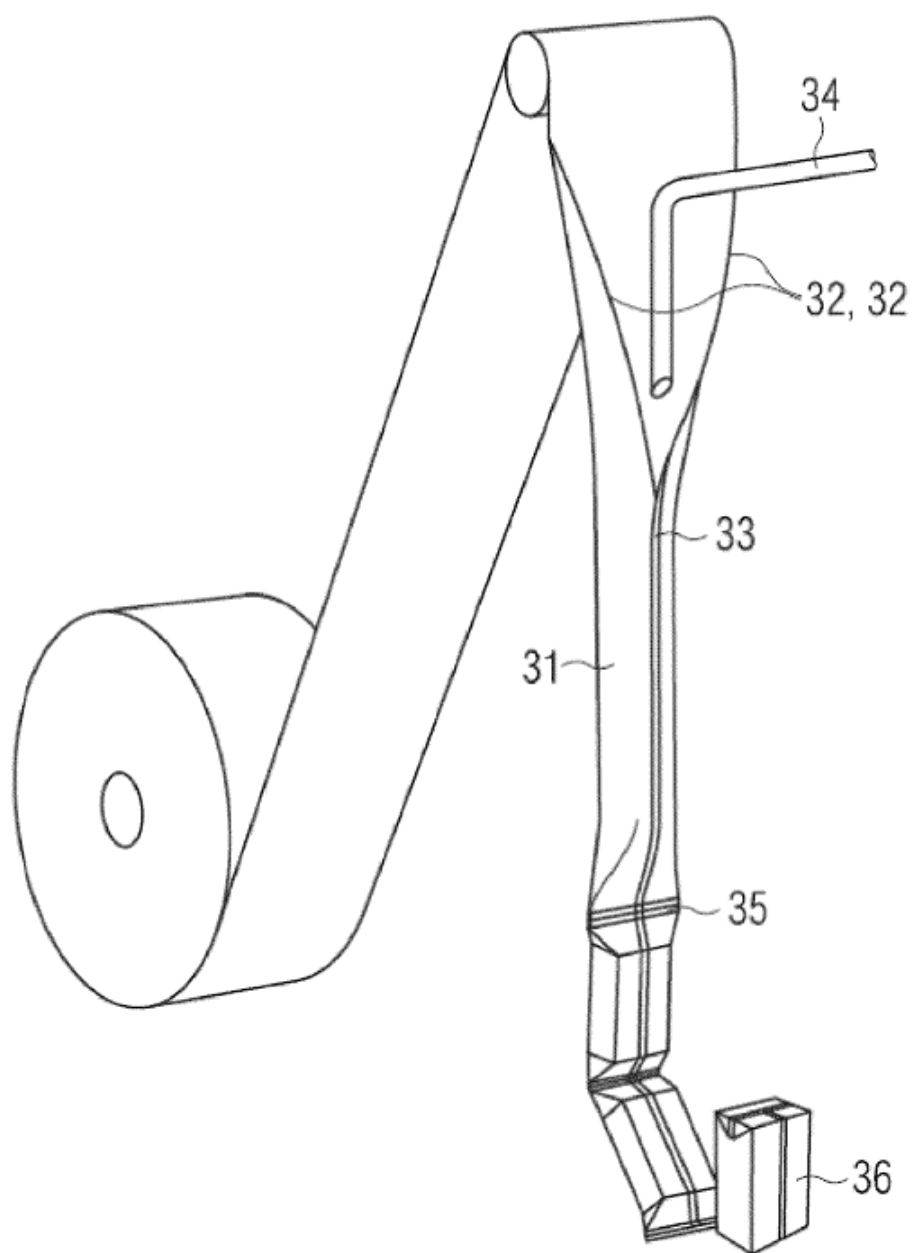


Figura 6

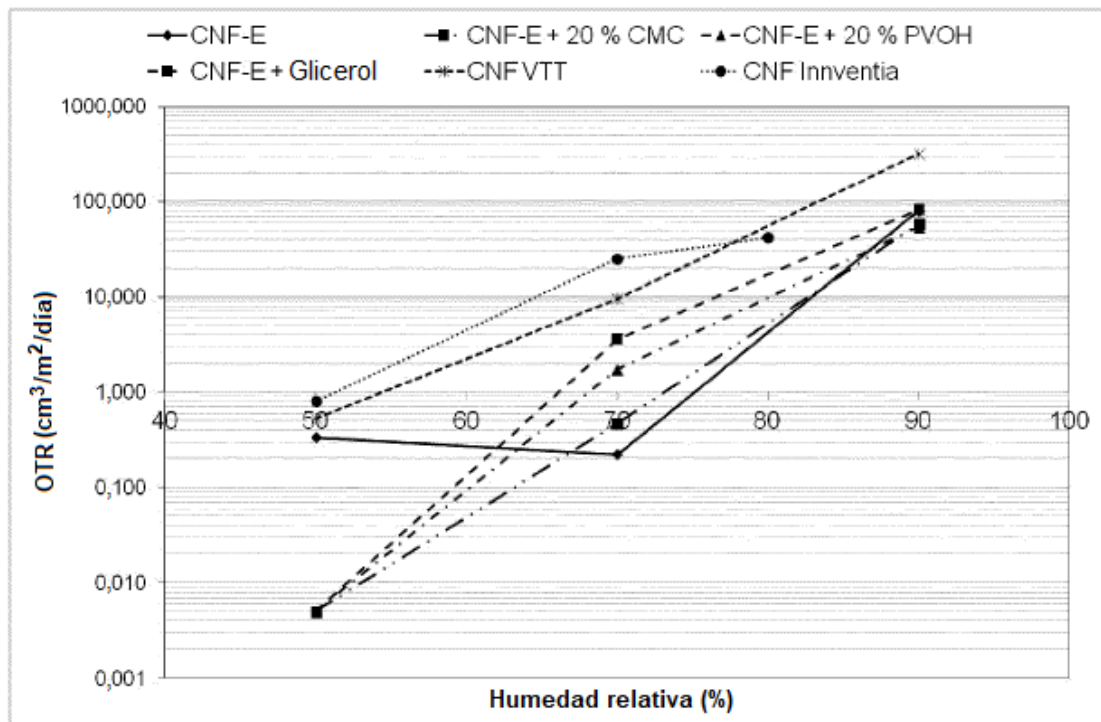


