

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 244**

51 Int. Cl.:

D21H 27/10 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B32B 29/00 (2006.01)
D21H 17/26 (2006.01)
D21H 17/28 (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 19/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2022** **E 22168173 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 4074892**

54 Título: **Uso de un sustrato de papel de alta densidad, el sustrato de alta densidad revestido y un material de envasado estratificado y recipiente de envasado que lo comprende**

30 Prioridad:

13.04.2021 EP 21168233

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NYMAN, ULF;
ALDÉN, MATS;
MARKBO, OLIVIA y
NORDSTRÖM, FREDRIK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 974 244 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

Uso de un sustrato de papel de alta densidad, el sustrato de alta densidad revestido y un material de envasado estratificado y recipiente de envasado que lo comprende

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al uso de un sustrato de papel de alta densidad hecho a partir de fibras de celulosa, como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para el envasado de productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno, así como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, y además a recubrir tales sustratos de papel de alta densidad para aumentar las propiedades de barrera a los gases. La invención se refiere además a materiales de envasado estratificados que comprenden los sustratos de
10 papel de alta densidad, recubiertos o no recubiertos, y a recipientes de envasado que comprenden el material de envasado estratificado, para envasado de productos sensibles al oxígeno.

Antecedentes de la invención

- 15 Los recipientes de envasado del tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se producen a menudo a partir de un estratificado de envasado a base de cartulina o cartón. Uno de estos recipientes de envasado de uso común 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., vendidos para almacenamiento a temperatura ambiente a largo plazo. El material de envasado en este recipiente de envasado conocido es típicamente un estratificado que comprende una capa masiva o central, de papel, cartulina u otro material a base de celulosa, y capas exteriores de termoplásticos estancas a los líquidos. Para hacer que el recipiente de envasado sea hermético a los gases, en particular hermético al
20 oxígeno, por ejemplo para el envasado aséptico y el envasado de leche o zumo de frutas, el estratificado en estos recipientes de envasado comprende normalmente al menos una capa adicional, más comúnmente una lámina de aluminio.

- En el interior del estratificado, es decir, la cara destinada a mirar hacia el contenido alimenticio relleno de un recipiente fabricado a partir del estratificado, hay una capa más interior, aplicada sobre la lámina de aluminio, cuya capa interior, más interna puede estar compuesta de una o varias capas parciales, que comprenden polímeros termoplásticos termosellables, tales como polímeros y/o poliolefinas adhesivos. También en el exterior de la capa masiva, hay una capa de polímero termosellable más exterior.
25

- Los recipientes de envasado se fabrican generalmente mediante modernas máquinas de envasado de alta velocidad, del tipo que forman, llenan y cierran herméticamente envases a partir de una banda o de piezas elementales prefabricadas de material de envasado. Por lo tanto, los recipientes de envasado se pueden producir reformando una banda del material de envasado estratificado en un tubo uniendo ambos bordes longitudinales de la banda entre sí en una junta superpuesta soldando entre sí las capas de polímero termoplástico termosellable más interior y más exterior. El tubo se llena con el producto alimenticio líquido previsto y después se divide en envases individuales mediante repetidos cierres herméticos transversales del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido del tubo. Los envases se separan del tubo mediante incisiones a lo largo de los cierres herméticos transversales y se les da la configuración geométrica deseada, normalmente paralelepípedica, mediante la formación de pliegues a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material de envasado.
30
35

- La principal ventaja de este concepto de método de envasado continuo de formación, llenado y sellado de tubos es que la banda se puede esterilizar continuamente justo antes de formar el tubo, proporcionando así la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en el que el contenido líquido que se ha de llenar, así como el propio material de envasado están libres de bacterias y el recipiente de envasado llenado se produce en condiciones de limpieza tales que el envase lleno puede almacenarse durante mucho tiempo incluso a temperatura ambiente, sin riesgo de crecimiento de microorganismos en el producto de relleno. Otra ventaja importante del método de envasado tipo Tetra Brik® es, como se indicó anteriormente, la posibilidad de envasado continuo a alta velocidad, lo que tiene un impacto considerable en la rentabilidad.
40

- Los recipientes de envasado para alimentos líquidos sensibles, por ejemplo leche o zumo, también se pueden fabricar a partir de piezas elementales en forma de láminas o piezas elementales prefabricadas del material de envasado estratificado según la invención. A partir de una pieza elemental tubular del estratificado de envasado que está plegada de forma plana, se producen envases construyendo en primer lugar la pieza elemental para formar una cápsula de recipiente tubular abierta, de la cual un extremo abierto se cierra mediante plegado y termosellado de paneles finales integrales. La cápsula de recipiente así cerrada se llena con el producto alimenticio en cuestión, p. ej., zumo, a través de su extremo abierto, que luego se cierra mediante plegado adicional y termosellado de los correspondientes paneles de extremo integrales. Un ejemplo de un recipiente de envasado fabricado a partir de piezas elementales en forma de láminas y tubulares es el denominado envasado convencional con parte superior a dos aguas. También existen envases de este tipo que tienen una parte superior moldeada y/o un tapón de rosca hecho de plástico.
45
50

- Una capa de una lámina de aluminio en el estratificado de envasado proporciona propiedades de barrera a los gases bastante superiores a la mayoría de los demás materiales de barrera a los gases. El estratificado de envasado convencional a base de lámina de aluminio para envasado aséptico de alimentos líquidos sigue siendo el material de envasado más rentable, en su nivel de rendimiento, disponible en el mercado hoy en día.
55

Cualquier otro material que pueda competir con los materiales a base de láminas debe ser rentable en cuanto a materias primas, tener propiedades de conservación de alimentos comparables y tener una complejidad similarmente baja en la conversión de materiales en un estratificado de envasado terminado.

5 Entre los esfuerzos por desarrollar materiales que no sean de láminas de aluminio para envases de cartón para alimentos líquidos, también existe un incentivo general hacia el desarrollo de películas o láminas prefabricadas que tengan funcionalidades de barrera elevadas y múltiples, que puedan reemplazar el material de barrera de láminas de aluminio en el material de envasado estratificado convencional o combinar varias capas de barrera separadas en el material estratificado y adaptarlo a los procesos convencionales de estratificación y fabricación.

10 Los tipos preferidos de dichos materiales de barrera alternativos, más sostenibles desde el punto de vista medioambiental, son sustratos de papel recubiertos de barrera fabricados mediante recubrimiento en dispersión acuosa o recubrimiento por deposición de vapor sobre delgados sustratos portadores de papel. Existen diversos procesos de recubrimiento en dispersión acuosa y procesos de recubrimiento por deposición de vapor y recetas de materiales para tales recubrimientos, y existe la necesidad de materiales de barrera rentables del tipo "sin lámina", es decir, sin lámina de aluminio, que tengan propiedades mejoradas para usar en estratificados de envasado para envases de alimentos líquidos, en lo que respecta a las propiedades de barrera, en particular frente a gases, tales como oxígeno gaseoso.

15 Una publicación de patente anterior WO2011/003565A1 describe un material de envasado que no es lámina de aluminio que comprende un papel recubierto previamente y metalizado o un sustrato a base de celulosa con el propósito de termosellado por inducción.

20 La publicación de patente anterior WO2017/089508A1 describe cómo se pueden obtener propiedades mejoradas de barrera de manera similar a partir de un papel metalizado en un estratificado de envasado similar, pero seleccionando un sustrato de papel que proporcione propiedades óptimas. Tal sustrato de papel metalizado proporcionó no sólo propiedades de barrera mejoradas, sino que también indicó una mejor estabilidad de la capa metalizada para fines de termosellado por inducción.

25 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de mejorar aún más las propiedades de barrera al oxígeno gaseoso de los sustratos de papel recubiertos con barrera a los gases de la técnica anterior. También existe una mayor necesidad de mejorar las propiedades con respecto al reciclaje y la sostenibilidad medioambiental de los materiales utilizados para los sustratos de papel recubiertos con barrera a los gases y los materiales de envasado estratificados que los contienen.

Descripción de la invención

30 Por consiguiente, un objetivo es hacer uso de un sustrato de papel mejorado que contribuya a buenas propiedades de barrera a los gases de los materiales de envasado estratificados que comprenden el sustrato de papel, sin comprender una lámina de aluminio ("sin lámina"), con el fin de envasar productos sensibles al oxígeno.

También es un objetivo general proporcionar sustratos de papel recubiertos de barrera mejorados que proporcionen o contribuyan a buenas propiedades de barrera a los gases, así como a una capacidad de reciclaje y sostenibilidad medioambiental mejoradas, de dichos materiales de envasado estratificados sin lámina.

35 Otro objetivo es proporcionar materiales de envasado estratificados, sin lámina, para productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos, incluida agua, que no contengan láminas de aluminio pero que proporcionen buenas propiedades de barrera y propiedades de barrera a los gases, en envases hechos a partir de los mismos.

40 Un objeto específico es proporcionar, con respecto a materiales de barrera de lámina de aluminio, un material de envasado estratificado rentable, sin lámina, a base de papel o cartón, que tenga buenas propiedades de barrera a gases y al vapor de agua, así como buena capacidad de reciclaje y sostenibilidad medioambiental con el fin de fabricar envases para el almacenamiento aséptico, a largo plazo de alimentos líquidos.

45 Otro objeto de la invención es proporcionar un estratificado para envasado mecánicamente robusto, y termosellable sin lámina, a base de papel o cartón, rentable, que tenga buenas propiedades de barrera a los gases y al vapor de agua y una buena adhesión de la capa interna, con el propósito de fabricar recipientes de envasado asépticos para el almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos con calidad nutricional mantenida en condiciones ambientales.

50 Estos objetivos se pueden alcanzar según la presente invención mediante el uso de un sustrato de papel mejorado, mediante el sustrato de papel recubierto de barrera, mediante materiales de envasado estratificados que comprenden el sustrato de papel mejorado o el sustrato de papel recubierto de barrera, y mediante recipientes de envasado hechos a partir de un material de envasado estratificado, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Resumen de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona el uso de un sustrato de papel de alta densidad elaborado a partir de fibras de celulosa, como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para el envasado de productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno, así como productos alimenticios

5 líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, en donde el sustrato de papel de alta densidad tiene un gramaje de 30 a 75 g/m², medido según ISO 536:2012, una densidad superior a 1000 kg/m³, medido según la norma ISO 534:2011, y está impregnado, en una superficie de la cara superior del papel, con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico, PVOH, alcohol etilen-vinílico, EVOH, almidón, derivados de almidón, carboximetilcelulosa, celulosa nanocristalina, NCC y mezclas de dos o más de los mismos, en donde la cantidad de polímero impregnado es de 0,3 a 4,0 g/m², tal como de 0,5 a 4,0 g/m², tal como de 0,5 a 3,0 g/m², peso en seco.

10 Dicho sustrato de papel de alta densidad se puede obtener impregnando un papel formado y secado al menos en la superficie de la cara superior con una composición de impregnación acuosa, que comprende un polímero soluble en agua o que se puede dispersar en agua a una concentración del 5 al 20% en peso, tal como de 5 a 15% en peso, tal como de 7 a 13% en peso, tal como de 8 a 12% en peso, mediante una operación de prensa encoladora o prensa de película o similar, y posteriormente calandrado y secado del mismo papel impregnado hasta una densidad resultante superior a 1000 kg/m³. Una densidad tan elevada se obtiene preferentemente mediante supercalandrado. Por consiguiente, el sustrato de papel de alta densidad de la presente descripción es preferiblemente supercalandrado. En una realización, la densidad es al menos 1050 kg/m³, tal como al menos 1070 kg/m³. Un límite superior típico para la densidad puede ser 1300 kg/m³.

15 En una realización adicional, del uso del primer aspecto, la superficie de la cara superior del papel de alta densidad adquirió una rugosidad inferior a 100 ml/min Bendtsen, mediante la operación de calandrado, que por tanto puede ser una operación de supercalandrado.

20 Mediante la impregnación de la superficie de la cara superior del papel con una composición de impregnación que comprende uno o más de los polímeros enumerados, la red porosa de las fibras de celulosa puede llenarse y rodearse por los polímeros al menos en y por debajo de la superficie del papel, de modo que cuando se calandra el papel, el polímero mantendrá el material fibroso más apretado junto con menos huecos en su interior y en una posición bloqueada (porque el polímero es ligeramente más elástico en sus propiedades que las fibras de celulosa), evitando así pasos abiertos entre las fibras a través del material también cuando el material sufre maltrato mecánico, como por ejemplo plegado o retorcido. En primer lugar, esto tiene un impacto directo sobre las moléculas de gas u oxígeno que buscan difundirse a través del material poroso, por el efecto de relleno de los poros de los polímeros, que deberían tener buena afinidad con la celulosa, y debido a que los polímeros unen las fibras entre sí en posiciones bloqueadas. También puede haber un efecto indirecto en la mejora de las propiedades de barrera a los gases del sustrato de papel de alta densidad, porque el polímero que rellena los poros nivela las irregularidades de la superficie fibrosa del papel, de modo que la superficie es preparada para dar una interfaz no porosa y distinta a un recubrimiento de barrera de dispersión acuosa adicional o recubrimiento de extrusión de polímero. Esto elimina cualquier atrapamiento de aire en la interfaz que, de otro modo, podría dar lugar a defectos en el recubrimiento o comprometer la hermeticidad a los gases del estratificado.

25 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sustrato de papel recubierto de alta densidad, para uso como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno así como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, en donde la superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad para uso según el primer aspecto, tiene al menos un recubrimiento de al menos un material de barrera a los gases con un grosor de recubrimiento total de 2 a 4000 nm, tal como de 2 a 3500 nm.

30 En una realización, la superficie lateral superior del sustrato de papel se recubre hasta un grosor de recubrimiento en seco de 100 a 5000 nm (de 0,1 a 5 μm), tal como de 100 a 4000 nm (de 0,1 a 4 μm), tal como de 300 a 3500 nm (de 0,3 a 3,5 μm), tal como de 300 a 2500 nm (de 0,3 a 2,5 μm), con un material de barrera a los gases que comprende un polímero, tal como como polímero aglutinante o polímero de recubrimiento, seleccionado del grupo que consiste de polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste de alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilen-vinílico, EVOH, almidón y derivados de almidón, celulosa nanofibrilar/celulosa microfibrilar, NFC/MFC, celulosa nanocristalina, NNC y mezclas de dos o más de los mismos. El recubrimiento de un material de barrera para gases se puede obtener mediante recubrimiento por dispersión o solución de una composición acuosa de barrera a los gases y secado posterior.

35 Según otra realización, el material de barrera a los gases puede ser una poliamida o poliéster que se puede dispersar en agua, o poli(cloruro de vinilideno). Preferiblemente, tales poliamidas, poliésteres o poli(cloruro de vinilideno) que se pueden dispersar en agua son de base biológica y/o son capaces de reforzar las propiedades de barrera al oxígeno gaseoso del sustrato de papel de alta densidad mediante sólo una cantidad muy pequeña de recubrimiento, es decir, una capa de recubrimiento muy delgada, tal como por debajo de 1 g/m² o por debajo de 1,5 μm.

40 En otra realización, la superficie de la cara superior del sustrato de papel tiene un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado a partir de metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante.

45 El efecto del aumento de las propiedades de barrera al oxígeno aumenta aún más cuando la superficie impregnada del papel es recubierta adicionalmente con una capa de recubrimiento convencional, que puede ser muy delgada pero aún puede proporcionar excelentes propiedades de barrera. La acción de barrera a los gases de un recubrimiento delgado, como los recubrimientos proporcionados por recubrimiento en dispersión o solución de composiciones de barrera a los gases, de unos pocos micrómetros solamente, o tales como recubrimientos mediante procesos de recubrimiento por

deposición de vapor como PECVD, PVD, CVD y procesos de plasma atmosférico a grosores de nanómetros, queda reforzado y protegido por el efecto del sustrato de papel impregnado y llenado de poros. Además, se puede obtener una menor rugosidad superficial del sustrato de papel impregnado, debido a los huecos rellenos y la capa suavizante de un polímero, de manera que permite una calidad muy mejorada de los recubrimientos de barrera a los gases aplicados, con menos poros y grosores más uniformes aplicados de los recubrimientos. Por consiguiente, el uso del sustrato de papel de alta densidad en materiales de envasado estratificados y envases con fines de barrera al oxígeno proporciona resultados adicionales y significativamente mejorados cuando se recubren adicionalmente con recubrimientos de materiales de barrera a los gases, debido a una combinación de efectos y mecanismos positivos.

Según un tercer aspecto de la invención, un material de envasado estratificado mejorado para envasar productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno así como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, que comprende el sustrato de papel de alta densidad, o el sustrato de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases adicional. El material de envasado estratificado puede comprender además una primera capa de material estanco a los líquidos más externa y una segunda capa de material estanco a los líquidos más interna.

Con el propósito de envasar en cartón productos alimenticios líquidos o viscosos, el material de envasado estratificado puede comprender además una capa masiva de papel o cartón u otro material a base de celulosa, una primera capa de material estanco a los líquidos más externa, una segunda capa de material estanco a los líquidos más interna y, dispuesto en la cara interior de la capa masiva de papel o cartón, entre la capa masiva y la segunda capa más interna, el sustrato de papel de alta densidad o el sustrato de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases. El segundo material líquido más interno puede ser además una capa de material termosellable.

Según un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un recipiente de envasado para envasar productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno así como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, que comprende el material de envasado estratificado de la invención, destinado al envasado de productos sensibles al oxígeno. En particular, se proporcionan recipientes para envasar alimentos líquidos, semisólidos o viscosos. Según una realización, el recipiente de envasado se fabrica al menos parcialmente a partir del material de envasado estratificado de la invención, y según una realización adicional está hecho en su totalidad del material de envasado estratificado.

El uso del sustrato de papel de alta densidad como se describió anteriormente, y la previsión de otros sustratos de papel de alta densidad revestidos con una barrera a los gases, proporcionan así propiedades de barrera a los gases mejoradas en materiales de envasado estratificados y en recipientes de envasado hechos de los mismos, y puede también conferirles propiedades mejoradas de capacidad de repulpado y reciclaje, es decir, mayor sostenibilidad.

Generalmente, el uso de un sustrato de papel de alta densidad en dichos materiales estratificados y envases proporciona una mayor proporción de contenido de fibra, que es tanto de origen renovable, es decir, no fósil, como posible de reciclar o biodegradar para la recirculación de los materiales viejos en la creación de nuevos materiales. Además, el uso de tales sustratos de papel como "capas de recubrimiento en una configuración tipo sándwich, soporta el uso de materiales a granel que tienen una menor rigidez a la flexión, por lo que son de una calidad de fibra inferior y son menos caros o son de una menor densidad y, por lo tanto, usan una menor cantidad de fibras, estratificando dichas capas de recubrimiento a cada lado de la capa masiva.

Además, un sustrato de papel para recubrimientos de material de barrera a los gases, en dichos materiales y envases, también proporciona una robustez mejorada de los orificios de apertura cortados previamente estratificados, es decir, orificios que se cortan previamente en la capa masiva pero que posteriormente se estratifican con todas las demás capas del estratificado, incluido el sustrato de papel.

Descripción detallada

Con el término "almacenamiento a largo plazo", en relación con la presente invención, se entiende que el recipiente de envasado debe poder conservar las cualidades del producto alimenticio envasado, es decir, valor nutricional, seguridad higiénica y sabor, en condiciones ambientes durante al menos 1 o 2 meses, tal como al menos 3 meses, preferiblemente durante más tiempo, tal como 6 meses, tal como 12 meses, o más.

El término "integridad del envase" significa generalmente la estanqueidad del envase, es decir, la resistencia a fugas o rotura de un recipiente de envasado. El término abarca la resistencia del envase a la intrusión de microbios, tales como bacterias, suciedad y otras sustancias, que pueden deteriorar el producto alimenticio relleno y acortar la vida útil esperada del envase.

Una contribución principal a la integridad de un envase a partir de un material de envasado estratificado es proporcionada por una buena adhesión interna entre capas adyacentes del material estratificado. Otra contribución proviene de la resistencia del material a defectos, tales como poros, roturas y similares dentro de cada propia capa de material, y otra contribución más proviene de la resistencia de las juntas de sellado, mediante las cuales el material se sella entre sí durante la formación de un recipiente de envasado. En lo que respecta al propio material de envasado estratificado, la propiedad de integridad se centra principalmente en la adhesión de las respectivas capas de estratificado a sus capas adyacentes, así como en la calidad de las capas de material individuales. En cuanto al sellado de los envases, la integridad se centra principalmente en la calidad de las juntas de sellado, que se garantiza mediante operaciones de sellado robustas y de buen

funcionamiento en las máquinas llenadoras, lo que a su vez se garantiza mediante propiedades de termosellado adaptadas de forma adecuada del material de envasado estratificado.

5 El término "alimento líquido o semilíquido" generalmente se refiere a productos alimenticios que tienen un contenido fluido que opcionalmente puede contener trozos de alimento. Lácteos y leche, soja, arroz, bebidas de granos y semillas, zumo, néctar, bebidas sin gas, agua, agua saborizada, bebidas energéticas, bebidas deportivas, bebidas de café o té, agua de coco, vino, sopas, jalapeños, tomates, salsas (como salsa para pasta), judías y aceite de oliva son algunos ejemplos no limitativos de productos alimenticios considerados.

10 Ejemplos de otros productos alimenticios sensibles al oxígeno, posibles de envasar y proteger con los materiales de envasado estratificados de la presente descripción son, por ejemplo, alimentos secos y/o grasos. Ejemplos de alimentos grasos son el queso, la mantequilla y las pastas para untar. Dichos envases pueden ser envases de envoltura fluida ("flow-wrap") o envases de formar, llenar y sellar (FFS), p. ej., en bolsas. También puede ser un envase en un frasco, bandeja, recipiente para untar con tapa, tubo plegable, envase tipo concha, funda, sobre o envoltorio. Otra aplicación es su uso como ventana de envasado. En estas aplicaciones, el material de envasado normalmente sufre plegado o un tipo similar de tensión (por ejemplo, plegado, estiramiento), lo que hace que el material de envasado basado en el papel de alta densidad de la presente divulgación sea particularmente adecuado.

