



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 963**

51 Int. Cl.:

B65D 5/40 (2006.01)

B32B 5/16 (2006.01)

B32B 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00941117 .4**

86 Fecha de presentación : **07.06.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1263654**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

54 Título: **Estructura laminada multicapa de resina/papel, que contiene al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla y materiales de embalaje hechos de los mismos.**

30 Prioridad: **14.06.1999 US 330998**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Evergreen Packaging International B.V.**
Teleportboulevard 140
1043 EJ Amsterdam, NL

72 Inventor/es: **Shih, Keith, S.;**
Adur, Ashok, M.;
Frank, Benjamin y
Solimeno, Robert, D.

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 304 963 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estructura laminada multicapa de resina/papel, que contiene al menos una capa de compuestos de polímero/nanoarcilla y materiales de embalaje hechos de los mismos.

Antecedentes de la invención

La invención se refiere a estructuras laminadas para aplicaciones de envasado y aplicaciones distintas del envasado. Esta estructura laminada puede ser usada para aplicaciones de envasado tanto de alimentos como distintas de alimentos. Más particularmente, se proporciona una estructura laminada que incluye un sustrato de papel o de cartón que tiene al menos una capa de un compuesto de polímero/nanoarcilla (o compuesto de polímero/nanosilicato) que comprende una nanoarcilla (o nanosilicato) y una resina de polímero. Esta capa de compuesto de polímero/nanoarcilla puede ser adjuntada directamente a o revestida sobre el papel o cartón sin la necesidad de una capa de unión. Cuando la capa de compuesto de polímero/nanoarcilla es colocada junto a una capa de polímero químicamente diferente, puede ser necesaria una capa de anexión en la unión para unir las de modo que la estructura laminada pueda quedarse encolada.

El sintagma “compuesto de polímero/nanoarcilla” se refiere al grado de dispersión de las capas de arcilla o silicato en la resina de polímero estando en la escala nanométrica o en un nivel molecular. El espesor de la capa individual de las partículas de arcilla en un sistema de compuesto de polímero/nanoarcilla completamente disperso o exfoliado es de aproximadamente 0,7 a 1,2 nanómetros. Desde un punto de vista más práctico, no obstante, se puede definir un compuesto de polímero/nanoarcilla como un sistema donde el espesor promedio de las partículas de arcilla está entre 0,7 y 9 nanómetros. Esto se consigue normalmente:

- 1) tratando químicamente la arcilla hinchable tal como una esmectita con un agente químico para que la arcilla pase de ser “hidrofílica” a ser “organofílica”,
- 2) dejando el monómero de fase orgánica hincharse en el paso entre las capas de silicato “organofílicas”, y
- 3) polimerizando el monómero *in situ*.

Puesto que las capas de silicato se dispersan bien en la matriz de polímero, la ratio del aspecto de las partículas de arcilla puede alcanzar 1,000 o más y por tanto proporciona una mejora formidable en las propiedades de barrera y mecánicas a la matriz del polímero. La preparación de un compuesto de polímero/nanoarcilla de este tipo, también llamado nanocompuesto que contiene arcilla, ha sido descrita en una patente por A. Okada *et al* (U.S. 4,739,007). Se describe otro método para hacer tal compuesto de nailon/nanoarcilla por “mezcla en fase de fundido” o mezcla de la arcilla en la resina de polímero en la patente U.S. 5, 385, 776.

Se pueden encontrar otros ejemplos de compuestos de polímero/nanoarcilla en la bibliografía en la patente US 4,889,885, enfocada en la técnica de producir un compuesto de polímero/nanoarcilla. Los polímeros incluyen polímeros de vinilo tal como poliestireno, resinas termoendurecibles tales como la epoxi y cauchos; en la patente estadounidense 5,091,462 compuesto de nanoarcilla a base de polipropileno por “mezcla” de compuesto de nailon 6/nanoarcilla con polipropileno; en la patente estadounidense 5, 102, 948 sobre método de fabricación de un compuesto de nailon/nanoarcilla (una continuación a la patente US 4,739,007 citada previamente); y en la patente US 5, 552, 469 con reivindicaciones sobre métodos de fabricación de un compuesto de polímero/nanoarcilla pero enfocados a polímeros solubles en agua.

La Publicación PCT No. WO 99/01504 se refiere a una estructura laminada que contiene al menos una capa de poliolefina integrada con partículas de arcilla que tiene un espesor de 0,9 a 100 nanómetros. Este material no es considerado un compuesto de nanoarcilla, porque el espesor de las partículas de arcilla supera el rango de 0,7 a 9 nanómetros, como se ha definido previamente. También se enfatiza la claridad, la naturaleza no opaca del laminado. Esto es contrario a la estructura opaca del papel/cartón de la presente invención. El sustrato de papel/cartón de la presente invención bloquea la luz del sol y la luz nociva de los rayos ultravioletas que pueden causar la degradación del contenido del producto.

Los nanocompuestos que contienen arcilla imperan en la bibliografía como se puede observar de las referencias siguientes: “Relaxations of Confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly(ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite”, R.A. Vaia *et al.*, J. Poly. Sci. B: Poly. Phys., 35, 59 (1997); “Polymer Layered Silicate Nanocomposites”, E.P. Giannelis, Adv. Mater., 8, 29 (1996); y “Clay-Filled Nanocomposites Offer Extraordinary Properties”, Plastics Technology, 1, 21 (1998).

Si un compuesto de polímero/nanoarcilla es preparado por intercalación de la arcilla con el monómero seguida de la polimerización o por el método de mezcla directa, tal compuesto de polímero/nanoarcilla proporciona un gran número de pasos tortuosos y da como resultado una mejora formidable en las propiedades de barrera contra el gas o la humedad. El compuesto de polímero/nanoarcilla también proporciona una mejora excelente en la rigidez y resistencia al calor de la resina. En consecuencia, la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla proporciona al embalaje propiedades mejoradas de barrera contra el gas y la humedad añadiendo rigidez a la estructura. No obstante, ninguna de las referencias citadas arriba menciona el uso de papel o cartón en su estructura laminada o proporciona la combinación específica de propiedades de rendimiento, como las previstas en nuestra invención: opacidad, rigidez alta por coste de

unidad, aptitud de impresión, resistencia al abombamiento, superior efecto barrera contra el oxígeno, la humedad, el dióxido de carbono y sabores, y otras propiedades conocidas por ser deseables para un experto en la técnica.