Figura 7a

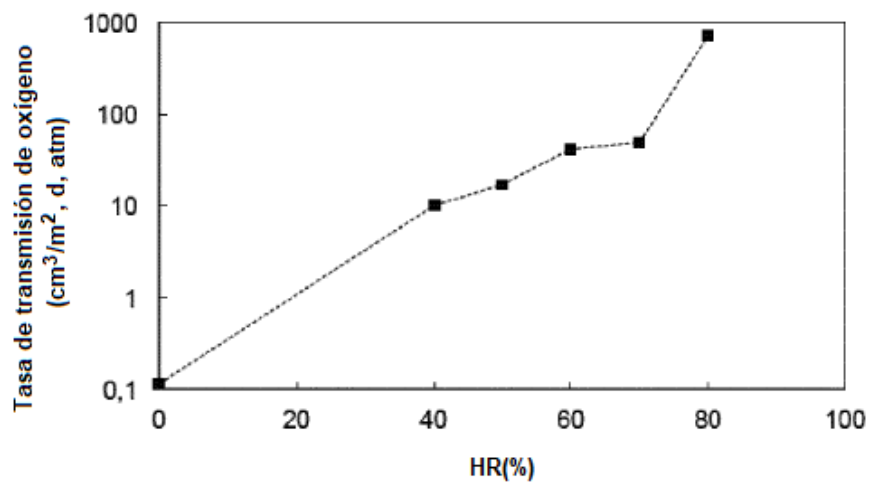


Figura 7b

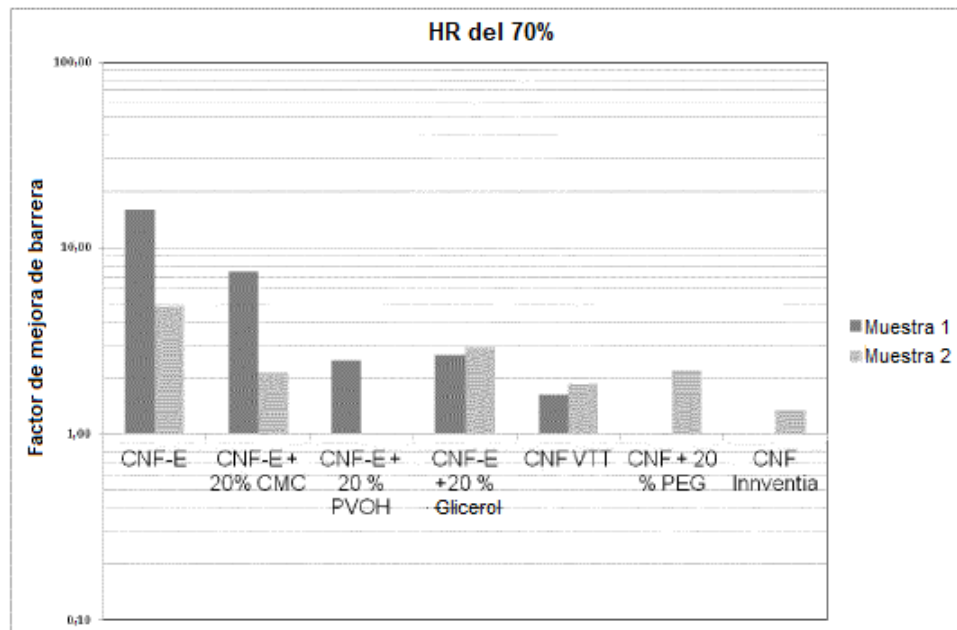