15 El término "aséptico" en relación con un material de envasado y un recipiente de envasado se refiere a condiciones en las que se eliminan, inactivan o matan los microorganismos. Ejemplos de microorganismos son las bacterias y las esporas. Generalmente se utiliza un proceso aséptico cuando un producto se envasa asépticamente en un recipiente de envasado. Para mantener el carácter aséptico durante la vida útil del envase, las propiedades de integridad del envase son, por supuesto, muy importantes. Para una vida útil a largo plazo de un producto alimenticio relleno, puede ser además importante que el envase tenga propiedades de barrera frente a los gases y vapores, tal como frente al oxígeno gaseoso, para mantener su sabor original y su valor nutricional, tal como por ejemplo su contenido de vitamina C, intacto.

20 El término "capa masiva" normalmente se refiere a la capa más gruesa o a la capa que contiene la mayor cantidad de material en un estratificado multicapa, es decir, la capa que contribuye más a las propiedades mecánicas y a la estabilidad dimensional del estratificado y a la estabilidad estructural de los recipientes de envasado plegados partir del estratificado, tal como papel grueso, cartulina o cartón. También puede significar una capa que proporciona una mayor distancia de grosor en una estructura tipo sándwich, que interactúa además con capas de recubrimiento estabilizadoras, que tienen un módulo de Young más alto, en cada cara de la capa masiva, para lograr suficientes propiedades mecánicas, tales como rigidez a la flexión, para lograr la estabilidad estructural de recipientes de envasado formados.

25 Las mediciones de grosor se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión utilizando un equipo Titan 80-300, FEI. Las muestras se pueden preparar mediante ultramicrotomía en un microtomo EM UC6 de Leica.

La OTR se midió con un equipo Oxtran 2/21 (Mocon) basado en sensores coulombimétricos, según ASTM F1927-14 y ASTM F1307-14. Véase una descripción adicional de los métodos de prueba OTR en relación con los Ejemplos.

30 Por lo tanto, se proporciona el uso de un sustrato de papel de alta densidad elaborado a partir de fibras de celulosa, como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para el envasado de productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno, así como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, en donde el sustrato de papel de alta densidad tiene un gramaje de 30 a 75 g/m², medido según ISO 536:2012, una densidad superior a 1000 kg/m³, medida según ISO 534:2011 y está impregnado, en una superficie lateral superior del sustrato de papel, con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico, PVOH, alcohol etilvinílico, EVOH, almidón, derivados de almidón, carboximetilcelulosa, celulosa nanocrystalina, NCC y mezclas de dos o más de los mismos, en donde la cantidad de polímero de impregnación es de 0,5 a 4,0 g/m², tal como de 0,5 a 3,0 g/m², de peso en seco.

35 Según una realización, las composiciones de impregnación comprenden en su mayoría, es decir, en una cantidad de al menos 50% en peso, un polímero de impregnación seleccionado de entre PVOH, EVOH almidón y derivados de almidón, ya que estos materiales son relativamente fáciles de manipular y de preparar como soluciones de baja viscosidad adecuadas para la impregnación, y también son relativamente rentables. Se prefieren las composiciones de impregnación que comprenden en su mayoría, es decir, en una cantidad de al menos 50% en peso, un polímero de impregnación seleccionado de entre PVOH y EVOH, porque normalmente proporcionan las mejores propiedades de barrera al oxígeno en este grupo.

40 El grado de hidrólisis del PVOH puede ser 96%-100%, tal como 97%-100%, tal como 97%-99%. Un PVOH que tiene un alto grado de hidrólisis es menos sensible al agua y se prefiere, tanto en producción como en uso. El peso molecular promedio en peso (Mw) del PVOH está preferiblemente por debajo de 100.000 g/mol, tal como 10.000-90.000 g/mol, tal como 30.000-80.000 g/mol. Se prefiere un Mw relativamente bajo durante la impregnación ya que tiene una viscosidad relativamente baja a una concentración relativamente alta. Un PVOH de bajo Mw tiene una mayor tendencia a penetrar en la banda de fibras o en el sustrato de papel en lugar de permanecer en la superficie del papel.

45 La viscosidad del PVOH cuando se mide según DIN 53015 es preferiblemente inferior a 20 mPa*s, tal como 5-16 mPa*s, tal como 6-13 mPa*s.

El grado de polimerización (DP) del PVOH es preferiblemente inferior a 3000, tal como 1000-2000. El DP se puede determinar a partir del grado de polimerización promedio de viscosidad derivado de la viscosidad en agua. En tal caso, la viscosidad se mide en una solución acuosa al 4% a 20 °C y se determina mediante un viscosímetro de tipo rotativo con motor sincronizado Brookfield.

- 5 Un ejemplo de un PVOH adecuado es Poval 10/98 de la empresa Kuraray, que tiene una viscosidad de 10 mPa*s, un grado de hidrólisis del 98 %, un DP de aproximadamente 1400 y un Mw de aproximadamente 61.000 g/mol. Otro ejemplo adecuado es Poval 6/98 de la empresa Kuraray, que tiene una viscosidad de 6 mPa*s y un grado de hidrólisis del 98%.

- 10 En algunas aplicaciones puede resultar beneficioso seleccionar EVOH como polímero de impregnación. EVOH tiene mayor resistencia a la humedad y excelentes propiedades de barrera al oxígeno. Un ejemplo de una formulación adecuada de baja viscosidad de EVOH es Exceval® AQ-4104 de la empresa Kuraray.

- 15 Como se mencionó anteriormente, la composición de impregnación puede comprender una cantidad sustancial de celulosa nanocrystalina, "NCC" (o "CNC"), o una mezcla de NCC con almidón o PVOH, y se ajusta a una viscosidad adecuada para la impregnación. Dado que la NCC es una celulosa y también puede proporcionar buenas propiedades de barrera al oxígeno, constituye un material de barrera atractivo en el futuro para el envasado, aunque en la actualidad puede ser una alternativa menos rentable para su uso en grandes cantidades.

La celulosa nanocrystalina, NCC, es una forma de nanocelulosa pero no es lo mismo que la "celulosa microfibrilar", "MFC" (CMF) o la "celulosa nanofibrilar", NFC (CNF)". Mientras que el término "MFC" puede utilizarse en general e incorrectamente para todos los tipos de celulosa fibrilada, la opinión más científica es que "MFC" debería denotar fibras o fibrillas de partículas de celulosa a nanoescala o agregados de fibrillas con al menos una dimensión inferior a 100 nm.

- 20 Por tanto, el MFC puede contener partículas más largas, las denominadas "fibrillas" que tienen una anchura de 10-100 nm y una longitud de al menos 1 µm, tal como hasta 10 µm, tal como más largas de 10 µm.

Tanto MFC como NFC tienen una relación de aspecto de 50 o superior, mientras que NCC puede definirse para tener una relación de aspecto inferior a 50, p. ej., de acuerdo con el proyecto de norma TAPPI WI3021.

- 25 El término "NCC" se utiliza para partículas más cortas y partículas "en forma de varilla", que tienen una anchura de 3-50 nm y una longitud de 100 hasta 1000 nm, tal como de 100 a 900 nm, tal como de 100 nm a 500 nm, tal como de 100 a 200 nm. Las dimensiones preferidas de NCC con el fin de impregnar y rellenar poros en un papel formado, lo que significa que la mayoría de las partículas de NCC en la composición deben tener esta dimensión, pueden ser de 100 a 500 nm de longitud, tal como de 100 a 200 nm y con un pequeño ancho de 3 a 50 nm.

- 30 En una realización, la cantidad de polímero de impregnación es de 1 a 2 g/m², de peso en seco. Mientras que la cara superior puede requerir una impregnación con al menos 1,5 o 2 g/m² de polímero, la cara posterior puede dejarse sin impregnar. La composición de impregnación puede comprender sustancialmente sólo agua y el polímero de impregnación.

- 35 Dependiendo de la elección del tipo de fibras de celulosa en la cara posterior, la cara posterior también puede ser impregnada. El polímero puede impregnarse a todo lo largo de los huecos de celulosa de todo el grosor del papel, o sólo parcialmente en una sección del grosor del papel, o en el centro/parte intermedia del grosor del papel. Para una contribución óptima de barrera a los gases del sustrato de papel de alta densidad, se cree que es deseable la mayor impregnación posible por el polímero. Sin embargo, puede ser necesario equilibrar la cantidad de polímero de impregnación con las propiedades de repulpa del papel, para que el papel sea útil en los procesos de reciclaje después de su uso. También puede ser preferible impregnar ambas caras del papel, para evitar que el sustrato de papel seco se doble y cause problemas en operaciones posteriores de recubrimiento y estratificación.

- 40 Por consiguiente, "impregnado" significa que la composición de impregnación y el polímero de impregnación han penetrado en un grado sustancial la red de fibras, es decir, en un grado sustancial han penetrado las fibras de celulosa del sustrato de papel. Sin embargo, esto no significa necesariamente que la red de fibras, a lo largo de su dirección de grosor, haya sido completamente saturada con el polímero. En consecuencia, el papel de alta densidad puede presentar poros sin rellenar, especialmente en el centro. Aquí también se hace referencia al análisis sobre la figura 1f a continuación. Por lo tanto, se puede determinar mediante una imagen SEM de una sección transversal del papel de alta densidad que el polímero de impregnación ha penetrado en la banda de fibras en lugar de formar una capa de recubrimiento sobre la superficie. De este modo, el sustrato de papel de alta densidad y la banda de fibras se impregnan con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación en una cantidad de 0,3 a 4,0 g/m², tal como de 0,3 a 3,0 g/m².

Para facilitar la aplicación e impregnación del polímero, éste es soluble en agua o se puede dispersar en agua.

- 50 El grado y la profundidad del polímero de impregnación en todo el grosor del sustrato de papel de alta densidad se pueden estudiar tomando muestras de secciones cortadas del papel y estudiándolas en un microscopio SEM. El corte se puede realizar utilizando, p. ej., un microtomo criogénico.

El tipo de polímero usado en la composición de impregnación puede determinarse mediante espectroscopia FTIR o una combinación de FTIR con otros métodos de espectroscopia.

5 El sustrato de papel de alta densidad para el uso de la invención puede formarse a partir de fibras de celulosa que comprenden al menos un 50% en peso en seco de pulpa química, tal como pulpa Kraft o pulpa al sulfito, tal como al menos un 75% en peso en seco de pulpa química, tal como al menos 85% en peso en seco de pulpa química, tal como al menos 90% en peso en seco de pulpa química, tal como al menos 95% en peso en seco de pulpa química. La pulpa al sulfato o al sulfito se utiliza para obtener un papel lo suficientemente resistente para procesos posteriores, como el recubrimiento (que puede realizarse a alta velocidad), pero también la conversión y el uso del envase final.

10 Puede preferirse la pulpa al sulfato/kraft ya que se produce ampliamente en grandes cantidades. Sin embargo, la pulpa al sulfito también puede ser útil ya que generalmente se refina más fácilmente que la pulpa al sulfato. Se puede obtener un mayor grado de hinchamiento de la fibra con pulpa al sulfito, lo cual es un inconveniente desde la perspectiva del secado (la demanda de energía durante el secado es mayor), pero una ventaja desde la perspectiva de la densidad (el hinchamiento mejora la capacidad de conformación de la fibra, lo que da como resultado una lámina más densa). La pulpa kraft es ventajosa para mejorar el repulpado en el reciclaje y la deshidratación general de las fibras. Las fibras de sulfito normalmente tienen una mayor proporción de fibras refinadas, lo que puede tener un efecto ligeramente contrario dependiendo de la cantidad y del grado de refinamiento. Según una realización de la invención, puede así preferirse la pulpa Kraft.

20 El sustrato de papel de alta densidad se puede formar a partir de fibras de celulosa que comprenden del 35 al 100%, tal como del 35 al 80%, tal como del 40 al 70% de pulpa de madera blanda, por peso en seco de la pulpa usada para formar el papel de alta densidad, 0-65%, tal como 20-65%, tal como 30-60% de pulpa de madera dura y opcionalmente 0-15%, tal como 0-10%, de pulpa CTMP, por peso en seco de la pulpa usada para formar el papel de alta densidad. Así, el sustrato de papel de alta densidad puede formarse a partir de fibras de celulosa que comprenden entre un 35 y un 80%, tal como entre un 40 y un 70% de pulpa de madera blanda, por peso en seco de la pulpa usada para formar el papel de alta densidad, entre un 20 y un 65%, tal como 30-60% de pulpa de madera dura, y opcionalmente 0-15%, tal como 0-10% de pulpa CTMP, por peso en seco de la pulpa usada para formar el papel de alta densidad.

25 Una ventaja de incluir pulpa de madera dura es que se colapsa con relativa facilidad durante el refinado, al mismo tiempo que permite una deshidratación eficiente en la sección de alambre de la máquina papelera. Una ventaja de incluir pulpa de madera blanda es una mejor capacidad de procesamiento en la máquina papelera y propiedades beneficiosas de resistencia/tenacidad en el papel resultante. Estas últimas propiedades pueden mejorarse sometiendo la pulpa de madera blanda a un refinado de alta consistencia (HC).

30 Tales composiciones de pulpas pueden ser ventajosas para el repulpado en el reciclaje y propiedades generales de deshidratación en el proceso de fabricación de papel, así como para una alta calidad de las fibras recicladas. Cuando la proporción de pulpa de madera blanda es relativamente alta, tal como al menos el 60%, tal como al menos el 70%, es beneficioso si el número Schopper-Riegler (SR), medido según la norma ISO 5267-1:1999, de la pulpa utilizada en la fabricación del papel, es de 25 a 35. Tal número SR puede facilitar una densidad suficientemente alta sin causar problemas en la deshidratación y/o reciclaje y puede obtenerse ajustando el grado de refinado de baja consistencia (LC).

35 Si el número SR es superior a 35, será difícil deshidratar la pulpa diluida en la sección de formación a velocidad suficiente. Si el número SR es inferior a 25, las propiedades del producto final normalmente serán inferiores. Si la consistencia de la pulpa diluida es superior al 0,9%, existe el riesgo de que el papel sea demasiado poroso y la superficie del papel demasiado rugosa, para producir un sustrato de papel impregnado de alta densidad para el uso de la invención.

40 Cuando la proporción de pulpa de madera dura en la materia prima es relativamente alta, tal como al menos 65% en peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos 75% en peso en seco de pulpa de madera dura, el número Schopper-Riegler (°SR) medido según ISO 5267-1:1999 puede ser de 33 a 45. Tal número SR puede facilitar una densidad suficientemente alta sin causar problemas en la deshidratación y/o reciclaje y puede obtenerse ajustando el grado de refinado de baja consistencia (LC).

45 La pulpa se puede diluir hasta una consistencia de 0,1%-0,5%, tal como 0,1%-0,4%, para reducir la floculación de la fibra, lo que disminuye la porosidad del papel finalmente formado.

Preferiblemente, las fibras de madera blanda utilizadas en el sustrato de papel de alta densidad se han sometido a un refinado de alta consistencia (HC), de modo que las fibras adquieran cierta ductilidad o capacidad de estiramiento inherentes en el sustrato de papel de alta densidad.

50 Cuando se utiliza pulpa de madera blanda, puede haber sido así sometida a un refinado de alta consistencia (HC), es decir, un refinado a una consistencia del 20%-40%, tal como del 25%-38%, es decir, la concentración en peso de fibra seca en la pulpa. La energía específica de la etapa de refinado de HC puede ser al menos de 100 kWh/tonelada, tal como al menos 150 kWh/tonelada, tal como 150-300 kWh/tonelada. La "tonelada" de la unidad significa tonelada de fibra seca.

La pulpa puede estar decolorada. De este modo se reduce la concentración de elementos o compuestos que pueden dar lugar a contaminación y/u olor en el envase final.

55 Así, el papel de alta densidad se puede formar proporcionando una pulpa que comprende al menos un 50% en peso en seco de pulpa química, tal como pulpa Kraft o pulpa al sulfito, que tiene un Schopper-Riegler de 25 a 50, tal como de 25 a 45, tal como de 25 a 35, diluir la pulpa hasta una consistencia baja de 0,1 a 0,9%, y formar una banda de papel a partir de

- la pulpa diluida en una sección de formación, y deshidratar la banda de papel formada en una sección de prensado, para obtener un contenido intermedio de materia seca. La pulpa puede comprender menos del 10%, tal como menos del 5% en peso en seco de pigmentos o carga inorgánica, tal como menos del 3%, tal como menos del 1%, tal como prácticamente nada de pigmentos o carga inorgánica, en peso en seco, para mejorar aún más la capacidad de repulpado y las propiedades de deshidratación. La sílice o la bentonita utilizadas como agente de retención, normalmente en una cantidad inferior a 1 kg por tonelada de pulpa seca, no se consideran cargas inorgánicas. Por consiguiente, el contenido de cenizas según la norma ISO 2144:2015, de la pulpa es preferiblemente inferior al 5%, tal como menos del 3%, tal como menos del 1%.
- La banda de papel formada se seca luego en una sección de secado y se puede secar hasta un contenido bajo de humedad de 4 a 7%, para posterior impregnación de la superficie con una composición acuosa que comprende un polímero soluble o que se puede dispersar en agua en una operación de prensa encoladora o de prensa de película, o similares. La reducción del contenido de humedad antes de la impregnación permite rellenar los poros de la banda.
- La etapa de impregnación puede comprender añadir una composición acuosa que comprende el polímero de impregnación a cada cara del sustrato de papel. La viscosidad medida a 60 °C de la composición acuosa puede ser de 55 a 90 mPa*s. Una viscosidad relativamente baja de este tipo facilita la penetración del polímero en la banda de fibras. La concentración del polímero de impregnación en la composición acuosa es preferiblemente del 7,0% al 13,0% (p/v), tal como del 8,0% al 12,0% (p/v).
- La medición de la viscosidad a 60 °C se lleva a cabo preferiblemente usando un viscosímetro rotacional Brookfield equipado con un husillo nº 3 a 100 rpm.
- Para facilitar la densificación y la impregnación, el papel impregnado se seca a continuación hasta un contenido de humedad del 10 al 30%, como por ejemplo del 11 al 20%, p. ej., mediante cilindros calentados o mediante aire caliente, antes de ser sometido a calandrado en una unidad de calandrado que comprende al menos dos distancias de agarre calentados. La operación de calandrado se puede realizar en al menos una supercalandria que tenga de 8 a 20 rodillos de calandrado, tal como de 9 a 19 rodillos, tal como de 11 a 17 rodillos, y algo de humedad, tal como hasta un contenido de humedad de 11 a 20%, se puede aplicar a la banda de papel justo antes de la operación de calandrado. El impulso de presión total de la etapa de supercalandrado puede ser de al menos 600 kPa*s. La temperatura de las superficies de los rodillos de calandria calentados puede ser de 120 a 160 °C.
- El contenido de humedad de la banda de papel facilita la operación de calandrado y, por tanto, proporciona una mayor densidad, una menor porosidad y mejores propiedades superficiales en el papel final.
- No se realiza ningún calandrado antes de la operación de impregnación.
- Durante el calandrado, el papel se seca. Es posible un secado excesivo realizando un secado adicional inmediatamente después del calandrado (es decir, antes de la bobina). Para dicho secado adicional se pueden utilizar secadores de aire. Con esta configuración, se puede lograr un contenido de humedad inferior al 4%, lo que puede ser ventajoso en operaciones de recubrimiento realizadas posteriormente, tales como en operaciones de recubrimiento por deposición de vapor.
- Para obtener un papel que forme una barrera al oxígeno, es necesario reducir significativamente el número y el tamaño de los poros. Mediante un refinado extenso de la pulpa, el grado de unión de las fibras aumentará y, por tanto, se reducirá la porosidad. El papel resistente a la grasa, que se produce mediante un refinado tan extenso, tiene una porosidad suficientemente baja para proporcionar una barrera contra la grasa. Por lo tanto, el papel resistente a la grasa se ha considerado como un posible sustrato o soporte para una capa adicional de barrera a los gases. La pulpa resultante tiene, sin embargo, una alta resistencia a la deshidratación y exige mucho tiempo para la deshidratación del material almacenado y es tanto costosa en su proceso de fabricación como indeseable en los procesos de repulsión y reciclaje. Además, necesita mejoras adicionales también en lo que respecta a las propiedades de contribución a la barrera contra los gases. Lo mismo ocurre con los papeles de pergamino, que durante su fabricación adquieren fibras gelatinizadas al pasar por un baño de ácido sulfúrico, lo que hace que las fibras se puedan deshidratar y repulpar menos, y además los papeles de pergamino adquieren una fragilidad no deseada.
- Un enfoque diferente para el relleno de huecos en materiales fibrosos de celulosa es el uso de celulosa microfibrilar (MFC) como constituyente principal del material celulósico en una lámina o película, que también proporciona algunas propiedades de barrera al oxígeno. Sin embargo, la resistencia a la deshidratación de tales materiales también es alta, lo que puede causar problemas similares tanto en los procesos de fabricación como en los de reciclaje. Por tanto, para los fines de la presente invención, no es deseable utilizar papeles de alta densidad en los que se incluya MFC, u otros tipos de nanocelulosa, en cantidades sustanciales en la pulpa para la fabricación del papel. Además, la MFC no es adecuada como composición de impregnación de papel formado y secado, ya que en una composición acuosa forma un gel, en lugar de una solución o dispersión de baja viscosidad.
- Por lo tanto, el papel de alta densidad de la presente descripción se puede obtener sin un refinado extensivo de baja consistencia (LC), lo que mejora la velocidad del proceso de fabricación de papel (y reduce su consumo de energía) y facilita el reciclaje. Un refinado tan relativamente limitado puede reflejarse en la capacidad de drenaje medida después del repulpado.

