

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 542**

51 Int. Cl.:

**D21H 19/02** (2006.01)

**D21H 19/08** (2006.01)

**D21H 19/82** (2006.01)

**D21H 19/84** (2006.01)

**D21H 27/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2022 E 22207583 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4180574**

54 Título: **Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera para material de envasado laminado**

30 Prioridad:

**15.11.2021 EP 21208172**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2025**

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.**  
**(100.00%)**  
**Avenue Général-Guisan 70**  
**1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**NYMAN, ULF;**  
**MARKBO, OLIVIA;**  
**ALDÉN, MATS;**  
**KRIECHBAUM, KONSTANTIN;**  
**DAMÁSIO, RENATO AUGUSTO PEREIRA;**  
**DE OLIVEIRA CAMPOS, SERGIO EDUARDO;**  
**BATISTA, RICARDO y**  
**HORCHULHAK, ALLAN FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 3 009 542 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

Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera para material de envasado laminado

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un papel con recubrimiento de barrera o sustratos a base de celulosa, para su uso como hoja de barrera en un material de envasado laminado para productos sensibles al oxígeno, y a un método de fabricación del papel con recubrimiento de barrera o sustrato a base de celulosa, mediante la aplicación de un recubrimiento por dispersión de barrera, por medio de recubrimiento por dispersión o en solución sobre la capa base dúctil, prerrecubrimiento y un recubrimiento por deposición de barrera, aplicado por medio de un método de deposición de vapor a un espesor total de 2 a 5000 nm.

## 15 Antecedentes de la invención

Los recipientes de envasado de tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se fabrican, con frecuencia, a partir de un laminado de envasado a base de cartoncillo o cartón. Uno de dichos 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 o central, de papel, cartoncillo u otro material a base de celulosa, y capas impermeables a los líquidos externos de termoplásticos. Con el fin de hacer que el recipiente de envasado sea impermeable a los gases, en particular, impermeable 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 habitualmente una lámina de aluminio.

En el interior del laminado, es decir, el lado destinado a quedar orientado hacia el contenido de alimento envasado de un recipiente producido a partir del laminado, hay una capa más interna, aplicada sobre la lámina de aluminio, capa interior más interna que 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 generalmente se producen por medio de máquinas envasadoras modernas, 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 paralelepípedica, mediante 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 tubo, llenado y sellado es que la banda puede esterilizarse de forma continua justo antes de la formación de tubo, proporcionando de este modo la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en donde se reducen las bacterias del contenido líquido a envasar, 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 de 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 pueden producirse 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 cerrada de este modo se llena con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo, zumo, por su extremo abierto, que después 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 de techo a dos aguas convencional. También existen envases de este tipo que tienen una tapa moldeada y/o un tapón de rosca de plástico.

Una capa de una lámina de aluminio en el laminado de envasado proporciona propiedades de barrera contra gases muy superiores a la mayoría de los otros materiales de barrera contra gases. El laminado de envasado a base de

lámina de aluminio convencional 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.

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

10 Entre los esfuerzos por desarrollar materiales distintos de la lámina de aluminio para envases de cartón para alimentos líquidos, también existe un incentivo general hacia el desarrollo de películas u hojas prefabricadas que tengan funcionalidades de barrera altas y múltiples, que puedan reemplazar el material de barrera de lámina de aluminio en el material de envasado laminado convencional o que puedan combinar varias capas de barrera separadas en el material laminado y adaptarlo a procesos convencionales de laminación y fabricación.

15 Son tipos preferidos de dicho material de barrera alternativo, más sostenible desde el punto de vista medioambiental, los sustratos de papel con recubrimiento de barrera fabricados mediante recubrimiento por dispersión acuosa o recubrimiento por deposición de vapor sobre sustratos portadores de papel fino. Existen diversos procesos de recubrimiento por dispersión acuosa y procesos de recubrimiento por deposición de vapor y recetas de materiales para dichos recubrimientos, y existe una necesidad de materiales de barrera rentables de este tipo "no de lámina", es decir, no lámina de aluminio, que tengan propiedades mejoradas para su uso en laminados de envasado para el  
20 envasado de alimentos líquidos, en cuanto a las propiedades de barrera, en particular contra los gases, tales como el oxígeno gaseoso.