Muchos alimentos, especialmente líquidos, son sensibles al oxígeno u otros gases que los estropea, degrada o cambia de sabor. En consecuencia, el envase o recipiente que es usado para almacenar alimentos debería tener propiedades de barrera contra el oxígeno muy buenas para proteger su contenido. La patente U.S. 5,725,918 trata de una estructura para envase con reivindicaciones que incluyen estructuras tales como LDPE/papel/nailon/unión/HDPE/LDPE/HDPE. No abarca nuestra invención. No obstante, no incluye nailon en la estructura laminada como la capa de barrera contra el oxígeno.

La patente US 5,700,560 expone una capa que comprende una capa de papel y una película plástica hecha de alcohol polivinílico. El porcentaje por rango de volumen del material inorgánico en el compuesto de carga inorgánica/resina de hidrógeno muy adherente de esta descripción está entre 5% por volumen y 9,0% por volumen (según la columna 8, líneas 8-12), y este rango no da a conocer, sino que desaconseja el rango reivindicado por la invención expuesta.

Es también muy importante que el envase tenga un efecto barrera óptimo contra la humedad, de modo que la humedad no penetre si los alimentos secos están almacenados dentro. En el caso del almacenamiento para líquido (o que contenga agua), las excelentes propiedades de barrera contra la humedad del envase minimizarán también la salida de humedad del envase. Esto puede ser mejorado aplicando capas de poliolefina a la estructura laminada.

Los materiales celulósicos en los cartones son en sí mismos sensibles a la humedad que debilita sus enlaces internos y conduce al abombamiento del cartón y a una percepción de un producto echado a perder y obsoleto en la estantería. El debilitamiento de la estructura fibrosa interna dentro de un cartón puede tener lugar a través de cualquiera o cualquier combinación de los siguientes tres mecanismos: 1) difusión de la humedad a través del revestimiento de resina de polímero en los cartones dentro del papel, 2) absorción de humedad por los poros o defectos generados por el revestimiento y los procesos de conversión sucesivos, y 3) absorción de humedad a través del borde en bruto desprotegido en la costura lateral o en la costura del fondo. Si la capa de resina puede proporcionar suficiente rigidez a toda la estructura de cartón, es posible mantener la integridad del cartón aunque la estructura fibrosa interna dentro del cartón se debilite.

En el segundo mecanismo, los defectos son frecuentemente provocados por la formación de ampollas o burbujas en la capa inmediatamente contigua al cartón en el interior de la caja. Esto ocurre durante el termosellado cuando se aplica un calor intenso al interior del cartón. Puesto que el cartón normalmente contiene alguna cantidad de humedad, en equilibrio con el ambiente exterior, este calor intenso puede vaporizar la humedad dentro del cartón. La superficie de cartón externa es normalmente revestida con una capa de barrera contra la humedad tal como polietileno. La temperatura en la superficie externa no es muy alta. Por lo tanto, esta capa externa de barrera contra la humedad permanece bastante rígida. En consecuencia, el vapor no puede escapar a través de la capa de barrera exterior. Puesto que la temperatura de la superficie interna es muy alta, la capa de polímero inmediatamente adyacente al cartón puede ser "reblandecida" lo bastante como para que la formación de ampollas se vuelva inevitable. En consecuencia, un polímero con buena resistencia al calor adyacente al cartón es importante para prevenir que tenga lugar esta formación de ampollas.

Las poliolefinas, tal como polietileno o polipropileno, han sido usadas para proporcionar las propiedades de barrera contra la humedad necesarias. En términos generales, una resina que exhiba una excelente propiedad de barrera contra la humedad no tiene buenas propiedades de barrera contra el oxígeno y viceversa. Como resultado, las estructuras multicapa que contienen tanto capas de barrera contra el oxígeno como capas de barrera contra la humedad son producidas para cumplir estos objetivos.

El copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) tiene excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno y ha sido usado para aplicaciones de envasado, tal como envasado de zumo de naranja. No obstante, la barrera contra el oxígeno del EVOH es conocida por ser sensible al contenido de humedad del medio ambiente y la humedad relativa (RH). Con una humedad relativa alta, el EVOH tiende a perder sus propiedades de barrera contra el oxígeno. Esto no es deseable. El tratamiento del EVOH es conocido por ser sensible a las temperaturas de tratamiento, al nivel de la humedad dentro de la resina, y al diseño del equipamiento. Si no se abordan estas cuestiones, tiende a formarse gel en el proceso de recubrimiento por extrusión de EVOH, afectando desfavorablemente la producción a largo plazo.

Normalmente, los náilonos o las poliamidas no poseen los bajos índices de transmisión de oxígeno necesarios para producir envases económicamente. Por lo tanto, el envase requiere una capa de nailon muy gruesa si el nailon ha de ser usado para este tipo de aplicaciones por sí solo. No es económicamente realizable hacer una capa gruesa de nailon de este tipo en una estructura laminada. No obstante, si se pudieran reducir significativamente los índices de transmisión de oxígeno del nailon tal como usando por ejemplo compuestos de nailon 6/nanoarcilla, se podrían utilizar estructuras laminadas conteniendo papel o cartón y una capa de compuesto de nailon 6/nanoarcilla de este tipo con espesor reducido para las aplicaciones de envasado mencionadas arriba.

Además, la barrera contra el oxígeno del compuesto de nailon 6/nanoarcilla no es tan sensible a la humedad como en el caso de EVOH. El compuesto de nailon 6/nanoarcilla es también relativamente más fácil de procesar y no causa formación de gel. En consecuencia, el uso del compuesto de nailon 6/nanoarcilla en estructuras laminadas y

ES 2 304 963 T3

en aplicaciones de envasado tal como material de barrera contra el oxígeno es muy deseable. Esta invención incluye el uso de tales compuestos de polímero/nanoarcilla conteniendo nailon en tales estructuras laminadas multicapas de resina/papel.