Figura 8

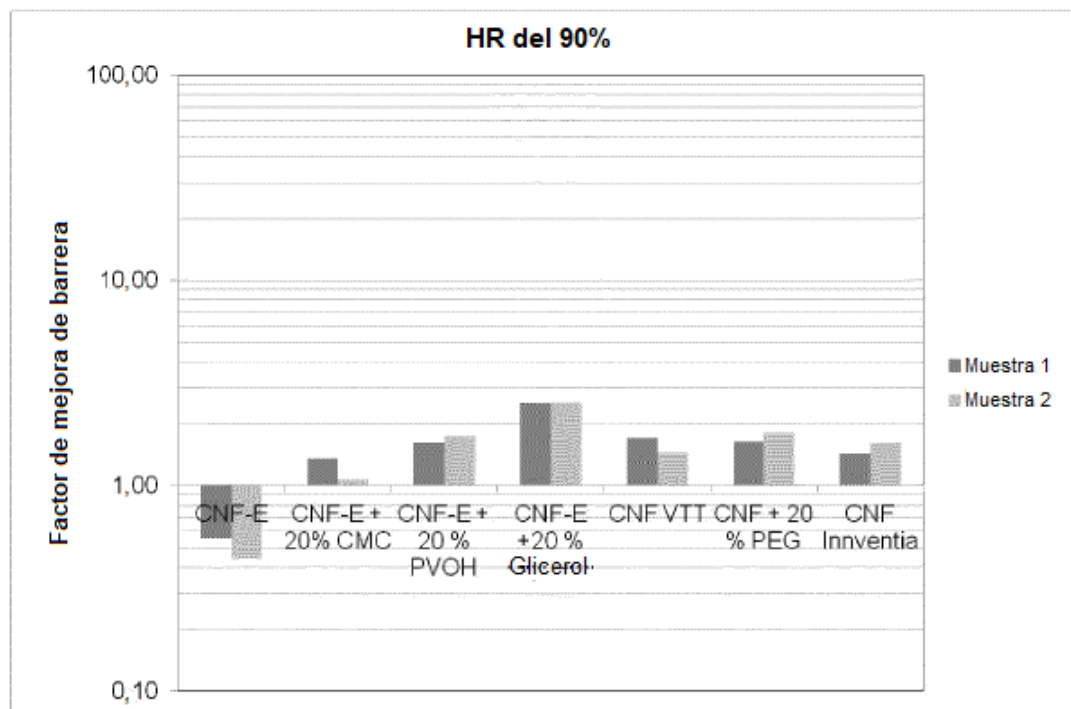


Figura 9