- Las fibras de celulosa del sustrato de papel de alta densidad pueden presentar un valor de Canadian Standard Freeness, CSF, superior a 200 ml, tal como de 200 a 500 ml, tal como de 220 a 450 ml, tal como de 300 a 450 ml, medido según ISO 5267-2:2001, después del repulpado según el método de repulpado Valmet realizado en una repulpadora Valmet del tipo HD400. El método de repulpado Valmet comprende el repulpado de 0,5 kg de papel de alta densidad secado al aire, cortado en trozos de 90 por 90 mm (0,09 por 0,09 m), junto con 15 litros de agua a 57 °C en una repulpadora Valmet a una velocidad de rotación de 3000 rpm, durante 20 minutos. Los valores de CSF de los sustratos de papel de alta densidad estudiados son significativamente diferentes de los del papel mejor conocido de la técnica anterior, que comprenden un mayor contenido de fibras refinadas para proporcionar una estructura fibrosa más densa, es decir, menos porosa, en el papel.
- Expresado de otra manera, como valor de capacidad de drenaje, el sustrato de papel de alta densidad puede proporcionar un número Schopper-Riegler (°SR) medido según la norma ISO 5267-1:1999 de 30 a 50, tal como de 33 a 50, tal como de 35 a 45, después del repulpado según el método estándar de ISO 5263-1:2004. En este caso, los números SR de los papeles de alta densidad estudiados son sustancialmente más bajos que los de los sustratos de papel utilizados en la técnica anterior.
- Tanto los valores de CSF como de SR miden las propiedades de deshidratación de las fibras en una pulpa de fibra de celulosa e indican qué tan fácil o difícil sería repulpar y reciclar las fibras de los sustratos de papel de alta densidad y, por lo tanto, también los materiales de envasado estratificados que comprenden los sustratos de papel.
- El sustrato de papel de alta densidad formado a partir de fibras de celulosa puede, siguiendo el mismo razonamiento, proporcionar un contenido medio de finos, medido con un L&W Fibretester+ (ABB, Lorentzen & Wettre, Suecia), de menos del 40%, como por ejemplo menos del 35%, tal como menos del 32%, medido según la norma ISO 16065-2:2014 después del repulpado según ISO 5263-1:2004, en la que los finos se definen como partículas fibrosas de menos de 0,2 mm. El contenido de los finos después del repulpado de, p. ej., los papeles resistentes a la grasa normalmente serían superiores, por ejemplo por encima del 40%, tal como al menos por encima del 35%, debido al proceso de fabricación de dichos papeles que utilizan pulpa con un alto contenido de fibras refinadas. Un límite inferior típico para el contenido medio de finos es 15% o 20%.
- Según una realización, se utiliza un sustrato de papel de alta densidad, que se impregna desde la cara superior y posteriormente se calandra hasta una rugosidad de la superficie de la cara superior menor de 100 ml/min Bendtsen, tal como menor de 80 ml/min Bendtsen, como por ejemplo de 7 a 80 ml/min Bendtsen, como por ejemplo de 7 a 50 ml/min Bendtsen, como por ejemplo de 7 a 30 ml/min Bendtsen, como por ejemplo de 7 a 25 ml/min Bendtsen, como por ejemplo de 7 a 20 ml/min Bendtsen medido según SS-ISO 8791-2:2013. Un límite inferior típico puede ser 5 o 7 ml/min Bendtsen.
- Una menor rugosidad de la superficie proporciona una interfaz perfecta para capas y recubrimientos adyacentes aplicados posteriormente, con un número reducido de imperfecciones tales como poros e irregularidades de la capa de recubrimiento. Por consiguiente, el recubrimiento o capa adicional se puede fabricar con una calidad superior, o con un grosor inferior, o ambas cosas. Para un mismo grosor de recubrimiento de un recubrimiento de barrera a los gases, se obtienen así mejores propiedades de barrera al oxígeno en el propio recubrimiento.
- Una medición diferente de la rugosidad de la superficie es la rugosidad Parker Print Surface (PPS), que debe presentar valores tales como del orden de 1,0 a 2,0 µm, tal como de 1,2 a 1,8 µm, medido según SS-ISO 8791-4:2013.
- Además, el valor de Gurley según ISO 5636-5:2013 del sustrato de papel de alta densidad puede ser superior a 220 s. La importancia de esto es que la superficie del sustrato de papel de alta densidad está cerrada, es decir, no atrapa aire ni oxígeno entre las fibras de la superficie.
- La etapa de impregnación se lleva a cabo preferiblemente mediante una prensa de encolado o una prensa de película. Una prensa de película es el equipo preferido. Si la prensa de película es del tipo bilateral, también se puede realizar una impregnación de la cara posterior de la banda de papel para reducir aún más la porosidad del sustrato de papel de alta densidad finalmente proporcionado y/o para controlar la curvatura. La prensa de película puede ser una OptiSizer Film (Valmet) o una SpeedSizer (Voith). Después de la prensa de la película, la banda se seca hasta un contenido de humedad del 12% al 25%, preferiblemente aproximadamente del 15%. Este secado se lleva a cabo preferiblemente mediante secado sin contacto, preferiblemente usando aire caliente, hasta que la imprimación no se adhiera a las superficies metálicas calientes, seguido por el secado mediante cilindros calentados con vapor. El papel puede curvarse debido a la impregnación de la composición de impregnación sólo por una cara del papel. Por lo tanto, la impregnación de ambas caras del papel puede así proporcionar mejor un sustrato de papel de alta densidad plano y equilibrado.
- Por tanto, el sustrato de papel de alta densidad puede además, en una superficie posterior opuesta del papel, ser impregnado con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación seleccionado del mismo grupo que para la superficie de la cara superior del papel. De este modo, el papel puede así ser impregnado desde la cara posterior y posteriormente ser calandrado hasta una rugosidad de la superficie de la cara posterior inferior a 200 ml/min Bendtsen, tal como inferior a 150 ml/min Bendtsen, medida según SS-ISO 8791-2:2013.
- La cantidad del polímero de impregnación, en la superficie de la cara superior del papel de alta densidad, puede ser de 0,3 a 4 g/m², tal como de 0,3 a 3 g/m², tal como de 0,3 a 2 g/m², tal como de 0,5 a 3 g/m², tal como de 0,5 a 2 g/m², basado en el peso en seco.

- La composición de impregnación puede comprender un polímero de impregnación soluble en agua o que se puede dispersar en agua seleccionado de entre alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilvinílico, EVOH, que comprende además opcionalmente un agente reticulante, tal como glioxal, en una relación en peso de 100:3 a 100:12. Preferiblemente, la composición de impregnación es una solución acuosa del polímero que tiene un peso molecular bajo y, por tanto, una viscosidad baja. Ejemplos de formulaciones adecuadas de PVOH son grados de baja viscosidad de Poval® de la empresa Kuraray. Un ejemplo de una formulación de EVOH de baja viscosidad es Exceval® AQ-4104 de la empresa Kuraray. El grado de hidrólisis de un PVOH debe ser lo más alto posible, tal como 98 o 99 %, y de manera similar puede ser preferible un PVOH con bajo peso molecular para obtener el mejor efecto de impregnación posible. En una realización adicional, el polímero de impregnación puede ser almidón o un derivado del almidón tal como quitosano o similar, en solución acuosa. Las soluciones de almidón aniónico son adecuadas debido a que tienen buena afinidad con la celulosa.
- En una realización, el polímero de impregnación para la superficie de la cara posterior del papel de alta densidad también se puede seleccionar de entre alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilvinílico, EVOH, en solución acuosa, que comprende además opcionalmente un agente reticulante, tal como glioxal, tal como en una relación en peso de PVOH a glioxal de 100:3 a 100:12, tal como de 100:3 a 100:8.
- En otra realización, el polímero de impregnación para la superficie de la cara posterior del papel de alta densidad puede ser en cambio almidón o un derivado del almidón tal como quitosano o similar, en solución acuosa, para mejorar la capacidad de repulpado del sustrato de papel. Una ventaja adicional es que el sustrato de papel no se pegue a las superficies de atrás hacia arriba cuando se enrolla en una bobina para su transporte y almacenamiento.
- La composición de impregnación puede comprender además pequeñas cantidades de partículas inorgánicas seleccionadas del grupo que consiste en arcillas, tales como bentonita, caolín o barita, y partículas de talco, CaCO₃ o sílice, además del polímero de impregnación. El tamaño de partícula debe ser lo más pequeño posible para mejores propiedades de impregnación, pero aún puede soportar el relleno de los huecos entre las fibras de celulosa, junto con el polímero aglutinante de impregnación de la composición de impregnación.
- La composición de impregnación puede penetrar total o al menos parcialmente la banda de sustrato de papel en la dirección de su grosor. La impregnación se puede realizar tanto desde la cara superior como desde la cara posterior del papel, parcial o totalmente en el centro del papel.
- El gramaje del sustrato de papel de alta densidad puede ser en una realización de 30 a 65, tal como de 35 a 60 g/m², tal como de 35 a 50 g/m², tal como de 35 a 45 gramos/m².
- El grosor del sustrato de papel de alta densidad puede ser de 35 a 65 µm, tal como de 35 a 60 µm, tal como de 35 a 50 µm, tal como de 35 a 45 µm.
- Se ha visto que para algunos usos, tales como para el envasado estanco a líquidos de productos húmedos o líquidos o viscosos, puede ser ventajoso utilizar un sustrato de papel de alta densidad lo más delgado posible, porque entonces puede necesitarse menos polímero en las capas adyacentes estancas a líquidos o capas termosellables.
- Según una realización específica, se puede utilizar un sustrato de papel de alta densidad que tiene una capa superior y una capa inferior, es decir, una configuración de dos capas. Mediante dicho sustrato de papel de alta densidad, sus propiedades pueden adaptarse mejor a sus necesidades. En tal construcción, las propiedades de la capa superior se pueden ser adaptadas para recibir otra capa de barrera, mientras que las propiedades de la capa inferior se pueden adaptar para resistencia/dureza. Alternativamente, la capa superior se puede adaptar para su impresión, mientras que la capa inferior se recubre con una capa o capas adicionales. La pulpa de madera dura puede proporcionar una superficie mejorada para la impresión u otra capa de barrera. La pulpa de madera blanda puede mejorar la estabilidad operativa en la máquina papelera y proporciona propiedades beneficiosas de resistencia/tenacidad en el producto de papel resultante.
- Por ejemplo, la capa superior puede formarse a partir de al menos un 50% en peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 65% en peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 75% en peso en seco de pulpa de madera dura, para permitir una capa más densa y una superficie de la cara superior lisa de un papel de alta densidad impregnado y calandrado.
- Por otro lado, la capa inferior puede ser formada a partir de al menos un 50% en peso en seco de pulpa de madera blanda, tal como al menos un 65% en peso en seco de pulpa de madera blanda, tal como al menos un 75% en peso en seco de pulpa de madera blanda. Esto puede permitir propiedades de deshidratación y repulpado más fáciles, o simplemente puede hacer que la fabricación del papel sea más barata. Si también se desea impregnar dicha superficie de la cara posterior, puede ser necesaria una mayor cantidad de composición de impregnación o polímero de impregnación.
- El papel de alta densidad de dos capas puede abarcar etapas del método en las que se usa un primer alambre para formar una primera banda que resulta la capa superior y se usa un segundo alambre para formar una segunda banda que resulta la segunda capa, y en donde la primera y las segundas bandas están unidas.
- La primera banda puede ser formada a partir de una primera materia prima que comprende al menos un 50% en peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 65% en peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 75% en peso en seco de pulpa de madera dura. La consistencia de la caja del cabezal de la primera materia prima

puede ser de 0,12%-0,60%, tal como de 0,18%-0,35%.

El número Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) medido según ISO 5267-1:1999 del primer material en la caja del cabezal puede ser 33-45. Tal número SR puede facilitar una densidad suficientemente alta sin causar problemas de deshidratación y/o reciclaje y puede obtenerse ajustando el grado de refinado de baja consistencia (LC).

5 La segunda banda puede ser formada a partir de una segunda materia prima que comprende al menos un 50% en peso en seco de pulpa de madera blanda, tal como al menos un 65% en peso en seco de pulpa de madera blanda, tal como al menos un 75% en peso en seco de pulpa de madera blanda. Esta pulpa de madera blanda se ha sometido preferiblemente a un refinado de alta consistencia (HC) (las energías específicas adecuadas se han analizado anteriormente). La consistencia de la caja del cabezal de la segunda materia prima puede ser de 0,06%-0,40%, tal como de 0,10%-0,25%.

10 En una realización, la consistencia de la caja de cabezal de la segunda materia prima es menor que la consistencia de la caja de cabezal de la primera materia prima.

El número Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) medido según ISO 5267-1:1999 de la segunda materia prima en la caja de cabezal puede ser 25-35. Tal número SR puede facilitar una densidad suficientemente alta sin causar problemas de deshidratación y/o reciclaje y puede obtenerse ajustando el grado de refinado de baja consistencia (LC).

15 Preferiblemente, la materia prima comprende menos de 2% en peso de carga inorgánica, tal como menos de 1% en peso en seco de carga inorgánica, tal como sustancialmente nada de carga inorgánica.

En la fabricación del papel de dos capas, se puede aplicar opcionalmente un recubrimiento intermedio adicional o una adición de almidón o PVOH antes de reunir la capa superior y la capa inferior.

20 La densidad del sustrato de papel de alta densidad puede ser de 1050 a 1500 kg/m³, tal como de 1100 a 1400 kg/m³, tal como de 1100 a 1300 kg/m³. La composición de impregnación que comprende un polímero en solución acuosa ayuda a bloquear la red fibrosa en una posición bloqueada a medida que se calandra y seca posteriormente. La densificación del papel proporciona una barrera a los gases tanto directa como indirecta mediante el uso de dicho sustrato de papel y es la clave para los resultados exitosos de la presente invención.

25 El sustrato de papel de alta densidad puede tener un índice de resistencia al desgarro medido en la dirección de la máquina (MD) según la norma ISO 1974:2012 de al menos 4,1 mNm²/g, tal como al menos 4,4 mNm²/g.

30 Además, el sustrato de papel de alta densidad puede tener un índice de resistencia al desgarro medido en la dirección transversal (CD) según la norma ISO 1974:2012 de al menos 4,9 mNm²/g, tal como al menos 5,3 mNm²/g. Los límites superiores típicos en MD y CD pueden ser 6,5 mNm²/g y 7,5 mNm²/g, respectivamente. Por tanto, el papel tiene una mayor resistencia al desgarro, lo que también indica una menor fragilidad, lo que resulta ventajoso en la conversión y manipulación del papel en la estratificación así como en el rendimiento general del material de envasado estratificado.

El índice de rigidez a la tracción del sustrato de papel de alta densidad puede ser de 10 a 15 kNm/g en la MD y de 3 a 7 kNm/g en la CD. De este modo, el papel puede contribuir de forma eficaz a la rigidez del envase final cuando se utiliza como capa en un material de envasado. En la presente descripción, el índice de rigidez a la tracción se mide según la norma ISO 1924-3:2011.

35 El índice de resistencia a la tracción del sustrato de papel de alta densidad puede ser al menos 90 Nm/g, tal como al menos 100 Nm/g, en la MD y al menos 35 Nm/g, tal como de 35 Nm/g a, en la CD. En la presente descripción, el índice de resistencia a la tracción se mide según la norma ISO 1924-3:2005.

Un índice de resistencia a la tracción más alto puede indicar un sustrato de papel, útil para resistir las fuerzas de manipulación de la banda durante las operaciones de recubrimiento y estratificación.

40 Preferiblemente, las propiedades beneficiosas de barrera y de reciclaje se obtienen sin sacrificar la resistencia, tal como la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro.

45 Se puede proporcionar un sustrato de papel recubierto de alta densidad, para un material de barrera a gases en un material de envasado estratificado para productos sensibles al oxígeno, utilizando cualquiera de las realizaciones anteriores de un sustrato de papel de alta densidad, en el que su superficie de la cara superior tiene al menos un recubrimiento de al menos un material de barrera a los gases hasta de un grosor total de recubrimiento de 2 a 4000 nm, tal como de 2 a 3500 nm. Dichos recubrimientos delgados no producirán rechazos ni desperdicios cuando los materiales de envasado estratificados usados que comprenden dichos recubrimientos se reciclen en las corrientes de reciclaje de fibra de celulosa existentes y además no consumen mucho material en relación con el beneficio que proporcionan.

50 La superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad puede, según una realización, recubrirse hasta un grosor de recubrimiento seco de 100 a 5000 nm (de 0,1 a 5 μ m), tal como de 100 a 4000 nm (de 0,1 a 4 μ m), tal como de 300 a 3500 nm (de 0,3 a 3,5 μ m), tal como de 300 a 2500 nm (de 0,3 a 2,5 μ m), con un material de barrera a los gases que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste de polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste en alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilen-vinílico, EVOH, y además de almidón y derivados de almidón, celulosa nanofibrilar/celulosa microfibrilar, NFC/MFC, celulosa nanocristalina, NCC y mezclas de dos o más de

5 los mismos. Dichos recubrimientos delgados se obtienen mediante recubrimiento en dispersión o solución de un material de barrera para gases comprendido en una composición acuosa de barrera para gases y secado posterior y no se pueden aplicar con grosores de recubrimiento tan delgados mediante ningún método alternativo, tal como recubrimiento por extrusión. Los polímeros y sustancias pueden aplicarse como soluciones o dispersiones en disolventes orgánicos distintos del agua, pero dichos métodos generalmente no son relevantes para el suministro de materiales de envasado ambientalmente sostenibles del futuro.

En una realización preferida, se aplica un recubrimiento de PVOH de 0,5 a 3,5 g/m², tal como de 1 a 3 g/m², sobre la superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad.

10 Además, cuando el recubrimiento de material de barrera a los gases se forma recubriendo y secando posteriormente una dispersión o solución de una composición de barrera a los gases, comprende además un compuesto laminar, tal como una arcilla laminar nano-dimensional, talco o CaCO₃.

15 Según otra realización, el sustrato de papel recubierto de alta densidad tiene, en su superficie de la cara superior, un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante. El recubrimiento por deposición de vapor se puede seleccionar más específicamente del grupo que consiste en un recubrimiento de metalización de aluminio y óxido de aluminio, AlOx. Preferiblemente se trata de un recubrimiento de metalización de aluminio.

20 En una realización adicional, el sustrato de papel recubierto de alta densidad tiene en su superficie de la cara superior un primer recubrimiento de un material de barrera para los gases formado por recubrimiento y posterior secado de una dispersión o solución de una composición acuosa de barrera para los gases, y además un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera para los gases seleccionado entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y carbono amorfo tipo diamante, aplicado sobre el primer recubrimiento.

El sustrato de papel recubierto de alta densidad en el que un material de barrera a los gases se recubre mediante un recubrimiento por deposición de vapor sobre la superficie de la cara superior del sustrato de papel y se aplica con un grosor de 2 a 80 nm, tal como de 2 a 50 nm, tal como de 2 a 45 nm.

25 Se puede proporcionar además un sustrato de papel recubierto de alta densidad, en el que la cara posterior del sustrato de papel también está recubierta con al menos un recubrimiento de al menos un material de barrera a los gases como se define en cualquiera de las realizaciones anteriores.

30 El recubrimiento de barrera depositado por vapor que finalmente se recubrirá sobre la superficie de la cara superior del papel de alta densidad se aplica mediante deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD), por ejemplo mediante deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD).

Generalmente, por debajo de 5 nm las propiedades de barrera pueden ser demasiado bajas para ser útiles y por encima de 200 nm, como por ejemplo por encima de 100 nm, como por ejemplo por encima de 50 nm, dependiendo del tipo de recubrimiento por deposición de vapor, el recubrimiento de barrera puede ser menos flexible y, por lo tanto, más propenso a agrietarse cuando se aplica sobre un sustrato flexible y también costaría más.

35 Otros ejemplos de recubrimientos por deposición de vapor son los recubrimientos de óxido de aluminio (AlOx, Al₂O₃) y óxido de silicio (SiOx). Generalmente, los recubrimientos de PVD de dichos óxidos son más frágiles y menos adecuados para su incorporación en materiales de envasado por estratificación, mientras que las capas metalizadas, como excepción, tienen propiedades mecánicas adecuadas para el material de estratificación a pesar de estar fabricadas con PVD.

40 Normalmente, una capa metalizada de aluminio tiene inherentemente una porción superficial delgada que consiste en óxido de aluminio debido a la naturaleza del proceso de recubrimiento de metalización utilizado.

45 En una realización, dicha capa metalizada de aluminio se ha aplicado a una densidad óptica (OD) de 1,8 a 2,5, preferiblemente de 1,9 a 2,2. A una densidad óptica inferior a 1,8, las propiedades de barrera de la película metalizada pueden ser demasiado bajas. Por encima de 2,5, por otra parte, la capa de metalización puede resultar quebradiza y la termo estabilidad durante el proceso de metalización será baja debido a una mayor carga térmica cuando se metaliza la película de sustrato durante un tiempo más largo. La calidad del recubrimiento y la adherencia pueden verse afectadas negativamente.

50 Se pueden aplicar otros recubrimientos mediante un método por deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD), en el que se deposita un vapor de un compuesto sobre el sustrato en circunstancias más o menos oxidantes. Los recubrimientos de óxido de silicio (SiOx) también se pueden aplicar, por ejemplo, mediante un proceso PECVD y pueden obtener entonces muy buenas propiedades de barrera en determinadas condiciones de recubrimiento y recetas de gas.

55 DLC define una clase de material de carbono amorfo (carbono similar al diamante) que muestra algunas de las propiedades típicas del diamante. Preferiblemente, un gas hidrocarburo, tal como, por ejemplo, acetileno o metano, se utiliza como gas de proceso en un plasma para producir un recubrimiento de capa de barrera de carbono hidrogenado amorfo aplicado mediante un proceso de vacío PECVD, es decir, un DLC. Los recubrimientos de DLC aplicados por PECVD al vacío

proporcionan una buena adhesión a capas adyacentes de polímero o adhesivo en un material de envasado estratificado. Se obtiene una adherencia especialmente buena a capas poliméricas adyacentes con poliolefinas y en particular polietileno y copolímeros a base de polietileno.

5 Un material de envasado estratificado para envasar productos sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios sensibles al oxígeno así como agua o alimentos líquidos, semilíquidos y viscosos, del tercer aspecto, comprende por tanto un sustrato de papel de alta densidad como se define en cualquiera de las realizaciones del primer aspecto, o el sustrato de papel recubierto de alta densidad según cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto, y comprende además una primera capa más externa de un material estanco a los líquidos y una segunda capa más interna de un material estanco a los líquidos. La segunda capa más interna puede ser además un material termosellable, estanco a los líquidos.

10 El material de envasado estratificado puede comprender además una capa masiva de papel o cartón u otro material a base de celulosa y tener el sustrato de papel de alta densidad, o el sustrato de papel de alta densidad recubierto, estratificado entre la capa masiva y la segunda capa más interna.

15 Cuando el sustrato de papel de alta densidad también está recubierto con un recubrimiento por deposición de vapor, que normalmente también añade algunas propiedades adicionales de barrera al vapor de agua al papel recubierto, normalmente no hay necesidad de añadir más capas de material de barrera a los gases o al vapor de agua a la estructura estratificada total.

