

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 976 299**

(51) Int. Cl.:

B32B 5/18	(2006.01)	B32B 15/09	(2006.01)	B32B 29/00	(2006.01)
B32B 5/20	(2006.01)	B32B 23/00	(2006.01)		
B32B 5/26	(2006.01)	B32B 23/06	(2006.01)		
B32B 7/02	(2009.01)	B32B 23/08	(2006.01)		
B32B 7/04	(2009.01)	B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)	B32B 27/10	(2006.01)		
B32B 15/08	(2006.01)	B32B 27/30	(2006.01)		
B32B 15/082	(2006.01)	B32B 27/32	(2006.01)		
B32B 15/085	(2006.01)	B32B 27/34	(2006.01)		
B32B 15/088	(2006.01)	B32B 27/36	(2006.01)		

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2016 E 22181357 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024 EP 4105013**

(54) Título: **Material de envasado laminado, recipientes de envasado fabricados a partir del mismo**

(30) Prioridad:

27.11.2015 EP 15196867

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

TOFT, NILS;
NYMAN, ULF;
FRISK, PETER;
COLLAUD, ALAIN;
ÖHMAN, PETER y
ALDÉN, MATS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 976 299 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

Material de envasado laminado, recipientes de envasado fabricados a partir del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material de envasado laminado para líquidos o semilíquidos, que tiene una capa de papel de barrera.

10 Adicionalmente, la invención se refiere a recipientes de envasado que comprenden el material de envasado laminado o que están hechos del material de envasado laminado en su totalidad. En particular, la invención se refiere a recipientes de envasado destinados al envasado de alimentos líquidos, que comprenden el material de envasado laminado.

15 **Antecedentes**

Los recipientes de envasado de tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se fabrican, a menudo, a partir de un laminado de envasado basado en cartoncillo o cartón. Uno de estos recipientes de envasado comunes se comercializa con la marca comercial Tetra Brik Aseptic® y se emplea principalmente para el envasado aséptico de alimentos líquidos tales como leche, zumos de frutas, etc., comercializados para almacenamiento a temperatura ambiente a largo plazo. El material de envasado en este recipiente de envasado conocido es normalmente un laminado que comprende una capa principal de papel o cartoncillo y capas exteriores herméticas a líquidos de termoplásticos. Con el fin de hacer que el recipiente de envasado sea hermético a los gases, en particular, hermético al oxígeno, por ejemplo, con el fin del envasado aséptico y el envasado de leche o zumo de frutas, el laminado en estos recipientes de envasado normalmente comprende al menos una capa adicional, más comúnmente un papel de aluminio.

En el interior del laminado, es decir, el lado destinado a quedar orientado hacia el contenido de alimentos lleno de un recipiente producido a partir del laminado, hay una capa más interna, aplicada sobre el papel de aluminio, capa interior más interna puede estar compuesta por una o varias capas parciales, que comprenden polímeros termoplásticos termosellables, tales como polímeros adhesivos y/o poliolefinas. También en el exterior de la capa principal, hay una capa de polímero termosellable más externa.

Los recipientes de envasado se producen generalmente mediante modernas máquinas de envasado de alta velocidad del tipo que forman, llenan y sellan envases a partir de una banda o de piezas en bruto prefabricadas de material de envasado. Los recipientes de envasado pueden producirse, así pues, transformando una banda del material de envasado laminado en un tubo uniendo ambos bordes longitudinales de la banda entre sí en una junta superpuesta, soldando juntas las capas de polímero termoplástico termosellables interior y exterior. El tubo se llena con el producto alimenticio líquido previsto y después se divide en envases individuales mediante sellos transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido del tubo. Los envases se separan del tubo por incisiones a lo largo de los sellos transversales y se les da la configuración geométrica deseada, normalmente paralelepípedo o cuboides, por la formación de pliegues a lo largo de las líneas de doblez preparadas en el material de envasado.

La principal ventaja de este concepto de método de envasado continuo de formación de tubos, llenado y sellado es que la banda puede esterilizarse de forma continua justo antes de la formación del tubo, proporcionando así la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en donde se reducen las bacterias del contenido líquido a llenar, así como del propio material de envasado, y el recipiente de envasado lleno se produce en condiciones limpias, de modo que el envase lleno puede almacenarse durante mucho tiempo incluso a temperatura ambiente, sin riesgo de crecimiento de microorganismos en el producto envasado. Otra ventaja importante del método de envasado tipo Tetra Brik® es, como se ha indicado anteriormente, la posibilidad de envasado continuo a alta velocidad, lo que tiene un impacto considerable sobre la rentabilidad.

Los recipientes de envasado de alimentos líquidos sensibles, por ejemplo, leche o zumo, también se pueden producir a partir de piezas en bruto en forma de hoja o piezas en bruto prefabricadas del material de envasado laminado de la invención. A partir de una pieza en bruto tubular del laminado de envasado que se pliega plana, los envases se producen en primer lugar construyendo la pieza en bruto para formar una cápsula contenedora tubular abierta, uno de cuyos extremos abiertos se cierra por medio de plegado y termosellado de paneles terminales integrales. La cápsula contenedora así cerrada se llena con el producto alimenticio en cuestión, p. ej. zumo, por su extremo abierto, que luego se cierra por medio de un plegado y termosellado adicional de los correspondientes paneles terminales integrales. Un ejemplo de un recipiente de envasado producido a partir de piezas en bruto en forma de hoja y tubulares es el denominado envase convencional de techo a dos aguas. También existen envases de este tipo que tienen una tapa moldeada y/o un tapón de rosca de plástico.

La capa de un papel de aluminio en el laminado de envasado proporciona propiedades de barrera contra gases muy superiores a la mayoría de los materiales poliméricos de barrera contra gases. El laminado de envasado convencional basado en papel de aluminio para el envasado aséptico de alimentos líquidos sigue siendo el material de envasado

más rentable, en cuanto a su nivel de rendimiento, disponible hoy en el mercado.

Cualquier otro material que compita con tales materiales basados en láminas debe ser rentable en cuanto a materias primas, tener propiedades comparables de conservación de alimentos, ser suficientemente estable mecánicamente y tener una complejidad comparativamente baja en la conversión en un laminado de envasado terminado.

La disminución adicional de los costes del material de envasado actual, se puede lograr reduciendo el espesor de las capas de polímero o buscando reemplazar la barrera de papel de aluminio por una o más capas de barrera diferentes, lo que ha resultado ser todo un desafío. Otra forma de ahorrar costes, que hasta ahora no ha sido considerada como práctica en el campo de los envases de cartón para líquidos, sería reduciendo el calibre de la capa principal basada en celulosa por un tipo y/o cantidad de material de fibra de celulosa. Esto normalmente hace que se pongan en peligro las importantes propiedades de resistencia mecánica e integridad del envase, así como las propiedades de barrera del material, y anteriormente se ha considerado como una vía menos favorable. El cartoncillo es una parte importante del material de envasado de cartón para líquidos, sin embargo, también representa una parte importante de los costes totales del material de envasado.

El documento WO2011/003566 se refiere a un material laminado tipo bolsa que no es de papel de aluminio para el envasado de bebidas o alimentos líquidos.

20 Sumario

Considerando lo anterior, es ahora un objeto de la presente invención realizar una nueva forma de reducir los costes de los materiales de envasado de alimentos líquidos o semilíquidos basados en celulosa laminada.

25 También es un objeto general de la invención proporcionar un material de envasado basado en celulosa, laminado y rentable, que tenga suficiente estabilidad mecánica, así como buenas propiedades de barrera e integridad, o incluso mejoradas, que satisfaga las necesidades en cuanto a materiales de envasado laminados de cartón para líquidos.

30 Es un objeto específico de la invención proporcionar un material de envasado basado en celulosa laminada que ahorre costes y que tenga buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades de barrera contra el oxígeno, así como una barrera mejorada contra la migración de ácidos grasos libres.

35 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un material de envasado laminado de bajo coste que tenga un mayor contenido de materiales basados en materiales biológicos y renovables, es decir, de fuentes que no explotan materias primas fósiles.

Otro objeto más, es proporcionar un material de envasado basado en celulosa laminada basado en una capa central o principal de calibre inferior, que tenga una resistencia mecánica y propiedades de barrera comparables a las de los laminados de envasado convencionales, teniendo la capa principal, en sí misma, una resistencia mecánica reducida, tal como una menor rigidez a la flexión, en comparación con el cartoncillo de envasado de líquidos convencional.

40 Es un objeto particular de la invención proporcionar un laminado para envasado rentable, sin láminas, basado en celulosa y termosellable que tenga una resistencia a la compresión y una rigidez a la flexión óptimas, con el fin de fabricar recipientes de envasado aséptico para el almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos con una calidad nutricional mejorada o mantenida en condiciones ambientales.

45 Algunos o todos estos objetos son así alcanzables mediante la presente invención.

Descripción detallada

50 Con la expresión "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, el valor nutricional, seguridad higiénica y sabor, en condiciones ambientales durante al menos 1 o 2 meses, tal como al menos 3 meses, preferentemente más tiempo, tal como 6 meses, tal como 12 meses o más.

55 Con la expresión "integridad del envase", generalmente se entiende la durabilidad del envase, es decir, la resistencia a la fuga o rotura de un recipiente de envasado. Una contribución principal a esta propiedad es que dentro de un laminado de envasado se proporciona una buena adherencia interna entre capas adyacentes del material de envasado laminado. Otra contribución proviene de la resistencia del material a los defectos, tales como poros, rupturas y similares dentro de las capas de material, y otra contribución proviene de la fuerza de las juntas de sellado, mediante la cual el material se sella sobre sí mismo en la formación de un recipiente de envasado. En cuanto al propio material de envasado laminado, la propiedad de integridad se centra principalmente en la adherencia de las respectivas capas de laminado a sus capas adyacentes, así como la calidad de las capas de material individuales.

60 La expresión "alimento líquido o semilíquido" se refiere, en general, a productos alimenticios que tienen un contenido fluido que opcionalmente puede contener trozos de alimento. Lácteos y leche, soja, arroz, cereales y bebidas de

semillas, zumo, néctar, bebidas sin gas, bebidas energizantes, bebidas deportivas, bebidas de café o té, agua de coco, bebidas de té, vino, sopas, jalapeños, tomates, salsa (tal como la salsa para pasta), alubias y aceite de oliva son algunos ejemplos no limitativos de los productos alimenticios contemplados.

- 5 El término "aséptico" en relación con un material de envasado y un recipiente de envasado se refiere a las condiciones en las que los microorganismos se eliminan, inactivan o destruyen. Son ejemplos de microorganismos las bacterias y las esporas. En general, se utiliza un proceso aséptico cuando un producto se envasa asépticamente en un recipiente de envasado.
- 10 El término "termosellado" se refiere al proceso de soldar una superficie de un material termoplástico a otra superficie termoplástica. Un material termosellable debe, en las condiciones apropiadas tales como aplicar suficiente calor y presión, ser capaz de generar un sello cuando se presiona contra y en contacto con otro material termoplástico adecuado. El calentamiento adecuado se puede lograr mediante calentamiento por inducción o calentamiento ultrasónico u otros medios convencionales de calentamiento por contacto o convección, p. ej. aire caliente.
- 15 Con la expresión "capa principal" normalmente se entiende la capa más gruesa o la capa que contiene la mayor cantidad de material en un laminado multicapa, es decir, la capa que más contribuye a las propiedades mecánicas y la estabilidad dimensional del laminado y de los recipientes de envasado obtenidos por plegado del laminado. En el contexto de la presente invención, también puede significar la capa que proporciona una mayor distancia de espesor en una estructura intercalada, que interactúa aún más con las capas de revestimiento estabilizadoras, que tienen un módulo de Young más alto, a cada lado de la capa principal, con el fin de lograr tales propiedades mecánicas y estabilidad dimensional suficientes.
- 20 Una "capa espaciadora" es una capa que crea una distancia o espacio entre capas de material significativamente más delgadas, que tienen un mayor módulo de Young y densidad, tales como una capa de papel de alta densidad y alta rigidez a la tracción o lámina o película dispuesta a cada lado de la capa espaciadora, es decir, capas que proporcionan rigidez y estabilidad, las denominadas capas de revestimiento. La capa espaciadora tiene una rigidez a la flexión inherente más baja o reducida y, por lo tanto, no contribuye mucho directamente a la rigidez a la flexión de un material de envasado laminado. Indirectamente, puede contribuir mucho, sin embargo, por la interacción con capas adyacentes o laminadas en ambos lados, algunas de las capas tienen un módulo de Young más alto pero un espesor más bajo en comparación con la capa espaciadora. En una construcción intercalada, es importante que haya al menos una capa de revestimiento de este tipo, o una capa que mejore la rigidez, a cada lado de la capa espaciadora. Cuando la capa espaciadora tiene una densidad muy baja y no contribuye por sí misma a ninguna propiedad de rigidez a la flexión, se necesita una capa de revestimiento a cada lado de la capa espaciadora. Cuando se aumenta la distancia entre las capas de revestimiento del papel, también aumentará la resistencia a la flexión y la rigidez a la flexión de la estructura intercalada laminada.
- 25 Una "capa principal" puede comprender una "capa espaciadora" y una capa combinada adicional dentro de la capa principal, pero también puede ser igual que una capa espaciadora.
- 30 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un material de envasado de alimentos líquidos o viscosos, laminado, basado en celulosa, para termosellado en recipientes de envasado asépticos, que comprende una capa de material principal de papel, cartoncillo u otro material basado en celulosa, una capa más interna termosellable y hermética a los líquidos de un polímero termoplástico, estando la capa de polímero más interna destinada a estar en contacto directo con el producto alimenticio envasado, una capa de barrera laminada entre la capa principal y la capa más interna para una contribución adicional a la rigidez a la flexión del material de envasado laminado, en donde la capa de barrera es un papel de barrera de superficie compacta, que tiene una densidad de 800 kg/m³ o mayor, un valor de rugosidad superficial (lisura) menor de 450 ml/minuto (Bendtsen ISO 8791-2), un espesor de 60 o menor y un gramaje de 60 g/m² o menor.
- 35 El papel de barrera de superficie compacta puede tener un espesor de 20 a 40 µm y un gramaje de 20 a 40 g/m², tal como de 25 a 35, tal como de 25 a 30 g/m².
- 40 Adicionalmente, el papel de barrera de superficie compacta puede tener un valor de rugosidad superficial de Bendtsen de 300 ml/minuto de Bendtsen, o menor, tal como 250 ml/minuto de Bendtsen, o menor, tal como 200 ml/minuto de Bendtsen, o menor.
- 45 El material de papel de barrera de superficie compacta puede tener una resistencia a la tracción de 40 a 80, tal como de 50 a 70, tal como de 55 a 65 Mpa en la dirección transversal, DT, y de 140 a 180, tal como de 150 a 170, tal como de 155 a 165 Mpa en la dirección de mecanizado, DM. Esto significa que dicho papel de barrera de superficie compacta puede soportar aproximadamente 5 veces la fuerza por anchura, que un papel de aluminio y, por lo tanto, es muy bueno para usar como capa de revestimiento en una estructura intercalada con las propiedades mecánicas requeridas para envases de cartón para líquidos.
- 50 El material de papel de barrera de superficie compacta puede tener una resistencia en húmedo de 0,4 a 0,6 kN/m (ISO 3781). Esto es una ventaja cuando el papel se va a revestir con una composición acuosa de, p. ej., alcohol

polivinílico y posteriormente se seca para formar una capa barrera lisa y uniforme, y así no se dañará ni se deformará por la aplicación de toda el agua de la composición. Adicionalmente, una buena resistencia a la humedad evita que los bordes absorban demasiado, cuando un material de envasado laminado tiene que pasar por un entorno húmedo, como en la esterilización en un baño de peróxido de hidrógeno, o cuando se exponen a condiciones de almacenamiento húmedas o de alta humedad.

Preferentemente, el material de papel de barrera de superficie compacta puede tener una permeabilidad al aire menor de 2,0, tal como menor de 1,8, tal como 1,7 nm/Pas o menor, tal como de 0,1 a 1,7 nm/Pas (medida de acuerdo con SCAN P26). Esta propiedad estará equilibrada frente al gramaje del papel, para una barrera óptima frente a la eficiencia del revestimiento. Una superficie compacta es una superficie que está sustancialmente libre de porosidad, es decir, sin grandes poros en la superficie, tal que una interfaz hacia capas o revestimientos directamente adyacentes se vuelve uniforme, fuerte y bien definida en la dimensión de espesor del laminado. Esta es también una característica que puede contribuir muy bien a la resistencia a la migración de grasas y aceites a la red de celulosa del papel.

El material de papel de barrera de superficie compacta puede tener una resistencia al desgarro por debajo de 200 mN tanto en DM como en DT (ISO1974). Naturalmente, la resistencia al desgarro disminuye con la disminución del espesor del papel, y un valor y un espesor más bajos mejoran la capacidad de apertura de las perforaciones y el corte/desgarro de agujeros precortados laminados y similares.

El papel de barrera de superficie compacta puede ser el llamado papel antigrasa que, sin embargo, no debe revestirse con ninguno de los revestimientos repelentes de grasa típicos, como silicona o teflón. La superficie compacta del papel se ha proporcionado, entre otros, por trabajo mecánico, y posiblemente tratamiento químico, durante el proceso de fabricación para proporcionar una superficie lo más lisa y cerrada, no porosa, posible. Por tanto, el papel de superficie compacta puede tener una resistencia a la grasa de conformidad con Tappi 454, que está por debajo de 1200 segundos, tal como de 100 a 1000 segundos, tal como de 200 a 1000 segundos.

El polímero termoplástico de la capa termosellable más interna puede ser una poliolefina, tal como polietileno, tal como una mezcla de polietileno lineal de baja densidad catalizado por metalloceno (m-LLDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE). Cuando la capa de poliolefina más interna se aplica directamente sobre el papel de barrera de superficie compacta, se ve que las propiedades de barrera del material laminado aumentan significativamente.

Adicionalmente, el otro lado del papel de barrera de superficie compacta se puede laminar a la capa principal mediante una capa de unión de un polímero termoplástico, tal como una poliolefina, tal como polietileno, tal como polietileno de baja densidad (LDPE). De esta manera, el papel de barrera de superficie compacta está encapsulado entre capas de poliolefina, de modo que las propiedades de barrera contra el oxígeno del material de papel de barrera laminado aumentan aún más.

Cuando el papel de barrera de superficie compacta se reviste por extrusión con un polímero termoplástico fundido, las propiedades de barrera contra el oxígeno del papel de barrera aumentan de una manera más que simplemente aditiva, de manera que las propiedades de barrera obtenidas son inesperadamente buenas. Más sorprendente aún, y muy al contrario que en el caso de las barreras de papel de aluminio puro o de las barreras de capa metalizada, se ha visto que el nivel de barrera de oxígeno proporcionado en un laminado por dicho papel de barrera en sí mismo, no se dañan después de formar envases de un material laminado que comprende el papel de barrera y un material principal, que tiene un rendimiento mecánico inadecuado si se utiliza para la sustitución directa del cartoncillo de envasado de líquidos convencional, de una forma u otra. Los materiales a granel de bajo coste pueden, por ejemplo, tener una o más propiedades mecánicas reducidas, como una menor rigidez a la flexión o una menor resistencia a la compresión en la dirección del espesor, como cuando tiene una densidad más baja, de modo que una capa de barrera adyacente obtiene menos soporte y estabilidad de la capa principal. Por otro lado, la capa principal también puede ser demasiado rígida y resistente al plegado para ser doblada como lo requieren los cartoncillos para líquidos convencionales. Aunque el nivel de barrera contra el oxígeno del papel de barrera de superficie compacta solo puede ser suficiente para algunos productos y para una vida útil limitada de un envase lleno, esas propiedades de barrera iniciales sobreviven a la tensión y el estrés de un recipiente de envasado menos estable dimensionalmente. Esto indica que dichos papeles pueden tener propiedades bien equilibradas de, entre otros, espesor, densidad, resistencia a la tracción y rugosidad de la superficie, de modo que las propiedades de barrera contra el oxígeno son mejores no solo inicialmente, que las de otros papeles de alta densidad, sino que también se mantienen después de la laminación en laminados de envasado y más después del llenado, formación y sellado en envases.