5 El método convencional de hacer una estructura laminada de papel/polímero multicapa conteniendo al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla usa el proceso de recubrimiento por extrusión donde una banda de papel en movimiento es revestida con una fusión de polímero único o multicapa a través de la boquilla de recubrimiento por extrusión. El laminado fundido de papel/polímero es entonces pasado posteriormente por un rodillo de laminación/rodillo de refrigeración para enfriarlo antes de ser bobinado en la estación de bobinado. A veces se tiene que
10 aplicar tratamiento en la superficie de papel para que ésta se pegue a la fusión de polímero caliente. El tratamiento usual es el tratamiento por llamas, de modo que se induzcan especies polares en la superficie del papel. Normalmente el tratamiento por llamas se hace directamente. Otros tratamientos de superficie adecuados incluyen descarga en corona, tratamiento con ozono, etc. Estos tratamientos pueden hacerse directa o indirectamente. En el caso de un revestimiento multicapa de coextrusión, varias fusiones de polímero de distintos extrusores fluyen a través de las tuberías calientes
15 a un bloque de alimentación. Cada fusión de polímero es convertida en forma de capas dentro del bloque de alimentación. Varias capas de polímero fundido son entonces combinadas en la salida del bloque de alimentación antes de que entre en la boquilla de recubrimiento por extrusión. Un método alternativo consiste en usar la boquilla de colector múltiple y dejar las capas combinarse dentro de la boquilla. Las capas son combinadas en o cerca de la región final de la boquilla y salen como una capa integral. Un tercer procedimiento combina tanto el bloque de alimentación como
20 los recolectores múltiples para proporcionar incluso un mejor control del proceso.

Otro método para hacer una estructura laminada de polímero de papel/multicapa conteniendo al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla consiste en usar el proceso de laminación por extrusión. En este proceso, un laminado de polímero sólido que ha sido preformado en otro lugar es alimentado por la banda de papel en movimiento
25 a través de una boquilla extrusora. Una capa fundida caliente de polímero (como una capa adhesiva) es dirigida a través de la boquilla extrusora y depositada entre la banda de papel y el laminado. El laminado de papel/adhesivo es pasado luego a través del rodillo de laminación y el rodillo de refrigeración para enfriarlo antes de ser bobinado en la estación de bobinado. A veces es preciso aplicar un tratamiento de superficie en la superficie de la película de laminado para pegarla a la capa adhesiva. También es necesario aplicar un tratamiento de superficie en el papel por la
30 misma razón. El tratamiento de superficie para la película de laminado puede ser descarga en corona o tratamiento con ozono y pueden hacerse bien directa o indirectamente. En cuanto al tratamiento de superficie para el papel, puede ser llamas, descarga en corona u ozono. Un método alternativo consiste en usar laminación adhesiva, donde un adhesivo, una imprimación o un pegamento es aplicado entre dos capas o sustratos contiguos durante el proceso de laminación.

35 Con los métodos de arriba y alternativas que son conocidos por un experto en la técnica, uno puede preparar las estructuras laminadas de esta invención. El compuesto de polímero/nanoarcilla es aplicado a la superficie del papel o sustrato de cartón en una capa continua, relativamente fina, preferiblemente sin poros. La capa de compuesto de polímero/nanoarcilla es aplicada preferiblemente para proporcionar un revestimiento de aproximadamente 0,5 a 25 libras por 3000 pies cuadrados de cartón, preferiblemente de aproximadamente 1 a 10 libras por 3000 pies cuadrados,
40 y más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a 6 libras por 3000 pies cuadrados. Por consiguiente, la capa puede tener un espesor que varíe de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 micras, preferiblemente de aproximadamente 3 a 9 micras. Las partículas de arcilla pueden tener un espesor que varíe de 0,7 a 9 nanómetros.

Ejemplos de tal cartón incluirían pero sin limitarse a cartón blanqueado, cartón no blanqueado, papel kraft, sulfuro, multicapa, etc. El peso del papel o cartón podría variar de 3 lb./3 MSF a 500 lb./3 MSF. Un sustrato particularmente
45 preferido es un cartón blanqueado fabricado por la empresa International Paper con cargas en el rango de 150 lb. a 300 lb./3 MSF y más preferiblemente en el rango de 180 a 290 lb./3 MSF.

Varios revestimientos o tratamientos pueden ser aplicados al cartón antes o después del proceso de revestimiento
50 por coextrusión. Estos revestimientos podrían incluir agentes de encolado, imprimaciones y otros aditivos de acabado en húmedo y de aplicación fuera de la línea.

Es un objeto de esta invención producir un envase o recipiente que tenga propiedades de barrera física mejoradas en su estructura laminada usando la estructura laminada de la invención. Otros métodos conocidos para los expertos en la
55 técnica común pueden también ser usados para obtener un envase tal como un envase de estructura de polímero único o de varias capas conteniendo la estructura laminada de esta invención. Ejemplos de un envase rígido o flexible de este tipo preparado por los métodos mencionados arriba incluyen envases y otros artículos tal como cartones, botellas, botes, saquitos, bolsas, bandejas, platos, vasos, etc.

60 Es otro objeto de esta invención usar la estructura laminada de la invención para producir bandejas de alimentos con una rigidez mejorada y tendencia reducida a la deformación en aplicaciones en hornos.

Es además otro objeto de esta invención producir estructuras laminadas usadas como transportadores de alimentos, tal como platos de papel, bandejas y vasos con rigidez mejorada.

65 Adicionalmente, es un objeto de la presente invención producir un cartón con rigidez aumentada y abombamiento reducido.

Adicionalmente, es un objetivo de la presente invención producir un envase para alimentos que tenga la habilidad de contener el espesor reducido de las capas de barrera en la estructura laminada, reduciendo de ese modo el coste global de la estructura.

- 5 Es otro objeto de la invención producir estructuras laminadas para varias aplicaciones que incluyan la conversión en un envase para aplicaciones alimenticias y no alimenticias, que proporcionen retención mejorada de sabor, propiedades de barrera contra el oxígeno y la humedad y resistencia al calor.

Resumen de la invención

10

Según la presente invención, se ha descrito una estructura multicapa que contiene al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla formada de una mezcla de una resina de nanoarcilla y polímero que sirve como una capa de barrera cuando es o bien 1) revestida directamente sobre un sustrato de papel o cartón, o 2) revestida sobre otras capas de resina, que han sido fijados al papel o cartón, para formar una estructura laminada para aplicaciones de envasado. El envase es adecuado para el contenido de líquidos tal como leche, zumo, detergente líquido, o suavizante líquido para tejidos y para el almacenamiento de alimentos secos tal como polvos de cacao. El envase es especialmente adecuado para envasar alimentos sensibles al oxígeno, especialmente líquidos tales como zumos de cítricos o mezclas de los mismos.

15

20

Un compuesto preferido de polímero/nanoarcilla combina una poliamida tal como nailon 6 y una nanoarcilla o un nanosilicato, como la capa de barrera que está directamente unida o puesta sobre el sustrato sin la necesidad de una capa de unión. Cuando la capa de compuesto de poliamida/nanoarcilla es colocada junto a una o entre dos capas de polímero químicamente diferentes, una capa de unión puede ser necesaria para unir los materiales dispares de modo que la estructura laminada pueda permanecer encolada.