20 Cuando la superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad tiene un primer recubrimiento de un material de barrera para los gases formado por recubrimiento y posterior secado de una dispersión o solución de una composición acuosa de barrera para los gases, tal como PVOH, y además tiene un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y carbono amorfo similar al diamante, tal como un recubrimiento de metalización de aluminio, aplicado sobre el primer recubrimiento, se obtiene un material muy bueno, que puede usarse para reemplazar una lámina de aluminio convencional de grosor micrométrico (superior a 5 μm , tal como 6 μm , como un único material de barrera al oxígeno en un material de envasado estratificado).

25 En una realización adicional, el sustrato de papel de alta densidad, o el sustrato de papel recubierto de alta densidad, se puede estratificar a la capa masiva por de 0,5 a 5 g/m^2 de una composición de unión intermedia que comprende un aglutinante seleccionado del grupo que consiste de polímeros y copolímeros acrílicos, almidón, derivados de almidón, derivados de celulosa, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de alcohol vinílico y copolímeros de látex de estireno-acrílico o látex de estireno-butadieno. Una cantidad tan baja de una composición adhesiva interyacente sólo es posible de aplicar mediante dispersión acuosa o recubrimiento de solución de un aglutinante polimérico, y no es posible aplicarla mediante recubrimiento por extrusión o estratificado por extrusión de una masa fundida de polímero. Dado que 30 las superficies de las capas que se han de unir entre sí están hechas ambas de celulosa, dicha estratificación húmeda se realiza mediante la absorción del medio acuoso en las respectivas capas de celulosa y, por lo tanto, la formación de una capa de unión delgada y seca en la interfaz entre las dos capas.

35 El material de envasado estratificado puede tener una película de polímero prefabricada estratificada entre el sustrato de papel de alta densidad o el sustrato de papel recubierto de alta densidad y la segunda capa de material estanco a los líquidos más interna, para mejorar la robustez de las propiedades mecánicas del material de envasado estratificado. Una película prefabricada tiene un mayor grado de orientación del polímero del que está hecha y, por tanto, tiene propiedades mecánicas diferentes a las de una capa simplemente recubierta por extrusión o estratificada por extrusión del mismo polímero o de un polímero correspondiente. Así, incorporando dicha película en la estructura, el material estratificado en conjunto puede hacerse más fuerte y más resistente a cualquier tratamiento duro posterior del material. Es preferible evitar dichas películas prefabricadas en el material, ya que añaden costes tanto desde el punto de vista del abastecimiento de materiales como desde el punto de vista de la operación de estratificación. Las películas prefabricadas pueden tener diferentes propiedades mecánicas y pueden variar desde películas resistentes orientadas biaxialmente obtenidas mediante mera extrusión de películas fundidas hasta películas fabricadas mediante soplado de película y orientación inherente del 45 polímero que se produce en ese proceso, o con orientación posterior adicional. Sin embargo, se prefiere utilizar materiales poliméricos que estén simplemente recubiertos por extrusión o estratificados por extrusión.

50 La segunda capa más interna de un material termosellable estanco a los líquidos puede ser una poliolefina, preferiblemente una mezcla de polietileno de baja densidad, LDPE, y polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, m-LLDPE. Este es el tipo de polímero más utilizado hoy en día para la capa más interna, para obtener las mejores propiedades equilibradas de estanqueidad a líquidos y de capacidad de termosellado, y que genera la mejor integridad posible del envase de recipientes termosellados. Al elegir cuidadosamente la composición de esta capa, la cantidad de polímero en esta capa se puede optimizar para que sea lo más baja posible y al mismo tiempo producir envases fuertes y confiables llenos de producto.

55 En una realización, la segunda capa de material termosellable hermética a líquidos más interna puede ser, o comprender, una película polimérica prefabricada, comprendiendo la película un material polimérico termoplástico termosellable y, opcionalmente, una capa adicional de un material para proporcionar una robustez mejorada de las propiedades mecánicas del material de envasado estratificado.

En una realización específica, el material de envasado estratificado puede tener un sustrato de película polimérica

5 prefabricada estratificada en la cara interior del sustrato de papel de alta densidad o sustrato de papel recubierto de alta densidad, es decir, en la cara del sustrato de papel que está opuesta a la cara que está estratificada a la capa masiva, en donde el sustrato de película polimérica prefabricada tiene un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera para gases seleccionado de entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante.

10 El material de envasado estratificado puede, según una realización específica diferente, tener un sustrato de película polimérica prefabricada estratificada en la cara interior del sustrato de papel o del sustrato de papel recubierto de alta densidad, es decir, en la cara del sustrato de papel que está opuesta a la cara que se estratifica a la capa masiva, en donde la película de polímero prefabricada se rellena con un compuesto laminar inorgánico para proporcionar a la película de polímero propiedades de barrera a gases y vapores.

15 Según todavía otra realización específica, el material de envasado estratificado puede tener un sustrato de película polimérica prefabricada estratificada en la cara interior del sustrato de papel de alta densidad o del sustrato de papel recubierto de alta densidad, es decir, en la cara del sustrato de papel de alta densidad que es opuesta a la cara que está estratificada a la capa masiva, en la que la película de polímero prefabricada ha sido recubierta y posteriormente secada, por un material de barrera a los gases obtenido por dispersión o solución de una composición de material de barrera a los gases de hasta un grosor de recubrimiento en seco de 100 a 4000 nm (de 0,1 a 4 μm), como de 300 a 3500 nm (de 0,3 a 3,5 μm), como de 300 a 2500 nm (de 0,3 a 2,5 μm).

20 El propósito de cualquiera de las realizaciones específicas enumeradas anteriormente es añadir propiedades complementarias al material de envasado estratificado, cuando se usa simplemente el sustrato de papel de alta densidad como tal, como material de barrera para los gases en la estructura estratificada, o cuando se usa dicho sustrato de papel de alta densidad recubierto, o en el que el recubrimiento aplicado proporciona sólo algunas propiedades de barrera a los gases, o cuando el recubrimiento tiene sólo materiales de barrera a los gases sensibles a la humedad. Al estratificar el papel recubierto de alta densidad con una película polimérica adicional, que añade algunas propiedades de barrera al oxígeno más resistentes a la humedad, o al menos propiedades de barrera al vapor de agua, los al menos dos materiales de barrera a los gases diferentes pueden interactuar para proporcionar propiedades de barrera total mejoradas adicionales a la estructura total del estratificado. La capa de unión necesaria entre el sustrato de papel de alta densidad y la película de barrera adicional garantiza tales propiedades de barrera mejoradas y puede promoverlas a un nivel sinérgico, ya que la capa de unión intermedia actúa como un "colchón" y además "un tapón de migración de gas o vapor" en la estructura estratificada.

30 Las capas más externas e internas, estancas a los líquidos y las capas de estratificación en el interior de la estructura estratificada, normalmente no añaden altas propiedades de barrera a las moléculas de gas migratorias o a las moléculas pequeñas. Su propósito es proporcionar una barrera directa para que el agua en forma líquida no penetre hasta el material a granel a base de celulosa y otras capas de papel. Las capas de barrera a los líquidos también evitan que el vapor de agua migre a la celulosa hasta el punto de que ésta se humedezca, pero no son capaces de mantener el contenido de humedad de la estructura estratificada a cero o al nivel bajo del papel "seco" (que es de aproximadamente 7-8 % en un entorno a temperatura ambiente, es decir, a 23 °C, y 50 % de humedad relativa, HR). El contenido de humedad en el material de cartón estratificado de un recipiente de envasado lleno de líquido suele ser bastante alto y se produce migración a través del material, a menos que se incluya una barrera adicional al vapor de agua, tal como una lámina de aluminio, una capa de metalización depositada por vapor, otro recubrimiento por deposición de vapor, capa de material inorgánico u otra capa de material polimérico.

45 En cualquiera de las realizaciones enumeradas anteriormente que involucran una película prefabricada, la película polimérica prefabricada puede comprender un polímero seleccionado de entre cualquiera de polipropileno, polietileno, mezclas de los mismos y copolímeros de etileno y propileno y opcionalmente un co-monómero adicional. Según una realización adicional, la película polimérica prefabricada puede comprender un polímero seleccionado de entre polietileno de alta densidad o polietileno lineal de baja densidad.

En cualquiera de las realizaciones enumeradas anteriormente, el material de envasado estratificado puede comprender además un sustrato de papel de alta densidad adicional o un sustrato de papel recubierto de alta densidad, estratificado entre la capa masiva y la primera capa más externa.

50 En una realización diferente, el material de envasado estratificado puede comprender además una capa masiva de papel o cartón u otro material a base de celulosa y tener un sustrato de papel de alta densidad o un sustrato de papel recubierto de alta densidad, estratificado entre la capa masiva y la primera capa más externa.

La superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad puede recubrirse con un recubrimiento de superficie imprimible con el fin de ser impresa y ser dirigida hacia la primera capa más externa del material de envasado estratificado.

55 Alternativamente, la superficie de la cara superior del sustrato de papel de alta densidad puede recubrirse con un recubrimiento de metalización de aluminio y dirigirse hacia la primera capa más externa del material de envasado estratificado.

Al mismo tiempo, el sustrato de papel de alta densidad añade propiedades de barrera a los gases y otras propiedades de barrera en el exterior del material de envasado estratificado, que pueden ser importantes para la función del material de

envasado estratificado y de los recipientes de envasado para productos sensibles al oxígeno fabricados a partir del material de envasado estratificado.

5 Una capa masiva de papel o cartón para uso en la invención normalmente tiene un grosor de aproximadamente 100 μm hasta aproximadamente 600 μm , y un peso superficial de aproximadamente 100-500 g/m^2 , preferiblemente aproximadamente 200-300 g/m^2 , y puede ser un papel o cartón convencional de calidad de envasado adecuada.

10 Para el envasado aséptico de bajo coste y a largo plazo de alimentos líquidos, se puede utilizar un estratificado de envasado más fino, que tenga una capa central de papel más delgada. Los recipientes de envasado fabricados a partir de tales estratificados de envasado no son formados por plegado y son más similares a bolsas flexibles con forma de almohada. Un papel adecuado para dichos envases tipo bolsa tiene habitualmente un peso superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 140 g/m^2 , preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 g/m^2 , más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 110 g/m^2 . Como el sustrato de papel de alta densidad usado en esta invención puede contribuir por sí mismo con cierta estabilidad al material estratificado, puede reemplazar la capa de papel correspondiente a una capa "masiva" en dicho material de bolsa.

15 El sustrato de papel de alta densidad se puede unir a la capa masiva mediante un adhesivo intermedio, o una capa de unión de polímero termoplástico, uniendo así la superficie no recubierta del papel recubierto de barrera a la capa masiva. Según una realización, la capa de unión es una capa de poliolefina, tal como en particular una capa de un copolímero o mezcla de poliolefina a base de polietileno, que incluye en la mayoría unidades de monómero de etileno. La capa de unión puede unir la capa masiva al sustrato a base de celulosa recubierto con barrera mediante extrusión con fusión estratificando la capa de polímero de unión entre una banda de la capa masiva y una banda del sustrato a base de celulosa, y presionando
20 simultáneamente las tres capas entre sí mientras se hace avanzar a través de una línea de compresión del rodillo de estratificación, proporcionando así una estructura estratificada mediante estratificación por extrusión.

25 En otra realización, el sustrato a base de celulosa recubierto de barrera puede así unirse a la capa masiva mediante la aplicación húmeda de una dispersión acuosa de una composición adhesiva que comprende un aglutinante polimérico adhesivo sobre una de las superficies de la banda que se ha de estratificar y presionando las dos bandas de papel entre sí mientras se hacen avanzar a través de una línea de compresión de rodillos de estratificación, proporcionando así una estructura estratificada mediante estratificación húmeda. La humedad de la composición adhesiva acuosa se absorbe en la red fibrosa de celulosa de las dos capas de papel, y se evapora parcialmente con el tiempo, durante los procesos de estratificación posteriores. Así, no hay necesidad de una etapa de secado forzado. El aglutinante polimérico adhesivo se selecciona del grupo que consiste de polímeros y copolímeros acrílicos, derivados de almidón, celulosa y polisacáridos, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo y alcohol vinílico. Para lograr el mejor perfil medioambiental y de sostenibilidad posible, se prefieren los aglutinantes adhesivos de origen vegetal o de fuentes no fósiles.

30 Los termoplásticos adecuados para las capas estancas a los líquidos más externa e interna son poliolefinas tales como homopolímeros o copolímeros de polietileno y polipropileno, preferiblemente polietilenos y más preferiblemente polietilenos seleccionados del grupo que consiste de polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietilenos de metaloceno con catalizador de sitio único (m-LLDPE) y mezclas o copolímeros de los mismos. Según una realización, la capa estanca a los líquidos más externa es un LDPE, mientras que la capa estanca a los líquidos termosellable más interna es una composición de mezcla de m-LLDPE y LDPE para propiedades óptimas de estratificación y termosellado.

35 Los mismos materiales termoplásticos a base de poliolefina, enumerados con respecto a la capa más externa e interna, y en particular polietilenos, también son adecuados para unir capas interiores del material estratificado, es decir, entre una capa masiva o central, tal como papel o cartón, y una película o lámina de barrera adicional. En una realización, la capa de unión termoplástica puede ser una capa de polietileno más simple o convencional, tal como una capa de polietileno de baja densidad (LDPE).

40 Los polímeros a base de polietileno se han utilizado y optimizado durante mucho tiempo en el campo de los materiales de envasado de cartón para líquidos, pero otros materiales estancos a los líquidos, tales como los materiales poliméricos termoplásticos para proporcionar una mayor capacidad de termosellado y de procesamiento térmico, tales como otras poliolefinas, tal como otros polietilenos o polipropilenos, o tales como poliésteres, son concebibles dentro de la esencia de la presente invención. Así, dentro del marco de la presente invención son concebibles todos los tipos de materiales termoplásticos de base biológica, en la medida en que a través de los materiales descritos en relación con el uso de la invención, todavía deben proporcionarse propiedades de barrera a los gases separadas, de un sustrato de papel de alta densidad, y al sustrato de papel de alta densidad recubierto con barrera.

45 En una realización adicional, la segunda capa de poliolefina termosellable estanca a los líquidos más interna es una película prefabricada que comprende poliolefinas iguales o similares, como se describió anteriormente, para mejorar la robustez de las propiedades mecánicas del material de envasado. Debido al proceso de fabricación en las operaciones de soplado y moldeo de películas, y a las etapas opcionales de operación de orientación de películas posteriores, los polímeros de dichas películas adquieren propiedades diferentes de las que son posibles a partir de capas de poliolefina recubiertas por (co)extrusión. Una película polimérica prefabricada de este tipo contribuye así a la robustez mecánica de un material de envasado estratificado y a la resistencia mecánica y la integridad del envasado de los recipientes de envasado formados y llenos a partir del material de envasado estratificado.

Según una realización adicional, capas de unión o de atadura adecuadas en el interior del material estratificado, tal como por ejemplo entre la capa masiva o central y el sustrato de papel de alta densidad recubierto de barrera, o entre la capa termosellable estanca a los líquidos más interna, la capa termosellable y el sustrato de papel de alta densidad, pueden ser los así llamados polímeros termoplásticos adhesivos, tales como poliolefinas modificadas, que se basan en copolímeros LDPE o LLDPE o copolímeros de injerto con unidades monómeras con grupos funcionales, tales como grupos carboxílicos o funcionales de glicidilo, p. ej., monómeros de ácido (met)acrílico o monómeros de anhídrido maleico (MAH), (es decir, copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) o copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA)), copolímero de (met)acrilato de etileno-glicidilo (EG(M)A) o MAH-polietileno injertado (MAH-g-PE). Otro ejemplo de dichos polímeros modificados o polímeros adhesivos son los denominados ionómeros o polímeros ionómeros. Preferiblemente, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) o un copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA).

Un material de envasado estratificado elaborado según lo anterior proporciona buena integridad cuando se transforma en recipientes de envasado llenos, mediante una buena adhesión entre las capas adyacentes dentro de la construcción estratificada y proporcionando una buena calidad del recubrimiento de barrera y del recubrimiento previo de barrera, con una combinación de cada uno. Especialmente, para el envasado de líquidos y alimentos húmedos, es importante que la adhesión entre capas dentro del material de envasado estratificado, así como las propiedades de barrera al oxígeno gaseoso, se mantengan también en condiciones de envasado húmedo.

Según una realización adicional, el recipiente de envasado formado a partir del material de envasado estratificado puede sellarse parcialmente, llenarse con alimento líquido o semilíquido y sellarse posteriormente, sellando el material de envasado sobre sí mismo, opcionalmente en combinación con una abertura o parte superior de plástico del envase.

Para concluir, se pueden obtener envases robustos y fiables para envasado de alimentos líquidos para una vida útil y almacenamiento a largo plazo utilizando el sustrato de papel de alta densidad, recubierto además con capas de barrera o estratificado con capas de material de barrera adicionales, en materiales de envasado estratificados, como es definido por la invención, gracias a las propiedades mejoradas proporcionadas por el propio sustrato de papel de alta densidad. La estructura del material de envasado estratificado funciona mejor para la formación de envases formados por plegado, tanto por la interacción y adhesión mejoradas entre el sustrato de papel de alta densidad y los recubrimientos del material de barrera a los gases, como por la contribución mejorada a las propiedades de barrera a los gases del propio sustrato de papel.

Ejemplos y descripción de realizaciones preferidas

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

Las Figs. 1a-1b muestran esquemáticamente en sección transversal realizaciones de un sustrato de papel de alta densidad para el uso según la invención.

Las Figs. 1c-1f muestran imágenes SEM de superficies y una sección transversal del papel de alta densidad.

Las Figs. 2a-2c muestran vistas esquemáticas en sección transversal de sustratos de papel de alta densidad recubiertos con barrera según la invención.

La Figs. 3 muestra materiales de envasado estratificados según la invención, que comprenden realizaciones del sustrato de papel de alta densidad recubierto con barrera de las Figs. 2a-2c.

La Fig. 4 muestra materiales de envasado estratificados según la invención, que comprenden realizaciones del sustrato de papel de alta densidad recubierto con barrera de las Figs. 2b o 1a o 1b.

La Fig. 5 muestra aún un material de envasado estratificado alternativo según la invención, que comprende un sustrato de papel de alta densidad recubierto de barrera como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2c.

La Fig. 6a muestra esquemáticamente un método para recubrir por dispersión una capa base o una composición de recubrimiento previo de barrera sobre un sustrato a base de celulosa.

La Fig. 6b muestra esquemáticamente un método para recubrir por fusión (co)extrusión capa o capas de un polímero termoplástico termosellable y estanco a líquidos sobre un sustrato de banda, para formar las capas más interna y más externa de un estratificado de envasado de la invención.

La Fig. 7a muestra una vista esquemática de una instalación para el recubrimiento por deposición física de vapor (PVD), utilizando una pieza de evaporación de metal macizo, sobre un sustrato o película de papel.

La Fig. 7b muestra una vista esquemática de una instalación para el recubrimiento por deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD), por medio de un plasma magnetrón, sobre un sustrato o película de papel.

Las Figs. 8a, 8b, 8c y 8d muestran ejemplos típicos de recipientes de envasado producidos a partir del material de envasado estratificado según la invención.

La Fig. 9 muestra el principio de cómo se fabrican dichos recipientes de envasado a partir del estratificado de envasado en

un proceso continuo de alimentación por bobina, de formación, llenado y sellado, y

La Fig. 10 muestra los resultados de transmisión de oxígeno muy diferentes de dos materiales de envasado estratificados comparativos, que comprenden sustratos de papel de alta densidad recubiertos con una barrera a los gases como los materiales de barrera, en los que la única característica diferente son los sustratos de papel de alta densidad seleccionados.

5 Ejemplos

Ejemplo 1

1A: Producción de sustrato de papel (papel de 2 capas)

Se proporcionaron dos pulpas: i) una pulpa kraft decolorada con ECF procedente de madera blanda (es decir, una mezcla de pino y abeto); y ii) una pulpa kraft decolorada con ECF procedente de madera dura (es decir, abedul).

10 La pulpa de madera blanda se refinó utilizando refinadores de alta consistencia (HC) a una energía específica de 225 kWh/tonelada (energía neta introducida por tonelada de fibra seca). La pulpa refinada con HC se mezcló luego en una caja mezcladora con una pulpa triturada que comprendía una mezcla de pulpas de madera blanda y dura blanqueadas (la mayoría de la pulpa rota se obtuvo de la misma producción de papel). La proporción de triturado en esta mezcla a base de madera blanda fue del 30%. A continuación, la mezcla a base de madera blanda se refinó mediante refinado de baja consistencia (LC) a una energía específica de 75 kWh/tonelada. Este refinado LC dio como resultado un Schopper-Riegler (°SR) según ISO 5267-1:1999 de ~30 °SR.

15 La pulpa de madera dura se mezcló por separado con el mismo tipo de fibra triturada y luego se refinó mediante un refinado de baja consistencia utilizando una energía específica de 85 kWh/tonelada. La proporción de triturado en la mezcla a base de madera dura fue del 20%. La mezcla a base de madera dura refinada con LC obtuvo un valor Schopper-Riegler (°SR) de ~38 °SR.

20 A cada una de las dos corrientes de fibras se añadieron productos químicos para la fabricación de papel (4 kg/tonelada de almidón catiónico, 0,2 kg/tonelada de sílice y 0,4 kg/tonelada de AKD). La mezcla a base de madera blanda se bombeó a una caja de cabezal de capas inferior de una máquina Fourdrinier de dos hojas, mientras que la mezcla a base de madera dura se bombeó a la caja de cabezal de capas superior de la misma máquina Fourdrinier. El flujo de masa seca a través de cada una de las cajas de cabezal fue el mismo y se ajustó para alcanzar un gramaje total de 60 g/m² antes del recubrimiento (es decir, 30 g/m² por capa). El labio de corte vertical fue de 34 mm para la caja de cabezal de la capa inferior y de 16 mm para la caja de cabezal de la capa superior, lo que refleja consistencias de la caja de cabezal relativamente bajas (aproximadamente 0,12 % para la capa inferior y aproximadamente 0,25 % para la capa superior). La velocidad del alambre fue de 600 m/min. En una máquina de papel específicamente adaptada para este producto, la velocidad del alambre puede ser considerablemente mayor.