El papel de barrera de superficie compacta se puede revestir adicionalmente con un revestimiento de barrera de deposición de vapor, tal como un revestimiento de metalizado. Las propiedades de barrera contra el oxígeno no se mejoran más con un revestimiento de metalizado, pero se añaden al papel propiedades de barrera para la luz, que es un requisito para los materiales de envasado de muchos productos alimenticios. Por otro lado, las propiedades de barrera contra el oxígeno del papel de barrera de superficie compacta de la invención no se deterioran por el proceso físico de revestimiento por deposición de vapor metálico. Se ha observado previamente el deterioro de la barrera de oxígeno al metalizar otros papeles similares prerrevestidos de alta densidad de gramajes más altos, y esto también se esperaba en este caso, porque el papel de barrera de la invención mostraba capacidades notables y sorprendentes también en este sentido. Por tanto, el papel de barrera de superficie compacta metalizado de la invención exhibe tanto

una barrera de oxígeno como una excelente barrera para la luz.

En una realización alternativa, el papel de barrera se puede revestir con un revestimiento de carbono tipo diamante (DLC) en un proceso de deposición de vapor químico mejorado por plasma (PECVD).

5 De acuerdo con otra realización, el papel de barrera de superficie compacta se reviste primero con un prerrevestimiento de un material de barrera y posteriormente se reviste adicionalmente con un revestimiento de barrera de deposición de vapor sobre la superficie de prerrevestimiento.

10 El prerrevestimiento se aplica preferentemente en una pequeña cantidad mediante revestimiento por dispersión o solución de una composición de polímero de barrera. El material de barrera de prerrevestimiento se puede seleccionar del grupo que consiste en alcohol polivinílico (PVOH), alcohol etilenvinílico (EVOH), almidón y derivados del almidón, celulosa y derivados de celulosa, tales como celulosa nano/microfibrilar y celulosa nanocristalina, y otros polisacáridos y derivados de polisacáridos, cloruro de polivinilideno (PVDC) y poliamidas.

15 20 También puede ser posible el revestimiento por extrusión en estado fundido de una delgada capa de prerrevestimiento, aunque es difícil revestir con capas delgadas de solo unos pocos micrómetros por extrusión, y la unión a la superficie del papel y la penetración en la banda de fibra de celulosa pueden no ser tan buenas como por vía húmeda, preferentemente acuosa, el denominado "revestimiento de película líquida" con polímeros hidrófilos, tal como se ha descrito con anterioridad.

25 30 35 40 En una realización particular, el material de barrera de prerrevestimiento es un prerrevestimiento de PVOH de aproximadamente 1 a 3 g/m², tal como de 1 a 2 g/m², y el revestimiento por deposición de vapor es un revestimiento de metalizado que tiene una densidad óptica mayor de 1,5, tal como de 1,8 a 3, tal como de 2 a 3, tal como 2,5. Se ha demostrado que una combinación de revestimiento de este tipo presenta una muy buena barrera contra el oxígeno cuando se lamaña a polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas, tales como polietileno, que también fue sorprendente, ya que no se ha demostrado que la misma combinación de revestimiento proporcione buenos propósitos de barrera contra el oxígeno en relación con otros papeles delgados o similares de alta densidad. Muy sorprendentemente, de hecho, se ha encontrado una combinación de sustrato de papel y revestimientos que funcionan juntos de forma sinérgica y, por lo tanto, proporcionan propiedades de barrera contra el oxígeno a la par con el papel de aluminio, y esto incluso en materiales de envasado laminados menos mecánica y dimensionalmente estables que los laminados de cartón para líquidos convencionales de hoy en día, donde de otro modo se habrían esperado propiedades de barrera deterioradas. Aunque pueden aparecer grietas o defectos en los revestimientos de barrera del papel de barrera de superficie compacta, puede quedar un nivel básico de barrera contra el oxígeno también en el propio sustrato de papel. Adicionalmente, la capa metalizada proporciona una mejor interfaz de adherencia a una capa laminada de polímero directamente adyacente, tal como poliolefina, tal como polietileno, que una capa de prerrevestimiento de PVOH. Una mejor adherencia a las capas de laminado adyacentes también es una propiedad ventajosa de un revestimiento de barrera depositado por vapor DLC. Laminar una capa de polietileno adyacente a una superficie de PVOH puede requerir un polímero adhesivo para formar una unión fuerte entre el polietileno y el PVOH, pero esto no es necesario en el caso de que la superficie de barrera sea una capa de aluminio metalizado o un revestimiento de barrera para el oxígeno DLC. Al laminar PVOH directamente sobre polietileno, se ha visto que el material puede deslaminarse en los sellos transversales de los envases.

45 La capa principal puede comprender una capa de material de celulosa de baja densidad, o una capa de material de celulosa de bajo coste que tiene propiedades mecánicas inadecuadas de otro modo, capa que funciona como una capa espaciadora en una estructura intercalada dentro del material de envasado laminado, siendo la densidad de la capa espaciadora menor de 850 kg/m³, tal como menor de 700 kg/m³.

50 La capa principal puede comprender una capa espaciadora de un material de cartón para recipientes basado en celulosa, tal como un material acanalado o un material de cartón de revestimiento.

En una realización particular, la capa espaciadora puede ser una capa fibrosa hecha por un proceso de formación de espuma, que tiene una densidad de 100 a 600 kg/m³, tal como de 200 a 500 kg/m³, tal como de 300 a 400 kg/m³.

55 60 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un recipiente de envasado de alimentos líquidos, semiliquidos o viscosos, que comprende el material de envasado laminado de la invención. El recipiente de envasado puede estar hecho completamente del material de envasado laminado, mediante la formación de pliegues de una pieza en bruto en forma de hoja o banda en un cuboide u otro envase con forma de pliegue o simplemente en un envase tipo bolsa. Como alternativa, se puede utilizar como funda de material de envasado, para combinar con tapas de botellas de plástico o similares.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método, para fabricar el material de envasado de alimentos líquidos o viscosos laminado basado en celulosa, que comprende las etapas de

- 65 a) laminar el papel de barrera de superficie compacta a la capa principal
b) aplicar la capa de polímero termoplástico termosellable más interna al otro lado del papel de barrera de

superficie compacta.

El papel de barrera de superficie compacta se une a la capa principal mediante al menos una capa de un polímero adhesivo o composición de aglutinante-pegamento.

5 El papel de barrera de superficie compacta se puede laminar de este modo a la capa principal mediante laminación por extrusión en estado fundido con una capa de unión termoplástica.

10 Como alternativa, el papel de barrera de superficie compacta se puede laminar a la capa de material principal aplicando una pequeña cantidad de una composición adhesiva acuosa y adhiriendo posteriormente el papel y la capa principal entre sí prensándolos conjuntamente sin ningún secado forzado.

15 El método puede tener la etapa adicional de

c) aplicar capas adicionales, incluida una capa de sustrato de impresión, con un patrón de decoración impreso en el otro lado opuesto de la capa principal.

20 La capa de sustrato de impresión en el exterior de la capa de material principal puede ser un papel adicional que tenga una densidad superior a 600 kg/m³ y un gramaje de 100 g/cm² o inferior, tal como 80 g/cm² o inferior, tal como 70 g/cm² o inferior, para actuar como una capa de revestimiento en una estructura intercalada, que interacciona con la capa espaciadora de la capa de material principal y el papel de barrera de superficie compacta en el lado opuesto, es decir, el interior, de la capa espaciadora y la capa de material principal.

De acuerdo con una realización más específica, el método puede comprender las etapas de

- 25 a) proporcionar una banda de un material principal de un módulo central que comprende una capa espaciadora de celulosa, que tiene una rigidez inherente a la flexión baja o reducida con una densidad inferior a 850 kg/m³, tal como inferior a 750 kg/m³, y un gramaje de 60 a 250 g/m²,
- b) proporcionar una banda de un módulo de material exterior, que comprende al menos una capa de sustrato de impresión con o sin una decoración impresa o aplicada sobre ella, estando destinado el módulo de material exterior para ese lado del material principal, que se ha de dirigir al exterior de un recipiente de envasado hecho del material de envasado laminado,
- 30 c) laminar el exterior de la banda del material principal del módulo central y la banda del módulo de material exterior entre sí,
- d) añadir la decoración al módulo de material exterior,
- e) proporcionar una banda de un módulo de material interior, que comprende al menos el papel de barrera de superficie compacta tal como se define en la invención, estando destinado el módulo de material interior para ese lado del material principal, que se ha de dirigir al interior de un recipiente de envasado hecho del material de envasado laminado,
- f) laminar la banda del módulo de material interior y el interior de la banda del material principal del módulo central entre sí,
- 35 g) aplicar una capa protectora transparente y hermética a líquidos más externa sobre el exterior del módulo de material exterior,
- h) aplicar una capa termosellable, hermética a líquidos y termoplástica más externa sobre el interior del módulo de material interior,
- 40 i) obteniéndose de este modo una banda del material de envasado de alimentos líquidos o viscosos basado en celulosa laminado, que se enrolla posteriormente en un carrete,

45 en donde la capa espaciadora constituye el centro de una estructura intercalada dentro del material de envasado laminado, teniendo la estructura intercalada el papel de barrera de superficie compacta dispuesto como una capa de revestimiento de papel en el interior de la capa espaciadora e interaccionando con una capa de revestimiento adicional dispuesta en el exterior de la capa espaciadora, teniendo la capa de revestimiento de papel y la capa de revestimiento adicional un espesor significativamente menor pero un módulo de Young más elevado que la capa espaciadora.

50 Las etapas del método pueden tener lugar en cualquier orden, aunque se considera que el orden tal como se ha enumerado anteriormente es favorable desde un punto de vista de montaje de la laminación. Como alternativa, los módulos de material interior y exterior se pueden preparar previamente, es decir, preliminar, de modo que el módulo central de baja densidad y relativamente más sensible con la capa principal que comprende o consiste en la capa espaciadora, solo deberá someterse a dos operaciones de laminación. Puesto que una capa espaciadora de baja densidad es más sensible a presiones y estreses, puede resultar favorable hacerla pasar a través de una estación de laminación el menor número posible de veces hasta obtener el laminado del envasado acabado. En una realización particular, la capa de revestimiento de papel exterior debe laminarse en primer lugar a la capa principal, con el fin de que se corte previamente a la vez cuando se hace un orificio, apertura o rendija precortado en las partes principales más gruesas del material, como se hace hoy en día en el cartoncillo principal convencional. Un orificio o apertura o rendija precortado de este tipo será encapsulado de este modo entre las capas de laminado que se laminan en operaciones posteriores, incluidas las capas internas y el papel de barrera de superficie compacta, así como la capa protectora de polímero más externa.

- Existe una ventaja particular en un laminado de envasado de este tipo que tiene un papel de barrera de superficie compacta en el interior de la capa principal, cuando el laminado tiene una perforación de desgarro o un orificio para pajita precortado, o un orificio de apertura precortado en la capa principal, en la capacidad de apertura mejorada de la membrana laminada que consiste en las otras capas dentro de la región del orificio precortado. Un dispositivo de apertura, o una pajita, normalmente tiene una característica de corte o hendidura tal que la membrana a través del orificio precortado se corta o rasga cuando se retuerce/gira la tapa o el tapón de rosca del dispositivo de apertura. Si la resistencia al corte o al corte es demasiado alta en la membrana laminada, será difícil abrir el dispositivo de apertura adjunto del envase, como cuando se utilizan películas o capas de polímero muy fuertes como capas de material en la membrana. Del mismo modo, si hay poca adherencia entre las capas de la membrana laminada, habrá deslaminación y bordes rasgados de los materiales, no se ve muy bien después de la apertura. Cuando se utiliza un papel de barrera de superficie compacta según la invención como la principal capa de barrera interna, la membrana laminada será mecánicamente estable y de alta calidad laminada, es decir, no tendrá rupturas o deslaminaciones entre las capas, antes o después de la apertura. Adicionalmente, el papel de superficie compacta, siendo también bastante delgado, es particularmente fácil de cortar o abrir con hendiduras, y parece tener propiedades perfectas para tal rasgado o hendidura o capacidad de apertura por corte. El papel proporciona estabilidad a la membrana durante la laminación, dando así como resultado una membrana bien laminada, pero también mientras corta la membrana abierta por el dispositivo de apertura. Por tanto, el corte será limpio y proporcionará un borde de corte limpio y será fácil de realizar sin demasiada resistencia al abrir el tapón de rosca.
- El material de envasado laminado obtenido por el método descrito en el presente documento puede ser así un material intercalado de tres módulos, que comprende una capa espaciadora basada en celulosa y la capa de revestimiento mecánicamente estabilizadora de una película orientada o una capa de papel de alta densidad en el exterior de la capa espaciadora, el laminado que comprende además el papel de barrera de superficie compacta que tiene al menos algunas propiedades de barrera contra el oxígeno en el interior, que también actúa como una capa de revestimiento en ese otro lado de la capa espaciadora, y capas termosellables y capas de unión o capas adhesivas.
- El material de envasado laminado puede ser alternativamente un material intercalado de dos módulos, que comprende un cartoncillo para líquidos correspondiente más delgado o más débil que el convencional y el papel de barrera de superficie compacta en el interior del mismo, con o sin revestimientos de barrera adicionales aplicados sobre ellos, que comprende además las capas termosellables habituales y las capas de unión o las capas adhesivas.
- La capa espaciadora puede ser, de acuerdo con una realización, una capa que crea una distancia o espacio entre capas de material significativamente más delgadas, que tienen un mayor módulo de Young y densidad, tal como una capa de papel de alta densidad dispuesta a cada lado de la capa espaciadora, es decir, capas que proporcionan rigidez y estabilidad, las denominadas capas de revestimiento. Se pueden disponer capas adicionales en los lados de la capa espaciadora, contribuyendo a la construcción intercalada total, pero se ha visto un efecto importante con las capas de revestimiento con papel. La capa espaciadora puede tener una rigidez a la flexión inherente menor o nula y, por lo tanto, no contribuye directamente a la rigidez a la flexión de un material de envasado laminado. Indirectamente, puede contribuir mucho, sin embargo, por la interacción con capas adyacentes o laminadas en ambos lados, algunas de las capas tienen una mayor rigidez a la flexión pero un menor espesor en comparación con la capa espaciadora. En una construcción intercalada, es importante que haya al menos una capa de revestimiento de este tipo, o una capa que mejore la rigidez, a cada lado de la capa espaciadora. Cuando la capa espaciadora tiene baja densidad y no contribuye mucho a la propiedad de rigidez a la flexión, se necesita una capa de revestimiento de papel a cada lado de la capa espaciadora. Cuando se aumenta la distancia entre las capas de revestimiento del papel, también se aumentará la resistencia mecánica y la rigidez a la flexión de la estructura intercalada laminada.
- Los materiales basados en celulosa adecuados para las capas espaciadoras pueden ser, por ejemplo, la denominada celulosa espumada, es decir, celulosa fibrosa en forma de espuma, que es un material fibroso, con densidad ajustable, que puede fabricarse mediante un proceso de formación de espuma.
- Una capa principal que comprende celulosa espumada tiene una densidad menor de 700 kg/m³, tal como de 100 a 600 kg/m³, tal como de 100 a 500 kg/m³, tal como de 200 a 500 kg/m³, tal como de 200 a 400 kg/m³, tal como de 300 a 500 kg/m³, tal como de 300 a 400 kg/m³. Cuanto menor sea la densidad de la capa de celulosa espumada, mayor será la rentabilidad de las materias primas consumidas, mientras que se obtuvo una mejor resistencia a las propiedades de reducción de espesor de una celulosa espumada por encima de 300 kg/m³. De acuerdo con una realización, se ha concluido que la densidad óptima de la celulosa espumada para ser utilizada en materiales de envasado laminados es de 300 a 500 kg/m³, en particular de 300 a 400 kg/m³.
- Por consiguiente, la invención permite la incorporación de un material principal de celulosa espumada en un material de envasado laminado adecuado para preparar recipientes de envasado para productos alimenticios, especialmente para productos alimenticios líquidos y semilíquidos. La laminación de una capa principal de este tipo a capas de polímero se puede llevar a cabo mediante operaciones de extrusión en estado fundido, como recubrimiento por extrusión y laminación por extrusión de las capas de polímero. La extrusión se realiza en general a temperaturas elevadas tales como, en el caso de polietilenos de baja densidad fundidos, hasta aproximadamente 300 °C. Se ha demostrado que tales temperaturas no suponen un problema importante para una capa principal que comprende

- celulosa espumada, en contraste con el caso de capas principales de otras capas de polímeros espumados. La celulosa espumada tiene una transferencia de calor baja y estabilidad térmica por encima de 300 °C, en contraste con capas de polímeros espumados en general y capas de poliolefinas espumadas en particular, que proporcionarían la alternativa de polímero espumado más realista y factible desde un punto de vista económico y medioambiental. Se ha observado que, a unas densidades relativamente bajas de 300 a 400 kg/m³, la celulosa espumada no pierde espesor de forma significativa en operaciones de laminación por extrusión, y mantiene suficiente resistencia a la deslaminación o la denominada resistencia z, para ser utilizada en laminados de envasado con el fin de la invención.
- La capa principal que comprende celulosa espumada como se describe en los aspectos y realizaciones del presente documento, proporciona además la resistencia deseada contra la deslaminación, es decir, no se deslamina fácilmente en condiciones estándar. La resistencia a la deslaminación se puede determinar, por ejemplo, con el dispositivo de prueba de energía de unión interna de Huygen que sigue TAPPI T569 y proporciona un valor de J/m² donde el material de envasado del presente documento está entre 60-300 J/m², tal como 60-250 J/m², tal como 80-200 J/m², tal como 140-200 J/m². En algunos aspectos y realizaciones, la capa principal proporciona una distancia entre una capa de barrera y una capa de sustrato de impresión exterior y, por lo tanto, permite estructuras de material de envasado laminado hechas a medida. La capa principal que comprende celulosa espumada proporciona así resistencia a la deslaminación en combinación con resistencia a la compresión en la dirección del espesor (DZ) y proporciona una distancia suficiente entre la capa de barrera y la capa decorativa.
- La celulosa espumada se puede generar mezclando fibras de celulosa y un fluido de espumación, tal como agua y opcionalmente un tensioactivo tal como dodecilsulfato de sodio (SDS). La cantidad de tensioactivo debe ser del 0,1 % en peso al 20 % en peso, tal como del 0,5 % en peso al 10 % en peso, tal como del 1 % en peso al 5 % en peso, tal como del 1,5 % en peso - 3 % en peso. Un mezclador de rotor en un generador de espuma general genera la celulosa espumada. La espuma generalmente se forma introduciendo un gas en la mezcla. El aire es un ejemplo de un gas apropiado. Otro gas adecuado es el oxígeno. Generalmente, el gas se incorpora a la mezcla mediante gas presurizado y mediante el vórtice provocado por la agitación. Generalmente, la celulosa se proporciona como una dispersión líquida que comprende fibras de celulosa. Un ejemplo de líquido es el agua. Algunos ejemplos de fibras de celulosa son las fibras basado en celulosa, tal como las fibras de pasta química, fibras de pasta químico-termomecánicas, fibras de pasta termomecánica y fibras de pasta kraft. La dispersión de fibras se puede añadir, por ejemplo, al fluido de espumación después de que el fluido (incluido el tensioactivo) haya generado una espuma. Opcionalmente, la dispersión líquida que comprende fibras de celulosa se puede combinar con el fluido de espumación antes de la espumación. Si es necesario, se puede añadir un aditivo para controlar la consistencia de la espuma. La celulosa espumada generada como se describe en el presente documento se hace pasar a través de una disposición de boquilla ("caja de entrada") donde las herramientas de presión y formación generan una banda de celulosa espumada que se enrolla en un carrete, después de secarse al menos parcialmente y almacenarse antes de su uso futuro para preparar, por ejemplo, un material de envasado. Opcionalmente, la banda de celulosa espumada se puede usar en línea, es decir, aplicar directamente capas adicionales para transformar la banda de celulosa espumada en un material de envasado laminado para envasado de alimentos líquidos o semilíquidos. En comparación con la fabricación tradicional de papel, se puede usar adecuadamente un secado adicional o modificado para lograr la sequedad y la densidad deseadas.
- En algunas realizaciones, la celulosa espumada se puede mezclar con otros materiales, por ejemplo, aditivos, y/o celulosa microfibrilar, y/o pasta refinada, y/o productos químicos o agentes de resistencia, tales como almidón y sus derivados, manogalactanos, carboximetilcelulosa, coloides de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de poliamida-poliamina-epiclorhidrina.
- Otro ejemplo de una capa espaciadora está hecha del llamado material de cartón para recipientes, que normalmente tiene una densidad bastante alta pero una menor rigidez inherente a la flexión, así como otras diferencias en las propiedades mecánicas, es decir, propiedades mecánicas aún inadecuadas en comparación con el cartoncillo de envasado de líquidos convencional, tal que la estabilidad dimensional y mecánica y, por lo tanto, la integridad y las propiedades de barrera de los envases, hechos de un laminado que tiene una capa principal de dicho material, se deterioraría cuando se fabricara mediante la fabricación convencional de un laminado de envasado.
- En particular, las capas de cartón para recipientes tienen una rigidez a la flexión sustancialmente menor en comparación con un material de envasado laminado adecuado para el envasado de líquidos. Todavía contribuye a la rigidez total a la flexión de un material de envasado laminado, sin embargo, proporcionando una capa de distancia en una construcción intercalada entre capas de revestimiento, que tienen un módulo de Young más alto, y al tener propiedades de resistencia a la compresión más altas en el plano (x-y) de la capa, que el cartoncillo convencional para el envasado de líquidos.
- El cartón para recipientes también se conoce como material de caja corrugada (CCM), y los materiales necesarios para un material de caja corrugada son un medio corrugado (o medio acanalado) que, durante su uso, se acanalan (con pocillos) y luego se dispone por pegado entre dos cartones de revestimiento planos o medios de revestimiento. Tal construcción corrugada proporciona una alta rigidez a la flexión de la estructura intercalada, debido a la capa intermedia acanalada, que actúa como una capa de distancia o espaciadora entre las dos capas de revestimiento, relativamente delgadas. Los dos tipos de papel que componen el cartón para recipientes son, por lo tanto, material de

cartón de revestimiento, también comúnmente llamado revestimiento Kraft o revestimiento de prueba, y material acanalado (o medio corrugado).