25

30

Una descripción detallada de un compuesto de nailon 6/nanoarcilla puede ser encontrada en los preceptos de una patente de A. Okada. *et al.* (U.S. 4,739,007). Puesto que las partículas de nanoarcilla se dispersan muy bien en la matriz del polímero de nailon 6 a un nivel molecular, las propiedades de barrera, rigidez y resistencia al calor del polímero de nailon 6 son inmensamente mejoradas. Por ejemplo, a una carga de sólo 2% en peso de nanoarcilla, el módulo de tensión del compuesto de nailon 6/nanoarcilla es aumentado en un 55% sobre el contenido neto de resina de nailon 6. El índice de transmisión de oxígeno (OTR) es reducido en un 50%, el nivel de transmisión de vapor de agua (Ws/TR) es reducido en un 43%, y la temperatura de distorsión por calor (HOT) es aumentada de 70°C a 130°C con una carga del 2% en peso.

35

Se puede utilizar un diseño de una estructura laminada que incorpore una poliamida tal como un compuesto de nailon 6/nanoarcilla, como barrera contra el oxígeno y poliolefinas tal como polietileno como barrera contra la humedad para bloquear eficazmente o retrasar la humedad y transporte de oxígeno, para guardar alimentos o no alimentos, bien en forma líquida o sólida. Las propiedades físicas, tal como rigidez, resistencia y resistencia al calor son también mejoradas sustancialmente debido al compuesto de poliamida/nanoarcilla usado en el laminado.

40

45

En determinados tipos de aplicaciones se utiliza, para el envasado de alimentos, un proceso de destilación para esterilizar el contenido de los alimentos mientras están en el recipiente o envase. Las condiciones de destilación son bastante severas y requieren el uso de vapor muy caliente durante al menos 30 minutos. Se sabe que la resina de EVOH sufre el conocido "shock de destilación". Pierde parte de sus propiedades de barrera contra el oxígeno después del proceso de destilación y no recupera completamente sus propiedades de barrera. En consecuencia, sería deseable usar la estructura laminada de esta invención en aplicaciones de envasado y no envasado que necesiten ser destiladas, sometidas a autoclave o procesadas a temperaturas altas y/o humedad relativa alta. Puesto que los compuestos de poliamida/nanoarcilla son conocidos por no exhibir este shock de destilación, es un candidato ideal para sistemas de destilación de envases a base de cartón.

50

55

Los compuestos de polímero/nanoarcilla alternativos combinan nanoarcillas con otros polímeros de barrera incluyendo pero sin limitarse a copolímero de etileno y alcohol vinílico, polímeros de polietileno (polietileno de densidad baja, polietileno de densidad alta, copolímeros de etileno y ésteres insaturados tal como vinilacetato y metilacrilato, polietileno lineal de densidad baja, ionómeros a base de etileno, etc.), polietileno tereftalato, poliamidas tales como nailon 6, nailon 66, nailon 10, nailon 6-10, nailon 12, nailones amorfos, y nailon MXD6, polietileno naftalato, polímeros cristalinos líquidos, polipropileno, y sus mezclas derivadas.

Breve descripción de los dibujos

60

La invención es posteriormente descrita y representada con referencia a los siguientes dibujos donde:

Figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa una forma de realización de la presente invención;

65

Figura 2 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención;

Figura 3 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención;

Figura 4 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención;

Figura 5 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención;

Figura 6 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención; y

Figura 7 es una vista en sección transversal lateral de un laminado que representa otra forma de realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La Figura 1 representa la primera forma de realización de la invención que es un envase para alimentos u otros productos distintos de alimentos hecho de un laminado que tiene un sustrato de papel o de cartón 4 y una capa de barrera de compuesto de polímero/nanoarcilla 6, unida, revestida o extrudida directamente sobre el sustrato 4, sin la necesidad de una capa de unión o adhesiva. El sustrato 4, tal como papel o cartón, que es opaco, puede bloquear la luz del sol o radiación ultravioleta nocivas, que pueden ser perjudiciales para el contenido de un envase.

Para varias aplicaciones de envasado, tal como envase para líquido, es algunas veces deseable revestir el otro lado del sustrato 4 con una capa de poliolefina 8, tal como una capa de polietileno (véase Figura 2).

La capa de compuesto de polímero/nanoarcilla 6 puede ser coextrudida a lo largo del sustrato de papel con otras capas de resina de polímero.

Otra forma de realización de una estructura de envasado incluye el sustrato de papel 4, la capa exterior de un polímero de poliolefina 8, la capa de compuesto de polímero/nanoarcilla 6, una capa de unión 12 y una segunda capa de poliolefina 14, que entra en contacto con el material de alimentos contenidos (véase Figura 3). Las capas de poliolefina 14 y 8 sirven como capas de soldadura por calor. La capa 14 también permite biselar el panel lateral para proteger la esquina sin elaborar de papel en la costura lateral.

Otra forma de realización alternativa, véase Figura 4, añade una combinación de una capa de unión 16/a, una capa de retención del sabor 18/a, una capa de unión 20 y otra capa de una poliolefina 22 a la capa de poliolefina 14. Las capas de poliolefina 8 y 22 sirven como capas de soldadura por calor. La capa 22 también nos permite biselar el panel lateral para proteger la esquina de papel sin elaborar en la costura lateral. Esta estructura también contiene una capa de retención del sabor 18, para bloquear la migración de aroma o aceites de sabor del contenido almacenado tal como el zumo de naranja. El material preferido como capa de retención de sabor es el copolímero de etileno y alcohol vinílico. De forma alternativa, se pueden usar polímeros de barrera tales como el compuesto de polímero/nanoarcilla, poliamidas, o poliésteres como capa de retención del sabor 18. El material compuesto de polímero/nanoarcilla preferido como capa de retención del sabor 18 es compuesto de nailon-6/nanoarcilla. No obstante, se pueden usar otros compuestos de polímero/nanoarcilla como capa de retención del sabor 18. Estos incluyen compuesto de copolímero de etileno y alcohol vinílico/nanoarcilla, compuesto de polietileno tereftalato/nanoarcilla, compuesto de polietileno naftalato/nanoarcilla y compuesto de poliéster líquido cristalino/nanoarcilla. La poliamida preferida como capa de retención del sabor 18 es nailon 6. No obstante se pueden usar también otras poliamidas tal como nailon 66, nailon 10, nailon 6-10, nailon 12, nailones amorfos y nailon MXD6. El poliéster preferido como capa de retención del sabor 18 es polietileno tereftalato. No obstante, también se pueden usar otros poliésteres tales como polietileno naftalato y poliésteres amorfos. La colocación de una capa de retención del sabor 18 de este tipo inmediatamente junto a la capa de poliolefina de soldadura por calor 22 sirve para minimizar las actividades de reducción del sabor de la capa de poliolefina de soldadura por calor 22.