25 Las dos capas formadas en la máquina Fourdrinier se extendieron juntas a una sequedad de ~10% y se deshidrataron adicionalmente usando cajas de láminas de vacío hasta una sequedad de ~20% antes de someterlas a prensado en húmedo en una sección de prensado que tenía dos distancias de agarre de prensa de fieltro individuales, en las que la primera prensa tenía el fieltro en la cara superior y la segunda prensa tenía el fieltro en la cara inferior.

30 Después del prensado en húmedo, la banda se secó en un secador de múltiples cilindros convencional para formar un sustrato de papel que tenía un contenido de humedad de ~5%. Antes del enrollamiento, el sustrato de papel se calandró en una línea de compresión suave con una carga lineal de 20 kN/m. Las propiedades del sustrato de papel se presentan en la tabla 1 a continuación.

En la figura 1c se muestra una imagen SEM de una porción superficial del papel formado.

40 1B: Impregnación

El sustrato de papel de 1A se impregnó fuera de línea con una composición acuosa de alcohol polivinílico (PVOH) por ambas caras en una prensa de película convencional. El tipo de PVOH fue Poval 10/98 de la empresa Kuraray y su concentración en la composición fue del 10% (en otro ensayo, la concentración fue en su lugar del 8%, lo que también proporcionó buenos resultados). La composición comprendía además glioxal (Cartabond TSI) en una cantidad del 6% en peso en comparación con la cantidad de PVOH. El glioxal actuó como reticulante. La viscosidad de la composición fue de 74 mPa*s (medida a 60 °C). La cantidad aplicada de PVOH fue de 1 g/m² en la cara superior y de 2 g/m² en la cara del reverso/inferior. La razón para usar una mayor cantidad de PVOH para la cara del reverso/inferior fue que la pulpa usada para formar la capa inferior tenía un número SR más bajo (y por lo tanto, la cara del reverso/inferior tenía una superficie menos densa en comparación con la cara superior). El sustrato de papel impregnado con PVOH se secó usando aire caliente hasta un contenido de humedad del 8 %. Las propiedades del sustrato de papel secado impregnado con PVOH se presentan en la tabla 1 a continuación.

La Figura 1d muestra una imagen SEM de una porción superficial del sustrato de papel impregnado con PVOH. Como se muestra en la figura 1d, el PVOH no ha formado una película sobre la porción superficial. En cambio, ha penetrado en la banda de fibras.

En otra prueba, la cantidad aplicada de PVOH fue de 1,5 g/m² en cada cara en lugar de 1 g/m² en la cara superior y 2 g/m² en la cara del reverso/inferior.

1C: Supercalandrado

5 El sustrato de papel impregnado de 1B se volvió a humedecer al 15%. El papel vuelto a humedecer se alimentó a una calandria de múltiples distancias de agarre fuera de línea, también denominada una supercalandria (el número de distancias de agarre fue 12). El supercalandrado se realizó utilizando una temperatura superficial de 140 °C en los rodillos térmicos, que se pudo obtener mediante calentadores de inducción externos, para obtener un papel de alta densidad. La carga lineal en cada línea de compresión fue de 450 kN/m. El impulso total de la línea de compresión de supercalandrado fue de ~800 kPa-s [#líneas de compresión × carga de línea / velocidad de la banda]. El calentamiento procedente de los rodillos térmicos secó el papel de alta densidad. El contenido de humedad en el momento de enrollamiento fue del 8%. Las propiedades del papel de alta densidad se presentan en la Tabla 1 a continuación.

15 En la figura 1e se muestra una imagen SEM de una porción superficial del papel de alta densidad. Además, la figura 1f muestra una imagen SEM de una sección transversal 10f del papel de alta densidad. Las áreas 15 de color gris oscuro son PVOH y las áreas 16 de color gris claro son fibras. También hay poros 17 sin llenar. Por consiguiente, el papel de alta densidad no está saturado con PVOH. Sin embargo, la figura 1f muestra que la mayor parte del PVOH se encuentra dentro de la banda de fibras. Sólo una pequeña porción del PVOH se ha encontrado sobre la superficie.

1D: Supercalandrado de 1ª referencia

20 Como referencia, un sustrato de papel producido según 1A anterior, pero con pulpa kraft de madera blanda y rota como únicas pulpas en ambas capas, se supercalandró como en 1C anterior (pero no se impregnó). Las propiedades resultantes se presentan en la Tabla 1 a continuación.

1E: Supercalandrado de 2ª referencia

25 Como referencia, un papel glaseado a máquina (MG) formado a partir de una mezcla de pulpa de madera dura y pulpa de madera blanda (proporción de peso en seco 40:60) se supercalandró como en 1C anterior, pero el impulso de la línea de compresión total de la etapa de supercalandrado fue aproximadamente un 10% menor. Las propiedades resultantes se presentan en la Tabla 1 a continuación.

2A: Sustrato de papel (papel de una sola capa)

30 Se proporcionó un papel de una sola capa fabricado para un propósito diferente, pero mediante un proceso similar y con propiedades similares. El papel de una sola capa se fabricó a partir de una mezcla de pulpas a partir de pulpa de madera blanda Kraft y de pulpa de madera dura Kraft y de una pequeña cantidad de pulpa CTMP, en una proporción de mezcla de 45:45:10. El papel de una sola capa se impregnó con alcohol polivinílico desde la cara superior y a continuación se calandró hasta una densidad de aproximadamente 1050 kg/m³ con un gramaje resultante de 45 g/m². La superficie de la cara superior tenía una rugosidad superficial de aproximadamente 25 ml/min Bendtsen.

2B: Sustrato de papel (papel de una sola capa)

35 Se proporcionó un papel de una sola capa de composición similar al sustrato de papel 2A. El papel de una sola capa se impregnó con alcohol polivinílico desde la parte superior y se calandró hasta una densidad de aproximadamente 1100 kg/m³ con un gramaje resultante de 57 g/m². La superficie de la cara superior tenía una suavidad inferior a 15 ml/min Bendtsen.

Propiedades resultantes

Para la Tabla 1 se aplica lo siguiente:

40 El gramaje se midió según ISO 536:2012 y tiene la unidad de g/m². El grosor se midió según ISO 534:2011. La densidad se midió según ISO 534:2011 y tiene la unidad kg/m³. Rugosidad significa rugosidad Bendtsen, se midió según ISO 8791-2:2013 y tiene la unidad ml/min. El índice de resistencia a la tracción se midió en MD y CD según ISO 1924-3:2005 y tiene la unidad Nm/g. El índice de resistencia al desgarro se midió en MD y CD según ISO 1974:2012 y tiene la unidad mNm²/g. El índice de rigidez a la tracción se midió según ISO 1924-3:2005. °SR se midió según ISO 5267-1:1999 después del repulpado según ISO 5263-1:2004. La Canadian Standard Freeness, "CSF", se midió en la unidad ml según ISO 5267-2:2001, después del repulpado según un método de repulpado Valmet, usando una repulpadora Valmet del tipo HD400. El método de repulpado Valmet se describe con más detalle a continuación. El "residuo de Somerville", que se cuantifica como % en peso, mide los residuos retenidos en un analizador de contenido de hojuelas y escamas Somerville que tiene un ancho de placa de ranura de 0,15 mm. El método Somerville se describe con más detalle a continuación. El contenido de residuos de SV se calculó como % en peso seco del material seco introducido originalmente (en la repulpadora). Seco significa que el material ensayado tiene un contenido de humedad del 0%, por lo que se seca en horno antes de pesarlo. El contenido de finos se midió con un L&W Fibretester (ABB, Lorentzen & Wettre, Suecia) ISO 16065-2 después del repulpado según ISO 5263-1:2004. Los finos se definen como todos los objetos con una longitud de partícula inferior a 0,2 mm, vistos por un analizador de fibras basado en imágenes. La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se midió según

ES 2 974 244 T3

ASTM F1927-14 después de la estratificación con 20 g/m² de LDPE en la cara superior del papel y tiene la unidad de cm³/m²/24h, 0,2 atm (21%) de oxígeno. Super Perga 1 y 2 son papeles comerciales antigrasa. Super Perga 1 se utilizó como sustrato de papel en el documento WO 2017/089508.

Tabla 1

	Sustrato de papel (1A)	Sustrato de papel impregnado con PVOH (1B)	Papel de alta densidad (1C)	Papel de referencia SC (1D)	Papel MG (1E)	Sustrato de papel (2A)	Sustrato de papel (2B)	Super Perga de referencia 1	Super Perga de referencia 2
Gramaje	60	63	63	60	50	45	57	32§	45
Densidad	800	770	1100	1071	1114	1000	1100	865§	832/ 905/ 938§
Rugosidad	150	330	50	33	23	25	14	290	440
Índice de resistencia a tracción (MD/CD)	115/57	122/64	133/70			112/44		94/41	93/40
Índice de resistencia al desgarro (MD/CD)			4,6/5,5			4,4/5,4		3,9/4,5	4,0/4,8
°SR			40,5				28,5		74
CSF Papel (20 min)			277			267	255	53* (38 g/m ²)	
Residuo Somerville (%) Papel (20 min)			0,1			0,6	2,6	86,2* (43,4* a 60 min)	
Contenido de finos (%)			26,7 [□]				34,0		46,0

	Sustrato de papel (1A)	Sustrato de papel impregnado con PVOH (1B)	Papel de alta densidad (1C)	Papel de referencia SC (1D)	Papel MG (1E)	Sustrato de papel (2A)	Sustrato de papel (2B)	Super Perga de referencia 1	Super Perga de referencia 2
OTR 23 °C, 50% HR, 0,2 atm O ₂ (papel recubierto con 20 g/m ² LDPE en la cara superior)	N/A	19,4	6,1 4,5 [▫]	~200	>2500	9,2	9,3	42*	232 (194**)
OTR 23 °C, 80% HR, 0,2 atm O ₂	N/A	33,3	13,9 15,3 [▫]			12,6			
<p>§ Según ficha técnica del proveedor</p> <p>▫ Ensayado sobre papel de alta densidad que había sido impregnado con 1,5 g/m² de PVOH por cada cara.</p> <p>* El gramaje fue de 38 g/m² en lugar de 32 g/m²</p> <p>** Después del supercalandrado según el ejemplo 1C (sin impregnación de PVOH)</p>									

5 Como se muestra en la tabla 1 anterior, ni el supercalandrado (alta densidad) ni la impregnación de PVOH por sí solos dan como resultado valores de OTR realmente bajos. Por ejemplo, el supercalandrado tuvo muy poco efecto sobre el valor OTR del papel Super Perga 2 no impregnado. Por el contrario, el supercalandrado del sustrato de papel impregnado con PVOH del Ejemplo 1B redujo el valor de OTR (50% RH) en ~70% hasta muy por debajo de 10 cm³/m²/24h.

10 El método de repulpado Valmet se llevó a cabo como se describe a continuación. El repulpado de los papeles se llevó a cabo utilizando una repulpadora Valmet del tipo HD400, que se utiliza para la preparación de pasta, es decir, la desintegración de la fibra. La agitación se realizó con un impulsor de tres álabes radiales y dentados de dimensiones 30 por 40 mm girando a una velocidad de 3000 rpm. El papel se cortó en trozos de 90 por 90 mm. Se mezclaron 0,5 kg de trozos de papel secados al aire con 10 litros de agua, es decir, hasta una consistencia del 5%, y se repulparon en 2,5 minutos a una temperatura de 57 °C. Luego se añadieron 5 litros de agua, proporcionando una consistencia del 3,3%, y se realizó un nuevo repulpado durante otros 17,5 minutos a una temperatura de 57 °C. Así, el tiempo total de repulpado fue de 20 minutos.

15 Para la cuantificación de los residuos de Somerville, retenidos en un analizador de contenido de hojuelas y escamas de Somerville con una placa con ranura de 0,15 mm de ancho, la pulpa obtenida mediante el método de repulpado Valmet anterior se diluyó hasta obtener una consistencia inferior al 1% y luego se analizó en el analizador de Somerville para obtener la proporción de residuos de escamas como % en peso calculado sobre el material secado al horno (es decir, contenido de humedad del 0%), introducido inicialmente en la operación de repulpado.

20 Determinación de la Canadian Standard Freeness de pulpa: La pulpa obtenida mediante el método de repulpado Valmet anterior se diluyó a ~0,3 % y la Canadian Standard Freeness se ensayó según ISO 5267-2:2001.

Los papeles impregnados pero no revestidos exhiben una OTR más baja, cuando se recubren adicionalmente con una capa de LDPE, que los papeles no impregnados usados en la técnica anterior. Dado que el polímero de impregnación utilizado es sensible a la humedad, estas propiedades se deterioran al aumentar el contenido de humedad (80% HR).

Ejemplo 2

Se proporcionó un material de envasado estratificado, que comprende un sustrato 2B de papel de alta densidad impregnado como en el Ejemplo 1, que se había recubierto adicionalmente dos veces con 1 g/m² de PVOH sobre la cara superior del sustrato de papel y se había secado después de cada operación de recubrimiento. La transmisión de oxígeno del material estratificado se midió mediante un método fluorescente utilizando una sonda PSt9 de oxígeno de PreSens GmbH, Alemania. Según este método, se coloca una muestra plana a analizar sobre una celda, que se lava con nitrógeno seco, en la que también se encuentra la sonda. El área de la sección de celda circular es 68 cm² (0,0068 m²). La superficie de la muestra que no está dirigida hacia la celda está orientada hacia el aire ambiente, es decir, 0,21% de oxígeno, a 23 °C y 50% de HR. Al utilizar la lectura de concentración de oxígeno procedente de la sonda, se calcula una tasa de transmisión de oxígeno según ASTM F3136-15. La unidad se proporciona como ml/muestra.

Se realizó un ensayo de comparación con un papel similar, con un gramaje de 39 g/m² y una densidad de 974 kg/m³, compuesto mayoritariamente por fibras de pulpa (kraft) al sulfato de madera blanda, refinadas para proporcionar una baja porosidad, pero no tan refinado como un papel antigrasa convencional. El papel de comparación estaba supercalandrado y tenía una lisura de la superficie de la cara superior de aproximadamente 33 ml/min Bendtsen.

Los materiales de envasado estratificados tenían la estructura de capas:

/LDPE 12 g/m²/cartón líquido 80 mN/LDPE 20 g/m²/sustrato de papel con 2x PVOH a 1 g/m²/copolímero Adh EAA 6 g/m²/mezcla LDPE+m-LLDPE 19 g/m² /

Mediante este método alternativo de medición de la transmisión de oxígeno, se puede investigar un material plano con respecto a sus propiedades de barrera al oxígeno antes y después de haber plegado y desplegado nuevamente el material. El ángulo de plegado fue de 165 grados y la capa de barrera se dirigió para que quedara en el exterior del pliegue. Los valores medidos son el promedio de 5 muestras medidas.

Los resultados se muestran en el gráfico de la Figura 10, lo que prueba que el plegado de un material de envasado estratificado, que comprende un sustrato de papel de referencia recubierto de PVOH, que no está impregnado, pero que por lo demás tiene propiedades similares con respecto a la densidad y la rugosidad de la superficie y que exhibe algunas propiedades inherentes a la barrera al oxígeno, da como resultado la pérdida de sus propiedades de barrera al oxígeno, mientras que el valor de transmisión de oxígeno del material de envasado estratificado que comprende el papel de alta densidad impregnado permanece sustancialmente sin cambios después de una operación de plegado. Mediante pruebas de muestras planas normales según ASTM F1927-14, véase el Ejemplo 3, del papel de referencia, cuando se recubrió con 20 g/m² de LDPE en su cara superior, su transmisión de oxígeno fue de aproximadamente 34 cc/m²/día/0,2 atm, 23 °C, 50% HR, mientras que el papel de muestra, es decir, el papel 2B del Ejemplo 1, se midió que tenía un valor OTR correspondiente de 9,3. Dado que sólo hay un bajo nivel de propiedades de barrera al oxígeno en el papel de referencia, la mayor pérdida se deriva principalmente de los recubrimientos de polímero PVOH. En el caso del Papel 2B, por otra parte, cualesquiera daños en el recubrimiento de PVOH puede compensarse mediante el sustrato de papel impregnado, muy probablemente mediante un efecto combinado de comprender algo más de PVOH que tenga propiedades inherentes de barrera a los gases en el material de celulosa, y el hecho de que el polímero de impregnación llena completamente los huecos o poros del material de celulosa, de modo que las moléculas de oxígeno no pueden simplemente difundirse a través del material de papel entre las fibras, sino que encuentran cierta resistencia, es decir, una "barrera", mediante la impregnación y el material de llenado de poros.

Ejemplo 3

Papeles de alta densidad impregnados según 1C y 2A, como en el Ejemplo 1, se recubrieron adicionalmente con dispersión dos veces con operaciones de secado intermedias y posteriores, para proporcionar 3 g/m² de PVOH y se metalizaron hasta una densidad óptica de aproximadamente 2. A continuación se produjo un material de envasado estratificado según la estructura de capas.

/LDPE 12 g/m²/ cartón 80 mN /LDPE 20 g/m²/ sustrato de papel +PVOH+met/ Adhesivo copolímero EAA 6 g/m² + 29 g/m² mezcla LDPE + mLLDPE /

Los envases se produjeron en una máquina llenadora Tetra Pak® E3/CompactFlex. Este tipo de máquina llenadora tiene capacidad para llenar envases de porciones a una velocidad de 9000 envases/hora y una flexibilidad que permite un cambio rápido entre diferentes formatos de envase. Los envases tenían el formato Tetra Brik® con un volumen de 200 ml.

Durante las pruebas no se identificaron problemas importantes relacionados con la integridad del envasado (es decir, la estanqueidad del paquete frente al entorno circundante) y el rendimiento del sellado, por lo que se consideraron satisfactorias.

La tasa de transmisión de oxígeno del material de envasado plano se midió utilizando un detector coulombimétrico según la norma ASTM F1927-14. El nivel de humedad es del 50% o del 80% de humedad relativa. La unidad es cm³/m²/24h, con la opción de utilizar 0,2 atm o 1 atm de presión de oxígeno. Para poder comparar los valores OTR medidos a 1 atm con los valores OTR medidos a 0,2 atm, los valores anteriores se pueden multiplicar por 0,2.

ES 2 974 244 T3

La tasa de transmisión de oxígeno de los envases (llenos, vaciados y secos) se midió según ASTM F1307-14, a 0,2 atm (aire circundante que contiene 21 % de oxígeno). La unidad es $\text{cm}^3/\text{envase}/24\text{h}$.

5 El envase se monta sobre un soporte especial; dentro del envase se purga el nitrógeno; el exterior del envase está expuesto al entorno que rodea al instrumento. Cuando el oxígeno atraviesa el envase hacia el gas portador nitrógeno, se transporta al sensor coulombimétrico. El sensor lee cuánto oxígeno se escapa al gas nitrógeno dentro del envase.

Los Ejemplos Comparativos se realizaron con papeles antigrasa de Nordic Paper, identificados como "Super Perga® WS Parchment" que tenían gramajes de 32 (Ejemplo 3) y 38 (Ejemplo 4) g/m^2 , respectivamente.

Tabla 2

Muestras de sustrato de papel	Ejemplo comparativo 3C1: NP Superperga WS 32 gsm Parchment FL 109 GPP *	Ejemplo comparativo 3C2: Superperga WS 32 gsm Parchment FL109 GPP **	Ejemplo 3A: Papel HD 1C del Ejemplo 1 ***	Ejemplo 3B: Papel HD 2A del Ejemplo 1 ***
Estructura estratificada principal: /LDPE/ cartón /LDPE/ sustrato de papel + pVOH-I-met/ dentro polímeros PE/	Cartón 260 mN; 1 g/m^2 PVOH; Met a OD 2.5;	Cartón 80 mN 1,5 g/m^2 PVOH; Met a OD ~2,3	Cartón 80 mN 3 g/m^2 PVOH; Met a OD ~2	Cartón 80 mN 3 g/m^2 PVOH; Met a OD ~2;
Formato de envase	Tetra Brik® Aseptic1000B	Tetra Brik® Aseptic200S	Tetra Brik® Aseptic200S	Tetra Brik® Aseptic200S
Volumen de envase	1000 ml	200 ml	200 ml	200 ml
Área estratificada por envase	0,077	0,030	0,030	0,030
Estratificado plano OTR 1 atm, 23 °C, 50% HR	0,4 medido	1,3 medido		
Estratificado plano OTR 1 atm, 23 °C, 80% HR	0,4 medido	1,3 medido		
Estratificado plano OTR 0,2 atm, 23 °C, 50% HR	0,080 calculado	0,26 calculado	0,165 medido	0,240 medido
Estratificado plano OTR 0,2 atm, 23 °C, 80% HR	0,080 calculado	0,26 calculado	0,245 medido	0,190 medido
Cálculo de pérdida:				

OTR teórica, calculada por envase, 0,2 atm, 23 °C, 50% HR	0,0062	0,0078	0,0050	0,0072
OTR teórica, calculada por envase, 0,2 atm, 23 °C, 80% HR	0,0062	0,0078	0,0074	0,0057
OTR medida por envase 0,2 atm, 23 °C, 50% HR	0,06	0,075	0,029	0,030
OTR medida por envase 0,2 atm, 23 °C, 80% HR			0,028	0,0315
Factor de pérdida medida/teórica, 23 °C, 50% HR	9,7	9,6	5,8	4,2
Factor de pérdida medida/teórica, 23 °C, 80% HR			3,8	5,5
* /LDPE 12 g/m ² /cartón 260 mN /LDPE 20 g/m ² /sustrato de papel +PVOH+met/ LDPE 20 g/m ² /LDPE+mLLDPE 20 g/m ² /				
** /LDPE 12 g/m ² /cartón 80 mN /LDPE 20 g/m ² /sustrato de papel + PVOH+met/ LDPE 40 g/m ² /				
*** /LDPE 12 g/m ² /cartón 80 mN /LDPE 20 g/m ² /sustrato de papel HD +PVOH+met/ Adhesivo Copolímero EAA 6 g/m ² + 29 g/m ² mezcla LDPE + mLLDPE /				

5

Aunque existe una diferencia entre los ejemplos comparativos y los ejemplos según la invención en la cantidad de polietileno de las capas que miran hacia el interior del envase, es decir, 40 g/m² y 35 g/m², respectivamente, esto no tiene ninguna influencia práctica para la comparación de la tasa de transmisión de oxígeno, ya que el polietileno es una barrera deficiente al oxígeno en relación con el papel HD y el recubrimiento aplicado. La tasa de transmisión de oxígeno típica para LDPE de 40 µm de grosor es de 600-900 cm³/m²/24h/0,2 atm a 23 °C.