- 5 Los dos tipos de papel que componen el cartón para recipientes son el material de cartón de revestimiento y el material acanalado (o medio corrugado). Dado que el cartón para recipientes está hecho principalmente de fibras naturales de celulosa sin blanquear, generalmente es marrón o beige, aunque su tonalidad puede variar según el tipo de celulosa. Sin embargo, también hay cartones de revestimiento superior de color blanco, que tienen una capa superior blanca en una superficie y que normalmente son materiales más caros.
- 10 El cartón de revestimiento normalmente tiene una densidad menor de 850 kg/m³, tal como menor de 835 kg/m³, es marrón o beige y se compone principalmente de fibras de madera blanda, tal como fibras de abeto y pino. El acanalado es, por lo tanto, un producto de papel que normalmente se utiliza como medio de ondulación en cartoncillos corrugados para recipientes, que tiene una densidad de 600 a 750 kg/cm³, tal como de 600 a 700 kg/m³, normalmente alrededor de 650 kg/m³. El papel acanalado es de color marrón o beige y contiene principalmente fibras cortas y es, al igual que el cartón de revestimiento, generalmente un papel de bajo coste y de baja calidad, que no es en sí mismo adecuado para la fabricación de envases de cartón para líquidos. Sin embargo, cuando se utiliza como capa espaciadora en una estructura intercalada, puede funcionar bien para ese fin, y a un precio sustancialmente más bajo, si es de un tipo aprobado y se combina de la manera correcta con las capas correctas en dicho laminado de envasado.
- 15 20 El medio acanalado, sin embargo, formaría una capa espaciadora, que no es acanalada, al ser un material fibroso de menor rigidez y menor coste, que puede proporcionar una distancia suficiente en una construcción intercalada para un material de envasado de cartón para líquidos laminado. Las capas espaciadoras acanaladas, es decir, las capas espaciadoras bien formadas, no se consideran dentro del alcance de la presente invención. Los materiales de cartón corrugado tendrían implicaciones y requisitos técnicos bastante diferentes a los materiales de envasado laminados de cartón para líquidos, y no se tratarán aquí.
- 25 30 Las fibras generalmente utilizadas en la fabricación de materiales de cartón para recipientes se pueden clasificar en términos generales en dos tipos principales, fibras recicladas y nuevas, es decir, fibras vírgenes. Las propiedades del papel dependen de las características estructurales de las diversas fibras que componen la hoja. En términos generales, cuanto mayor sea el contenido de fibras vírgenes, más fuerte y rígido (mayor resistencia a la compresión) será el material acanalado o de cartón de revestimiento. El material acanalado que se ha explorado a los efectos de esta invención es un acanalado semiquímico hecho 100 % de fibras primarias hechas de madera dura, tales como abedul, de Powerflute. El abedul es una materia prima óptima para acanalar. Su estructura contiene altas concentraciones de lignina y hemicelulosa. El proceso de fabricación de pasta conserva la lignina naturalmente altamente hidrófoba y modifica la hemicelulosa restante para proteger el núcleo de celulosa suave y flexible de la fibra. Esto proporciona una mayor rigidez y propiedades de fluencia. Cuando se utiliza para el envasado de líquidos, los materiales de acanalado disponibles en el mercado deben complementarse con uno o más agentes de encolado adicionales durante la fabricación de pasta o tela de celulosa, con el fin de hacer frente a las condiciones líquidas y de alta humedad para este nuevo uso y aplicación. Se puede utilizar tecnologías de encolado y productos químicos convencionales (AKD, ASA, colofonias, etc.) para el material acanalado con el fin de cumplir con los requisitos necesarios para el producto específico.
- 35 40 45 50 55 60 El cartón de revestimiento de fibras vírgenes, se llama revestimiento kraft, mientras que el cartón de revestimiento de fibras recicladas se conoce como revestimiento de prueba. También son posibles mezclas de fibras vírgenes y recicladas. El cartón de revestimiento kraft debe tener al menos un 80 % en peso y preferentemente un 100 % en peso de fibras vírgenes. Las fibras que se utilizan para el cartón de revestimiento son más largas que las que se utilizan en el material acanalado y, dado que el cartón de revestimiento se destina originalmente a las capas exteriores, de revestimiento, de un material de cartón, también están encolados con agentes de encolado para soportar diferentes grados de humedad y condiciones de humedad. Por lo tanto, los materiales de cartón para recipientes tienen una menor rigidez a la flexión que los cartoncillos correspondientes para envasado de líquidos, pero tienen, por otro lado, un índice SCT más alto, es decir, un valor SCT más alto por unidad de gramaje en la dirección de mecanizado (DM), que un material de cartoncillo para líquidos normal, o que otros materiales de papel o celulosa que serían adecuados en este contexto. La rigidez a la flexión no se mide comúnmente en materiales de cartón para recipientes, ya que de todos modos estaban destinados a la fabricación de cartón corrugado, pero se ha medido que dichos materiales tienen una rigidez a la flexión de al menos el 30 %, tal como mínimo el 40 %, tal como mínimo el 50 % menor, que la rigidez a la flexión de un cartoncillo de cartón para líquidos, p. ej. del tipo Triplex o Duplex, a un gramaje correspondiente al excluir el gramaje del revestimiento imprimible (capa de arcilla). En general, los materiales acanalados tienen una mayor rigidez a la flexión por gramaje que los materiales de cartón de revestimiento.

65 El valor SCT es una propiedad medida por la norma internacional ISO9895, y en la que se confía para comparar entre sí diferentes materiales de cartón para recipientes. El SCT o Ensayo de Compresión Corta (*Short Compression Test*, en inglés) mide la resistencia a la compresión interna de las fibras de papel, es decir, la resistencia a la compresión en el plano de un papel, en DT y DM. Esta propiedad varía con el gramaje del papel específico medido. El gramaje de los productos de papel se mide de acuerdo con la norma ISO 536.

- Los envases hechos de un material que tiene un índice SCT más alto, tienen una mejor capacidad de apilamiento y, por lo tanto, es una medida de la resistencia a la compresión por gramaje en el plano (plano x-y) de un material de cartón. Los materiales de cartón para recipientes normalmente tienen un índice SCT de más de 30 Nm/g en DM y, por lo tanto, proporcionarían, entre otros, la resistencia a la compresión y las propiedades de capacidad de apilamiento requeridas para un laminado de cartoncillo para líquidos. Estos materiales no necesitan ser optimizados en cuanto a propiedades de rigidez a la flexión, ya que solo se utilizarán como capas espaciadoras (no acanaladas) en materiales laminados para envases de cartón para líquidos. Por tanto, considerando que estos materiales de cartón de revestimiento están originalmente destinados a las capas de revestimiento en una estructura intercalada de cartón corrugado, para los fines de la presente invención, se utilizarán como capa espaciadora en una estructura laminada, teniendo capas de revestimiento adicionales laminadas a cada lado del mismo, con el fin de proporcionar las propiedades de rigidez a la flexión requeridas para los materiales laminados de cartón para líquidos.
- Con fines comparativos, los materiales de cartoncillo para líquidos actuales tienen un índice SCT de aproximadamente 25 Nm/g, pero luego también se optimizan con respecto a todas las demás propiedades, ya que se confía en ellos como el principal proveedor de estabilidad dimensional en materiales de envasado laminados de cartón para líquidos. Al reemplazar el cartoncillo para líquidos optimizado actual con una capa espaciadora de bajo coste en una estructura intercalada en un laminado, dicha capa espaciadora debe tener un índice SCT más alto, de más de 30 Nm/g, para compensar la pérdida de propiedades al retirar el cartoncillo de última generación.
- Dado que la nueva capa espaciadora se laminará a otras capas de revestimiento en una configuración intercalada en una estructura laminada, no hay necesidad de proporcionar una superficie de impresión blanca o lisa (por ejemplo, revestida de arcilla) sobre la propia capa espaciadora. También en ese sentido, los materiales del cartón para recipientes son, por lo tanto, materiales adecuados para tal capa espaciadora.
- En cuanto a la resistencia a la humedad, estos materiales pueden tener un valor de adsorción de agua de Cobb menor de 35 g/m², para funcionar mejor en un laminado de envases de cartón para líquidos. El valor de Cobb se mide de acuerdo con la norma ISO 535 y ya lo cumplen la mayoría de los materiales de cartón de revestimiento, mientras que algunos materiales acanalados pueden necesitar un encolado adicional para ser utilizados como una capa espaciadora sin acanaladuras en un laminado de envase de cartón para líquidos. Por consiguiente, un material de cartón para recipientes en una capa principal, comprende al menos un aditivo de encolado.
- En una realización adicional, la capa espaciadora puede comprender una combinación de diferentes tipos de celulosa o papel. Si la capa espaciadora comprende celulosa espumada, la parte de celulosa espumada es al menos un 20 %, tal como al menos un 25 %, tal como al menos un 30 %, tal como al menos el 40 % del espesor de la capa principal. Los porcentajes pueden determinarse examinando la sección transversal del material de envasado en un microscopio.
- Al reducir el calibre del cartoncillo para líquidos convencional a materiales de celulosa inadecuados o de menor densidad para la capa principal, se ha observado que aparece grieta en la barrera de papel de aluminio laminada al interior de la capa principal, y ya no es hermética a la permeación de gas. Esto es una consecuencia de que el papel de aluminio no está soportado por la capa principal más débil, de modo que hay una mayor libertad de movimiento para el papel de aluminio, creando más tensión y estrés en él. Al ahorrar costes en el material de cartoncillo, se ha considerado necesario gastar más recursos en el material de barrera, para compensar la pérdida de propiedades de barrera. Otra idea, por supuesto, ha sido sustituir el papel de aluminio por una barrera diferente y mejor de alguna manera, pero hasta ahora esto se ha visto como un deseo costoso y/o una yuxtaposición costosa de varias capas de barrera diferentes que se laminan entre sí para proporcionar las propiedades de barrera requeridas.
- En otra realización, la capa principal comprende principalmente una capa de material espaciador, pero además puede comprender una o dos capas de papel integradas que tienen un módulo de Young relativamente más alto pero un espesor más bajo que la capa espaciadora, para proporcionar cierta resistencia mecánica y rigidez a la flexión al material laminado finalmente producido.
- El material laminado final puede comprender al menos uno de dichos papeles relativamente más delgados y rígidos dispuesto en cada lado de la capa espaciadora. Con una disposición de este tipo, los papeles más delgados y rígidos actúan de manera similar a los rebordes de una construcción de vigas en I o a las capas de revestimiento de una construcción intercalada, estabilizando así el intercalado mecánicamente, p. ej. con respecto a la rigidez a la flexión y la resistencia a la compresión en varias direcciones dentro del material.
- Tales capas de revestimiento de papel estabilizadoras adecuadas se pueden encontrar entre papeles Kraft delgados, papeles antigrasa o papeles pergamino. Deben tener un gramaje de 20 a 100 g/m², tal como de 30 a 70 g/m², tal como de 30 a 60 g/m² y una densidad de 600 a 1500 kg/m³.
- Normalmente, las capas de revestimiento del papel deben tener un módulo de Young de 1 a 10 GPa, tal como de 5 a 10 GPa.
- Las capas de revestimiento de papel pueden incluirse en la estructura del material laminado de diferentes maneras.

- Por ejemplo, cuando la capa espaciadora tiene mayor densidad y rigidez inherente por sí misma, tal como una capa espaciadora de material de cartón para recipientes, la capa de material principal puede comprender una capa de material acanalado y tal más delgado, una capa de revestimiento de papel más rígida o de más alta densidad en un solo lado de la capa espaciadora. Entonces, puede ser suficiente que el material laminado final tenga solo el papel de barrera de superficie compacta en el interior y una capa de revestimiento menos estabilizadora de un material diferente, tal como una película de plástico orientada, en el exterior de la capa espaciadora. Como alternativa, también se puede incluir una capa de revestimiento de papel en el módulo de material exterior que se va a laminar a la capa de material acanalado.
- La rigidez a la flexión de un laminado de material de envasado puede derivarse de los espesores y los módulos de Young de las capas individuales. Para equilibrar las propiedades mecánicas de una estructura de material laminado intercalado, las capas de revestimiento del intercalado deben estar dispuestas en cada uno de los lados respectivos de la capa espaciadora, de manera que tengan una rigidez a la extensión sustancialmente igual. La rigidez a la extensión viene dada por el producto del módulo de Young y el espesor. Esto se puede regular variando el espesor y el módulo de Young de los papeles y, cuando hay más de una de esas capas de revestimiento al papel en un lado de la capa espaciadora, existe una fórmula para calcular la rigidez total a la flexión de esa combinación particular de capas de revestimiento.
- Haciendo a medida la estructura intercalada de modo que una capa más gruesa de revestimiento de papel en el exterior pueda separarse de la capa espaciadora y al mismo tiempo constituir una capa de sustrato de impresión, que permite diferenciar el color de fondo de la impresión, textura y patrón, lo más delgada posible, pero que tiene un papel de sustrato de revestimiento de barrera de módulo de Young más alto para laminar en el módulo de material interior, la eficiencia del proceso de revestimiento de barrera también se puede aumentar, usando un sustrato más delgado y, por lo tanto, menos rollos de sustrato en, p. ej., un proceso de revestimiento al vacío. La asimetría en las propiedades de la capa de revestimiento del papel puede equilibrarse con otras capas de la estructura, de tal manera que aún se obtenga simetría frente a la línea central de la capa espaciadora y se pueda evitar el rizado.
- En una realización en la que la capa principal comprende celulosa espumada, el material laminado final puede comprender una capa de revestimiento de papel dispuesta a cada lado de la capa espaciadora, para proporcionar suficiente estabilidad al material de envasado laminado final.
- Por lo tanto, el material principal puede comprender una capa espaciadora y el papel de barrera de superficie compacta como capa de revestimiento en el primer lado (el interior) de la capa espaciadora, mientras que el módulo de material exterior también comprende una capa de revestimiento de papel, que se laminará al segundo lado (el exterior) de la capa principal y espaciadora.
- Como alternativa, la capa de material principal puede comprender una capa espaciadora y una capa integrada, orientada hacia el papel, en el segundo lado de la capa espaciadora, mientras que el módulo de material interior comprende la capa de revestimiento de papel de barrera, así laminada al primer lado de la capa principal y espaciadora. Como alternativa, el módulo de material interior puede comprender una película de polímero orientado con revestimiento de barrera, como una capa de revestimiento, para interactuar con el papel integrado en el otro lado de la capa espaciadora.
- El material principal puede comprender alternativamente una capa espaciadora y una capa de revestimiento integrada de papel en cada lado de la capa espaciadora.
- La capa espaciadora puede ser, en una realización, una capa fibrosa fabricada mediante un proceso de formación de espuma y tener un gramaje de 150 g/m² y un espesor de 600 µm y puede tener un papel de alta densidad de un gramaje de 60 a 80, tal como 70, g/m² dispuesta a cada lado de la misma.
- Al eliminar la función decorativa de la capa principal de cartoncillo para líquidos convencional actual, es decir, la superficie imprimible blanca sobre la que se puede imprimir un patrón de decoración de color, así como al menos parte de su rigidez a la flexión, de la capa principal y, en su lugar, laminar una capa principal de baja calidad a una capa de sustrato de impresión separada en el exterior de la capa principal, se puede proporcionar una mayor flexibilidad en el proceso de fabricación de laminados de envasado de aspecto diferente a un coste menor y en un tiempo de entrega más corto desde el pedido hasta la entrega. Por consiguiente, se vuelve más fácil cambiar el aspecto exterior de los recipientes de envasado, sin afectar al proceso de fabricación o las materias primas más que simplemente intercambiando el sustrato de impresión y el patrón de decoración impreso real. Una capa de sustrato de impresión puede ser blanca, marrón, coloreada, metalizada, etc. Al mismo tiempo, todavía se obtendrán recipientes de envasado mecánica y dimensionalmente estables con un buen aspecto, gracias al efecto de intercalado de las capas del laminado en su conjunto.
- Un sustrato de impresión adecuado puede ser una película de polímero prefabricada y estirada estabilizadora, que puede ser una película de polímero seleccionada del grupo que consiste en películas basadas en cualquiera de los poliésteres, tales como polietilenteréftalato (PET) orientado o no orientado, polietilenfuranoato (PEF) orientado o no orientado, polibutilenteréftalato orientado o no orientado (PBT), polietilennaftalato (PEN), poliamidas, tales como,

- poliamida no orientada u orientada (PA, OPA, BOPA), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliolefinas tales como polipropileno, polipropileno orientado mono o biaxialmente (PP, OPP, BOPP), polietilenos tales como polietileno de alta densidad (HDPE) orientado o no orientado, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y copolímeros de cicloolefina (COC), y mezclas de cualquiera de dichos polímeros, o una película multicapa que tiene una capa superficial que comprende cualquiera de dichos polímeros o mezclas de los mismos.
- 5 El sustrato de impresión puede tener una superficie imprimible que es una superficie de papel blanco revestida de arcilla, o una superficie marrón, superficie de papel natural o una película metalizada o una superficie de papel metalizado.
- 10 El módulo de material exterior se puede laminar al material principal aplicando una composición adhesiva acuosa en una cantidad de 0,5 a 4, tal como de 1 a 3 g/m² a una de las superficies que se van a adherir entre sí, y posteriormente presionándolas juntas.
- 15 El módulo de material interior se puede laminar al material principal aplicando una composición adhesiva acuosa en una cantidad de 1-4 g/m², a una de las superficies que se van a adherir entre sí, y posteriormente presionándolas juntas.
- 20 Al laminar las dos bandas de los módulos de material interior y exterior a la banda de la capa principal, se pueden utilizar diferentes métodos y materiales de laminación. La laminación por extrusión en estado fundido con un polímero de unión termoplástico fundido interyacente se ha mencionado anteriormente, y es una forma común de laminar dos bandas entre sí.
- 25 Cuando las superficies a laminar entre sí sean todas superficies basadas en papel o celulosa, habrá una buena adherencia resultante entre las superficies laminadas. Algunos tipos de superficies pueden requerir un pretratamiento oxidante de la superficie antes de adherirse a la otra superficie, o alternativamente, o además, el polímero de unión que se va a extruir en estado fundido puede comprender al menos parcialmente un polímero termoplástico adhesivo, es decir, un polímero que tiene grupos funcionales con afinidad por varias superficies, normalmente grupos anhídrido carboxílico o maleico.
- 30 Los polímeros adhesivos adecuados para las capas de unión del interior del material laminado, es decir, entre una capa termosellable exterior y la capa de sustrato revestida de barrera o de imprimación, o para unir la película de barrera a la capa principal en una capa monocapa o multicapa, como la capa laminada de unión, son los llamados polímeros termoplásticos adhesivos, tales como poliolefinas modificadas, que se basan principalmente en copolímeros de LDPE o LLDPE o, copolímeros de injerto con unidades monoméricas que contienen grupos funcionales, tales como grupos funcionales carboxílicos o glicidilo, p. ej. monómeros de ácido (met)acrílico o monómeros de anhídrido maleico (MAH), (es decir, copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) o copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA), copolímero de etileno-glicidil(met)acrilato (EG(M)A) o polietileno injertado con MAH (MAH-g-PE). Otro ejemplo de dichos polímeros modificados o polímeros adhesivos son los llamados ionómeros o polímeros de ionómero.
- 35 40 Preferentemente, la poliolefina modificada es un copolímero de ácido acrílico de etileno (EAA) o un copolímero de ácido metacrílico de etileno (EMAA).
- 45 Los correspondientes adhesivos termoplásticos basados en polipropileno modificado o capas de unión también pueden ser útiles, dependiendo de los requisitos de los recipientes de envasado terminados.
- 50 55 Tales capas de polímero adhesivo o capas de unión normalmente se aplican junto con la capa exterior respectiva o capas de unión de principal a barrera adicionales en una operación de revestimiento por coextrusión. El adhesivo se puede aplicar como una solución o composición adhesiva acuosa, y se puede aplicar sobre una de las superficies a laminar entre sí, y luego unirse con la otra superficie en una estación de laminación, que implica uno o más rodillos de contacto para laminación por presión.
- 60 65 Preferentemente y, en general, para aplicar la menor presión posible a una capa espaciadora más débil y de baja densidad, solo debe haber un rodillo de contacto para laminación en una estación de laminación. Es posible, sin embargo, que varios, en algunas realizaciones puede ser ventajoso disponer de rodillos de contacto consecutivos, aplicando una presión más baja al rodillo de contacto, pero con varios rodillos de contacto consecutivos, o con una disposición de contacto ampliada, para mejorar la adherencia.
- Los materiales de envasado laminados de la invención tienen un mayor contenido de fibras y materiales provenientes de recursos renovables, lo cual es ventajoso desde un punto de vista medioambiental. Adicionalmente, por una mayor proporción de fibras de celulosa en el material, puede volverse más fácil de manejar en los procesos de reciclaje, en particular cuando también se puede disminuir la cantidad proporcional de capas de polímero termoplástico y papel de aluminio simultáneamente. Este es, por ejemplo, un efecto ventajoso, cuando la laminación de módulos basados en celulosa se puede realizar mediante laminación por absorción de adhesivo acuoso, es decir, un método de laminación en donde solo se aplica una cantidad muy pequeña de adhesivo de polímero y se unen las dos superficies a laminar juntas, mientras que el medio acuoso o disolvente se absorbe en la banda de fibras de celulosa de la(s) capa(s)