Otra forma de realización alternativa de una estructura de envasado es hecha de una estructura laminada que tiene un sustrato de papel 4, una capa de barrera del compuesto de polímero/nanoarcilla 6, con una adición de una combinación de una capa de unión 16/copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) 28/una capa de unión 20 y otra capa de poliolefina 22 en la capa 6 del compuesto de polímero/nanoarcilla (véase Figura 5). Esta estructura contiene una capa de EVOH como capa adicional de barrera contra el oxígeno.

Otra forma de realización alternativa de una estructura de envasado es hecha de una estructura laminada que tiene un sustrato de papel 4, una capa de poliolefina externa 8, una capa de barrera 6 del compuesto de polímero/nanoarcilla con una adición de una combinación de una capa de unión 16/copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) 28/una capa de unión 20 y otra capa de poliolefina 22 en la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla 6 (véase Figura 6). Esta estructura también contiene una capa de EVOH como capa adicional de barrera contra el oxígeno.

Para aplicaciones de envasado sometido a destilación, se provee una forma de realización alternativa donde un sustrato de papel 4 es aplicado directamente con la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla 6. En el lado no

ES 2 304 963 T3

revestido del sustrato de papel 4, se proporciona una capa de poliolefina 8, tal como un polietileno o preferiblemente un polímero de polipropileno. Puesta sobre la capa de compuesto de polímero/nanoarcilla 6 está una capa de unión 24 y una capa de polipropileno 26 (véase Figura 7).

- 5 Un compuesto preferido de polímero/nanoarcilla es una mezcla de nailon 6 y una nanoarcilla, o nanosilicato, llamado compuesto de poliamida/nanoarcilla. El nanosilicato está preferiblemente presente en un nivel de carga de 0,1 a 40 por ciento en peso del compuesto, y más preferiblemente de 0,5 a 7 por ciento en peso.

- 10 Otras resinas de polímero de barrera tal como copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polietileno naftalato (PEN), poliésteres cristalinos líquidos (LCP), polipropileno (PP) y poliamidas tal como nailon 66, nailon 10, nailon 6-10, nailon 12, náilones amorfos, y nailon MXD6 pueden ser usados como una parte de la mezcla de compuesto de nanoarcilla en formas de realización alternativas. En la mayoría de los casos, la colocación de la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla será en la capa 6 de las Figuras 1 a 7. Adicionalmente, como en el caso del compuesto de polietileno/nanoarcilla y compuesto de polipropileno/nanoarcilla, 15 la colocación puede ser en la capa 8 en la Figura 2, en la capa 8 y/o capa 14 en la Figura 3, en la capa 8 y/o capa 14 y/o capa 22 en la Figura 4, en la capa 22 en la Figura 5, en la capa 8 y/o capa 22 en la Figura 6, en la capa 8 y/o capa 26 en la Figura 7.

- 20 Las nanoarcillas adecuadas para la invención incluyen esmectitas tal como arcillas de montmorillonita, hectorita, saponita y beidellita. Los niveles de carga de las arcillas en el compuesto son preferiblemente de 0,1 a 40% en peso y más preferiblemente de 0,5 a 7% en peso.

- 25 Las capas de poliolefina adecuadas incluyen pero no se limitan a polímeros de polietileno que incluyen polietileno de densidad baja, polietileno lineal de densidad lineal baja, polipropileno, polietileno de densidad alta y combinaciones de los mismos.

- Las capas de unión usadas en esta invención principalmente consisten en polietileno o polipropileno modificado. Las modificaciones son normalmente polimerización química o copolimerización con grupos de función polar acídica tal como anhídrido maléico, ácido acrílico, y ácido metacrílico o grupos funcionales ésteres tal como etilacrilato y 30 butilacrilato, etc. Puesto que la cantidad de grupos polares incorporados es normalmente pequeña, estas poliolefinas modificadas mantienen sus propiedades de barrera contra la humedad. En consecuencia, se pueden considerar estas capas de unión también como capas de barrera contra la humedad. Por motivos prácticos, se puede reemplazar la capa de poliolefina por una capa de unión y usar la capa de unión como una capa de barrera contra la humedad. En consecuencia, la capa de unión 12 y la capa de poliolefina 14 como se ha representado en la Figura 3 pueden ser combinadas como capa de unión. La capa de unión 20 y la capa de poliolefina 22 como se ha representado en las 35 Figuras 4, 5, y 6 pueden ser combinadas como una capa de unión. La capa de unión 24 y la capa de poliolefina 26 como están representadas en la Figura 7 pueden ser combinadas como capa de unión. Alternativamente, la capa de unión 12/la capa de poliolefina 14/la capa de unión 16 tal y como están representadas en la Figura 4 puede ser combinadas como capa de unión.

- 40 El compuesto de polímero/nanoarcilla y las estructuras laminadas de papel proporcionan buenas propiedades de barrera contra el gas y aumentan la rigidez de la capa de barrera del compuesto contribuyendo a que un cartón producido con éste permanezca rígido.

- 45 El uso de nailon 6 como polímero preferido como matriz de compuestos de nanoarcilla tiene los beneficios siguientes:

- 1) no se necesita ninguna capa de unión entre el compuesto de nailon 6/nanoarcilla y el papel o sustrato de cartón cuando es revestido directamente sobre tal sustrato.
- 50 2) en todos estos casos el compuesto de nailon 6/nanoarcilla proporciona un revestimiento sin poros sin las ampollas producidas por el calor a diferencia de la mayoría de las poliolefinas.
- 55 3) Al eliminar la necesidad de usar EVOH (copolímero de etileno y alcohol vinílico como la capa de barrera contra el oxígeno en la estructura, se puede simplificar el proceso de fabricación para algunas aplicaciones.