Ejemplo 4

Tabla 3

Capacidad de repulpado de materiales de envasado estratificados	Ejemplo Comparativo 4C1 Material de referencia lámina de aluminio ▫	Ejemplo Comparativo 4C2 NP Superperga WS 38 gsm Parchment FL 109 GPP ▫▫	Ejemplo 4A: Papel HD 1C de Ejemplo 1 en estratificado de Ejemplo 3A ▫▫	Ejemplo 4B: Papel HD 2B de Ejemplo 1 en estratificado similar a Ejemplo 3B ▫▫
---	--	--	--	---

ES 2 974 244 T3

Estratificado	Cartón 80 mN; TBA 200 ml 6,3 µm lámina de aluminio	Cartón 80 rnN; TBA 200 ml 1 g/m ² PVOH; Met a OD 2,5;	Cartón 80 rnN TBA 200 ml 3 g/m ² PVOH; Met a OD ~2;	Cartón 80 rnN TBA 200 ml 3 g/m ² PVOH; Met a OD ~2;
Rechazo grueso (% en peso). Como repulpado por repulpadora Valmet, 20 min	29	-	26 (18 después de 50 minutos)	18
Rechazo grueso (% en peso). Como repulpado por proveedor contratado:	39,8	40,2	-	-
□ / LDPE 12 g/m ² / cartón 80 mN /LDPE 20 g/m ² / Lámina de aluminio 6,3 µm / Copolímero adhesivo EAA 6 g/m ² + 19 g/m ² mezcla LDPE + mLLDPE / □□/ LDPE 12 g/m ² / cartón 80 mN /LDPE 20 g/m ² / sustrato de papel +PVOH+met/ Copolímero Adhesivo EAA 6 g/m ² + 19 g/m ² mezcla LDPE + mLLDPE /				

Después de repulpar con una repulpadora Valmet se determinó un rechazo grueso, es decir, la parte reciclable no fibrosa de los materiales estratificados, que son polímeros, papel de aluminio y algunas fibras no desprendibles. El repulpado se llevó a cabo de la misma manera que con respecto a la determinación de los valores de residuos de CSF y Somerville del repulpado de los sustratos de papel único en el Ejemplo 1 anterior, excepto que el material de envasado estratificado que se iba a repulpar y analizar, primero se cortó en trozos de 30 por 90 mm. El rechazo grueso se separó utilizando una placa con orificios de 10 mm de diámetro y luego se secó hasta un contenido de humedad del 0 % y se calculó como porcentaje en peso de material seco (0 % de humedad) introducido en la repulpadora.

El rechazo grueso, según lo determinado por un proveedor industrial global contratado de equipos para procesamiento y reciclaje de fibras, se preparó de manera similar, sin embargo, mezclando 20 g de material estratificado en 2 litros de agua y desintegrándolo hasta obtener una consistencia de aproximadamente 1 %, en lugar del 3,3 %, durante 18 minutos. La temperatura del agua también se mantuvo en esta prueba de repulpado a 57 °C.

Lo anterior confirma que los sustratos de papel previamente explorados para recubrimientos de barrera al oxígeno, capaces de generar niveles de barrera al oxígeno relativamente altos en materiales de envasado estratificados así como en envases llenos y sellados a partir de los mismos, no conducen, sin embargo, a una cantidad reducida de material rechazado en procesos de reciclaje existentes, tal como en el reciclaje de cartones de bebidas usados. Aunque se puede evitar la lámina de aluminio como materia prima, la cantidad de material que se ha de desperdiciar o incinerar (rechazo grueso) sería igualmente alta a partir del reciclaje del material, como lo probó la empresa de reciclaje anterior, como se ve en el Ejemplo Comparativo 4C2 frente al 4C1.

Aún no se ha realizado una determinación comparativa de los estratificados de barrera a base de papel de la técnica anterior mediante la repulpadora Valmet y el método de repulpado descrito anteriormente, pero se espera, basándose en los resultados de los Ejemplos Comparativos 4C2 y 4C1, que también el método Valmet generaría una proporción igualmente alta de rechazo grueso con respecto al material de lámina de aluminio de referencia probado. Los materiales estratificados según la invención, por otra parte, presentan una proporción significativamente reducida de rechazo, tal como menos del 20% en peso de rechazo grueso. Los materiales estratificados que comprenden el sustrato de papel 1C del Ejemplo 1, como se presenta en los Ejemplos 3A y 4A, parecen necesitar un tiempo de repulpado del material estratificado un poco más largo, en comparación con los materiales estratificados según el Ejemplo 4B, pero de todos modos se desintegrarán igualmente después un tiempo de repulpado más largo, tal como en este caso 50 minutos, con la misma proporción baja resultante de rechazo grueso. El material estratificado probado para el repulpado en el Ejemplo 4B comprende un sustrato de papel que tiene una composición similar a la del Ejemplo 3B, pero un gramaje mayor. Así se espera que el material de envasado estratificado del Ejemplo 3B de la invención genere una cantidad igualmente baja de rechazo grueso.

Conclusiones

Los envases llenos de 200 ml fabricados a partir de estratificados estándar de los papeles recubiertos de la invención muestran generalmente un nivel muy bajo de transmisión de oxígeno de 0,03 cc/m²/día/0,2 atm, a 23 °C, 50% HR. Además, los valores no parecen deteriorarse significativamente en un ambiente de 23 °C, 80 % HR. La prueba OTR se llevó a cabo 2-3 semanas después de la producción de los envases llenos y sellados. La transmisión de oxígeno en un envase de 200 ml de 0,03 proporciona una vida útil aproximadamente 2-3 veces mejor para productos sensibles al oxígeno, de lo que

sería una transmisión de oxígeno de aproximadamente 0,075, como en el Ejemplo Comparativo 3C2.

La OTR de un material estratificado de la invención es al menos tan buena como la de estratificados de barrera a base de papel similares de la técnica anterior. Sobre todo, no muestra el mismo nivel de pérdida de propiedades de barrera al oxígeno debido a la transformación del material estratificado en envases llenos, formados y termosellados. La diferencia no es atribuible al hecho de que la cantidad de PVOH recubierto sea mayor, en comparación con los ejemplos comparativos, como se muestra anteriormente. Esa diferencia puede aumentar las propiedades de barrera al oxígeno de un material estratificado (desplegado) plano, pero no puede explicar que también se obtenga una barrera al oxígeno mejorada en envases llenos y sellados más allá de niveles de mejora menores.

En general, la integridad del envasado ha demostrado ser buena con las barreras a base de papel de la invención. Se ha visto además que la integridad del envase mejora a medida que el gramaje del sustrato de papel es menor, tal como de 30 a 65 g/m², tal como de 35 a 60 g/m², tal como de 35 a 50 g/m². Por lo tanto, el grosor del sustrato de papel debería ser preferiblemente de 35 a 60 μm, tal como de 35 a 50 μm, tal como de 35 a 45 μm. Si el sustrato de papel recubierto es más grueso, se necesitaba más polímero para lograr cierres herméticos estancos y duraderos al transformar el material estratificado en envases llenos y sellados con forma de cuboide. Así, un sustrato de papel más delgado permitió una menor proporción de polímeros termoplásticos necesarios en el estratificado de envasado, lo cual es de gran importancia ya que los materiales de envasado deberán adaptarse en el futuro a flujos de reciclaje con un contenido de fibra muy alto, de modo que los materiales puedan reciclarse para ser utilizados de nuevo, en lugar de convertirse en residuos.

Además, los sustratos de papel impregnados de alta densidad de la presente invención proporcionaron materiales estratificados que tenían propiedades mejoradas de reciclaje y repulpado, tanto en comparación con materiales de envasado a base de papel de aluminio como con materiales de envasado estratificados basados en barreras a los gases sin lámina de aluminio. Esta mejora respalda aún más el desarrollo de materiales de envasado más sostenibles. Permite un mayor contenido a base de fibra también en materiales de envasado estratificados para envasar productos que son muy sensibles al oxígeno, como por ejemplo zumos de frutas y otros alimentos a base de frutas o verduras que tienen un contenido natural de vitamina C para conservar.

Además, en relación con las figuras adjuntas:

En la figura 1a, se muestra, en sección transversal, una realización de un sustrato 10a de papel de alta densidad, de la invención. El sustrato 10a de papel tiene una configuración de una sola capa y está impregnado en 11a con un alcohol polivinílico que tiene un alto grado de hidrólisis, en la superficie 12a de la cara superior. La cantidad en peso seco de PVOH impregnado es de aproximadamente 1-1,5 g/m². El sustrato de papel puede impregnarse en 13a también en la superficie 14a de la cara posterior, con aproximadamente 1-2 g/m² de PVOH o almidón oxidado.

La figura 1b muestra en sección transversal una realización de un sustrato 10b de papel de alta densidad, de la invención. El sustrato 10b de papel tiene una configuración de dos capas, en la que la capa superior 11b en la cara superior del sustrato de papel está impregnada con un alcohol polivinílico que tiene un alto grado de hidrólisis, en su superficie 12b de la cara superior. La cantidad de peso en seco de PVOH impregnado es de aproximadamente 1 g/m². La capa inferior 13b del sustrato de papel también puede impregnarse en la superficie 14b de la cara posterior con aproximadamente 2 g/m² de PVOH. En la fabricación del papel de dos capas, opcionalmente se puede aplicar un recubrimiento intermedio adicional o una adición 15b de almidón o PVOH antes de superponer la capa superior sobre la capa inferior.

La Fig. 1c muestra una imagen SEM de una porción superficial del papel formado, prensado en húmedo y secado, pero no impregnado ni calandrado para alcanzar sus propiedades finales y alta densidad.

La Fig. 1d muestra una imagen SEM de una porción superficial del sustrato de papel impregnado con PVOH. Como se muestra en la figura 1d, el PVOH no ha formado una película en la porción superficial. En su lugar, ha penetrado en la banda de fibras.

La Fig. 1e muestra una imagen SEM de una porción superficial del papel de alta densidad, obtenida con el papel impregnado de la Fig. 1d cuando también está supercalandrado.

La Fig. 1f muestra una imagen SEM de una sección transversal 10f del papel de alta densidad. Las áreas 15 de color gris oscuro son PVOH y las áreas 16 de color gris claro son fibras. También hay poros vacíos 17. Por consiguiente, el papel de alta densidad no está saturado con PVOH. Sin embargo, la figura 1f muestra que la mayor parte del PVOH está presente dentro de la banda de fibras. Sólo una pequeña porción del PVOH se encuentra en la superficie del papel.

En la Fig. 2a, se muestra, en sección transversal, una realización de un sustrato 20a de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases, de la invención. El sustrato 21a de papel de alta densidad, tomado de la Fig. 1a o de la Fig. 1b, se recubre en primer lugar con una composición acuosa de barrera para gases que comprende PVOH en dos etapas de recubrimiento con etapas de secado intermedias y posteriores, de manera que se forma una capa 22a de dos veces 1,5 g/m², es decir 3 g/m², en peso en seco total.

El sustrato 23a de papel de alta densidad, así recubierto con PVOH (es decir, que consiste de 21a y 22a), tiene además un recubrimiento por deposición de vapor de una metalización 24a de aluminio, sobre la parte superior del recubrimiento 22a de PVOH. Esta configuración de recubrimiento en combinación con el sustrato de papel de alta densidad proporciona

un material de envasado estratificado sin lámina, preferido, y propiedades de barrera a los gases, altas y duraderas, en un recipiente de envasado formado por plegado, lleno y termosellado hecho a partir de tal material de envasado sin lámina.

La Fig. 2b muestra un sustrato 20b de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases, también de la invención, correspondiente al sustrato 23a de papel de alta densidad recubierto con PVOH de la Fig. 2a. Un sustrato 21b de papel de alta densidad, tomado de la Fig. 1a o Fig. 1b, se recubre así con una composición acuosa de barrera para los gases que comprende PVOH en dos etapas de recubrimiento con etapas de secado intermedias y posteriores, de manera que se aplica una capa 22b de dos veces $1,5 \text{ g/m}^2$, es decir 3 g/m^2 , en peso en seco total. Esta es otra variante de un material de barrera para los gases a base de papel, que se puede combinar con un material de barrera complementario adicional en un material de envasado estratificado, tal como con un recubrimiento de barrera depositado por vapor sobre un sustrato de película polimérica. Un material de envasado estratificado sin lámina de este tipo también proporcionará propiedades de barrera a los gases, altas y duraderas, en un envase formado por plegado, lleno y termosellado.

La Fig. 2c muestra un sustrato 20c de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases alternativa. El sustrato 21c de papel de alta densidad, tomado de la Fig. 1a o la Fig. 1b, simplemente tiene un recubrimiento por deposición de vapor de una metalización 24c de aluminio, aplicado sobre la superficie de la cara superior del sustrato 21c de papel de alta densidad. En los casos en los que las propiedades de barrera interna a los gases del sustrato de papel de alta densidad impregnado estén diseñadas para que sean lo más altas posible, puede ser suficiente recubrir directamente el sustrato de papel mediante un recubrimiento por deposición de vapor para aumentar aún más el rendimiento total de barrera a los gases del sustrato de papel de alta densidad. Un material de envasado estratificado sin lámina que comprende el sustrato 20c de papel recubierto de alta densidad, también proporcionará propiedades de barrera a los gases altas y duraderas en un recipiente de envasado formado por plegado, lleno y termosellado hecho a partir del mismo, como el único material de barrera, o en combinación con otros materiales de barrera complementarios.

En la Fig. 3, se muestra un material 30 de envasado estratificado para envasado de cartón para líquidos, en el que el material estratificado comprende una capa masiva 31 de cartón, que tiene una fuerza de flexión de 80 mN y un gramaje de aproximadamente 200 g/m^2 , y que comprende además una capa exterior 32 estanca a los líquidos y termosellable de poliolefina aplicada en el exterior de la capa masiva 31, cuya cara ha de dirigirse hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado. La capa 32 es transparente para mostrar el patrón decorativo impreso 37, aplicado sobre la capa masiva de papel o cartón, hacia el exterior, informando así sobre el contenido del envase, la marca del envasado y otra información dirigida a los consumidores en establecimientos minoristas y tiendas de alimentos. La poliolefina de la capa exterior 32 es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de calidad termosellable, pero también podría incluir otros polímeros similares, incluidos los LLDPE. Se aplica en una cantidad de unos 12 g/m^2 . Una capa más interna 33 estanca a los líquidos y termosellable está dispuesta en la cara opuesta de la capa masiva 31, que ha de ser dirigida hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado, es decir, la capa 33 estará en contacto directo con el producto envasado. La capa termosellable 33 más interna, que ha de formar fuertes termosellados transversales de un recipiente de envasado de líquidos hecho a partir del material de envasado estratificado, comprende uno o más en combinación de polietilenos seleccionados de los grupos que consisten de LDPE, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y LLDPE producido polimerizando un monómero de etileno con un monómero de alfa-olefina alquileno C4-C8, más preferiblemente C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, el llamado metaloceno - LLDPE (m-LLDPE). Se aplica en una cantidad de unos 29 g/m^2 .

La capa masiva 31 está estratificada a la cara no recubierta del sustrato 20a de papel recubierto de barrera de la Fig. 2a, es decir, 35, mediante una capa 36 de unión intermedia de un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 36 de unión intermedia se forma mediante extrusión en estado fundido como una fina cortina de polímero fundido entre las dos bandas de papel y estratificando así la capa masiva y el sustrato de papel recubierto de barrera entre ellos, a medida que las tres capas pasan a través de una línea del rodillo de prensado enfriado. El grosor de la capa 36 de unión intermedia es de 12 a $18 \mu\text{m}$, tal como de 12 a $15 \mu\text{m}$.

La capa termosellable 33 más interna puede consistir de una capa o, alternativamente, de dos o más capas parciales de los mismos o diferentes tipos de LDPE o LLDPE o mezclas de los mismos, y está bien adherida a la superficie 24a de recubrimiento por deposición de barrera metalizada del sustrato 33 de papel de alta densidad recubierto con barrera, es decir 20a, mediante una capa 38 de unión coextruida intermedia, por ejemplo de copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) que une así la o las capas termosellables 33 más internas al sustrato 20a de papel recubierto con barrera, aplicando la capa 38 de unión y las capas 33 más internas juntas en una única etapa de recubrimiento por coextrusión en estado fundido.

Alternativamente, la capa masiva 31 se puede estratificar al sustrato de papel recubierto de barrera descrito en la Fig. 2a, mediante estratificación en húmedo con una capa 36b de unión intermedia de una capa delgada de polímero adhesivo, obtenida aplicando una dispersión acuosa de un PVOH o adhesivo de acetato de polivinilo sobre una de las superficies que se han de adherir entre sí y posteriormente presionar juntas en una línea de compresión de rodillos. Gracias a la capa masiva absorbente de una estructura de celulosa comparativamente gruesa, esta etapa de estratificación se puede realizar en una etapa eficiente de estratificación en frío o a temperatura ambiente a velocidad industrial sin operaciones de secado que consumen energía, que normalmente son necesarias para acelerar la evaporación del agua. La cantidad en seco aplicada de la capa 36b de unión intermedia es de sólo unos pocos g/m^2 , tal como de 2 a 6 g/m^2 , de modo que no hay necesidad de secado ni evaporación.

Así, la cantidad de polímero termoplástico se puede reducir significativamente en esta capa de estratificación, en comparación con la capa de unión estratificada por extrusión en fusión convencional de polietileno 36.

5 En una realización alternativa, no mostrada, el sustrato 20c de papel de alta densidad recubierto con barrera a los gases, tomado de la Figura 2c, puede estratificarse en la misma estructura estratificada, en lugar del papel 35 recubierto de alta densidad, es decir, 20a.

10 En la Fig. 4, se muestra un material 40 de envasado estratificado diferente de la invención, para envasado de cartón para líquidos, en el que el material estratificado comprende una capa central 41 de cartón, que tiene una fuerza de flexión de 80 mN y un gramaje de aproximadamente 200 g/m², y que comprende además una capa exterior 42 estanca a los líquidos y termosellable de poliolefina aplicada en el exterior de la capa masiva 41, cuya cara debe dirigirse hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado. La poliolefina de la capa exterior 42 es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de calidad termosellable y se ha aplicado en una cantidad de 12 g/m², pero puede incluir otros polímeros similares, incluidos los LLDPE.

15 Una capa 43 más interna estanca a los líquidos y termosellable está dispuesta en la cara opuesta de la capa masiva 41, que ha de ser dirigida hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado, es decir, la capa 43 estará en contacto directo con el producto envasado. La capa 43 más interna, termosellable, que ha de formar fuertes termosellados de un recipiente de envasado para líquidos hecho del material de envasado estratificado, comprende uno o más en combinación de polietilenos seleccionados de los grupos que consisten de LDPE, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y LLDPE producidos polimerizando un monómero de etileno con un monómero de alfa-olefina alquileno C4-C8, más preferiblemente C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, el llamado metaloceno - LLDPE (m-LLDPE).

20 El sustrato 20b de papel de alta densidad recubierto con barrera de la Fig. 2b, es decir, 45, se estratifica además a una película 44 de barrera complementaria, que comprende un sustrato 44a de película polimérica, que es una película de polipropileno orientado biaxialmente, BOPP, recubierta con un recubrimiento 44b depositado por vapor, que es un recubrimiento metalizado de aluminio, mediante estratificación por extrusión en estado fundido con una capa 49 de unión intermedia de un polietileno de baja densidad (LDPE).

25 La capa masiva 41 es estratificada luego a la cara no recubierta, no estratificada, del sustrato 20b de papel de alta densidad recubierto de barrera descrito en la Fig. 2b, por medio de estratificación en húmedo con una capa 46 de unión intermedia de una capa delgada de Polímero adhesivo, obtenida aplicando una dispersión acuosa de un adhesivo de PVOH o acetato de polivinilo sobre una de las superficies que se han de adherir entre sí y posteriormente presionando entre sí en una línea de compresión de rodillos. Así, esta etapa de estratificación también se puede realizar en una etapa eficiente de estratificación en frío o a temperatura ambiente, como se describe en la Fig. 3, mediante una capa 46 de unión intermedia de unos pocos g/m² solamente, de manera que no hay necesidad de secado ni evaporación.

30 Así, la cantidad de polímero termoplástico todavía se puede reducir también en este material de envasado estratificado, en la capa de estratificación, en comparación con una capa de unión estratificada de polietileno estratificada por extrusión en estado fundido convencional, como se describe en la Fig. 3.

35 La capa 43 más interna se aplica sobre la película 44 recubierta de barrera, opcionalmente junto con una capa de polímero adhesivo adyacente en una operación de recubrimiento por coextrusión.

40 Según una realización adicional, no mostrada, el sustrato 10a o 10b de papel de alta densidad no recubierto de la Fig. 1a o 1b, puede estratificarse en la misma estructura de material estratificado descrita anteriormente, en lugar del sustrato 45 de papel recubierto de alta densidad, es decir, 20b.

45 La Fig. 5 muestra un material 50 de envasado estratificado para envasado de cartón para líquidos, en el que el material estratificado comprende una capa masiva 51 de cartón, que tiene una fuerza de flexión de 80 mN y un gramaje de aproximadamente 200 g/m², y que comprende además un capa exterior 52 estanca a los líquidos y termosellable de poliolefina aplicada en el exterior para ser dirigida hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado. La capa 52 es transparente para mostrar un patrón decorativo impreso 57 hacia el exterior, informando así sobre el contenido del envase, la marca del envasado y otra información dirigida a los consumidores en establecimientos minoristas y tiendas de alimentos. La poliolefina de la capa exterior 52 es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de calidad termosellable, pero también podría incluir otros polímeros similares, incluidos los LLDPE. Se aplica en una cantidad de aproximadamente 12 g/m².

50 Una capa 53 más interna estanca a los líquidos y termosellable está dispuesta en la cara opuesta de la capa masiva 51, que ha de ser dirigida hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado, es decir, la capa 53 estará en contacto directo con el producto envasado. La capa 53 más interna y termosellable, que debe formar fuertes termosellados transversales de un recipiente de envasado para líquidos hecho del material de envasado estratificado, comprende uno o más en combinación de polietilenos seleccionados de los grupos que consisten en LDPE, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y LLDPE producidos polimerizando un monómero de etileno con un monómero de alfa-olefina alquileno C4-C8, más preferiblemente C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, el llamado metaloceno - LLDPE (m-LLDPE). Se aplica en una cantidad de unos 29 g/m².