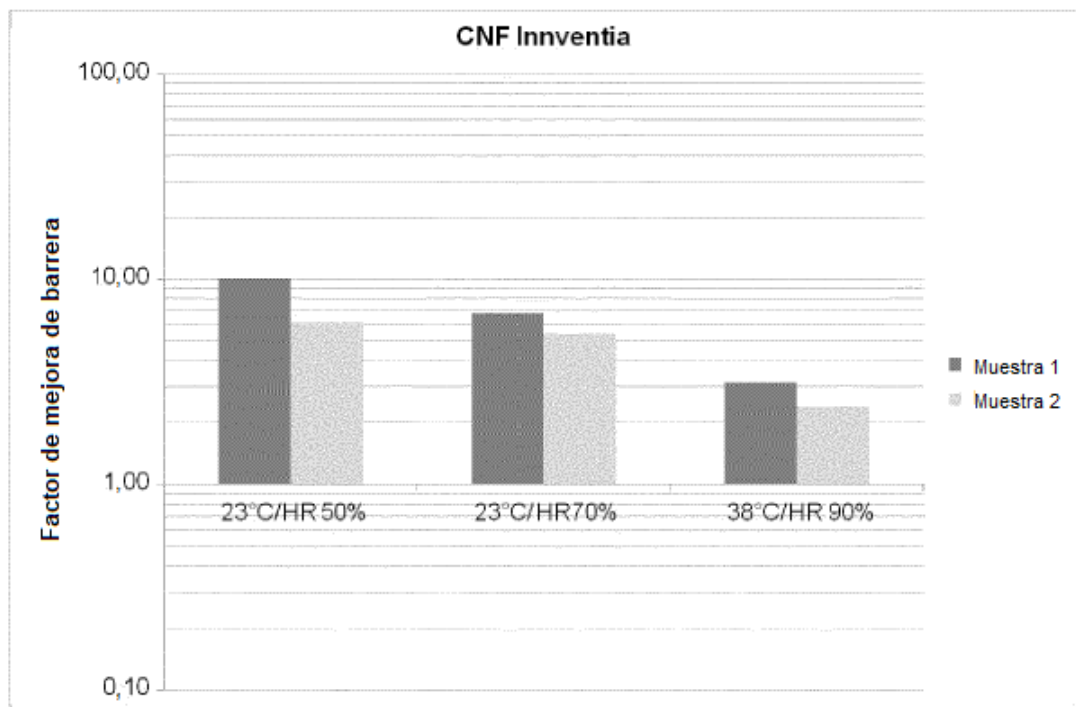


Figura 10

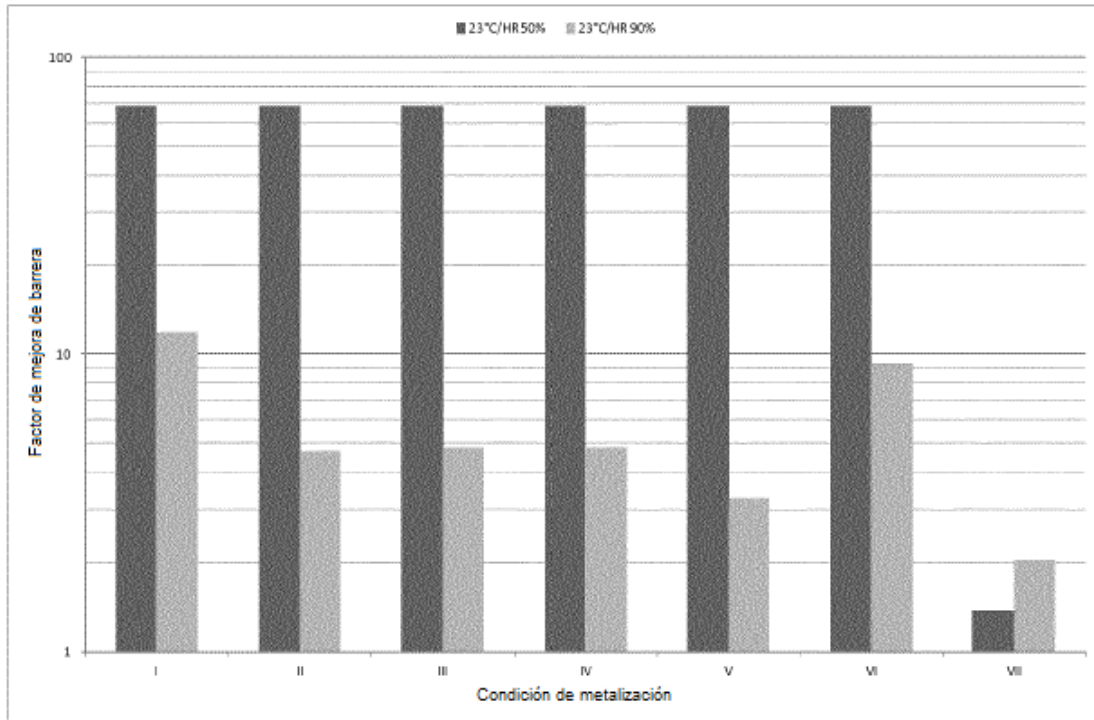


Figura 11