25 Una publicación de patente anterior WO2011/003565A1 divulga un material de envasado no lámina de aluminio que comprende un sustrato de papel Krahft prerrecubierto y metalizado con fines de termosellado por inducción.

30 La publicación de patente anterior WO2017/089508A1 divulga cómo pueden obtenerse propiedades de barrera mejoradas a partir de un papel metalizado en un laminado de envasado similar, mediante la selección de un sustrato de papel que proporcione propiedades óptimas. Un sustrato de papel metalizado de este tipo no sólo proporcionó propiedades de barrera mejoradas, sino que también indicó una mejor estabilidad de la capa metalizada con fines de termosellado por inducción.

35 Sigue existiendo, sin embargo, la necesidad de propiedades de barrera contra oxígeno gaseoso aún mejores que las de los sustratos de papel con recubrimiento de barrera contra gases de la técnica anterior. También existe una necesidad creciente de propiedades mejoradas en cuanto a reciclabilidad y sostenibilidad medioambiental de los materiales utilizados para sustratos de papel con recubrimiento de barrera contra gases y materiales de envasado laminados que los contienen.

#### Divulgación de la invención

40 En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar sustratos a base de celulosa con recubrimiento de barrera mejorados, para laminar en materiales de envasado.

45 Es también un objeto de la invención proporcionar papeles con recubrimiento de barrera o sustratos a base de celulosa que proporcionen buenas propiedades de barrera contra gases, así como una reciclabilidad y una sostenibilidad mejoradas, que satisfagan las necesidades de futuros materiales de envasado laminados sostenibles.

50 Un objeto general adicional de la invención es proporcionar papeles con recubrimiento de barrera o sustratos a base de celulosa para mejorar materiales de envasado laminados para productos sensibles al oxígeno, tales como materiales de envasado laminados no de lámina para productos alimenticios líquidos, semilíquidos o húmedos, que no contengan lámina de aluminio pero aun así tengan buenas propiedades de barrera contra gases y otros, adecuados para el envasado a largo plazo y aséptico a un coste razonable.

55 Un objeto particular es proporcionar papeles con recubrimiento de barrera o sustratos a base de celulosa que permitan, con respecto a materiales de barrera de lámina de aluminio, materiales de envasado laminados rentables, no de lámina de aluminio, a base de papel o cartoncillo, y envases con buenas propiedades de barrera contra gases y contra el vapor de agua, así como un perfil de reciclabilidad y medioambiental sostenible, con el fin de fabricar envases para el almacenamiento aséptico a largo plazo de alimentos.

60 Por lo tanto, estos objetos son alcanzables, de acuerdo con la presente invención, mediante el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera y el método de fabricación del sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

#### Sumario de la invención

65 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona por lo tanto un sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera, para su uso como hoja de barrera en un material de envasado laminado para productos

5 sensibles al oxígeno, que comprende un sustrato a base de celulosa con una densidad de al menos 900 kg/m<sup>3</sup> y un gramaje de 30 a 80 g/m<sup>2</sup>, y se aplica sobre una primera cara del sustrato a base de celulosa, al menos un recubrimiento de barrera contra gases de al menos un material de barrera contra gases a un espesor total de 2 a 7000 nm, tal como de 2 a 5000 nm, tal como de 2 a 4000 nm, excluyendo el material de barrera contra gases la celulosa nanocristalina, NCC, por sus siglas en inglés, en donde el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera comprende un prerrecubrimiento de capa base dúctil, que se aplica por medio de recubrimiento por dispersión y posterior secado, sobre la superficie del primer lado del sustrato a base de celulosa y se posiciona debajo del al menos un recubrimiento de barrera contra gases, siendo por lo tanto el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera adecuado para proporcionar propiedades de barrera contra gases en un material de envasado laminado y en envases fabricados a partir del mismo.

15 El al menos un recubrimiento de barrera contra gases es un recubrimiento por dispersión de barrera, aplicado por medio de recubrimiento por dispersión o en solución de una composición acuosa de barrera contra gases sobre el prerrecubrimiento de capa base dúctil, y un recubrimiento por deposición de barrera, aplicado por medio de un método de deposición de vapor.