- laminada(s) y no se necesita más secado o calentamiento. Por tanto, aunque se necesita menos material de unión termoplástico, tal como en la laminación por extrusión en estado fundido, se aumenta la proporción relativa de capas de papel o material basado en celulosa en el material de envasado y, adicionalmente, las capas de barrera pueden tener un calibre inferior, debido a combinaciones eficientes de propiedades de las diversas capas de material incluidas en el material de envasado laminado.
- Los polímeros termoplásticos adecuados para las capas herméticas a los líquidos termosellables más exterior e interior en el material de envasado laminado de la invención, son poliolefinas tales como polietileno y homo- o co-polímeros de polipropileno, preferentemente polietilenos y más preferentemente polietilenos seleccionados del grupo que consiste en polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietilenos de metaceno de catalizador de sitio único (m-LLDPE) y mezclas o copolímeros de los mismos. De acuerdo con una realización preferida, la capa más exterior termosellable y hermética a los líquidos es un LDPE, mientras que la capa más interna termosellable y hermética a los líquidos está compuesta por una mezcla de m-LLDPE y LDPE para obtener unas propiedades óptimas de laminación y termosellado. Las capas de polímeros termoplásticos exterior e interior pueden aplicarse mediante revestimiento por (co)extrusión del polímero fundido hasta un espesor deseado. De acuerdo con otra realización, las capas exterior y/o interior herméticas a los líquidos y termosellables pueden aplicarse en forma de películas prefabricadas, orientadas o no orientadas. La capa más externa del polímero termoplástico termosellable, hermética a líquidos y protectora puede aplicarse alternativamente por medio de un revestimiento de dispersión acuosa de un polímero termoplástico, cuando solo se desea un bajo espesor de tal capa exterior, o cuando dicho proceso es preferible por otras razones.
- Los mismos materiales termoplásticos basados en poliolefina, en particular polietilenos, como se han mencionado anteriormente con respecto a las capas más externas e internas, también son adecuados en la unión de capas en el interior del material laminado, es decir, entre una capa principal o de núcleo, tal como papel o cartoncillo, y un material preliminado, incluyendo una película de barrera u otra capa de película.
- En el caso de que el papel de barrera de superficie compacta solo proporcione un nivel bajo de propiedades de barrera de gas, puede ser posible que haya capas de barrera adicionales que impliquen un sustrato de película que tenga un recubrimiento de barrera, tal como un recubrimiento de barrera aplicado como una película líquida o aplicado como una dispersión, o un recubrimiento de barrera depositado por vapor.
- Un sustrato de película adecuado para películas de barrera de este tipo puede ser una película de polímero seleccionada del grupo que consiste en películas basadas en cualesquier poliésteres, tales como polietilenterefタルato (PET) orientado o no orientado, polietilenfuranoato (PEF) orientado o no orientado, polibutilenterefタルato (PBT) orientado o no orientado, polietilennafタルato (PEN), poliamidas, tales como, poliamida orientada o no orientada (PA, OPA, BOPA), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliolefinas tales como polipropileno, polipropileno orientado mono- o biaxialmente (PP, OPP, BOPP), polietilenos tales como polietileno de alta densidad (HDPE) orientado o no orientado, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y copolímeros de cicloolefina (COC), y mezclas de cualquiera de dichos polímeros, o una película multicapa que tiene una capa superficial que comprende cualquiera de dichos polímeros o mezclas de los mismos.
- De acuerdo con algunas realizaciones, las propiedades de barrera pueden ser proporcionadas por una capa o multicapa de polímero, o una película de uno o más polímeros barrera, mientras que en otras realizaciones un polímero de una película tiene solo como propósito proporcionar un sustrato para aplicar posteriormente un recubrimiento de barrera.
- Por lo tanto, otras propiedades de barrera contra el oxígeno pueden proporcionarse mediante revestimientos de película líquida delgada, por ejemplo, polímeros de barrera que se revisten en forma de dispersión o solución en un medio líquido o disolvente, sobre un sustrato, tal como un sustrato de papel o película de polímero, y posteriormente se secan en capas delgadas de barrera. Es importante que la dispersión o solución sea homogénea y estable, para dar como resultado un revestimiento uniforme con propiedades de barrera uniformes. Son ejemplos de polímeros adecuados para composiciones acuosas alcoholes polivinílicos (PVOH), alcoholes etilenvinílicos dispersables en agua (EVOH) o polímeros dispersables o solubles en agua basado en polisacáridos. Tales capas revestidas por dispersión o las denominadas capas revestidas con película líquida (LFC) pueden hacerse muy delgadas, hasta décimas de gramo por m², y puede proporcionar capas homogéneas de alta calidad, siempre que la dispersión o solución sea homogénea y estable, es decir, esté bien preparada y mezclada. El PVOH tiene excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno en condiciones secas y también proporciona muy buenas propiedades de barrera contra olores, es decir, la capacidad de evitar que las sustancias olorosas entren en el recipiente de envasado desde el entorno circundante, p. ej., en una nevera o en un trastero, capacidad que le hace importante para el almacenaje a largo plazo de los envases. Adicionalmente, tales capas de polímero revestidas con película líquida de polímeros dispersables o solubles en agua a menudo proporcionan una buena adherencia interna a las capas adyacentes, lo que contribuye a una buena integridad del recipiente de envasado final.
- Adecuadamente, el polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en polímeros basados en alcohol vinílico, tales como PVOH o EVOH dispersable en agua, polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, nanofibrillas de celulosa (CNF), celulosa nanocristalina (NCC), hemicelulosa o quitosano u otros derivados de la

celulosa, cloruro de polivinilideno (PVDC) dispersable en agua o poliésteres dispersables en agua, o combinaciones de dos o más de ellos.

Más preferentemente, el aglutinante polimérico se selecciona del grupo que consiste en PVOH, EVOH dispersable en agua, polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, quitosano u otros derivados de la celulosa, o combinaciones de dos o más de ellos.

Tales polímeros de barrera se aplican adecuadamente por medio de un proceso de revestimiento de película líquida, es decir, en forma de dispersión o solución acuosa o basada en disolvente que, en la aplicación, se extiende a una capa delgada y uniforme sobre el sustrato y luego se seca.

Las composiciones acuosas generalmente tienen ciertas ventajas ambientales. Preferentemente, la composición de barrera gas-líquido está basada en agua, porque dicha composición suele tener también una mejor compatibilidad con el medio ambiente de trabajo que los sistemas basados en disolventes.

Como se ha mencionado de forma breve anteriormente, se puede incluir un polímero o compuesto con grupos funcionales de ácido carboxílico, para mejorar las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno de un revestimiento de PVOH. Adecuadamente, el polímero con grupos de ácido carboxílico funcional se selecciona entre copolímero de ácido acrílico de etileno (EAA) y copolímeros de ácido metacrílico de etileno (EMAA) o mezclas de los mismos. Una mezcla de capa de barrera particularmente preferida consiste en PVOH, EAA y un compuesto laminar inorgánico. Luego, el copolímero de EAA se incluye en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 1-20 % en peso, basado en el peso del revestimiento seco.

Otros ejemplos de aglutinantes de polímeros que proporcionan propiedades de barrera contra el oxígeno, adecuados para revestimiento de película líquida, son los polisacáridos, en particular almidón o derivados del almidón, tal como preferentemente almidón oxidado, almidón catiónico y almidón hidroxipropilado. Son ejemplos de tales almidones modificados el almidón de patata oxidado con hipoclorito (Raisamyl 306 de Raisio), almidón de maíz hidroxipropilado (Cerestar 05773), etc. Sin embargo, también otras formas de almidón y derivados de polisacáridos pueden proporcionar propiedades de barrera contra gases en algún nivel.

Lo más preferentemente, sin embargo, el polímero de barrera de gas es PVOH, porque tiene todas las buenas propiedades mencionadas anteriormente, es decir, propiedades de formación de película, propiedades de barrera de gas, rentabilidad, compatibilidad con alimentos y propiedades de barrera contra olores.

Una composición de barrera de gas basada en PVOH funciona mejor cuando el PVOH tiene un grado de saponificación de al menos el 98 %, preferentemente de al menos 99 %, aunque el PVOH con grados más bajos de saponificación también proporcionará propiedades de barrera al oxígeno.

De acuerdo con una realización adicional, la composición líquida puede comprender además partículas inorgánicas para mejorar aún más las propiedades de barrera contra el oxígeno gaseoso.

El material aglutinante polimérico puede mezclarse, por ejemplo, con un compuesto inorgánico que tiene forma laminar o forma de escamas. Por la disposición en capas de las partículas inorgánicas en forma de escamas, una molécula de gas oxígeno tiene que migrar un camino más largo, por una trayectoria tortuosa, a través de la capa de barrera de oxígeno, que el camino recto normal a través de una capa de barrera.

El compuesto laminar inorgánico es el llamado compuesto de nanopartículas disperso a un estado exfoliado, es decir, las laminillas del compuesto inorgánico en capas se separan entre sí por medio de un medio líquido. Por lo tanto, el compuesto en capas preferentemente se puede hinchar o escindir mediante la dispersión o solución de polímero, que en la dispersión ha penetrado en la estructura en capas del material inorgánico. También se puede hinchar con un disolvente antes de añadirlo a la solución de polímero o a la dispersión de polímero. Por tanto, el compuesto laminar inorgánico se dispersa hasta un estado deslamado en la composición de barrera de gas líquido y en la capa de barrera seca. Hay muchos minerales de nanoarcilla químicamente adecuados, pero las nanopartículas preferidas son las de montmorillonita, tales como la montmorillonita purificada o la montmorillonita intercambiada con sodio (Na-MMT). El compuesto laminar inorgánico de tamaño nanométrico o mineral arcilloso tiene preferentemente una relación de aspecto de 50-5000 y un tamaño de partícula de hasta aproximadamente 5 µm en el estado exfoliado.

Las partículas inorgánicas adecuadas consisten principalmente en partículas de bentonita laminar que tienen una relación de aspecto de 50 a 5000.

Preferentemente, la capa de barrera incluye de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso y, lo más preferentemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso, del compuesto laminar inorgánico basado en el peso seco del revestimiento. Si la cantidad es demasiado baja, las propiedades de barrera contra gases de la capa de barrera revestida y seca no mejorarán notablemente en comparación con cuando no se usa ningún compuesto laminar inorgánico. Si la cantidad es demasiado alta, la composición líquida se volverá más difícil de aplicar como revestimiento

y más difícil de manejar en tanques de almacenamiento y conductos del sistema aplicador. Preferentemente, la capa de barrera incluye de aproximadamente 99 a aproximadamente 60 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 99 a aproximadamente 70 % en peso y, lo más preferentemente, de aproximadamente 95 a aproximadamente 80 % en peso del polímero basado en el peso del revestimiento seco. Un aditivo, tal como un estabilizador de dispersión o similar, puede incluirse en la composición de barrera de gas, preferentemente en una cantidad de no más del 1 % en peso basado en el revestimiento seco. El contenido seco total de la composición es preferentemente del 5 al 15 % en peso, más preferentemente del 7 al 12 % en peso.

De acuerdo con una realización preferida diferente, las partículas inorgánicas consisten principalmente en partículas laminares de talco que tienen una relación de aspecto de 10 a 500. Preferentemente, la composición comprende una cantidad del 10 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 40 % en peso de las partículas de talco, basado en el peso seco. Por debajo del 20 % en peso, no hay un aumento significativo en las propiedades de barrera de gas, mientras que por encima del 50 % en peso, la capa revestida puede ser más quebradiza y rompible, porque hay menos cohesión interna entre las partículas de la capa. El aglutinante de polímero parece estar en una cantidad demasiado baja para rodear y dispersar las partículas y laminarlas entre sí dentro de la capa. El contenido seco total de tal composición de barrera líquida de PVOH y partículas de talco puede estar entre el 5 y el 25 % en peso.

Se pueden lograr propiedades de barrera contra el oxígeno sorprendentemente buenas cuando se utilizan partículas de sílice coloidal, que exhiben un tamaño de partícula de 3-150 nm, preferentemente 4-100 nm e incluso más preferentemente 5-70 nm, partículas que son preferentemente amorphas y esféricas. Además, el uso de partículas de sílice coloidal tiene la ventaja de que la composición de barrera líquida se puede aplicar con un contenido seco de 15-40 % en peso, preferentemente 20-35 % en peso e incluso más preferentemente 24-31 % en peso, por lo que se reduce la demanda de secado forzado.

Alternativas menos preferidas de partículas inorgánicas de acuerdo con la invención son partículas de caolín, mica, carbonato de calcio, etc.

El aglutinante polimérico preferido, también cuando se emplean partículas inorgánicas para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno, es PVOH, en parte debido a sus propiedades ventajosas mencionadas anteriormente. Asimismo, el PVOH es ventajoso desde el punto de vista de la mezcla, es decir, generalmente es fácil dispersar o exfoliar partículas inorgánicas en una solución acuosa de PVOH para formar una mezcla estable de PVOH y partículas, permitiendo así una buena película revestida con una composición y morfología homogéneas.

La capa de barrera de gas oxígeno se puede aplicar en una cantidad total de 0,1 a 5 g/m², preferentemente de 0,5 a 3,5 g/m², más preferentemente de 0,5 a 2 g/m², en peso seco. Por debajo de 0,5 g/m², probablemente no habrá ningún efecto de mayor llenado y cierre de poros en la superficie de un sustrato y no se lograrán propiedades de barrera de gas en absoluto, mientras que por encima de 5 g/m², la capa revestida no aportará rentabilidad al laminado de envasado, debido al alto coste de los polímeros de barrera en general y debido al alto coste de la energía para evaporar el líquido. Se puede lograr un nivel reconocible de barrera de oxígeno con PVOH a 0,5 g/m² y superior, y se logra un buen equilibrio entre propiedades de barrera y costes entre 0,5 y 3,5 g/m².

La capa de barrera de gas oxígeno se puede aplicar en dos etapas consecutivas con secado intermedio, como dos capas parciales. Cuando se aplica en dos capas parciales, cada capa se aplica adecuadamente en cantidades de 0,1 a 2,5 g/m², preferentemente de 0,5 a 1 g/m², y permite una capa total de mayor calidad a partir de una menor cantidad de composición de barrera de gas-líquido. Las dos capas parciales se pueden aplicar en una cantidad de 0,5 a 2 g/m² cada, preferentemente de 0,5 a 1 g/m² cada una.

Otros revestimientos de barrera adicionales también se pueden aplicar mediante deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD) sobre la superficie de un sustrato, tal como un sustrato de papel de barrera de superficie compacta o un material de película. El propio material del sustrato también puede contribuir con algunas propiedades, pero sobre todo debe tener propiedades superficiales apropiadas, adecuadas para recibir un revestimiento de deposición de vapor, y debería funcionar de manera eficiente en un proceso de deposición de vapor.

Las capas delgadas depositadas en fase vapor normalmente tienen un espesor de nanómetros, es decir, tienen un espesor del orden de magnitud de nanómetros, por ejemplo de 1 a 500 nm (de 50 a 5.000 Å), preferentemente de 1 a 200 nm, más preferentemente de 1 a 100 nm y, lo más preferentemente, de 1 a 50 nm.

Un tipo común de revestimiento por deposición de vapor, a menudo tiene algunas propiedades de barrera, en particular propiedades de barrera al vapor de agua, son las llamadas capas de metalizado, p. ej. revestimientos de deposición física de vapor (PVD) de aluminio metálico.

Tal capa depositada en fase vapor, que consiste sustancialmente en aluminio metálico puede tener un espesor de 5 a 50 nm, que corresponde a menos del 1 % del material metálico de aluminio presente en un papel de aluminio de espesor convencional para envasado, es decir, 6,3 µm. Si bien los revestimientos metálicos por deposición de vapor requieren significativamente menos material metálico, solo proporcionan un bajo nivel de propiedades de barrera contra el oxígeno, como máximo, y deben combinarse con otro material de barrera contra gases para proporcionar un

material laminado final con suficientes propiedades de barrera. Por otro lado, puede complementar una capa de barrera de gas adicional, que no tiene propiedades de barrera al vapor de agua, pero que es bastante sensible a la humedad.

5 Otros ejemplos de revestimientos por deposición de vapor son los revestimientos de óxido de aluminio (AlO_x) y óxido de silicio (SiO_x). En general, tales revestimientos de PVD son más frágiles y menos adecuados para su incorporación en materiales de envasado mediante laminación. Las capas metalizadas como excepción tienen propiedades mecánicas adecuadas para el material de laminación a pesar de estar hechas por PVD, sin embargo, generalmente proporcionan una barrera más baja para el oxígeno gaseoso.

10 Se pueden aplicar otros revestimientos que se han estudiado para materiales de envasado laminados mediante un método de deposición química de vapor mejorada con plasma (PECVD), en donde un vapor de un compuesto se deposita sobre el sustrato en circunstancias más o menos oxidantes. Los revestimientos de óxido de silicio (SiO_x), por ejemplo, también pueden aplicarse mediante un proceso PECVD, y luego puede obtener muy buenas propiedades de barrera en ciertas condiciones de revestimiento y recetas de gas. Lamentablemente, los revestimientos de SiO_x muestran malas propiedades de adherencia cuando se laminan mediante laminación por extrusión en estado fundido a poliolefinas y otras capas de polímeros adyacentes, y el material laminado se expone a condiciones de envasado húmedas o muy húmedas. Se necesitan adhesivos o polímeros adhesivos especiales y costosos para alcanzar y mantener una adherencia suficiente en un laminado de envasado del tipo destinado al envasado de cartón para líquidos.

25 El revestimiento de deposición de vapor puede ser una capa de barrera de carbono hidrogenado amorfo aplicada mediante un proceso de deposición de vapor químico mejorado con plasma, PECVD, lo que se denomina carbono tipo diamante (DLC). DLC define una clase de material de carbono amorfo que muestra algunas de las propiedades típicas del diamante. Preferentemente, un gas de hidrocarburo, tal como, p. ej., acetileno o metano, se utiliza como gas de proceso en el plasma para producir el revestimiento. Como se ha señalado anteriormente, ahora se ha visto que tales revestimientos de DLC, proporcionan una adherencia buena y suficiente a las capas adyacentes de polímero o adhesivo en un material de envasado laminado en condiciones de ensayo en húmedo. Se ha observado una compatibilidad de adherencia especialmente buena con las capas poliméricas laminadas adyacentes, es decir, capas de polímero que se adhieren o revisten el revestimiento de barrera de DLC, con poliolefinas y, en particular, con polietileno y los copolímeros basados en polietileno.