Ejemplos

Ejemplo I

- 60 El compuesto de nailon 6/nanoarcilla está comercialmente disponible en forma granulada por Ube Industries, Limited en Japón. Se usó una calidad de este tipo de compuesto conteniendo 3% en peso de arcilla (Ube nilón 1022C2) para una evaluación de laboratorio. En la evaluación de laboratorio se prepararon películas de nailon 6 (B73YP de Allied-Signal como control) y compuesto de nailon 6/nanoarcilla por extrusión de película fundida en una extrusora C.W. Brabender 3/4" con un husillo único (modelo 2503) con un husillo multiuso (L/D=25:1). Las temperaturas de la zona del barril de extrusión fueron establecidas como sigue: zona 1: 225°C; zona 2: 230°C; zona 3: 235°C; y 65 zona 4: 240°C. La temperatura de fusión estaba entre 270°C y 280°C basada en estos ajustes de temperatura. El índice de transmisión de oxígeno (OTR) fue medido por un instrumento MOCON® OX-TRAN® serie 2/20 a una humedad

ES 2 304 963 T3

relativa de 55% y 23°C. Los datos del OTR de estas películas al igual que las láminas hechas de estas películas por laminación al sustrato de papel mostraron que el compuesto de nailon 6/nanoarcilla (OTR=0,7 cc-mil/100 in²/día) exhibía mejor efecto barrera contra el oxígeno que el nailon 6 de control (OTR=2,5-31,1 cc-mil/100 in²/día). El módulo de tensión de las muestras de película fue medido usando una máquina Instron (modelo 1122) basado en el método de prueba TAPPI T-494. El nivel de tracción fue de 4 pulgadas/min. Asimismo se descubrió que el módulo de tensión del compuesto de nailon 6/nanoarcilla (153,000 psi) era superior a aquel del nailon de control 6 (107,000 psi).

Ejemplo 2

Un ensayo piloto en serie fue llevado a cabo para hacer estructuras laminadas para envases de zumo de naranja. La lista de materias primas usada en el ensayo piloto en serie es la siguiente:

- 1) Polietileno de baja densidad (LDPE)-Tanito 1924P de la empresa química Eastman.
- 2) Cartón - sulfato sólido blanqueado (SBS) de calidad 8893 con un peso básico de 287 lbs./3 MSF de International Paper Company.
- 3) Nailon 6 - B73YP de Allied-Signal.
- 4) Capa de unión - Tymor 1221E de Morton International.
- 5) Copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) - Soarnol D2908 de Nippon Gohsei de Japón.
- 6) compuesto de nailon 6/nanoarcilla - Ube nailon 1022C2 de Ube Industries, Limited de Japón.

Dos estructuras laminadas fueron hechas en este ensayo usando la técnica de un revestimiento de coextrusión multicapa. Estas son:

Designación	Estructura
Control	LDPE/cartón/nailon 6/unión/LDPE/unión/EVOH/unión/LDPE
Exp-1	LDPE/cartón/nanoarcilla con nailon 6/unión/LDPE/unión / EVOH/unión/LDPE

La designación de nanoarcilla con nailon 6 se refiere al compuesto de nailon 6/nanoarcilla. Durante el proceso de coextrusión no encontramos problemas asociados al compuesto de nailon 6/nanoarcilla. La ejecutabilidad del compuesto de nailon 6/nanoarcilla se presentó como muy buena y no se detectó gel ni otro biproducto de descomposición térmica en la estructura laminada coextruida.

Las estructuras laminadas preparadas a partir del ensayo piloto en serie fueron evaluadas por sus propiedades de contención de oxígeno. El OTR fue medido usando un instrumento MOCON® a una humedad relativa del 90% y 23°C. La tabla 1 muestra los resultados. Es bastante obvio que la estructura experimental (Exp-1) mostraba mejores propiedades de barrera contra el oxígeno que la estructura de control porque el nailon 6 en el control fue sustituido por el compuesto de nailon 6/nanoarcilla en la estructura designada como Exp-1.

TABLA 1

Designación de muestra	OTR (cc/100 in ² – día)
Control	1,8
Exp-1	1

Ejemplo 3

También se hizo una estructura adicional durante el ensayo piloto en serie como se describe en el ejemplo 2. Esta estructura adicional experimental no contenía ninguna capa de EVOH.

Designación Estructura**Exp-2 LDPE/cartón/nailon 6-nanoarcilla/unión/LDPE/unión/nailon 6/unión/LDPE**

Las formas fueron entonces recortadas usando una prensa Thompson. Los cartones fueron formados en una rellena-
dora Evergreen-H6 y llenados con zumo de naranja a base de concentrado de la Lechería Trauth seguido de sellado de
la parte superior. Todos los cartones llenados fueron almacenados a 38°F hasta el uso. Los cartones de control usados
son un producto comercial habitualmente vendido a nuestros clientes para almacenamiento de zumo de naranja.

Se reunió un foro sensorial de 24 personas y se realizó una prueba sensorial triangular en zumo de naranja que
fue almacenado 1) en los cartones de control y 2) en los cartones que fueron designados como Exp-2. En una prueba
de sabor triangular, a los miembros del foro les fueron dadas tres muestras. Dos de las tres muestras comprenden una
variedad del producto mientras la otra muestra es de otra variedad del producto, que es llamada muestra "dispar". Se
pidió a los componentes del foro que probaran las tres muestras y determinaran qué muestra era la dispar. Se estimó
como apropiado un nivel de certeza del 95%. Con un nivel de certeza del 95%, 13 de los 24 miembros del foro deben
identificar correctamente la muestra dispar para rechazar la hipótesis nula y reivindicar que existe una diferencia
significativa. En una prueba triangular sólo se puede obtener el resultado sobre si las dos muestras tienen un sabor
diferente o no. No nos indica si un sabor es mejor que el otro.

TABLA 2

Tiempo después del llenado	Nº de respuestas correctas	Significado
Día 1	12	Diferencia no significativa
Semana 4	5	Diferencia no significativa
Semana 9	10	Diferencia no significativa

La tabla 2 muestra los resultados de la prueba. En ningún caso 13 de los 24 miembros del foro identificaron
correctamente la muestra dispar. En consecuencia, no hay ninguna diferencia significativa en el sabor entre el zumo de
naranja almacenado en los cartones de control y los cartones designados como Exp-2. En otras palabras, los cartones
hechos de la estructura designada como Exp-2 conservaban el aroma y sabor del zumo de naranja al igual que los
cartones de control incluso después de 9 semanas de almacenamiento dentro de un frigorífico. El índice de transmisión
de oxígeno (OTR) en la estructura de la tabla designada como Exp-2 fue 1,4 cc/100in²/día, que fue mejor que el
del control (1,8 cc/100in²/día). La importancia de los resultados es que la capa de EVOH no estaba presente en la
estructura Exp-2. El resultado sugiere que se puede hacer una estructura laminada que consista en compuesto de
nailon 6/nanoarcilla pero sin EVOH y los cartones hechos de esta estructura laminada pueden preservar el sabor del
zumo de naranja al igual que los cartones de control que contienen una capa de EVOH en su estructura. Esto podría
llevar a un mejor rendimiento en la producción y a ahorros potenciales en coste.