55

La capa masiva 51 está estratificada a un sustrato de papel de alta densidad recubierto de barrera como se ejemplifica en la Fig. 2c, mediante el sustrato 20c de papel recubierto, en el que el recubrimiento de barrera depositado por vapor es un recubrimiento metalizado de aluminio o un recubrimiento de óxido de aluminio transparente, AlOx. El sustrato de papel recubierto está estratificado a la cara exterior de la capa masiva 51, entre la capa masiva y la capa más externa 52 estanca a los líquidos, y funciona como una barrera y un sustrato de papel de impresión combinados. Así, la decoración impresa, según esta realización, se imprimirá sobre la superficie de la cara superior recubierta de barrera del sustrato de papel de alta densidad.

La cara no recubierta del sustrato 20c de papel recubierto con barrera de la Fig. 2c, es decir, 55a de 55, se estratifica así a la cara exterior de la capa masiva mediante estratificación en húmedo con una capa 56 de unión intermedia de una capa delgada de polímero adhesivo, obtenida aplicando una dispersión acuosa de un adhesivo de PVOH o acetato de polivinilo sobre una de las superficies a adherir entre sí y posteriormente presionando entre sí en una línea de compresión de rodillos. La cantidad en seco aplicada de la capa 56 de unión intermedia es de sólo unos pocos g/m², de modo que no hay necesidad de secado ni evaporación.

En el interior de la capa masiva, el material estratificado tiene una barrera complementaria en forma de un recubrimiento por deposición de vapor sobre un sustrato de película polimérica, como se usa en el material estratificado 40 de la Fig. 4. La película 54 de barrera complementaria comprende un sustrato 54a de película de polímero, que es una película de polipropileno biaxialmente orientado, BOPP, recubierta con un recubrimiento 54b de barrera depositado por vapor, que es un recubrimiento metalizado de aluminio. Se estratifica al interior de la capa masiva mediante una operación de estratificación en húmedo similar a la de estratificación del exterior de la capa masiva al sustrato 55 de papel de alta densidad, pero utiliza un adhesivo acrílico 57 en su lugar.

La capa 53 más interna termosellable puede consistir de una capa o, alternativamente, de dos o más capas parciales del mismo o diferente tipo de LDPE o LLDPE o mezclas de los mismos, y está bien adherida a la película 55 de barrera metalizada, mediante una capa 58 de unión coextruida intermedia, p. ej., de copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) que se aplica junto con la o las capas 53 más internas en una única etapa de recubrimiento por coextrusión en estado fundido.

En una realización alternativa, no mostrada, la barrera complementaria en el interior de la capa masiva 51 es otro papel de alta densidad recubierto con una barrera como se describe en 20a o 20c de las Figs. 2a o 2c. Mediante tal estructura de material, la disposición en sándwich de los sustratos de papel de alta densidad recubiertos con barrera en cada cara puede contribuir con sus módulos de Young relativamente más altos, y compensar una capa masiva más débil que tiene una rigidez a la flexión inferior a la normal, además de proporcionar un alto rendimiento total de barrera de oxígeno.

En la Fig. 6a, se muestra un proceso de recubrimiento 60a de dispersión acuosa, que se puede usar para aplicar un recubrimiento 12 de barrera a los gases a partir de una composición acuosa de barrera a los gases sobre un sustrato, o una composición adhesiva acuosa para estratificar en húmedo dos bandas juntas, de las cuales al menos una banda tiene una superficie de celulosa fibrosa. La banda 61a de sustrato de papel (por ejemplo, el sustrato 11a; 11b de papel de la Fig. 1) se envía al puesto 62a de recubrimiento en dispersión, donde la composición de dispersión acuosa se aplica por medio de rodillos sobre la superficie de la cara superior del sustrato. La composición acuosa tiene un contenido acuoso de 80 a 99% en peso, y habrá mucha agua sobre el sustrato recubierto húmedo que necesitará secarse con calor y evaporarse para formar un recubrimiento continuo, que es homogéneo y tiene una calidad uniforme con respecto a las propiedades de barrera y propiedades superficiales, es decir, uniformidad y humectabilidad. El secado se lleva a cabo mediante un secador 63a de aire caliente, que también permite que la humedad se evapore y se elimine de la superficie del sustrato de papel. La temperatura del sustrato a medida que desplaza a través del secador se mantiene constante a una temperatura de 60 a 80 °C. Alternativamente, el secado puede ser parcialmente ayudado por la irradiación de calor procedente de lámparas infrarrojas, en combinación con el secado por convección de aire caliente.

La banda 64a de sustrato de papel recubierta con barrera resultante se envía para que se enfríe y se enrolla en una bobina para almacenamiento intermedio y posterior recubrimiento adicional por deposición de vapor de un recubrimiento por deposición de barrera sobre el sustrato 61a de papel (23a; 20b).

La Fig. 6b muestra un proceso (60b) para las etapas de estratificación finales en la fabricación de un material de envasado estratificado, tal como 30 o 40, de las Figs. 3 y 4, respectivamente, después de que la capa masiva 31, 41 haya sido estratificada primero al sustrato 20a, 20b, 20c de papel recubierto de barrera de las Figs. 2a-c, es decir, 35 o 44 de las Figs. 3 y 4, respectivamente.

El cartón de capa masiva puede haber sido estratificado al sustrato de papel recubierto de barrera mediante estratificación adhesiva de dispersión en frío, en húmedo, o mediante estratificación por extrusión en estado fundido.

La banda 61b estratificada previamente de papel resultante se envía desde una bobina de almacenamiento intermedio, o directamente desde la estación de estratificación para estratificar el estratificado previo de papel. La cara no estratificada de la capa masiva 31; 41, es decir, su cara de impresión, está unida en una línea 63 de compresión de rodillos enfriados a una cortina 62 de polímero fundido del LDPE, que ha de formar la capa 32; 42 más externa del material estratificado, siendo extruido el LDPE desde un bloque de alimentación y una matriz 62b del extrusor. Posteriormente, la banda estratificada previamente de papel, que ahora tiene la capa más exterior 62; 32; 42 recubierta en su cara impresa, es decir,

la exterior, pasa por un segundo bloque de alimentación y matriz 64b del extrusor y una línea 65 de compresión de compresión de estratificación, donde una cortina 64 de polímero fundido se une y se recubre sobre la otra cara del estratificado previo, es decir, sobre la cara recubierta de barrera del sustrato de papel. Así, la o las capas termosellables más internas 64; 33; 43 se recubren por coextrusión sobre la cara interior de la banda estratificada previamente de papel, para formar el material 66 de envasado estratificado terminado, que finalmente se enrolla en una bobina de almacenamiento, no mostrada.

Estas dos etapas de coextrusión en las distancias de agarre 63 y 65 de los rodillos de estratificación pueden realizarse alternativamente como dos etapas consecutivas en el orden opuesto.

Según otra realización, una o ambas de las capas más externas se pueden aplicar en un puesto de estratificación previa, donde la capa recubierta por coextrusión se aplica primero al exterior de la capa masiva de cartón (impresa) o sobre el sustrato de papel recubierto con barrera, y posteriormente las dos bandas de papel estratificadas previamente se pueden unir entre sí, como se describe anteriormente.

La Fig. 7a es una vista esquemática de un ejemplo de una instalación 70a para deposición física de vapor, PVD, de p. ej., un recubrimiento metálico de aluminio, sobre un sustrato de banda de la invención. El sustrato 71 de papel de alta densidad recubierto o no recubierto se somete, en su cara recubierta previamente, a una deposición 72 continua por evaporación continua, de aluminio evaporado, para formar una capa metalizada de aluminio o, alternativamente, a una mezcla de oxígeno con vapor de aluminio, para formar un recubrimiento depositado de óxido de aluminio. El recubrimiento se proporciona con un grosor de 5 a 100 nm, preferiblemente de 10 a 50 nm, de modo que se forme el sustrato 73 de papel recubierto de barrera de la invención. El vapor de aluminio se forma a partir del bombardeo iónico de una fuente de evaporación de una pieza maciza de aluminio a 72 °C. Para el recubrimiento de óxido de aluminio, también se puede inyectar algo de oxígeno gaseoso en la cámara de plasma a través de los orificios de entrada.

La Fig. 7b es una vista diagramática de un ejemplo de una instalación 70b para un recubrimiento por deposición química de vapor potenciada por plasma, PECVD, de, por ejemplo, recubrimientos de carbono tipo diamante amorfo hidrogenado sobre un sustrato de banda de la invención. El sustrato 74a de banda se somete, en una de sus superficies, a PECVD continuo, de un plasma, en una zona 75 de reacción de plasma creada en el espacio entre los electrodos 76 de magnetrón, y un tambor 77 de transporte de banda enfriado, que también actúa como un electrodo, mientras que la película es enviada por el tambor giratorio, a través de la zona de reacción de plasma a lo largo de la superficie circunferencial del tambor. El plasma para el recubrimiento por deposición de una capa de recubrimiento de DLC amorfo se puede crear, por ejemplo, inyectando una composición precursora de gas que comprende un gas de hidrocarburo orgánico, tal como acetileno o metano, en la cámara de reacción de plasma. Se pueden aplicar otros recubrimientos de barrera a los gases mediante el mismo método principal de PECVD, tales como recubrimientos de óxido de silicio, SiOx, partiendo luego de un gas precursor de un compuesto organosilícico. La cámara de plasma PECVD se mantiene en condiciones de vacío evacuando continuamente la cámara en los orificios 78a y 78b de salida.

La figura 8a muestra una realización de un recipiente 50a de envasado producido a partir de un estratificado de envasado según la invención. El recipiente de envasado es especialmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Normalmente, un envase de este tipo tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1000 ml. Puede tener cualquier configuración, pero preferiblemente tiene forma de ladrillo, teniendo sellos longitudinales y transversales 81a y 82a, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo 83 de apertura. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede tener forma de cuña. Para obtener dicha "forma de cuña", sólo se pliega la parte inferior del envase de manera que el termosellado transversal del fondo quede oculto debajo de las solapas de esquina triangulares, que se pliegan y sellan contra el fondo del envase. El sellado transversal de la sección superior se deja sin plegar. De esta manera, el envase parcialmente plegado sigue siendo fácil de manejar y lo suficientemente estable dimensionalmente como para colocarlo en un estante de una tienda de alimentos o en cualquier superficie plana.

La figura 8b muestra un ejemplo alternativo de un recipiente 80b de envasado producido a partir de un estratificado de envasado alternativo según la invención. El estratificado de envasado alternativo es más delgado al tener una capa masiva de papel más delgada y, por lo tanto, no es lo suficientemente estable dimensionalmente para formar un recipiente de envasado paralelepípedo o en forma de cuña, y no se forma un pliegue después del sellado transversal 82b. El recipiente de envasado seguirá siendo un recipiente similar a una bolsa con forma de almohada y se distribuirá y venderá de esta forma.

La Fig. 8c muestra un envase 50c con la parte superior a dos aguas, que está formado por plegado a partir de una lámina o pieza elemental cortada previamente, a partir del material de envasado estratificado que comprende una capa masiva de cartón y el sustrato de papel recubierto de barrera de la invención. También se pueden formar paquetes con la parte superior plana a partir de piezas elementales de material similares.

La Fig. 8d muestra un envase 50d similar a una botella, que es una combinación de una funda 54 formada a partir de piezas elementales cortadas previamente del material de envasado estratificado de la invención, y una parte superior 55, que está formada por moldeo por inyección de plásticos en combinación con un dispositivo de apertura tal como un tapón roscado o similar. Este tipo de envases se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales de Tetra Top® y Tetra Evero®. Esos envases particulares se forman uniendo la parte superior moldeada 55 con un dispositivo de apertura unido en una posición cerrada, a una funda tubular 54 del material de envasado estratificado, esterilizando la cápsula de la parte

superior de la botella así formada, llenándola con el producto alimenticio y finalmente formando por plegado el fondo del envase y sellándolo.

- 5 La Fig. 9 muestra el principio descrito en la introducción de la presente solicitud, es decir, una banda de material de envasado se forma en un tubo 91 superponiendo los bordes longitudinales 92a, 92b de la banda y sellándolos térmicamente entre sí, para formar así una junta 93 de superposición. El tubo se llena continuamente en 94 con el producto alimenticio líquido a llenar y se divide en envases llenos individuales mediante sellos 95 transversales dobles repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido lleno en el tubo. Los envases 96 se separan cortando entre los sellos transversales dobles (sello superior y sello inferior) y finalmente se les da la configuración geométrica deseada mediante la formación de pliegues a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material.
- 10 La Fig. 10 muestra un diagrama que compara la pérdida de la propiedad de barrera al oxígeno de un material estratificado de la invención que comprende el sustrato de papel de alta densidad y un material estratificado que comprende un papel de referencia, y se explica con más detalle en el Ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un sustrato (10a; 10b) de papel de alta densidad elaborado a partir de fibras de celulosa, como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para envasar productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, en el que el sustrato de papel de alta densidad tiene un gramaje de 30 a 75 g/m², medido según ISO 536:2012, una densidad superior a 1000 kg/m³, medido según ISO 534:2011, y está impregnado (11a), en una superficie (12a; 12b) de la cara superior del papel, con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico, PVOH, alcohol etilvinílico, EVOH, almidón, derivados de almidón, carboximetilcelulosa, celulosa nanocristalina, NCC y mezclas de dos o más de los mismos, en donde la cantidad de polímero impregnado es de 0,3 a 4,0 g/m², tal como de 0,5 a 3,0 g/m², de peso en seco.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el sustrato de papel (10a; 10b) de alta densidad se forma a partir de fibras de celulosa que comprenden al menos un 50% de peso en seco de pulpa química, tal como pulpa Kraft o pulpa al sulfito, tal como al menos un 75% de peso en seco de pulpa química, tal como al menos un 85% de peso en seco de pulpa química seca, tal como al menos 95% de peso en seco de pulpa química seca.
3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el sustrato de papel de alta densidad se forma a partir de fibras de celulosa que comprenden del 35 al 100 %, tal como del 35 al 80 %, tal como del 40 al 70 % de pulpa de madera blanda, de peso en seco de la pulpa utilizada para formar el papel de alta densidad, 0-65 %, tal como 20-65 %, tal como 30-60 % de pulpa de madera dura y opcionalmente 0-15 %, tal como 0-10 %, de pulpa CTMP, de peso en seco de la pulpa utilizada para formar el papel de alta densidad.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de papel de alta densidad proporciona un número Schopper-Riegler (°SR) medido según ISO 5267-1:1999 de 30 a 50, tal como de 33 a 50, tal como de 35 a 45, después del repulpado según ISO 5263-1:2004.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de papel de alta densidad tiene un contenido medio de finos medido con un L&W Fibretester+ (ABB, Lorentzen & Wettre, Suecia) de menos del 40 %, tal como menos del 35 %, medido según ISO 16065-2:2014 después del repulpado según ISO 5263-1:2004, en el que los finos se definen como partículas fibrosas de menos de 0,2 mm.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras de celulosa del sustrato de papel de alta densidad presentan un valor de Canadian Standard Freeness, CSF, superior a 200 ml, tal como de 200 a 500 ml, tal como de 220 a 450 ml, tal como de 300 a 450 ml, medido según ISO 5267-2:2001, después del repulpado según el método de repulpado Valmet llevado a cabo en una pulpadora Valmet del tipo HD400.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato (10a; 10b) de papel de alta densidad se impregna desde la cara superior y posteriormente se calandra hasta una rugosidad de la superficie (12a; 12b) de la cara superior, inferior a 100 ml/min Bendtsen, tal como inferior a 80 ml/min, tal como de 7 a 80 ml/min, tal como de 7 a 70 ml/min, tal como de 7 a 60 ml/min, tal como de 7 a 50 ml /min, tal como de 7 a 30 ml/min, tal como de 7 a 20 ml/min Bendtsen, medido según SS-ISO 8791-2:2013.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de papel de alta densidad además, en una superficie (14a) de la cara posterior opuesta del papel, está impregnado (13a) con una composición de impregnación que comprende un polímero de impregnación seleccionado del mismo grupo que para la superficie de la cara superior del papel, en el que el papel se impregna desde la cara posterior y posteriormente se calandra hasta una rugosidad de la superficie de la cara posterior inferior a 200 ml/min Bendtsen, tal como inferior a 150 ml/min Bendtsen, medido según SS-ISO 8791-2:2013.
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de impregnación comprende además partículas inorgánicas seleccionadas del grupo formado por arcillas, tales como bentonita, caolín o barita, y partículas de talco, CaCO₃ o sílice, además del polímero.
10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grosor del sustrato de papel de alta densidad es de 35 a 75 µm, tal como de 35 a 65 µm, tal como de 35 a 60 µm, tal como de 35 a 50 µm, como por ejemplo de 35 a 45 µm.
11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato (10b) de papel de alta densidad tiene una capa superior (11b) y una capa inferior (13b).
12. Uso según la reivindicación 10, en el que la capa superior (11b) está formada a partir de al menos un 50% de peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 65% de peso en seco de pulpa de madera dura, tal como al menos un 75% de peso en seco de pulpa de madera dura.
13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que la capa inferior (13b) está formada a partir de al menos un 50% de peso en seco de pulpa de madera blanda, tal como al menos un 65% de peso en seco de pulpa de

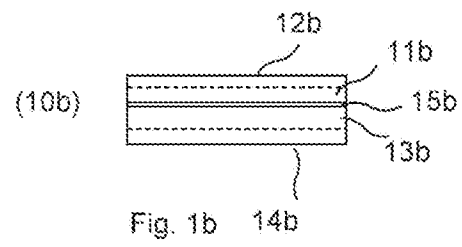
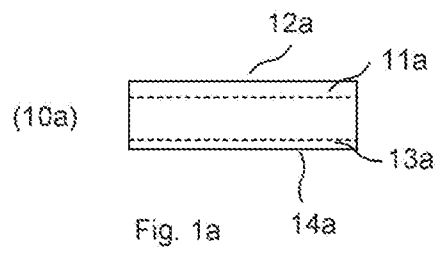
madera blanda, tal como al menos un 75% de peso en seco de pulpa de madera blanda.

- 5 14. Sustrato (20a; 20b; 20c) de papel de alta densidad recubierto, para uso como material de barrera a los gases en un material de envasado estratificado para productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, definiéndose el sustrato de papel como en cualquiera de las reivindicaciones de uso 1 a 13, en las que la superficie de la cara superior del sustrato de papel tiene al menos un recubrimiento (22a, 24a; 22b; 24c) de al menos un material de barrera a los gases de hasta un grosor total de recubrimiento de 2 a 5000 nm, tal como de 2 a 4000 nm.
- 10 15. Sustrato de papel recubierto de alta densidad según la reivindicación 14, en el que la superficie de la cara superior del sustrato de papel está recubierta (22a; 22b) hasta un grosor de recubrimiento seco de 100 a 5000 nm (de 0,1 a 5 µm), tal como de 100 a 4000 nm (de 0,1 a 4 µm), tal como de 300 a 3500 nm (de 0,3 a 3,5 µm), tal como de 300 a 2500 nm (de 0,3 a 2,5 µm), con un material de barrera a los gases que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste de polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste de alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilenvinílico, EVOH, almidón y derivados de almidón, celulosa nanofibrilar/ celulosa microfibrilar, NFC/MFC, celulosa nanocrystalina, NCC y mezclas de dos o más de los mismos.
- 15 16. Sustrato de papel recubierto de alta densidad según la reivindicación 14, en el que la superficie de la cara superior del sustrato de papel tiene un recubrimiento (24c) por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado de entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante.
- 20 17. Sustrato de papel recubierto de alta densidad según cualquiera de las reivindicaciones 14-15, en el que la superficie de la cara superior del sustrato de papel tiene un primer recubrimiento (22a) de un material de barrera a los gases formado por recubrimiento y posterior secado de una dispersión o solución de una composición acuosa de barrera a los gases, y además tiene un recubrimiento (24a) por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado de entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y carbono amorfo tipo diamante, aplicado sobre el primer recubrimiento.
- 25 18. Material (30;40;50) de envasado estratificado para el envasado de productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, que comprende el sustrato (10a;10b) de papel de alta densidad como se define en cualquiera de las reivindicaciones de uso 1-13 o el sustrato (20a; 20b; 20c) de papel recubierto con barrera a los gases según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, y que comprende además una primera capa más externa de un material (32; 42; 52) estanco a los líquidos y una segunda capa más interna de un material (33;43;53) de un material estanco a los líquidos.
- 30 19. Material de envasado estratificado para envasar productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, según la reivindicación 18, que comprende además una capa masiva (31;41;51) de papel o cartón u otro material a base de celulosa y que tiene el sustrato (10a;10b) de papel de densidad, o sustrato (20a;20b;20c) de papel recubierto con barrera a los gases, estratificado entre la capa masiva y la segunda capa más interna.
- 35 20. Material de envasado estratificado según cualquiera de las reivindicaciones 18-19, en el que el sustrato de papel de alta densidad, o sustrato de papel recubierto con barrera a los gases, se estratifica a la capa masiva mediante de 0,5 a 5 g/m² de una composición adhesiva interyacente (36 ;46;57) que comprende un aglutinante seleccionado del grupo que consiste de polímeros y copolímeros acrílicos, almidón, derivados de almidón, derivados de celulosa, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de alcohol vinílico y copolímeros de látex estireno-acrílico o de látex estireno-butadieno.
- 40 21. Material de envasado estratificado según cualquiera de las reivindicaciones 18-20, que tiene una película de polímero prefabricada estratificada entre el sustrato de papel de alta densidad o el sustrato de papel recubierto con barrera a los gases, y la segunda capa de material estanca a los líquidos más interna, para una robustez mejorada de las propiedades mecánicas del material de envasado estratificado.
- 45 22. Material (40) de envasado estratificado según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, que tiene una película (44, 44a) de polímero prefabricada estratificada en la cara interior del sustrato (10a; 10b) de papel de alta densidad o sustrato (20a; 20b; 20c) de papel recubierto con una barrera a los gases, es decir, en la cara del sustrato de papel que está opuesta a la cara que está estratificada a la capa masiva, en el que la película (44, 44a) de polímero prefabricada tiene un recubrimiento (44b) por deposición de vapor de un material de barrera a los gases seleccionado de entre metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono amorfo tipo diamante.
- 50 23. Material (50) de envasado estratificado para envasar alimentos líquidos, semilíquidos y viscosos o agua, según la reivindicación 18, que comprende además una capa masiva (51) de papel o cartón u otro material a base de celulosa y que tiene el sustrato (10a;10b) de papel de alta densidad, o sustrato (20a;20b;20c) de papel de alta densidad recubierto con una barrera a los gases, estratificado entre la capa masiva y la primera capa (52) más externa.
- 55 24. Material (50) de envasado estratificado según la reivindicación 23, en el que la superficie de la cara superior del sustrato (55a) de papel de alta densidad está recubierta con un recubrimiento (55b) de metalización de aluminio y está dirigida hacia la primera capa más externa del material de envasado estratificado.
- 60 65

25. Material (30;40;50) de envasado estratificado para envasar alimentos líquidos, semilíquidos y viscosos o agua, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, que comprende un sustrato (10a;10b) de papel de alta densidad adicional, o sustrato (20a;20b;20c) de papel de alta densidad recubierto con barrera a los gases, estratificado entre la capa masiva (31;41;51) y la primera capa (32;42;52) más externa.