30 El revestimiento de barrera de DLC proporciona así buenas propiedades de barrera e integridad a los recipientes de envasado llenos de líquido fabricados a partir de un laminado de envasado que comprende una película de barrera o papel de barrera que tiene el revestimiento de barrera, aportando buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades de barrera para diversas sustancias que migran a través de tales materiales laminados en dirección hacia dentro o hacia fuera desde un envase lleno, así como dando como resultado una excelente adherencia a las capas de polímero adyacentes en un laminado. Por consiguiente, una película de barrera de una capa de sustrato de un poliéster o poliamida, que tiene un revestimiento de barrera de DLC puede proporcionar un laminado de envasado y un recipiente de envasado con propiedades de barrera contra el oxígeno, así como propiedades de barrera contra el vapor de agua, para el almacenamiento a temperatura ambiente a largo plazo, tal como durante hasta 2-6 meses, tal como durante hasta 12 meses. Asimismo, el revestimiento de barrera de DLC proporciona buenas propiedades de barrera a diversas sustancias de aroma y sabor presentes en el producto alimenticio envasado, a sustancias de bajo peso molecular que posiblemente aparezcan en las capas adyacentes de materiales, y a olores y otros gases distintos del oxígeno. Además, el revestimiento de barrera de DLC, exhibe buenas propiedades mecánicas, como revestido sobre un sustrato de película de polímero, cuando se lama en un laminado de envasado basado en cartón, resistir la laminación y posterior formación de plegado del laminado de envasado y sellarlo en envases llenos.

35 Los revestimientos de DLC tienen además la ventaja de ser fáciles de reciclar, sin dejar residuos en el contenido reciclado que contengan elementos o materiales que no existen naturalmente en la naturaleza y nuestro entorno circundante.

40 El uso de los polímeros adhesivos descritos anteriormente no debería ser necesario para una unión suficiente, en particular, con capas metalizadas o revestimientos de barrera de DLC de la invención. La adherencia del metalizado a las capas de polietileno es buena, y también se ha concluido una adherencia suficiente y adecuada a las capas de poliolefina como capas adyacentes con respecto a DLC, a un nivel de al menos 200 N/m, tal como al menos 300 N/m. Las mediciones de adherencia se realizaron a temperatura ambiente con un aparato de ensayo de fuerza de desprendimiento de 180° grados (Telemetric Instrument AB), 24 h después de la laminación de LDPE. El desprendimiento se realizó en la interfaz DLC/LDPE, siendo el brazo de desprendimiento la película de barrera. Se añadieron gotas de agua destilada a la interfaz desprendida durante el desprendimiento para evaluar también la adherencia en condiciones húmedas, es decir, las condiciones cuando el material de envasado laminado se ha saturado con la migración de humedad a través de las capas de material, del líquido almacenado en un recipiente de envasado hecho del material laminado, y/o por almacenamiento en un ambiente mojado o muy húmedo. El valor de adherencia dado se da en N/m y es un promedio de 6 mediciones.

45 Una adherencia en seco de más de 200 N/m garantiza que las capas no se deslaminan en condiciones normales de

fabricación del envase, p. ej., al doblar y plegar el material laminado. Una adherencia en húmedo de este mismo nivel asegura que las capas del laminado de envasado no se deslaminan después del llenado y la formación del envase, durante el transporte, la distribución y el almacenamiento. La capa de polímero de unión interior se puede revestir directamente sobre el sustrato de película de polímero que tiene revestida una capa de barrera de DLC, mediante el uso de técnicas y máquinas comunes, p. ej. los utilizados para la laminación de un papel de aluminio, en particular, laminación en caliente (extrusión) de la capa de polímero de un polímero fundido sobre el revestimiento de barrera de DLC. Del mismo modo, es posible utilizar una película de polímero prefabricada y unirla directamente a la película portadora revestida de barrera fundiéndola localmente, p. ej. aplicando calor con un cilindro caliente o un rodillo calentado. De lo anterior, es evidente que la película de barrera DLC se puede manejar de manera similar a una barrera de papel de aluminio en los métodos de laminación y conversión en un material de envasado laminado, es decir, mediante laminación por extrusión y revestimiento por extrusión. Los equipos y métodos de laminación no requieren ninguna modificación, por ejemplo, añadiendo polímeros adhesivos específicos o capas de unión/aglutinante según sea necesario en los materiales revestidos con plasma. Asimismo, la nueva película de barrera que incluye la capa de barrera de DLC que la reviste se puede hacer tan delgada como un papel de aluminio, sin afectar negativamente a las propiedades de barrera en el envase final del alimento.

Al fabricar un material de envasado laminado de la invención, se ha visto que en los laminados asimétricos que tienen estructuras de capas con propiedades de rigidez a la extensión desiguales en los dos lados de la capa espaciadora, puede aparecer un problema llamado rizado inducido por la humedad, es decir, el material plano no permanece plano cuando se encuentra sobre una superficie plana, pero se enrolla de manera que los bordes se elevan y se doblan uno hacia el otro por encima del plano de la parte plana del material de envasado. Otra ventaja con los paneles laterales laminados planos en un recipiente de envasado, es que se mejorará la rigidez del agarre. Esto se debe a que los paneles rectos están libres de "imperfecciones" iniciales, es decir, deflexión. Naturalmente, habrá menos problemas al pasar un material de envasado plano a través de las máquinas llenadoras, que uno rizado y torcido.

Se ha visto que el rizado se evita principalmente haciendo coincidir las capas de revestimiento con el papel a cada lado de la capa espaciadora, para que tengan la misma rigidez a la extensión total. Al hacer esto, se ha visto sorprendentemente que también aumentará la resistencia a la compresión del laminado en la dirección x-y, debido a la planitud de los paneles de material laminado. Esto significa, por ejemplo, que los recipientes de envasado plegados del material de envasado laminado pueden apilarse unos encima de otros durante la distribución y el almacenamiento con una carga incluso mayor que los envases para alimentos líquidos comercializados actualmente.

De esto se deduce, que los envases fabricados con dichos materiales de envasado laminados de dimensiones simétricas, que tienen una capa de revestimiento de papel a cada lado de la capa espaciadora en un intercalado, pueden obtener una integridad mejorada del envase, es decir, se mejora la integridad del envase y los materiales laminados son menos propensos a dañarse y agrietarse en las capas de barrera por el mero manejo y transporte.

Si las propiedades mecánicas del material intercalado se equilibran de esta manera, las diversas capas laminadas, incluyendo las capas de barrera, que protegen los alimentos envasados contra el oxígeno que migra lentamente y otros gases y vapores, también serán más resistentes a los daños y la deslaminación y, como consecuencia, se produce también una mejora desde este punto de vista la integridad del envase lleno y sellado.

Por tanto, otro aspecto de la mejora de la integridad del envase, es mejorar la adherencia entre las distintas capas. Se obtiene una adherencia inicial particularmente buena entre revestimientos de barrera revestidos por dispersión o solución que tienen funcionalidad hidrófila, tal como grupos hidroxilo y grupos carboxílicos, y capas adyacentes, como por ejemplo poliolefinas y polietilenos. También se ha demostrado que los revestimientos metalizados depositados en fase vapor y los revestimientos de DLC PECVD proporcionan muy buenas propiedades de adherencia a las capas y películas de polímeros orgánicos adyacentes, de modo que no se deba usar imprimación o adhesivo extra entre estos y sus capas adyacentes en los materiales de envasado laminados.

A pesar de ello, se ha demostrado que, al menos en lo que respecta a las capas de recubrimiento de barrera metalizadas, una adhesión más mejorada mediante el laminado a capas adyacentes de polímeros de ligadura o polímeros adhesivos, también mejora sorprendentemente las propiedades de barrera contra el oxígeno del material laminado aún más y en un grado mayor que nadie podría imaginar.

Se pueden proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno adicionales incluyendo además una capa de un polímero que actúe como barrera para la migración de ácidos grasos libres, tal como la poliamida en el primer material prelaminado que se ha de laminar a la capa principal. En particular, cuando se añade una poliamida en el lado interno de una capa de barrera de metal, esto evita que los ácidos grasos del producto alimenticio envasado migren desde el alimento hacia la capa de barrera de metal y, de este modo, las propiedades de barrera de la capa de barrera se pueden mantener intactas y la adhesión de las capas de polímero internas (sello térmico) a la barrera de metal se puede mantener durante un tiempo de vida útil más prolongado.

La capa de barrera de poliamida puede comprender un 50 % en peso o más de la poliamida y el resto de etileno-alcohol vinílico (EVOH) o polietilentereftalato (PET) o un polímero similar compatible con la poliamida y proporcionar también propiedades de barrera frente a la migración de ácidos grasos libres, y se puede aplicar en una cantidad de

3 a 12 g/m², tal como de 3 a 10 g/m² tal como de 3 a 8 g/m², tal como de 3 a 6 g/m², dependiendo de los requisitos del producto alimenticio que se ha de llenar y el balance con los costes de los materiales utilizados.

- 5 De acuerdo con una realización adicional, la capa de barrera de poliamida comprende un polímero de poliamida aromática o semiaromática. Tales poliamidas pueden proporcionar unas propiedades de barrera mejores frente a la migración de ácidos grasos libres, y esta es la razón por la cual tal combinación es particularmente favorable para el envasado de zumos de fruta y similares. Sin embargo, la poliamida más común adecuada para el fin de obtener materiales de envasado laminados rentables y una fabricación sencilla de tales estructuras laminadas recubiertas por coextrusión es PA-6.
- 10 Una capa de revestimiento de papel que funciona especialmente bien para el exterior del laminado de envasado, puede ser un papel antigrasa o un papel de alta densidad que también tenga una superficie alisada y prerrevestida para un posterior revestimiento de barrera, en particular revestimiento de barrera de deposición de vapor. La capa de revestimiento de papel en el exterior de la capa principal puede ser, en una realización, un papel de barrera de superficie compacta igual o diferente, revestido o sin revestir, como el laminado en el interior de la capa principal. Por supuesto, una capa de revestimiento de papel de este tipo contribuiría entonces más a la barrera contra el oxígeno del laminado de envasado final.
- 15 De acuerdo con otra realización más, se puede obtener un envase basado en materiales biológicos y renovables en la medida de lo posible. Por ejemplo, se puede producir un material de envasado, que tiene capas espaciadoras o principales basadas en celulosa, capas de revestimiento de papel que tienen propiedades de barrera y que además comprenden revestimientos de barrera muy delgados o nano-delgados. Además, los polímeros termoplásticos se pueden producir a partir de materia vegetal u orgánico, tal como el llamado polietileno verde.
- 20 De acuerdo con otra realización más, se puede obtener un envase basado en materiales biológicos y renovables en la medida de lo posible. Por ejemplo, se puede producir un material de envasado, que tiene capas espaciadoras o principales basadas en celulosa, capas de revestimiento de papel que tienen propiedades de barrera y que además comprenden revestimientos de barrera muy delgados o nano-delgados. Además, los polímeros termoplásticos se pueden producir a partir de materia vegetal u orgánico, tal como el llamado polietileno verde.
- 25 Asimismo, los adhesivos o polímeros adhesivos utilizados en la operación de laminación en el material de envasado laminado final pueden ser totalmente de origen biológico y utilizarse solo en cantidades muy bajas, lo que aumenta aún más la proporción relativa de contenido renovable, y también de fibra de celulosa.
- 30 De acuerdo con otro aspecto de los materiales de envasado laminados obtenidos, las capas termosellables más externas del material laminado pueden proporcionarse como una o dos películas prefabricadas. Por tanto, tal película puede preliminararse a la capa de barrera, en un primer material preliminado que se laminará en el primer lado de la capa principal, y/o se preliminará en una capa superficial exterior impresa y decorada para ser laminada en el segundo lado de la capa principal. Cuando las películas se laminan previamente a capas de barrera o capas impresas y decoradas, puede ser por mera laminación por presión de calor de las películas a las otras capas, especialmente si una capa prerrevestida o integrada de un polímero adhesivo como EAA o EMAA está presente en una de las superficies de laminación. Como alternativa, se puede aplicar mediante laminación por extrusión en estado fundido, que es más caro debido al mayor consumo de polímero de extrusión en estado fundido interyacente, o por el prerrevestimiento con una pequeña cantidad de un adhesivo acuoso que puede penetrar en al menos una superficie basada en papel o celulosa que se va a laminar, sin necesidad de ninguna etapa de secado.
- 35 De acuerdo con otro aspecto de los materiales de envasado laminados obtenidos, las capas termosellables más externas del material laminado pueden proporcionarse como una o dos películas prefabricadas. Por tanto, tal película puede preliminarse a la capa de barrera, en un primer material preliminado que se laminará en el primer lado de la capa principal, y/o se preliminará en una capa superficial exterior impresa y decorada para ser laminada en el segundo lado de la capa principal. Cuando las películas se laminan previamente a capas de barrera o capas impresas y decoradas, puede ser por mera laminación por presión de calor de las películas a las otras capas, especialmente si una capa prerrevestida o integrada de un polímero adhesivo como EAA o EMAA está presente en una de las superficies de laminación. Como alternativa, se puede aplicar mediante laminación por extrusión en estado fundido, que es más caro debido al mayor consumo de polímero de extrusión en estado fundido interyacente, o por el prerrevestimiento con una pequeña cantidad de un adhesivo acuoso que puede penetrar en al menos una superficie basada en papel o celulosa que se va a laminar, sin necesidad de ninguna etapa de secado.
- 40 Dentro de la búsqueda general de reducir los costes de los materiales de envasado laminados, es un objetivo combinar propiedades en las diversas capas de manera que se necesiten la menor cantidad posible de capas adicionales.
- 45 Cuando el cartoncillo convencional de envasado de líquidos del laminado de envases de hoy en día se reemplace por el de bajo coste, capas principales inadecuadas, lo que permite un importante ahorro de costes, pueden gastarse en cambio recursos adicionales en varios sustratos decorativos hechos a medida para imprimir y decorar el material de envasado laminado. Dado que la capa principal es una capa espaciadora, ya no constituirá una superficie de impresión, es decir, una superficie para ser impresa, la costosa capa de arcilla se puede omitir de la capa principal y se puede obtener una superficie de impresión suave y blanca por otros medios, en el sustrato de impresión exterior del papel de revestimiento, que se laminará al lado exterior de la capa principal. Dicho sustrato de impresión puede ser, por ejemplo, una película coloreada o metalizada o una capa de revestimiento de papel imprimible blanco. Como alternativa, un papel blanco para proporcionar la superficie de fondo de impresión blanca puede preliminararse en una película transparente, que se imprime antes de laminar en su parte posterior, es decir, una película impresa al revés, de modo que la decoración impresa se dirija hacia la superficie del papel blanco y esté protegida por el sustrato de película transparente. Por tanto, la impresión y la laminación a una capa exterior blanca de papel y, posiblemente, la laminación posterior a las capas exteriores termosellables pueden tener lugar en una operación de laminación previa con el fin de proporcionar un material preliminado para el exterior, del material de envasado laminado.
- 50 Con el fin de proporcionar aún más propiedades de barrera para la luz y blancura, tal película o papel puede comprender material de relleno blanco o, en el caso del papel, una capa de arcilla, también o en su lugar, una capa metalizada. Para algunos productos y aspectos de los recipientes de envasado, se prefiere una superficie de impresión metalizada, y en otros casos una superficie de impresión coloreada o una superficie de impresión de celulosa natural de color marrón. Al separar la capa de la superficie de impresión de la capa principal, se hace posible la versatilidad en posibles aspectos exteriores y esta es una ventaja adicional del modelo de laminación modular de tres partes de esta invención. Incluso se pueden incluir más capas de barrera contra el oxígeno en el segundo material preliminado para mejorar el rendimiento de barrera total del material laminado final.

Ejemplos y descripción de los dibujos

- En lo sucesivo, se describirán realizaciones preferidas de la invención con referencia a los dibujos, de los que:
- 5 La Figura 1a muestra una vista esquemática, en sección transversal, de un ejemplo específico de un material de envasado laminado que tiene una capa de papel de barrera de superficie compacta, de acuerdo con la invención,
- 10 la Figura 1b muestra una vista esquemática, en sección transversal, de otra realización específica de este tipo de un material de envasado laminado con una capa de papel de barrera de superficie compacta,
- la Figura 1c muestra una vista esquemática, en sección transversal, de otra realización más de un material de envasado laminado con una capa de papel de barrera de superficie compacta,
- 15 la Figura 1d muestra una vista esquemática, en sección transversal, de otra realización más de un material de envasado laminado con una capa de papel de barrera de superficie compacta,
- la Figura 2a muestra esquemáticamente un ejemplo de un método, para laminar la capa de papel de barrera de superficie compacta al material principal de conformidad con la invención,
- 20 la Figura 2b muestra esquemáticamente un ejemplo de un método diferente, para laminar la capa de papel de barrera de superficie compacta al material principal, de conformidad con la invención,
- 25 las Figuras 3a, 3b, 3c, 3d muestran ejemplos típicos de recipientes de envasado producidos a partir del material de envasado laminado de acuerdo con la invención,
- la Figura 4 muestra el principio de cómo se pueden fabricar los recipientes de envasado a partir del laminado de envasado en un proceso continuo, alimentado por rodillos, de formar, llenar y sellar,
- 30 la Figura 5 es un diagrama que muestra cómo se deterioran las propiedades de barrera contra el oxígeno de un material de envasado laminado a partir de una capa principal de material acanalado de celulosa en comparación con un material de envasado líquido laminado basado en cartoncillo convencional, cuando se lamaña con una barrera de papel de aluminio de la misma manera y se le da la forma de envases tipo bolsas rellenas de la misma clase,
- 35 la Figura 6 es un diagrama que muestra cómo se puede mejorar la OTR junto con una capa de barrera metalizada de revestimiento por extrusión/laminación con un polímero adhesivo,
- la Figura 7 es un diagrama que muestra cómo la capa de papel de barrera de superficie compacta es capaz de proporcionar propiedades de barrera para la luz,
- 40 la Figura 8 muestra cómo se mejora la rigidez a la flexión en una estructura intercalada que tiene una capa espaciadora de baja rigidez y una capa de revestimiento de papel dispuesta o laminada en cada lado de la capa espaciadora.
- 45 En la Figura 1a, se muestra así pues, en sección transversal, una primera realización de un material de envasado laminado, 10a, de la invención. Este comprende un material principal de una capa espaciadora 11a de un material de celulosa, tal como una capa de celulosa fibrosa en forma de espuma o una capa de un material acanalado, o con cualquier combinación de un papel de mayor densidad o un producto basado en celulosa con una celulosa espumada o un material acanalado. En esta realización particular, la capa espaciadora es una capa de material de celulosa en forma de espuma de un gramaje de aproximadamente 70 g/m².
- 50 En el interior de la capa espaciadora 11a, el material laminado comprende una capa de revestimiento de papel 12a, delgada y de alta densidad, que tiene un revestimiento de barrera 13a, 14a aplicado a la misma, interactuando así la capa de revestimiento de papel en una estructura intercalada con la capa espaciadora 11a y una capa externa orientada hacia el papel 16a. La capa de revestimiento de papel 12a es una capa de papel de barrera de superficie compacta de alta densidad, delgada, que tiene una rugosidad superficial menor de 300 ml/min de Bendtsen. En particular un papel antigrasa del tipo Super Perga WS Pergamino con gramaje 32 g/m² y rugosidad superficial de aproximadamente 200 ml/min, de Nordic Paper.
- 60 El interior también comprende una capa termoplástica termosellable 15a, más interna, que es también la capa del laminado de envasado que estará en contacto directo con el producto alimenticio llenado en un recipiente de envasado final. La capa de polímero termosellable 15a más interna se aplica sobre la capa de revestimiento de papel por medio de un revestimiento por extrusión en estado fundido o un revestimiento por coextrusión en estado fundido de una estructura polimérica multicapa sobre el interior de la capa de revestimiento de papel de barrera 13a. El papel de barrera se puede revestir primero con uno o más revestimientos de barrera adicionales. En esta realización, primero se reviste con un polímero de barrera de PVOH, aplicado sobre la capa superficial del papel por medio de una dispersión acuosa en una operación anterior de revestimiento y secado. Posteriormente, se ha aplicado un
- 65