Los expertos en la técnica deducirán otras formas de realización y variaciones de las estructuras laminadas conte-
nidas aquí después de la lectura de la presente descripción, y se pretende que la presente invención se limite sólo por
la interpretación más amplia de las reivindicaciones anexas a las que el inventor puede estar legalmente autorizado.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante fue recopilada exclusivamente para la información del lector y no
forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin
embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 4739007 A, A. Okada [0003] [0004] [0030]
- US 5385776 A [0003]
- US 4889885 A [0004]
- US 5091462 A [0004]

• US 5102948 A [0004]

• US 5552469 A [0004]

5 • WO 9901504 A [0005]

• US 5725918 A [0008]

10 • US 5700560 A [0009]

Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

15 • R.A. **VAIA** *et al.* Relaxations of Confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly(ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys*, 1997, vol. 35, 59-[0006]

• E.P. **GIANNELIS** Polymer Layered Silicate Nanocomposites *Adv. Mater.*, 1996, vol. 8, 29-[0006]

• Clay-Filled Nanocomposites Offer Extraordinary Properties *Plastics Technology*, 1998, vol. 1, 21-[0006]

REIVINDICACIONES

1. Estructura laminada para envasar y otras aplicaciones distintas del envasado comprendiendo:

i. un sustrato de papel (4); y

ii. al menos una capa de compuesto de polímero/nanoarcilla (6) que comprende partículas de nanoarcilla con un espesor que varía de 0,7 a 9,0 nanómetros aplicado a dicho sustrato de papel (4), donde dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla (6) está compuesta de una mezcla de una resina de polímero con efecto barrera y una nanoarcilla, donde dicha nanoarcilla es dispersada en la resina de polímero de barrera en una escala nanométrica y la cantidad de nanoarcilla en la capa de compuesto representa entre el 0,5 al 7,0% en peso de la capa de compuesto.

2. Estructura laminada según la reivindicación 1 que comprende además una capa de unión (12; 16; 20; 24) entre dicho sustrato de papel y dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla.

3. Estructura laminada, según la reivindicación 1 donde dicha resina de polímero de barrera es seleccionada de un grupo de polímeros que consisten en: poliamidas, seleccionados del grupo que consiste en: nailon 6 nailon 66, nailon 10, nailon 6-10, nailon 12, nailones amorfos, y nailon MXD6; copolímero de etileno alcohol vinílico; un copolímero de etileno y éster insaturado seleccionado de vinilacetato o metilacrilato; polietileno tereftalato; polietileno naftalato; poliésteres cristalinos líquidos e ionómero a base de etileno y sus mezclas derivadas.

4. Estructura laminada según la reivindicación 1 donde dicha nanoarcilla es arcilla de esmectita seleccionada de una montmorillonita, una hectorita, una saponita o una beidellita.

5. Estructura laminada según la reivindicación 1 que comprende además una capa de poliolefina (8; 14; 22) fijada a una superficie no revestida de dicho sustrato de papel (4).

6. Estructura laminada, según la reivindicación 5 donde dicha poliolefina es polipropileno, polietileno de densidad baja; polietileno de densidad alta; polietileno de densidad lineal baja; polietileno de densidad muy baja; un copolímero de etileno y éster insaturado seleccionado de vinilacetato o metilacrilato; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

7. Estructura para envase hecha de la estructura laminada (4, 6) según la reivindicación 1.

8. Estructura para envase según la reivindicación 7 que comprende además una capa de unión (12; 16; 20; 24) dispuesta entre dicho sustrato de papel (4) y dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla (6).

9. Estructura para envase según la reivindicación 7 donde dicha resina de polímero de efecto barrera es seleccionada del grupo que consiste en nailon 6; nailon 6,6; nailon 10; nailon 6,10; nailon 12; náilones amorfos; náilones MXD6; copolímeros de etileno y alcohol vinílico; copolímeros de etileno y éster insaturado seleccionados de vinilacetato o metilacrilato; polietileno tereftalato; polietileno naftalato; poliésteres cristalinos líquidos; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

10. Estructura para envase según la reivindicación 7, donde dicha nanoarcilla es arcilla de esmectita seleccionada de una montmorillonita; hectorita; saponita; o beidellita.

11. Estructura para envase según la reivindicación 7, que comprende además una capa de unión (16), una capa de copolímero de etileno/alcohol vinílico (28), una capa de unión (20), y una capa de poliolefina (22) fijada a un lado de unión no de papel de dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla (6).

12. Estructura para envase según la reivindicación 11, donde dicha poliolefina es polipropileno; polietileno de densidad baja; polietileno de densidad alta; polietileno lineal de densidad baja; polietileno de densidad muy baja; un copolímero de etileno y éster insaturado seleccionado de vinilacetato o metilacrilato; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

13. Estructura para envase según la reivindicación 7 que comprende además una capa de poliolefina (8; 14; 22) fijada a un lado no revestido de dicho sustrato de papel (4).

14. Estructura para envase según la reivindicación 13, donde dicha capa de poliolefina es polipropileno; polietileno de densidad baja; polietileno de densidad alta; polietileno de densidad lineal baja; polietileno de densidad muy baja; un copolímero de etileno y un éster insaturado seleccionado de vinilacetato o metilacrilato; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

15. Estructura para envase según las reivindicación 13, que comprende además una capa de unión (16), una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico (28), una capa de unión (20) y una capa de poliolefina (22) fijada al lado de unión a parte del sustrato de la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla (6).

ES 2 304 963 T3

16. Estructura para envase según la reivindicación 13, que comprende además una capa de unión (12) seguida de una capa de polietileno (14) fijada al lado de unión a parte del sustrato de la capa del compuesto de polímero/nanoarcilla (6).