20 En una realización, el recubrimiento por dispersión de barrera comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste en alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilenvinílico, EVOH, almidón y derivados de almidón, xilano, derivados de xilano, celulosa nanofibrilar/celulosa microfibrilar, NFC/MFC, y combinaciones de dos o más de los mismos.

25 El recubrimiento por deposición de barrera comprende un recubrimiento por deposición de vapor de un material seleccionado de metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono y se aplica a un espesor de 5 a 200 nm. En una realización, el recubrimiento por deposición de barrera es un recubrimiento por deposición de vapor seleccionado del grupo que consiste en un recubrimiento por metalización de aluminio y óxido de aluminio, AlOx, y preferentemente es un recubrimiento por metalización de aluminio.

30 El al menos un recubrimiento de barrera contra gases comprende un recubrimiento por dispersión de barrera, aplicado en primer lugar por medio de recubrimiento por dispersión o en solución sobre la capa base dúctil, prerrecubrimiento y un recubrimiento por deposición de barrera, posteriormente se aplica por medio de un método de deposición de vapor, sobre el recubrimiento por dispersión de barrera, aplicándose el recubrimiento por dispersión de barrera en una cantidad total de 0,2 a 5 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.

35 El prerrecubrimiento de capa base dúctil se obtiene a partir de una composición acuosa de látex, tal como un látex seleccionado del grupo que comprende látex de estireno-butadieno (látex SB), látex de metilestireno-butadieno, látex de acrilato de estireno (látex SA), látex de acrilato, tal como copolímeros vinil-acrílicos y látex de acrilato de acetato de vinilo, látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo, látex de estireno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-butadieno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-anhídrido maleico, látex de estireno-acrilato-anhídrido maleico, mezclas de los mismos o látex de origen biológico hecho con materiales poliméricos de origen vegetal.

40 El prerrecubrimiento de capa base dúctil está hecho de fuentes de materiales de origen principalmente vegetal, mediante la producción de una composición acuosa de látex que comprende una emulsión de un material aglutinante polimérico de origen biológico, tal como seleccionado del grupo que comprende derivados de almidón, incluyendo almidones modificados y almidones reticulados, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos y gomas, tales como goma guar y proteínas a base de soja.

50 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecho de una composición acuosa que comprende un material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes seleccionado del grupo que consiste en látex de copolímero de estireno-butadieno (SB), látex de copolímero de acrilato de estireno (SA), otros látex de polímeros y copolímeros de acrilato, tales como látex de copolímero vinil-acrílico y látex de copolímero de acrilato y acetato de vinilo.

55 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede comprender además, de manera ventajosa, un material de carga, para alisar aún más la superficie del sustrato a base de celulosa. La carga puede ser de material inorgánico y, en una realización preferida, puede comprender partículas laminares de un compuesto inorgánico. Estas cargas laminares pueden contribuir además a las propiedades de barrera en el material, mediante la creación de láminas o copos minerales superpuestos, evitando de este modo la migración de moléculas pequeñas a través del material. Dichas partículas inorgánicas laminares pueden ser arcillas, tales como arcilla de caolín y/o arcillas de bentonita, silicatos y partículas de talco.

60 En una realización, el prerrecubrimiento de capa base dúctil se aplica por medio de recubrimiento por dispersión acuosa en una cantidad de 2 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 5 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 8 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 10 a 15 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.

65 El sustrato a base de celulosa puede tener además un segundo recubrimiento dúctil en su lado opuesto, que puede ser del mismo tipo que el prerrecubrimiento de capa base dúctil en el primer lado del sustrato.

5 El sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera de la invención puede usarse en un material de envasado laminado, que puede comprender además una primera capa de material impermeable a los líquidos más externa y una segunda capa de material impermeable a los líquidos más interna. La segunda capa de material impermeable a los líquidos más interna forma la capa de contacto hacia el producto que ha de envasarse en un recipiente de envasado formado a partir del material de envasado laminado y también puede ser termosellable a sí mismo o a otros materiales termoplásticos.

10 El material de envasado laminado puede comprender además una capa adicional de papel o cartoncillo u otro material a base de celulosa, constituyendo una capa principal.