- revestimiento de metalizado 14a sobre la superficie de prerrevestimiento 13a. La capa de revestimiento de papel con revestimiento de barrera 12a puede orientarse alternativamente en el laminado de manera que el revestimiento de barrera 14a mire hacia fuera en el laminado de envasado, hacia el centro y la capa espaciadora 11a, pero en esta encarnación particular se dirige hacia dentro, hacia la capa de sellado más interna. En una realización alternativa, la capa de revestimiento de papel 13a proporciona algunas propiedades de barrera en sí misma, cuando se lama entre capas de polímero, de modo que pueda estar sin revestir y seguir proporcionando algunas propiedades de barrera y, por lo tanto, ser la capa de barrera sin ningún otro revestimiento. También la capa de papel 16a del módulo exterior puede ser un papel de barrera antigrasa de este tipo o similar, sobre el que se dispone una superficie de impresión mediante, por ejemplo, una delgada capa de revestimiento de arcilla o una capa de revestimiento blanca similar.
- El revestimiento por (co)extrusión de la capa más interna 15a se puede realizar antes o después de la laminación de las capas internas a la capa espaciadora 11a. La capa termosellable más interna o multicapa 15a se puede aplicar alternativamente en forma de una película prefabricada, añadiendo más estabilidad y durabilidad al ser una película orientada en un grado más alto que lo que se puede obtener en las operaciones de revestimiento por extrusión.
- Nuevamente, las capas interiores del material pueden prelaminarse como un módulo separado en el interior, antes de laminarlas a la capa espaciadora 11c. En esta realización particular, sin embargo, la capa de revestimiento de papel con revestimiento de barrera 13a - 14a se lama primero a la capa espaciadora 11a, o al resto del material laminado, y posteriormente se reviste por extrusión en estado fundido en el lado interior de la capa de papel con revestimiento de barrera con la capa o multicapa 15a de un polímero termosellable que es una poliolefina, siendo una composición de polietileno de baja densidad que comprende una mezcla de un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno (m-LLDPE) y un polietileno de baja densidad (LDPE).
- Por otra parte, el exterior de la capa de material espaciador 11a, el material de envasado comprende una capa de sustrato de impresión de un papel 16a delgado y de alta densidad, con un gramaje de 70 g/m² y que tiene una superficie de impresión lisa. Si se desea un sustrato de impresión blanco, la capa delgada de revestimiento de papel puede estar provista de un revestimiento de arcilla o similar. El papel 16a también constituye una capa de revestimiento en el exterior de la estructura intercalada en interacción con la capa espaciadora 11a. En el material laminado final, el sustrato 16a está impreso y decorado con un patrón de impresión de varios colores, imágenes y texto. El material fuera de la capa principal también comprende una capa transparente y hermética a líquidos más exterior 17a de un plástico, preferentemente un termoplástico termosellable, tal como una poliolefina, tal como una capa de material de polietileno. El sustrato de impresión y la capa de revestimiento de papel 16a pueden imprimirse antes o después de la laminación a la capa espaciadora, y la capa de plástico exterior 17a se puede aplicar sobre la capa de sustrato impresa en una operación diferentes antes o después de la laminación a la capa espaciadora 11a. Si el revestimiento de la impresión decorativa con la capa de plástico 16a tiene lugar antes de la laminación a la capa espaciadora, todo el material exterior se prepara así como un módulo, es decir, como un exterior prelaminado, que luego se lama a la capa espaciadora o al resto del laminado, en el exterior de la capa espaciadora. La operación de laminación podría ser una operación de laminación por extrusión en estado fundido, aplicando así una capa de unión termoplástica intermedia 18a entre la capa espaciadora y el sustrato de impresión y la capa de revestimiento de papel 16a. En esta realización particular, sin embargo, la laminación de la capa de revestimiento de papel del sustrato de impresión 16a a la capa espaciadora 11a se lleva a cabo mediante la aplicación de una pequeña cantidad de una solución acuosa de un adhesivo que se absorbe parcialmente en las respectivas capas de celulosa y adhiere de manera eficiente las dos capas de papel-celulosa juntas, siendo el adhesivo almidón o celulosa nano/microfibrilar o alcohol polivinílico/acetato de polivinilo o sustancias hidrófilas similares, que se unen fácilmente a las moléculas de celulosa. Cuando el material adhesivo tiene propiedades de barrera inherentes, por supuesto tal adhesivo, aunque aplicado en una cantidad muy baja, puede contribuir aún más a las propiedades de barrera contra el oxígeno resultantes del material de envasado laminado.
- Un adhesivo acuoso también ayudará en los procesos de reciclaje para despegar más fácilmente las capas entre sí, que cuando se emplearon capas de unión de poliolefina hidrófoba.
- La rigidez del material de envasado laminado de este ejemplo era de 128 mN.
- En una realización diferente, el sustrato de impresión 16a puede ser una película de polímero que tenga un color y una superficie adecuados para el fondo de impresión de decoración, tal como una película coloreada o una película metalizada. Si no se emplea una capa de revestimiento de papel con el sustrato de impresión, o tiene que haber una capa de revestimiento de papel integrada en la capa principal, en el exterior de la capa espaciadora 11, o la capa espaciadora debe ser de mayor densidad y gramaje, tal como una capa de material acanalado.
- En la Figura 1b, se muestra una sección transversal similar, de una segunda realización de un material de envasado laminado, 10b. El material laminado es sustancialmente el mismo que el material en la Figura 1a, excepto el revestimiento de barrera del papel de barrera de superficie compacta 12b. La capa espaciadora 11b se lama al papel de barrera mediante un adhesivo intermedio 19b. La capa termosellable más interna 15b es igual o similar a 15a en el material de envasado 10a.
- La capa espaciadora 11b está hecha de un material de celulosa, tal como una capa de celulosa fibrosa en forma de espuma o una capa de un material acanalado, o con cualquier combinación de un papel de mayor densidad o un

producto basado en celulosa con una celulosa espumada o un material acanalado. En esta realización particular, la capa espaciadora es una celulosa espumada con un gramaje de aproximadamente 90 g/m².

5 En el interior de la capa espaciadora 11b, la capa de revestimiento de papel 12b es una capa de papel de barrera de superficie compacta que tiene una rugosidad superficial menor de 300 ml/min de Bendtsen. Un papel antigrasa del tipo Super Perga WS Pergamino, de 40 g/m² y rugosidad superficial de aproximadamente 200 ml/min, de Nordic Paper. El papel de barrera se reviste primero con un polímero de barrera de PVOH, aplicado sobre la capa superficial del papel por medio de un revestimiento de dispersión acuosa en una operación de revestimiento y secado anterior. Posteriormente, se ha aplicado un revestimiento de PECVD DLC 14b sobre la superficie de prerrevestimiento 13b. El revestimiento DLC se aplica en un espesor de 5 a 50, tal como de 10 a 40 nm. El revestimiento de barrera 14b está dirigido hacia dentro, hacia la capa de sellado más interna.

10 El revestimiento por (co)extrusión de la capa más interna 15b se puede realizar antes o después de la laminación de las capas internas a la capa espaciadora 11b. La capa termosellable más interna o multicapa 15b se puede aplicar alternativamente en forma de una película prefabricada, añadiendo algo más de estabilidad y durabilidad al ser una película orientada en un grado mayor que el que se obtiene en las operaciones de revestimiento por extrusión. Siendo la capa más interna o multicapa 15b un material polimérico termosellable, es una composición de polietileno de baja densidad que comprende una mezcla de un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaceno (m-LLDPE) y un polietileno de baja densidad (LDPE).

15 20 Del mismo modo, este material tiene excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno y es adecuado para la formación de envases de cartón para productos alimenticios líquidos sensibles y/o de almacenamiento a largo plazo. El material tiene una buena resistencia a la migración de sustancias de ácidos grasos libres presentes en zumos de frutas y productos alimenticios similares, y una rigidez a la flexión de aproximadamente 340 mN.

25 30 35 La Figura 1c muestra una sección transversal, de una tercera realización de un material de envasado laminado, 10c. El material de envasado laminado es en principio el mismo que el descrito en la Figura 1a, sin embargo, con la capa más interna termosellable laminada a la capa metalizada 14c, por un polímero adhesivo que comprende un polietileno modificado por copolimerización con un monómero que tiene una funcionalidad carboxílica, es decir, un copolímero de ácido acrílico de etileno EAA. Por esta simple característica de añadir un polímero adhesivo, la adherencia de las capas internas al metal puede aumentar hasta un grado esperado y adecuado, pero, lo que es más importante, las propiedades de barrera contra el oxígeno de este papel de superficie compacta de alta barrera pueden aumentar aún más cuando se lama en un material de envasado, hasta un nivel inesperadamente mejorado. Las capas internas de polímero se aplican preferentemente sobre la capa metalizada por medio de revestimiento por coextrusión de una cortina de masa fundida multicapa de configuración de capa 22c en una operación de revestimiento simultánea. Cuando la capa espaciadora 11c es un material acanalado de aproximadamente 100 g/m² y la capa de revestimiento de papel exterior es un papel delgado con un gramaje de 70 g/m² en combinación con un papel de barrera de superficie compacta 12c de 40 g/m², el material de envasado laminado final obtiene una rigidez a la flexión de aproximadamente 130 mN.

40 45 La Figura 1d muestra una sección transversal, de una tercera realización de un material de envasado laminado, 10d. Este material laminado es el mismo que el descrito en la Figura 1c, excepto por la configuración de las capas de polímero en el interior del papel de barrera, y la característica de tener una capa adicional de una poliamida en el interior del papel de barrera 12d y sus revestimientos 13d y 14d.

50 55 60 65 El revestimiento metalizado 14d se reviste por coextrusión con una estructura multicapa de una capa de EAA 21d más cercana a la superficie metálica, como se describe en el material laminado 10c, siendo la capa de EAA 21d adyacente en su otro lado a una capa de poliamida 22d de 5-8 g/m², que es más adyacente a una capa EAA 23d. Finalmente, la estructura multicapa tiene la capa termosellable más interna de una composición 15d de polietileno de baja densidad en el interior de la segunda capa 23d de EAA. La capa más interna 15d puede coextruirse junto con las capas de poliamida y EAA, o alternativamente revestirse en una etapa de extrusión adicional sobre las capas de extrusión de poliamida. Preferentemente, para minimizar el número de rodillos de contacto para laminación, todas las capas internas se aplican en una sola operación de revestimiento por coextrusión.

55 60 65 En cualquiera de los materiales de envasado laminados de la invención, la delgada capa de revestimiento de papel de alta densidad en el exterior de la capa espaciadora puede ser un papel con un gramaje de 20 a 100, tal como de 30 a 80, tal como de 30 a 60 g/m², y con una densidad de 600 a 1500 kg/m³. En realizaciones particulares, también esa capa de revestimiento de papel puede ser un papel antigrasa, solo o revestido con un revestimiento de barrera adicional, tal como, por ejemplo, un revestimiento de metalizado. Algunos papeles antigrasa proporcionan una barrera para gas adicional de menos de 2 cc/m²/día/atm a 23 °C y 50 % de HR, cuando se laminan entre capas de plástico, tal como las capas de laminado de polietileno.

65 En la Figura 2a se ilustra esquemáticamente cómo una capa o módulo de capas puede laminarse a otra capa/módulo mediante laminación por absorción de adhesivo acuoso en frío, de manera que se aplica una cantidad muy baja de una solución acuosa de adhesivo sobre una de las superficies a laminar entre sí, siendo entonces absorbida la solución acuosa de adhesivo en una o ambas de las dos superficies mientras se adhieren entre sí bajo la aplicación de presión.

Por tanto, en las realizaciones para fabricar los materiales de envasado laminados en las Figuras 1a-1d, se aplica una solución acuosa de adhesivo sobre la superficie a laminar, de la capa exterior/módulo de material 1B;2B;3B;4B que representa la(s) capa(s) en el exterior de la capa principal y espaciadora, es decir, sobre la superficie no impresa de la capa de sustrato de impresión 16a; 16b; 16c; 16d, en una operación de aplicación de adhesivo 21. En un rodillo de contacto para laminación entre dos rodillos de contacto, una banda del material del módulo central 1A; 2A; 3A; 4A que representa la capa principal que comprende la capa espaciadora, se lama en la estación de laminación 22 a una banda del material del módulo exterior 1B; 2B; 3B; 4B bajo el avance simultáneo de las dos bandas a través del rodillo de contacto para laminación, a una presión suficientemente alta para adherir las dos superficies juntas, pero no tan alta como para colapsar una capa espaciadora de baja densidad de la estructura intercalada. La banda obtenida del prelaminado intermedio de dos capas/módulos 1A+1B; 2A+2B; 3A+3B; 4A+4B se envía a una estación de laminación adicional para laminar el tercer módulo o partes del mismo, como se describirá a continuación en el presente documento en la Figura 2b, o alternativamente enrollado en un carrete para almacenamiento intermedio o transporte a un momento o lugar diferente, donde se llevarán a cabo las etapas finales de laminación y acabado. El método de laminación por absorción de adhesivo acuoso en frío también puede o alternativamente aplicarse cuando se lama el módulo de material interior 1C; 2C; 3C; 4C al material de la capa central/módulo o módulos centrales y exteriores prelaminados.

En la Figura 2b se ilustra esquemáticamente cómo se puede laminar una capa/módulo a otra capa/módulo mediante laminación por extrusión en estado fundido de manera que las dos superficies a laminar se unen entre sí mediante una capa de unión termoplástica intermedia. De acuerdo con este ejemplo, la banda del prelaminado de los dos módulos laminados en el ejemplo de la Figura 2a se envía a un rodillo de contacto para laminación al mismo tiempo que una banda del módulo de material interior 1C; 2C; 3C; 4C. Al mismo tiempo, una cortina fundida de un polímero de unión termoplástico 23; 19a; 19b; 19c; 19d se extruye hacia abajo en el rodillo de contacto para laminación y se enfriá mientras se presionan las dos bandas juntas, de tal modo que se obtenga suficiente adherencia entre el módulo central basado en celulosa, es decir, la superficie de la capa espaciadora 11a; 11b; 11c; 11d y el papel de barrera 13a; 13b; 13c; 13d del módulo de material interior.

La Figura 3a muestra una realización de un recipiente de envasado 30a producido a partir del laminado de envasado 10a; 10b; 10c; 10d de acuerdo con la invención. El recipiente de envasado es especialmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Normalmente, dicho envase tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1000 ml. Puede ser de cualquier configuración, pero preferentemente está en forma de ladrillo, teniendo sellos longitudinales y transversales 31a y 32a, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo de apertura 33. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede tener forma de cuña. Para obtener tal "forma de cuña", solo la parte inferior del envase está doblada de manera que el termosellado transversal de la parte inferior quede oculto debajo de las solapas triangulares de las esquinas, que se doblan y sellan contra la parte inferior del envase. El sello transversal de la parte superior se deja desplegado. De esta manera, el recipiente de envasado semidoblado sigue siendo fácil de manejar y dimensionalmente estable cuando se coloca en un estante en la tienda de alimentos o sobre una mesa o similar.

La Figura 3b muestra un ejemplo preferido alternativo de un recipiente de envasado 30b producido a partir de un laminado de envasado alternativo de acuerdo con la invención. El laminado de envasado alternativo es más delgado al tener una capa de masa de celulosa más delgada 11 y, por lo tanto, no es lo suficientemente estable desde el punto de vista dimensional para formar un envase cuboide, paralelepípedico o en forma de cuña, y no se dobla después del sellado transversal 32b. Por lo tanto, seguirá siendo un recipiente similar a una bolsa con forma de almohada y se distribuirá y venderá de esta forma.

La Figura 3c muestra un envase de techo a dos aguas 30c, que se pliega a partir de una hoja o pieza en bruto precortada, del material de envasado laminado que comprende una capa principal de cartoncillo y la película de barrera duradera de la invención. También se pueden formar envases con la parte superior plana a partir de piezas en bruto similares de material.

La Figura 3d muestra un envase tipo botella 30d, que es una combinación de un manguito 34 formado a partir de piezas en bruto precortadas del material de envasado laminado de la invención, y una parte superior 35, que se forma por moldeo por inyección de plásticos en combinación con un dispositivo de apertura tal como un tapón de rosca 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 35 con un dispositivo de apertura unido en una posición cerrada, a una manga tubular 34 del material de envasado laminado, esterilizando la cápsula de tapa de botella así formada, llenándolo con el producto alimenticio y finalmente doblando el fondo del envase y sellándolo.

La Figura 4 muestra el principio descrito en la introducción de la presente solicitud, es decir, una banda de material de envasado se forma en un tubo 41 uniendo los bordes longitudinales 42 de la banda entre sí en una junta superpuesta 43. El tubo se llena 44 con el producto alimenticio líquido deseado y se divide en envases individuales mediante sellos transversales repetidos 45 del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido llenado en el tubo. Los envases 46 están separados por incisiones en los sellos transversales y se les da la configuración geométrica deseada mediante la formación de pliegues a lo largo de las líneas de doblez preparadas en el material.

En la Figura 5 se muestra cómo se deteriora la barrera contra el oxígeno de un material de envasado laminado a partir de una capa principal de material acanalado de celulosa en comparación con un material de envasado líquido laminado basado en cartoncillo convencional de referencia, cuando se lamaña con una barrera de papel de aluminio de la misma

- 5 manera y se forma en envases llenos de bolsas plegadas de 1 litro del mismo tipo. Se ha confirmado que había numerosas grietas en el papel de aluminio, cuando se lamaña a la capa acanalada y se forma en envases, y esto se identificó como la razón de la pérdida de la barrera contra el oxígeno. Esto muestra que cuando se seleccionan capas espaciadoras de bajo coste basadas en celulosa, alterando así las propiedades mecánicas de la capa principal, como consecuencia, las propiedades de barrera contra el oxígeno se deterioran y existe la necesidad de aumentar, mejorar o reemplazar los materiales de barrera existentes.

10 Laminado de referencia: //LDPE/ cartoncillo de 80 mN/ LDPE/ papel de aluminio de 6 µm/ EAA/ mezcla de LDPE + mLDPE/

- 15 Ejemplo 1: //LDPE/ material acanalado de 200 g/m²/ LDPE/ papel de aluminio de 6 µm/ EAA/ mezcla de LDPE + mLDPE/

20 En la Figura 6 se muestra que la OTR de una capa/revestimiento metalizado se puede mejorar aún más junto con el revestimiento/laminado por extrusión de la capa de barrera metalizada a un polímero adhesivo, tal como EAA. Por supuesto, tal efecto es útil cuando existe la necesidad de mejorar las propiedades de barrera de los materiales metalizados. El experimento particular detrás de esta conclusión se realizó revistiendo un papel Duplex delgado de 50 g/m², con dos capas de 1 g/m² de PVOH y realizando posteriormente un revestimiento de metalizado sobre la superficie de la capa de PVOH con una OD (densidad óptica) de aproximadamente 2. Al laminar el papel de barrera así revestido en un laminado y en capas adyacentes de la capa de laminado de LDPE y una mezcla de LDPE y metaceno-LLDPE en el interior, la transmisión de oxígeno llegó a ser casi tan alta como 10 cc por m², 24 h, 1 atm a 23 °C y 50 % HR. Cuando se lamaña de la misma manera, la capa metalizada se adhiere a una capa adyacente de EAA, adhiriéndose así a la mezcla de LDPE-m-LLDPE, la transmisión de oxígeno se redujo a 4 cc por m², una sorprendente disminución de un factor 2,5.

- 25 30 La estructura laminada:

35 /LDPE/ papel de 50 g/m²/ LDPE/ papel de 50 g /m² con 2×1 g/m² de metalización-PVOH/ EAA/ LDPE + mLDPE/

40 En la Figura 7 se muestra cómo la capa de papel de barrera de superficie compacta es capaz de proporcionar propiedades de barrera para la luz cuando se metaliza con una capa de aluminio de espesor nanométrico. La curva que muestra la transmisión de luz de diferentes longitudes de onda es, por lo tanto, un laminado que comprende el papel de barrera de superficie compacta no metalizado, es decir, el pergamino Super Perga WS de 32 g/m² y aproximadamente 200 ml/min de rugosidad superficial, como se ensayó anteriormente. La muestra de laminado similar correspondiente, con la única diferencia que el papel de barrera también es metalizado, prácticamente no muestra transmisión de luz dentro del intervalo de longitud de onda ensayado (incluida la luz visible). Por consiguiente, la superficie compacta del papel de barrera aumenta también la densidad y la calidad de la capa metalizada. También se concluyó que la capa de metal de una densidad óptica de aproximadamente 2-3 OD también proporcionará propiedades mejoradas para el termosellado mediante calentamiento por inducción, lo que también implica un revestimiento de mayor calidad. Por consiguiente, hay otras ventajas importantes que se pueden obtener con un laminado que comprende un papel de barrera metalizado de superficie compacta según la invención.

45 50 La Figura 8 ilustra cómo aumenta la rigidez a la flexión de un material de envasado laminado con la incorporación de al menos una capa de revestimiento de papel en un lado de un cartoncillo principal de baja rigidez o una capa espaciadora basada en celulosa de baja densidad. Tales capas de revestimiento con papel pueden mejorar así la rigidez de un material laminado y, por lo tanto, también mantener las propiedades de barrera del material de una mejor manera.