17. Estructura para envase según la reivindicación 16, que comprende además una capa de unión (16)/capa de retención de sabor (18)/capa de unión (20)/capa de poliolefina (22)/laminado fijada a dicha capa de polietileno (14) de dicha estructura compuesta de capa de unión (12)/capa de polietileno (14).

18. Estructura para envase según la reivindicación 17 donde dicha capa de retención del sabor es copolímero de etileno y alcohol vinílico; poliamidas seleccionadas de nailon 6, nailon 66, nailon 10, nailon 6,10, nailon 12, nailones amorfos, nailon MXD6 o mezclas de los mismos; o poliésteres seleccionados de polietileno tereftalato, polietileno naftalato o sus mezclas.

19. Estructura para envase según la reivindicación 13, que comprende además una capa de unión (24) seguida de una capa de polipropileno (26) fijada a un lado de unión a parte del papel de dicho compuesto de polímero/nanoarcilla (6).

20. Estructura para envase según la reivindicación 7, donde dicho sustrato de papel (4) es papel o cartón.

21. Envase según la reivindicación 7, que comprende al menos un polímero aplicado directamente a dicho sustrato de papel (4) en el lado opuesto de la capa de composición de nanoarcilla (6), donde dicho polímero adicional es seleccionado de nailon 6, nailon 66, nailon 10, nailon 610, nailon 12, náilonos amorfos, nailon MXD6; copolímero de etileno/alcohol vinílico; polietileno tereftalato; polietileno naftalato; poliésteres cristalinos líquidos; polipropileno; polietileno de densidad baja; polietileno de densidad alta; polietileno de densidad lineal baja; polietileno de densidad muy baja; un copolímero de etileno y un éster no saturado seleccionado de vinilacetato o metilacrilato; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

22. Estructura para envase según la reivindicación 7 que comprende además un polímero adicional aplicado directamente a dicha capa de compuesto de polímero/nanoarcilla (6), donde al menos un polímero adicional es nailon 6; copolímero de etileno/alcohol vinílico; polietileno tereftalato; polietileno naftalato; poliésteres cristalinos líquidos; polipropileno; polietileno de densidad baja; polietileno de densidad alta; polietileno de densidad lineal baja; polietileno de densidad muy baja; copolímero de etileno y éster insaturado, seleccionado de vinilacetato y metilacrilato; un ionómero a base de etileno o mezclas de los mismos.

23. Taza, recipiente, bandeja para pastelería, bandeja para llevar comida, o plato hecho de estructura laminada según la reivindicación 7.

24. Envase, bolsa o cartón hecho de estructura laminada según la reivindicación 7.

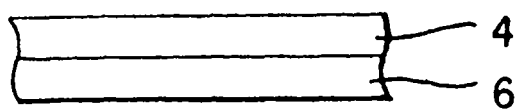


FIG. 1

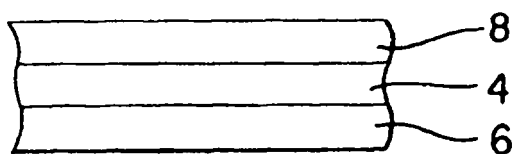


FIG. 2

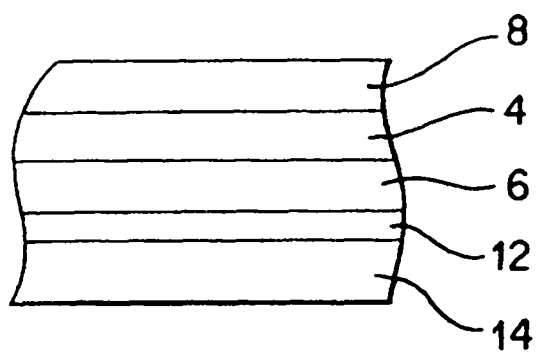


FIG. 3

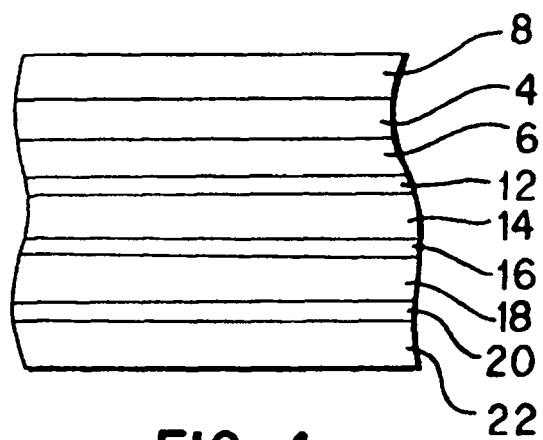


FIG. 4

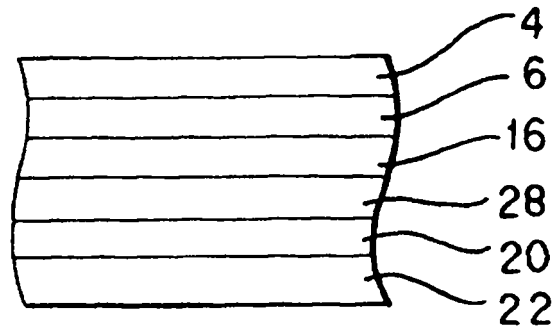


FIG. 5

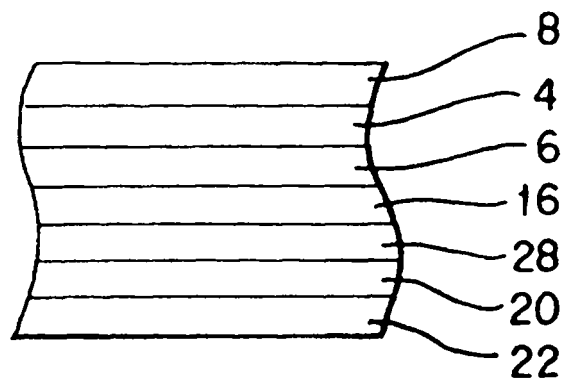


FIG. 6

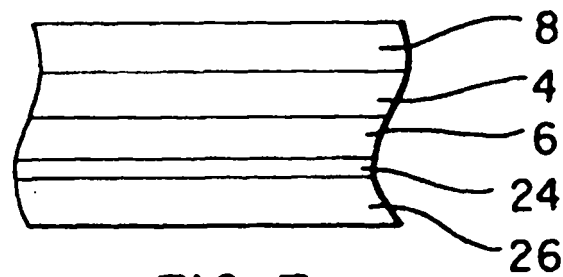


FIG. 7