5

26. Recipiente (50a; 50b; 50c; 50d) de envasado para envasar productos alimenticios líquidos, semilíquidos o viscosos o agua, que comprende el material (30; 40; 50) de envasado estratificado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25.



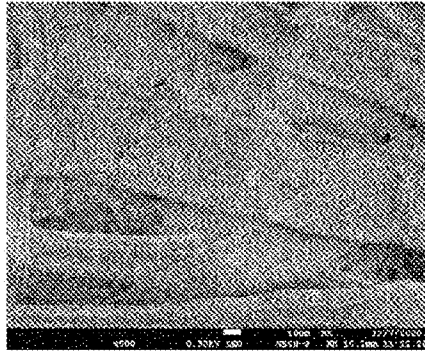


Fig. 1c

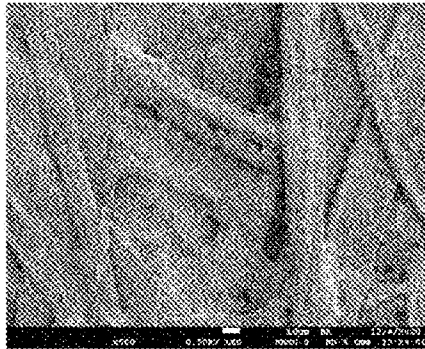


Fig. 1d

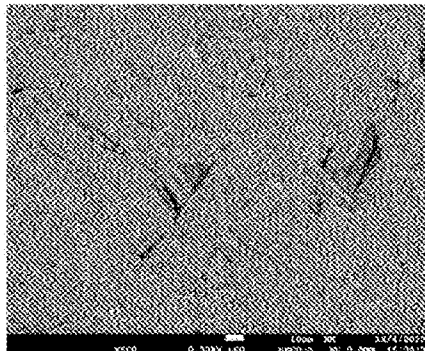


Fig. 1e

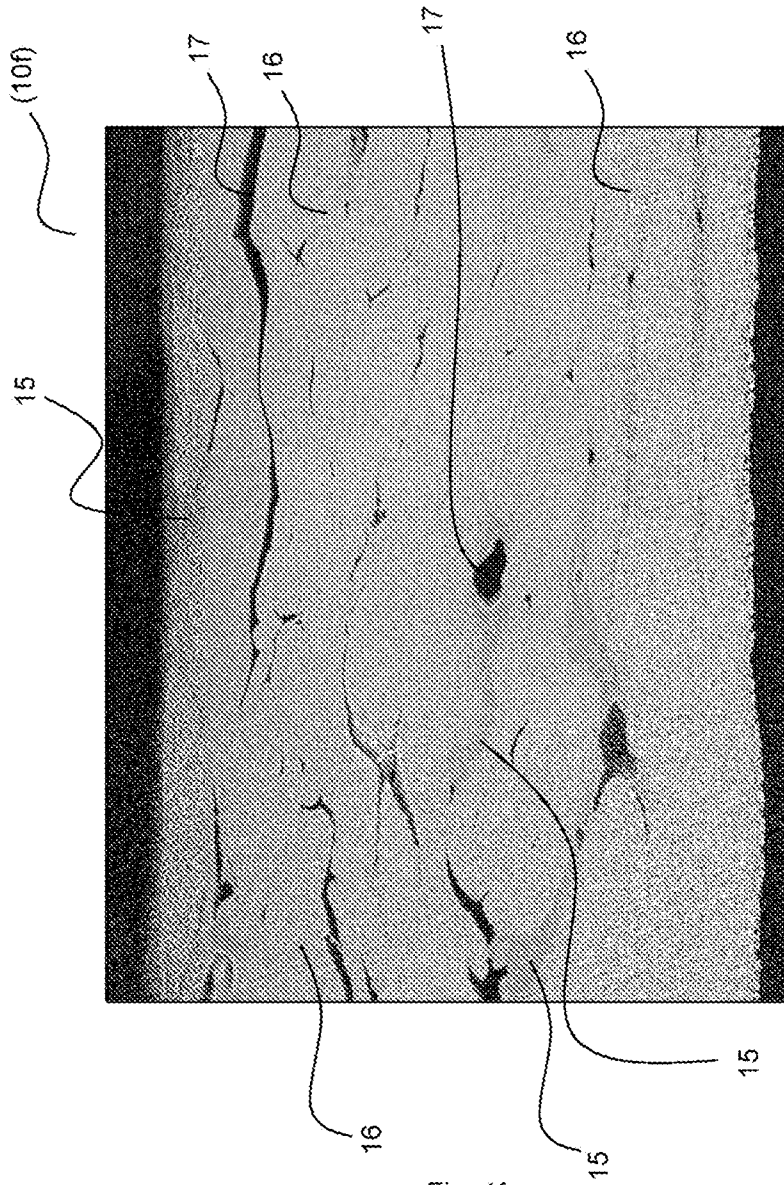


Fig. 1f



Fig. 2a

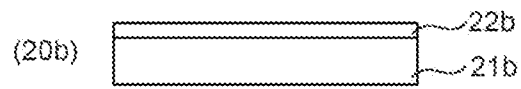


Fig. 2b



Fig. 2c

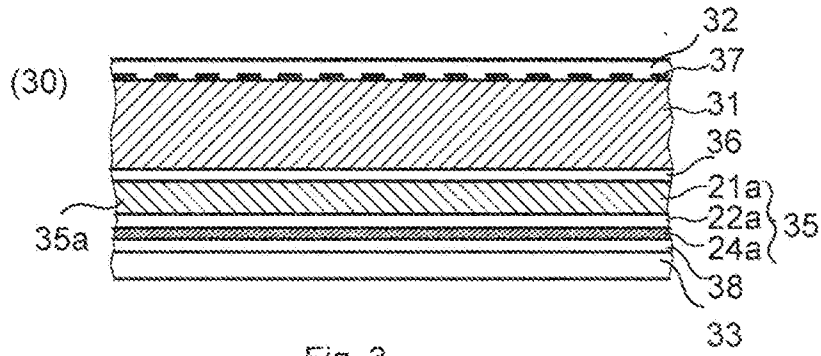


Fig. 3

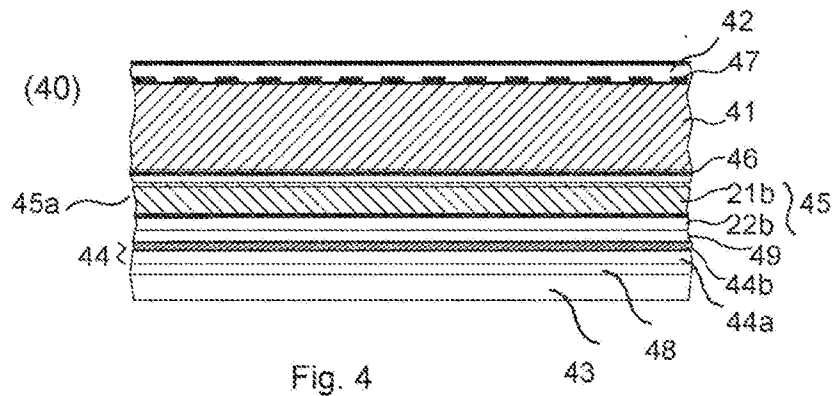


Fig. 4

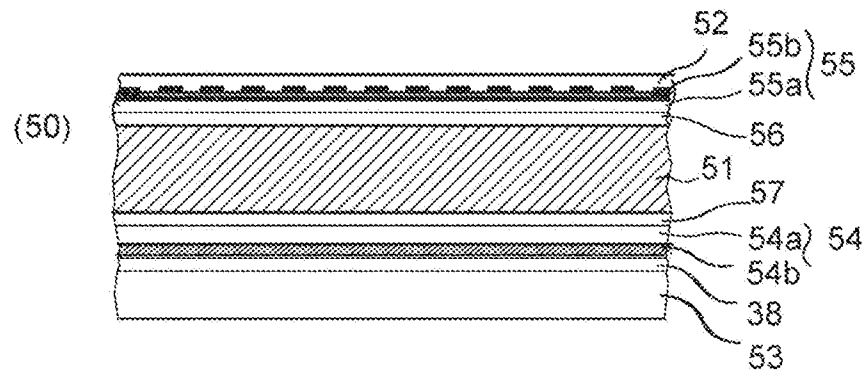
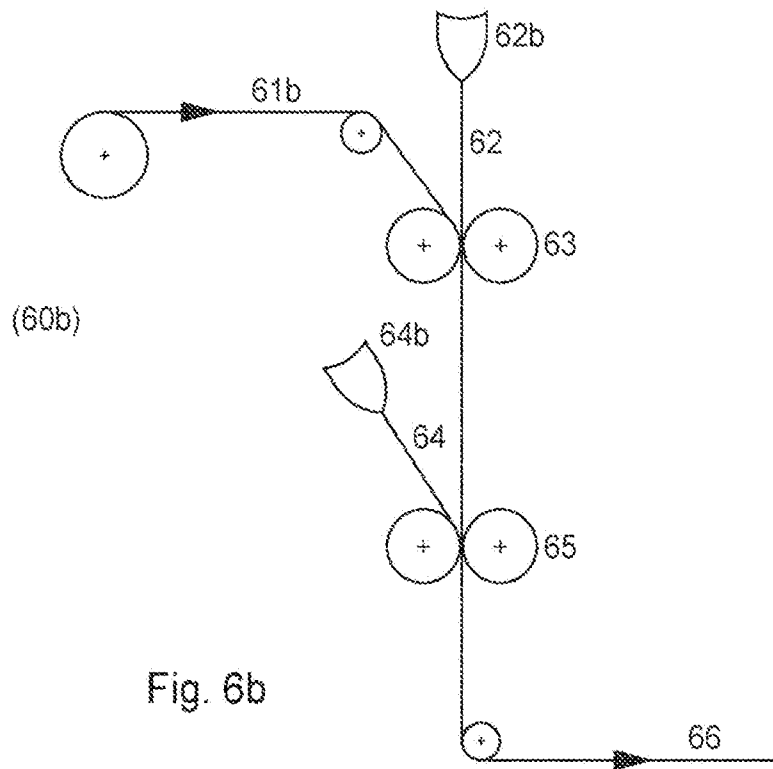
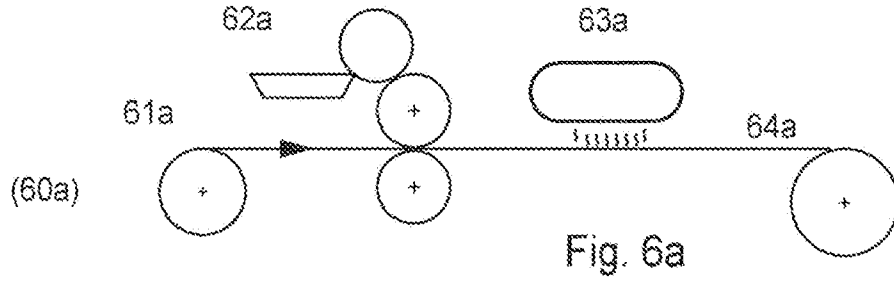
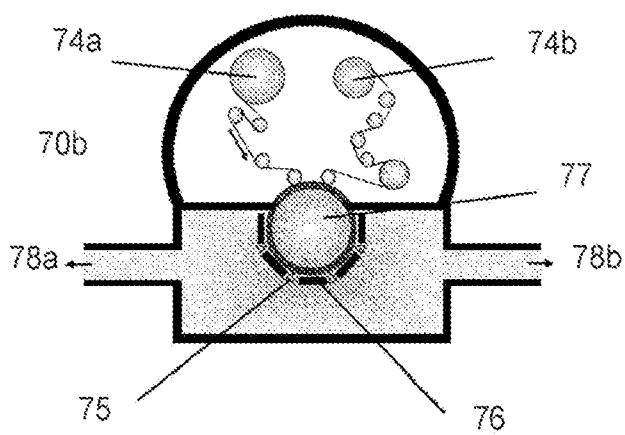
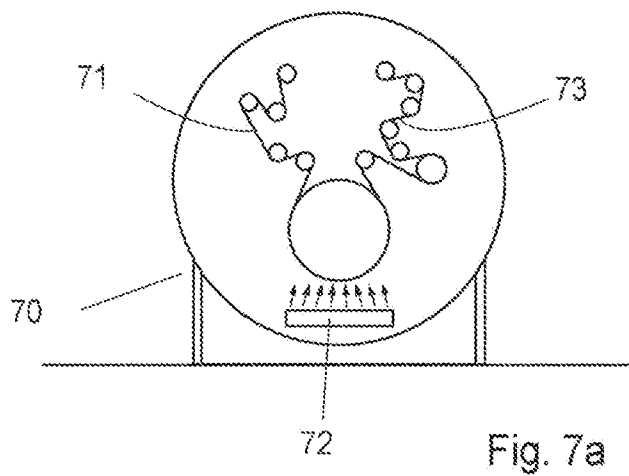
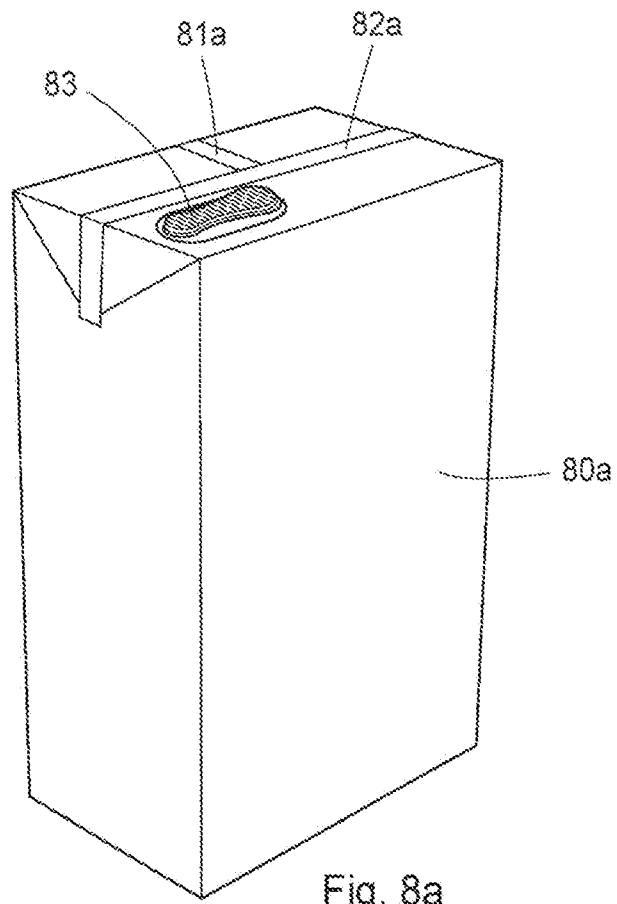


Fig. 5







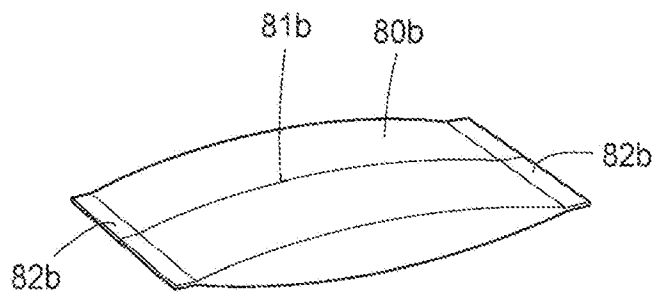


Fig. 8b

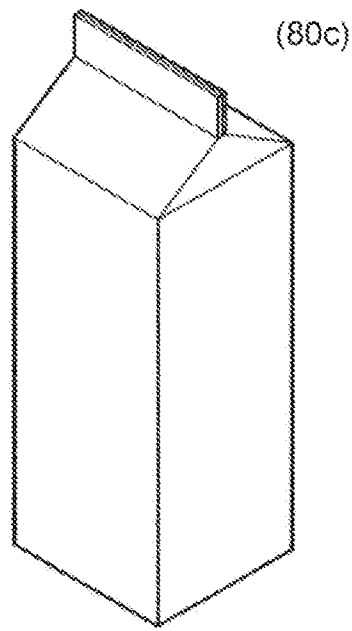


Fig. 8c

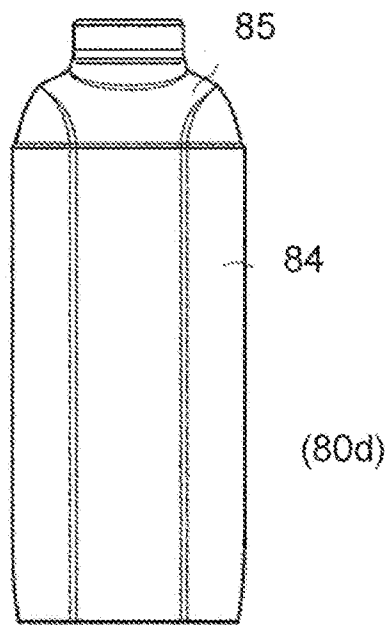


Fig. 8d

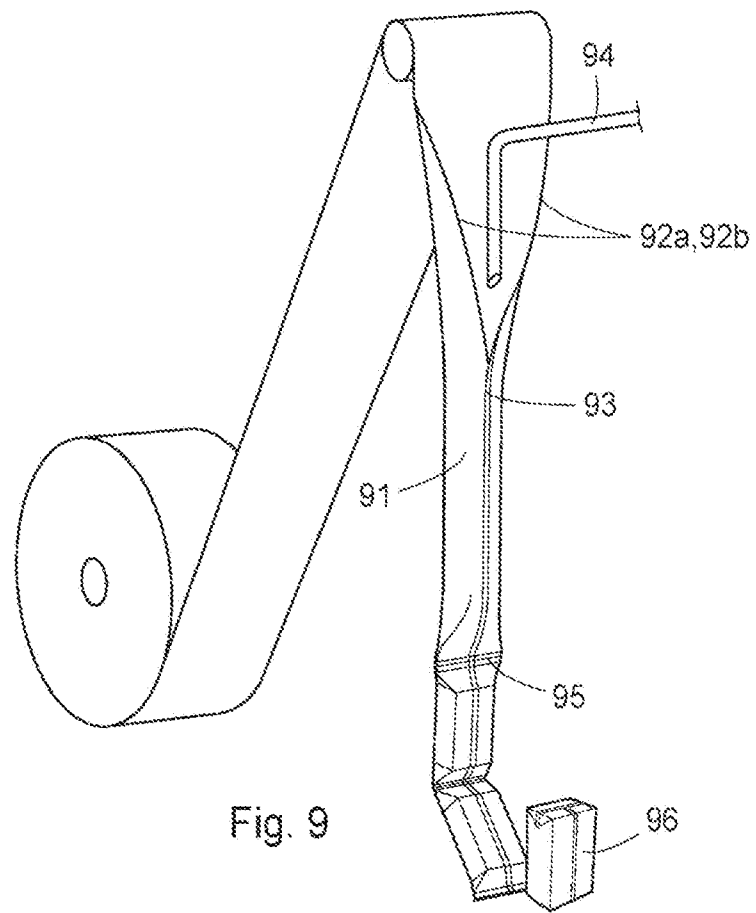


Fig. 9

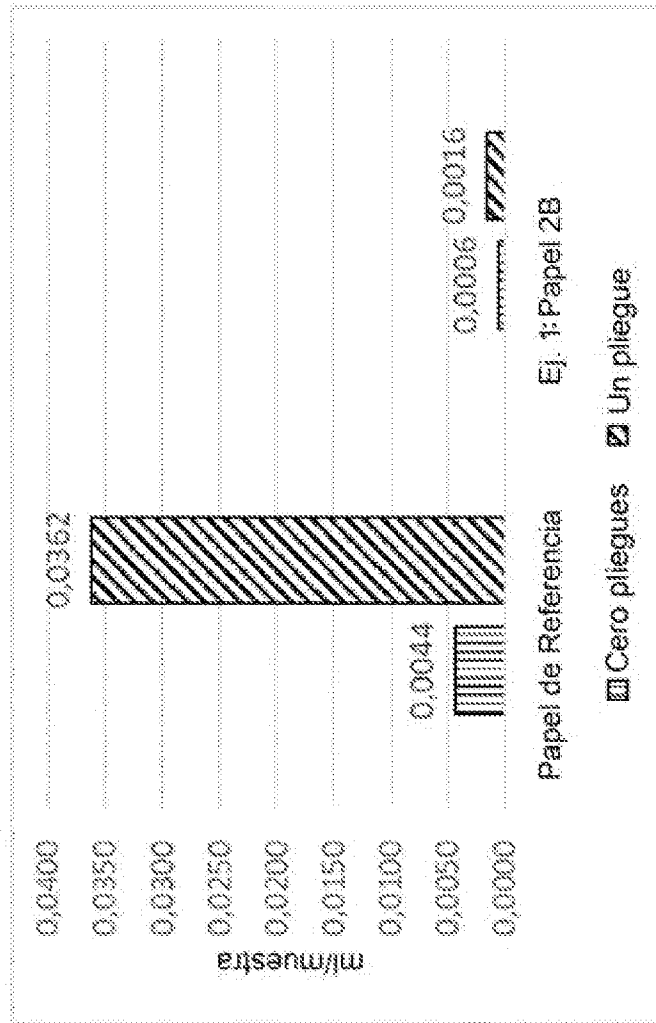


Fig. 10