55 Las muestras laminadas ensayadas para la rigidez a la flexión fueron:

- 55 1: un cartoncillo rígido de 80 mN destinado a envases más pequeños
- 2: el cartoncillo de 1, laminado con un papel de aluminio de 6,3 µm de espesor
- 3: el cartoncillo de 1, laminado con papel pergamino Super Perga WS de 40 g/m²
- 4: una capa principal de 165 g/m² de material acanalado laminado con un papel de 72 g/m² en un lado y con un papel de aluminio de 6,3 µm de espesor en el otro lado
- 60 5: una capa principal de 165 g/m² de material acanalado laminado con un papel de 72 g/m² en un lado y con papel pergamino Super Perga WS de 40 g/m² en su otro lado

Por lo tanto, se puede ver que una capa principal de bajo coste y baja calidad se puede soportar más adecuadamente con una capa de papel en al menos un lado, y claramente mejor con tal capa de papel a cada lado de la capa principal.

- 65 65 La rigidez a la flexión de las muestras fue medida por Lorentzen & Wettre de acuerdo con ISO2493-1.

En consecuencia, se ha visto que el nuevo material de envasado laminado de la invención, también permite proporcionar recipientes de envasado con buenas propiedades de integridad incluso en condiciones húmedas, es decir, para el envasado de productos alimenticios líquidos o húmedos con una larga vida útil.

- 5 En general, los gramajes mencionados en la descripción anterior y siguiente se miden por SCAN P 6:75. Las densidades de material y los espesores de capa se midieron según ISO 534:1988.

Experimentos:

- 10 Un papel de barrera de superficie compacta (CS) del tipo de Nordic Paper identificado como pergamino Super Perga WS de 32 g/m², se laminó en una estructura de la siguiente manera, con o sin varios revestimientos de barrera aplicados:

15 //exterior LDPE de 12 g/m²/ Dúplex de CLC de 260 mN/ LDPE de 20 g/m²/ papel de barrera/ 20 g/m²/ termosellado interior: 20 g/m² mezcla de LDPE y m-LLDPE//

El cartoncillo Duplex CLC es un cartoncillo revestido de arcilla de tipo convencional, y el m-LLDPE es un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaceno. El papel de barrera se lama así entre capas de polímero termoplástico, es decir, capas de polietileno.

- 20 El papel de barrera CS se laminó 1) sin revestimiento, 2) revestido por metalizado directamente sobre la superficie del papel de celulosa, 3) prerrevestido con PVOH con 1 g/m² y posteriormente revestido por metalizado sobre la superficie de PVOH, 4) prerrevestido con 1 g/m² EAA y posteriormente revestido por metalizado, y en un experimento final, 5) prerrevestido con 1 g/m² PVOH y posteriormente revestido de PECVD con un revestimiento de barrera de DLC. Se aplicaron revestimientos de metalizado a una densidad óptica de 2,5. Se aplicó un revestimiento DLC a 5-50 nm, tal como de 10 a 40 nm.

30 Como se desprende de los resultados de las medidas de transmisión de oxígeno se realizaron con un equipo Oxtran a 23 °C y al 50 y 80 % HR, respectivamente, con equipos basados en sensores culombimétricos, con una desviación típica de los resultados de ±0,5 cm³/m²/día. Sorprendentemente, el papel de barrera revestido de PVOH y metalizado tiene una barrera contra el oxígeno a la par que el papel de aluminio, es decir, menor de 1, tal como de aproximadamente 0,5 o menos, cc/m²/24 h/atm a 23 °C y 80 % HR. Del mismo modo, la transmisión de vapor de agua del papel de barrera metalizado con PVOH fue la mejor obtenida y a la par de los requisitos para alcanzar el mismo rendimiento que con los envases de papel de aluminio. La transmisión de vapor de agua se midió a 40 °C y 90 % HR como g/m², 24 h.

35 Se observó que el metalizado del papel de barrera sin revestimiento no contribuye más a las propiedades de barrera contra el oxígeno, pero, por otro lado, tampoco resta nada al rendimiento de barrera contra el oxígeno. Adicionalmente, se observó que un prerrevestimiento de EAA no contribuía a la barrera contra el oxígeno de un material laminado, mientras que el prerrevestimiento de PVOH interactúa con las capas adyacentes de manera positiva para mejorar la barrera contra el oxígeno.

40 Una combinación de un revestimiento de PVOH y un revestimiento de DLC (carbono tipo diamante) revestido de PECVD también proporcionó una muy buena barrera contra el oxígeno y una buena barrera contra el vapor de agua, dejando este último, sin embargo, un pequeño margen de mejora hasta el nivel del papel de aluminio.

45 A partir de la formación de sobres termosellados, simulando la reformación y el sellado del material de envasado laminado en bolsas de envasado, también se observó que el material que mejor resistió dicha manipulación fue el papel de barrera de superficie compacta revestido de PVOH y metalizado. Estas buenas propiedades de barrera contra el oxígeno no se habían visto antes. Como se observa en la tabla 1, el papel de barrera cuando se lama sin revestimiento en la estructura laminada, también proporciona algunas propiedades de barrera, que no se deterioran con las operaciones de metalizado y/o termosellado posterior de los sobres. Esto significa que el oxígeno entró en los envases solo a través de las superficies planas de los envases, cuyas propiedades de barrera al oxígeno no se vieron afectadas por la operación de metalizado y tampoco por la operación de plegado.

55 El sobre termosellado de referencia de un laminado convencional de papel de aluminio y cartoncillo alcanzó como resultado un valor de OTR de 0,024 cc/envase/día/0,2 atm, 23 °C, 50 % HR.

Tabla 1

CS GPP: Super Perga WS Pergamino FL109	CS GPP	CS GPP met	CS GPP PVOH-met	CS GPP EAA-met	CS GPP PVOH-DLC
OTR cc/m ² /día/atm 23 °C 50 % HR	1-2	1,5	0,1-0,4	1,8	0,3
OTR cc/m ² /día/atm 23 °C 80 % HR	6-10	5,6	0,4	5,0	0,4
WVTR g/m ² /día 40 °C 90 % HR	6,4-6,8	8,1	0,5 (¡aceptable!)	1,2	2,0
Sobres termosellados Aceptable/No aceptable frente a referencia 0,025 cc/envase/día/0,2 atm, 23 °C y 50 % HR	No aceptable ¡Pero el plegado no aumentó la OTR de una muestra plana!	No aceptable Pero se habilitó una muy buena barrera para la luz y sellado por inducción	Aceptable	No aceptable	Barrera de oxígeno aceptable Barrera para vapor de agua casi aceptable

Intentos anteriores de aumentar la OTR de papeles similares de alta densidad, que tenían un prerrevestimiento de PVOH, habían demostrado que el posterior revestimiento de metalizado aumentaba la transmisión de oxígeno, en lugar de reducirla.

5

Con el fin de encontrar la capa de papel de barrera de superficie compacta de funcionamiento óptimo de la invención, se consideraron e investigaron varios papeles de barrera diferentes a lo largo del tiempo. Se ha concluido que el

10 gramaje del papel debe ser de 60 g/m² o menor, el espesor debe ser de 60 µm o menor y la densidad de 800 kg/m³ o mayor. Preferentemente, los papeles deben tener un gramaje de 20 a 40 g/m² y un espesor de 20 a 40 µm. Todas

15 estas propiedades son importantes para proporcionar la combinación correcta de propiedades mecánicas, para laminar en una estructura de material de envasado, así como para permitir la deposición en fase vapor rentable de revestimientos de barrera. Adicionalmente, se ha observado que la superficie de un papel de barrera, debe tener una

20 topografía densa y lisa, por debajo de 450, tal como por debajo de 300 ml/minuto, tal como por debajo de 250 ml/minuto, tal como por debajo de 200 ml/minuto, según lo medido por ISO 8791-2 (Bendtsen), ya que parece

25 tener un impacto sobre las propiedades de barrera finales del material revestido. Las propiedades superiores de barrera contra el oxígeno y barrera contra el vapor de agua del papel de barrera de superficie compacta metalizado y prerrevestido con PVOH como se ha definido anteriormente son muy sorprendentes y se cree que son el resultado de la interacción sinérgica entre el tipo de papel y sus cualidades mecánicas y superficiales por un lado, y la combinación

30 de los materiales de prerrevestimiento y metalizado y posiblemente sus espesores de capa óptimos, por el otro lado. Cuando se emplean mayores espesores o cantidades de PVOH y metalizado, respectivamente, se ha observado que el efecto barrera no aumenta mucho más allá de un cierto espesor, y que una capa revestida más gruesa se vuelve

35 más quebradiza y sensible al agrietamiento.

25 Los recipientes de envasado llenos y sellados Tetra Brik® Aseptic de 1000 ml, producidos a partir del material de la Variante 21, mostraron una excelente barrera para el oxígeno de no más de 0,06 cc/envase/24 horas, que es totalmente comparable a los mismos envases fabricados con laminado de envasado basado en una barrera de papel de aluminio. Esto tampoco se había visto antes, cuando se trabaja con materiales de barrera sobre sustratos de papel.

30 En la tabla 2, se comparan las propiedades de calentamiento por inducción de varias muestras de laminados revestidos por metalizado, y se puede ver que también en este sentido el papel de barrera CS específico revestido con PVOH y posteriormente metalizado de la invención se optimiza más allá de lo que se ha observado en otros papeles de alta densidad similares. Para una mejor función de calentamiento por inducción de capas de polímero adyacentes, por medio de la capa metalizada, el valor SR (resistencia de la lámina) debe ser lo más bajo posible con una densidad óptica razonable aplicada, de la capa de metalizado, y ser capaz de proporcionar termosellado de polímeros termoplásticos en una amplia gama de ajustes de potencia, es decir, ser capaz de proporcionar buenos termosellados de forma rápida y fiable en una operación de sellado robusta.

35 La evaluación de las diferentes muestras se puntuó de acuerdo con una escala del 1 al 3, donde 1 significa "no aceptable", 2 significa "incierto" y 3 significa "aceptable".

40 Las muestras de laminado analizadas fueron: (g/m²) capa de metal hacia el interior, es decir, LDPE + mILDPE

45 Variante 2: //LDPE 12/ cartoncillo 80 mN/ LDPE 20/ Super Perga 32 Metalizado a OD 1,3/ LDPE+mILDPE 25//

Variante 3: // LDPE 12/ cartoncillo 80 mN/ LDPE 20/ Super Perga 32 Metalizado a OD 1,6/ LDPE+mILDPE 25//

Variante 8: //LDPE 12/ cartoncillo 30 mN/ LDPE 20/ Super Perga 32 Metalizado a OD 1,3/ LDPE+mILDPE 25//

Variante 9: // LDPE 12/ cartoncillo 30 mN/ LDPE 20/ Super Perga 32 Metalizado a OD 1,6/ LDPE+mILDPE 25//

Variante 21:// LDPE 12/ cartoncillo 260 mN/ LDPE 20/ Super Perga 32 + **PVOH 1** +Metalizado a **OD 3**/ LDPE+mILDPE 25//

Tabla 2

Ajuste de potencia [W]	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2500	OD	SR** [Ω_{\square}]
Variante 2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1,3	4,3
Variante 3	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	2	3	3	1,6	3,0
Variante 8*	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	1,3	4,5
Variante 9*	1	3	3	3	2	2	2	3	2	2	2	3	3	1,6	2,9
Variante 21	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2,5	0,7

- 5 Se puede concluir de los ensayos anteriores que el papel de barrera de superficie compacta prerrevestido metalizado de la invención, también muestra un gran potencial para el termosellado por inducción robusto y repetible a una densidad óptica razonable del revestimiento de metalizado. Una OD de al menos 2,5 es suficiente para unas buenas propiedades de inducción. Se sabe, por experiencia, que las diferencias en la calidad del cartoncillo y en el espesor de la capa de polímero de termosellado no afectan significativamente a los resultados del sellado. Se ha demostrado que el prerrevestimiento debajo del revestimiento de metalizado es necesario para obtener resultados de sellado robustos, y tales prerrevestimientos deben seleccionarse para que sean lo suficientemente termoestables y resistentes a la fusión o al deterioro bajo la influencia del calentamiento por inducción, tal como, p ej., PVOH.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Material de envasado de alimentos líquidos o semilíquidos (10a; 10b; 10c; 10d) basado en celulosa y laminado, para termosellado en recipientes de envasado asépticos, que comprende una capa de material principal (11a; 11b; 11c; 11d) de papel, cartoncillo u otro material basado en celulosa, una capa más interna, termosellable y hermética a los líquidos (15a; 15b; 15c; 15d) de un polímero termoplástico, capa de polímero más interna que está destinada a estar en contacto directo con el producto alimenticio envasado, una capa de barrera (12-13-14 (a;b;c;d)) laminada entre la capa principal y la capa más interna, en donde la capa de material principal se selecciona de una capa que comprende una celulosa fibrosa formada de espuma y que tiene una densidad inferior a 700 kg/m³, una capa de cartón de revestimiento que tiene una densidad inferior a 850 kg/m³ y una capa de papel acanalado que tiene una densidad de 600 a 750 kg/m³, en donde la capa de barrera es un papel de barrera de superficie compacta (12a; 12b; 12c; 12d), que se reviste con un material de prerrevestimiento (13a; 13b; 13c; 13d) y, posteriormente, se reviste adicionalmente con un revestimiento de barrera por deposición de vapor (14a; 14b; 14c; 14d) sobre la superficie de prerrevestimiento, siendo el material de prerrevestimiento un material de barrera seleccionado del grupo que consiste en alcohol polivinílico (PVOH), alcohol etilenvinílico (EVOH), almidón y derivados del almidón, celulosa y derivados de celulosa, tales como celulosa nano/microfibrilar y celulosa nanocristalina, y otros polisacáridos y derivados de polisacáridos, cloruro de polivinilideno (PVDC) y poliamidas, en donde el papel de barrera de superficie compacta tiene una densidad de 800 kg/m³ o mayor, un valor de lisura superficial por debajo de 300 ml/minuto de Bendtsen (ISO 8791-2), un espesor de 60 µm o menor y un gramaje de 60 g/m² o menor, una permeabilidad al aire por debajo de 2,0 nm/Pas (SCAN P26), y una resistencia a la tracción de 40 a 80 MPa en la dirección transversal, DT, y de 140 a 180 MPa en la dirección de mecanizado, DM.
2. Material de envasado laminado según la reivindicación 1, en donde el papel de barrera de superficie compacta tiene un espesor de 20 a 40 µm y un gramaje de 20 a 40 g/m², tal como de 25 a 35 g/m².
3. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el papel de barrera de superficie compacta tiene un valor de lisura superficial de Bendtsen de 250 ml/min o menor, tal como de 200 ml/min o menor.
4. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de papel de barrera de superficie compacta tiene una resistencia a la tracción de 55 a 65 MPa en la dirección transversal, DT, y de 150 a 170, tal como de 155 a 165 MPa en la dirección de mecanizado, DM.
5. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de papel de barrera de superficie compacta tiene una resistencia a la humedad de 0,4 a 0,6 kN/m (ISO 3781).
6. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de papel de barrera de superficie compacta tiene una permeabilidad al aire por debajo de 1,8 nm/Pas, tal como de 1,7 nm/Pas y por debajo, tal como de 0,1 a 1,7 nm/Pas (SCAN P26).
7. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de papel de barrera de superficie compacta tiene una resistencia al desgarro por debajo de 200 mN tanto en la DM como en la DT (ISO1974).
8. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero termoplástico de la capa termosellable más interna es una poliolefina, tal como polietileno, tal como una mezcla de polietileno lineal de baja densidad catalizado por metalloceno (m-LDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE).
9. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el papel de barrera de superficie compacta se lama a la capa principal mediante una capa de unión (19a, 19b; 19c; 19d) de un polímero termoplástico, tal como una poliolefina, tal como polietileno, tal como polietileno de baja densidad (LDPE).
10. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el papel de barrera de superficie compacta está revestido con un revestimiento de barrera de deposición de vapor, tal como un revestimiento metalizado de aluminio.
11. Material de envasado laminado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de barrera de prerrevestimiento es PVOH y el revestimiento por deposición de vapor es un revestimiento metalizado que tiene una densidad óptica mayor de 1,5, tal como mayor de 1,8, tal como mayor de 2, tal como de 2 a 3.
12. Recipiente de envasado de alimentos líquidos o semilíquidos (30a; 30b; 30c; 30d) que comprende el material de envasado laminado como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

FIG 1a

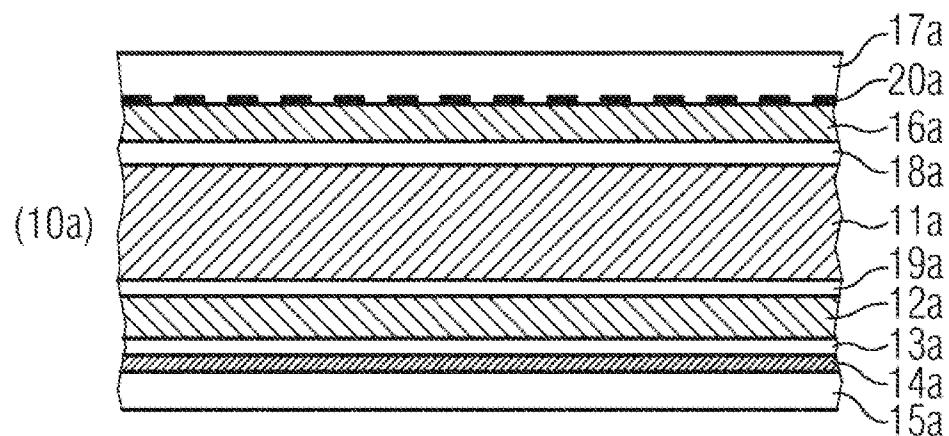


FIG 1b

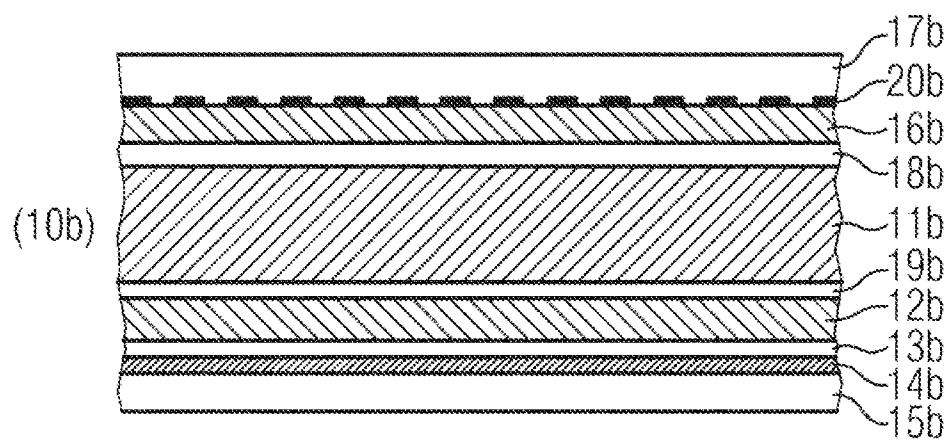


FIG 1c

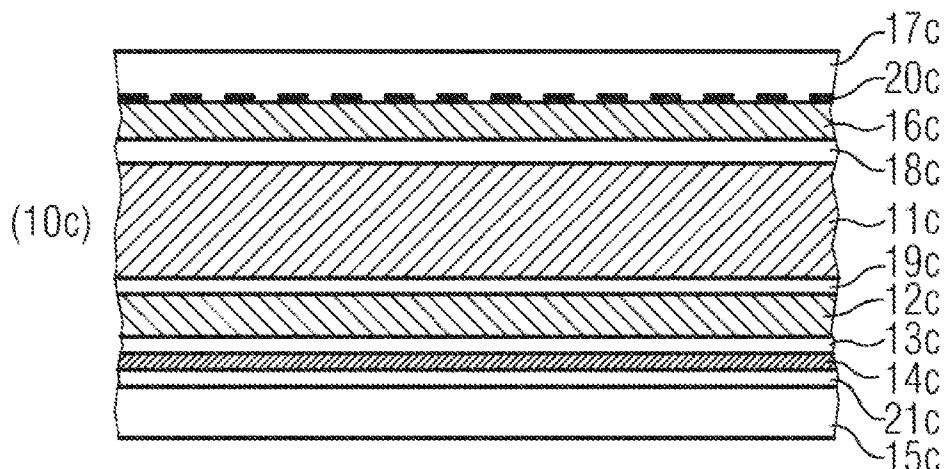


FIG 1d

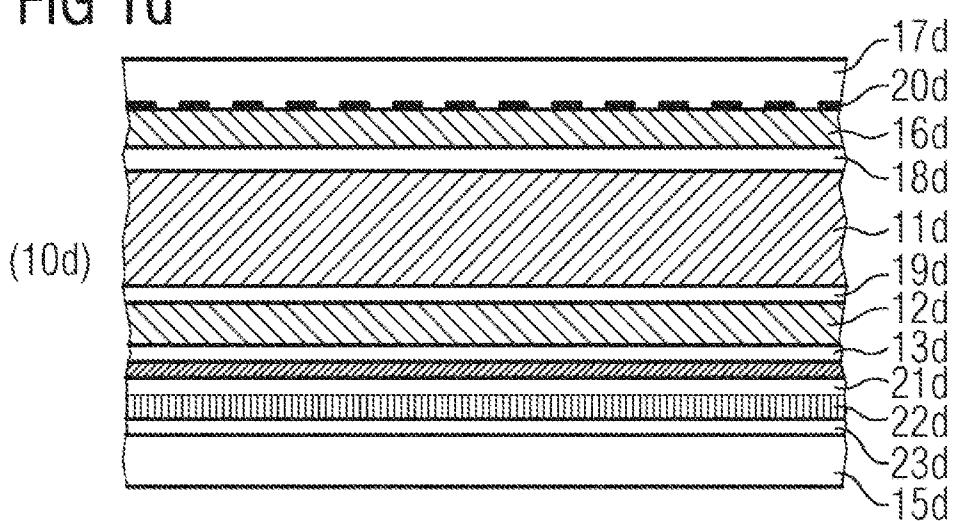


FIG 2a

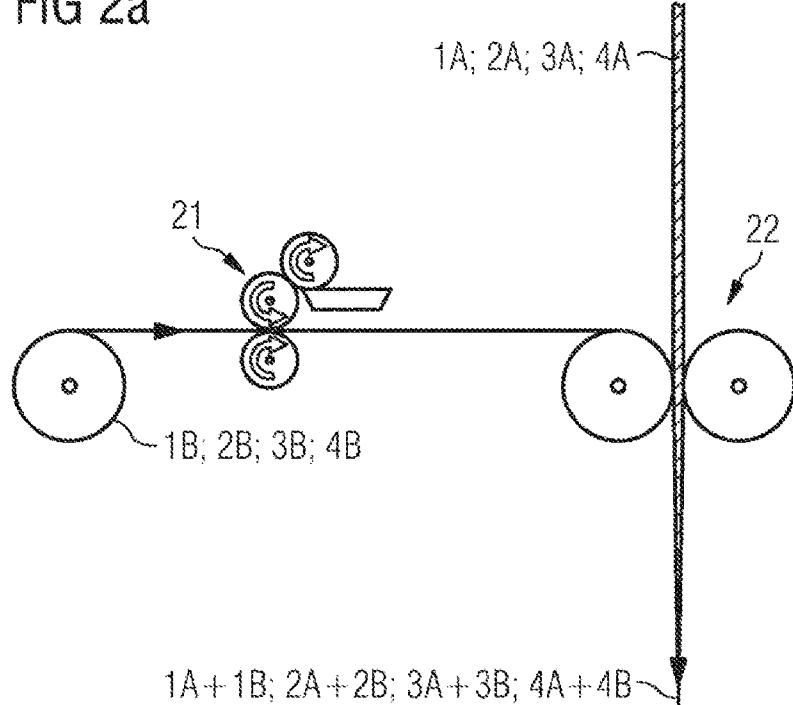


FIG 2b

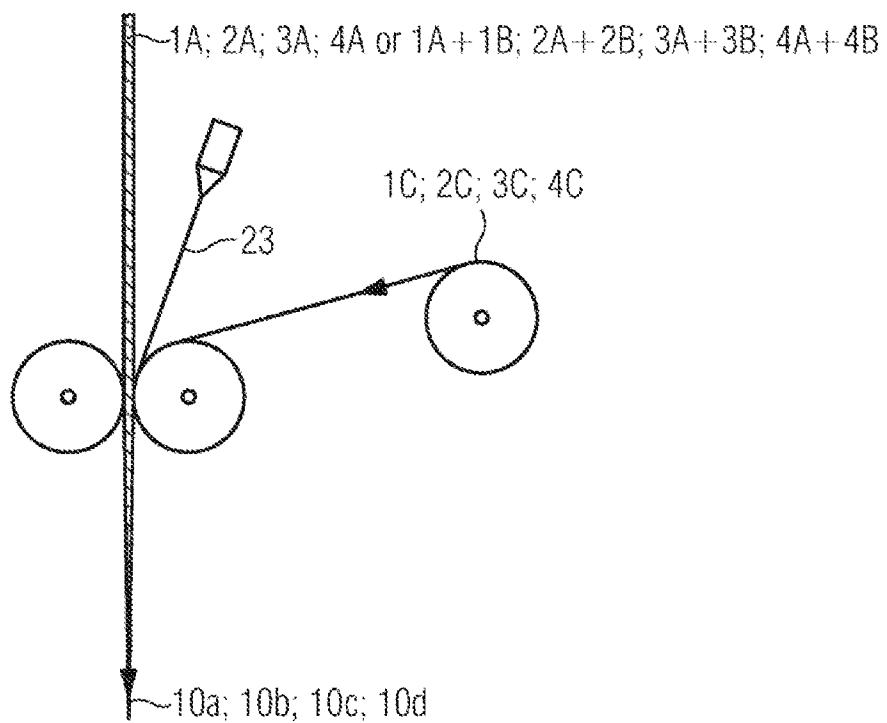


FIG 3a

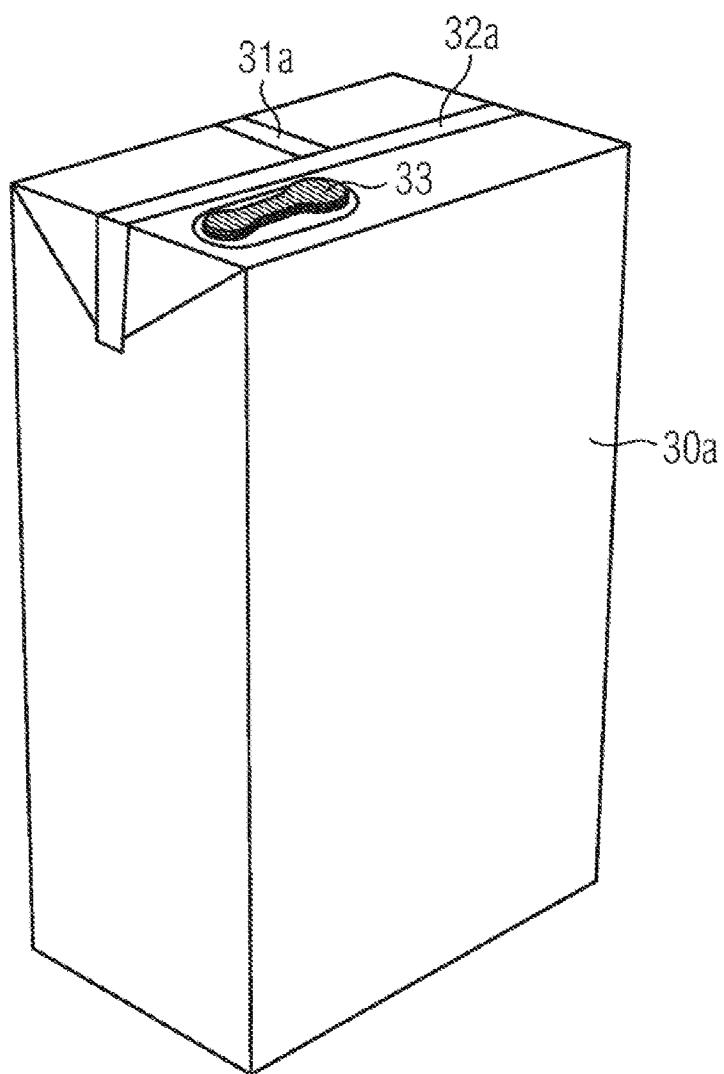


FIG 3b

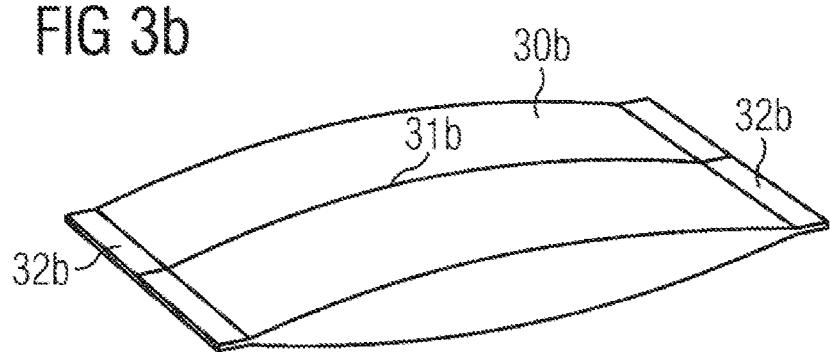


FIG 3c

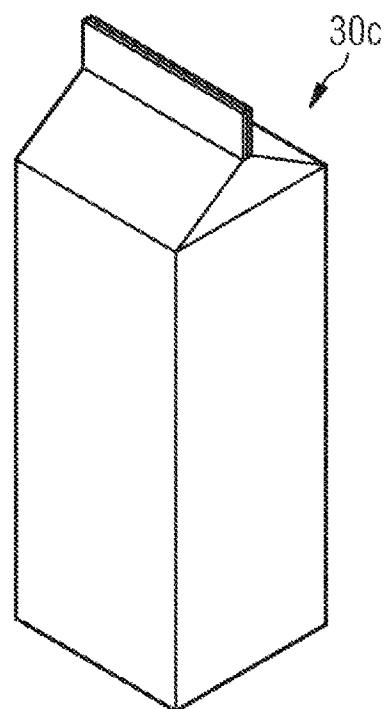


FIG 3d

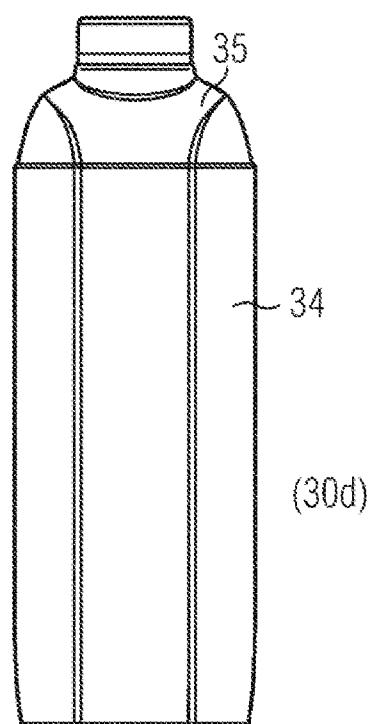


FIG 4

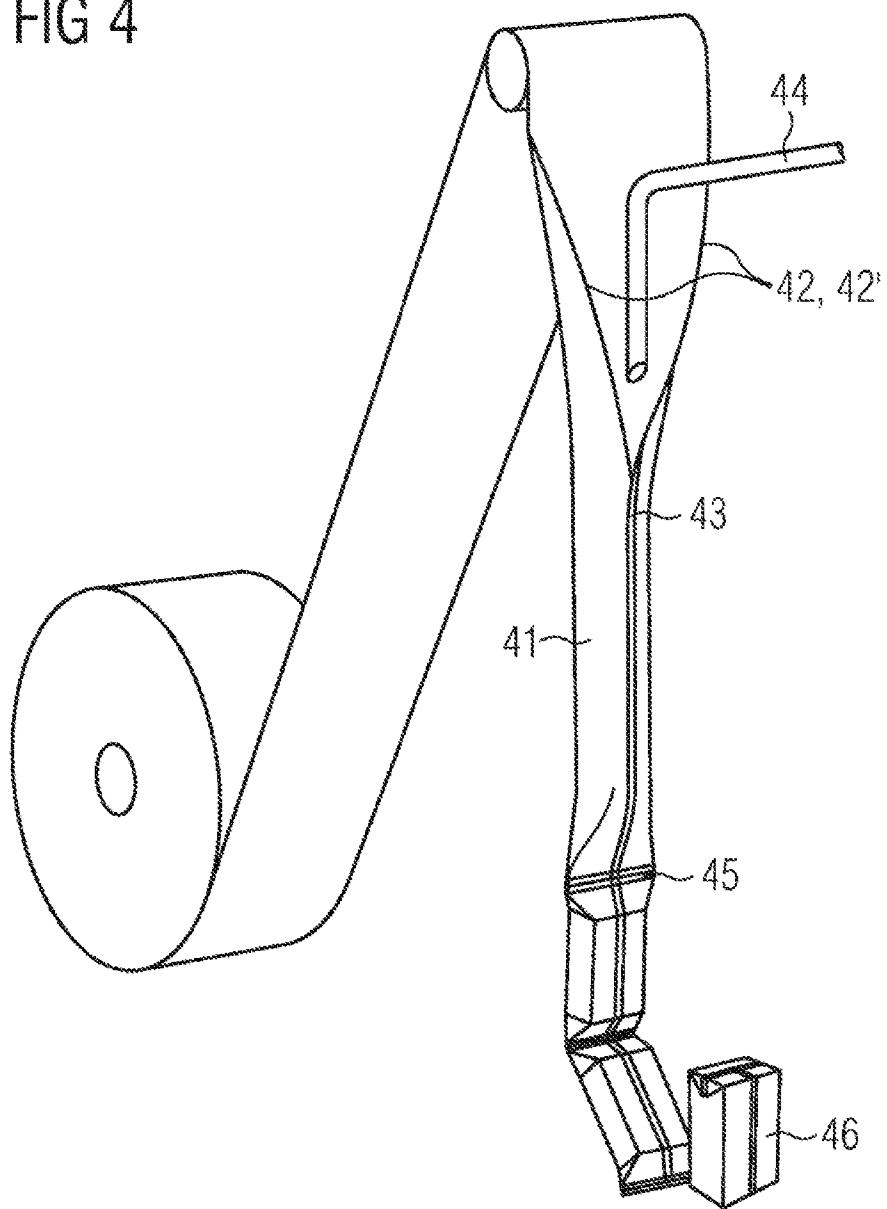


FIG 5

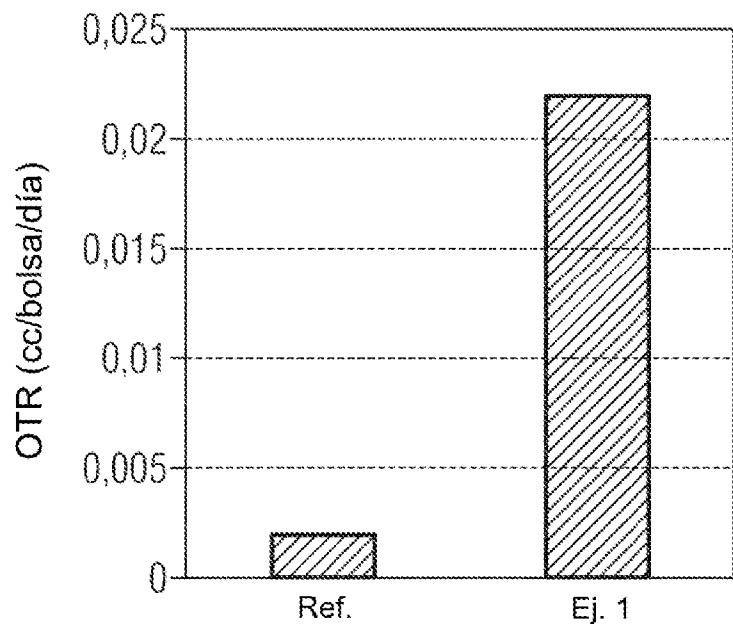


FIG 6

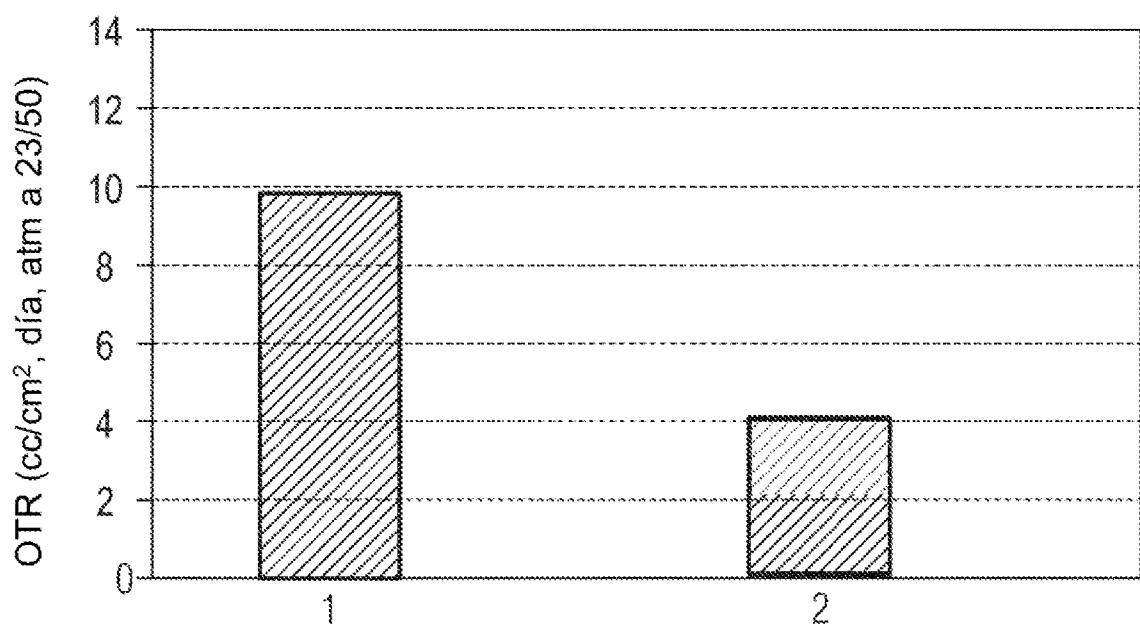


FIG 7

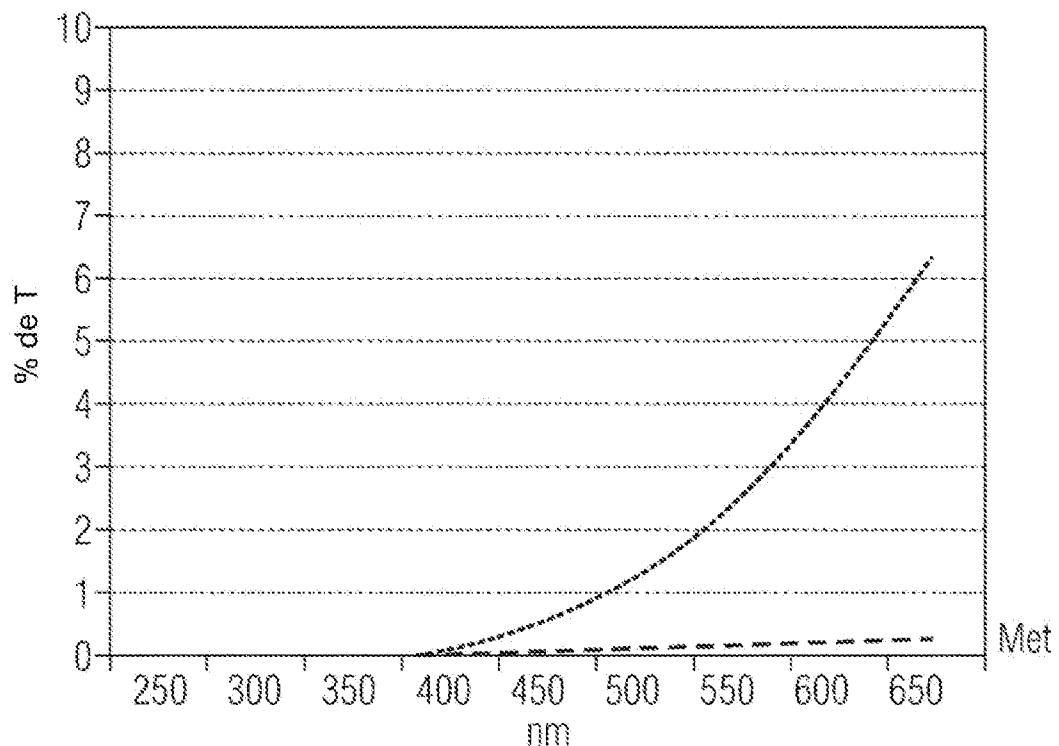


FIG 8