15 Por lo tanto, con fines de envasado en cartón de productos alimenticios sensibles al oxígeno, tales como productos alimenticios líquidos, semilíquidos o húmedos, un material de envasado laminado de este tipo puede comprender una capa principal de papel o cartoncillo u otro material a base de celulosa, una primera capa de material impermeable a los líquidos más externa, una segunda capa de material impermeable a los líquidos y opcionalmente termosellable más interna y, dispuesta en el lado interior de la capa principal, entre la capa principal y la segunda capa más interna, el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera del primer aspecto.

20 Un material de envasado laminado de este tipo puede usarse en un recipiente de envasado, que puede estar destinado al envasado de alimentos líquidos, semilíquidos o húmedos. Un recipiente de envasado de este tipo se fabrica al menos en parte a partir del material de envasado laminado, o está hecho en su totalidad del material de envasado laminado.

25 En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación del sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera del primer aspecto. El método comprende una primera etapa de proporcionar un sustrato a base de celulosa, que tiene un primer lado y un segundo lado, como una banda móvil en un sistema rodillo a rodillo, una segunda etapa de aplicar una primera dispersión acuosa de una composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil, sobre el primer lado del sustrato móvil a base de celulosa, aplicar opcionalmente una segunda dispersión acuosa de una composición de recubrimiento dúctil sobre el otro lado del sustrato móvil y secar posteriormente el prerrecubrimiento de capa base dúctil aplicado, y la segunda composición de recubrimiento dúctil opcional, mediante evaporación forzada, una tercera etapa de calandrar el sustrato a base de celulosa prerrecubierto y secado para obtener una densidad de al menos 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1000 kg/m<sup>3</sup>, y una cuarta etapa.

35 que comprende una primera operación de aplicar un recubrimiento de barrera contra gases mediante recubrimiento por dispersión de una segunda dispersión o solución de una composición de barrera, sobre el primer lado del sustrato móvil a base de celulosa con el prerrecubrimiento de capa base dúctil, y secar el recubrimiento de barrera contra gases aplicado mediante evaporación forzada, y una segunda operación posterior de deposición por vapor de un recubrimiento por deposición de barrera sobre el primer lado del sustrato a base de celulosa móvil con el prerrecubrimiento de capa base dúctil y el recubrimiento de barrera contra gases de la primera operación, a un espesor total de recubrimiento de barrera contra gases de 2 a 7000 nm, tal como de 2 a 5000 nm.

45 Hasta ahora se ha asumido que pueden lograrse propiedades de barrera contra gases mejores a partir de papeles con recubrimiento de barrera mediante la obtención de mejores sustratos a base de celulosa, que proporcionen inherentemente propiedades de barrera contra gases cuando se laminan adicionalmente a cualquier capa de polímero, y/o mediante el recubrimiento con capas más gruesas de los materiales de recubrimiento de barrera que tienen propiedades de barrera contra gases inherentes. Sin embargo, recientemente se ha comprendido que la porción de interfaz entre los recubrimientos de barrera y el sustrato a base de celulosa puede desempeñar una función clave para el rendimiento óptimo de los recubrimientos aplicados posteriormente, que son los que más contribuyen a las propiedades de barrera contra gases. Se ha descubierto que puede lograrse un rendimiento óptimo añadiendo un prerrecubrimiento de capa base dúctil sobre la superficie del sustrato a base de celulosa de alta densidad. Haciendo esto, se ha observado que no es necesario que las cualidades de barrera del propio sustrato a base de celulosa sean tan altas y la cantidad de recubrimiento de polímero de barrera contra gases como prerrecubrimiento de barrera puede incluso reducirse. Por lo tanto, las propiedades de barrera contra gases resultantes en un laminado de envasado mejorarán, si se usa un prerrecubrimiento de capa base dúctil, aunque no aporte por sí mismo propiedades significativas de barrera contra gases, es decir, las propiedades de barrera contra gases no son inherentes al material o materiales del prerrecubrimiento de capa base dúctil. La composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil debe seleccionarse para proporcionar una base dúctil así como para proporcionar una superficie de prerrecubrimiento uniforme, densa y compatible para recibir cualquier recubrimiento de barrera contra gases adicional. Sin embargo, no es necesario que el material seleccionado para el prerrecubrimiento de capa base dúctil contribuya con propiedades de barrera contra gases inherentes.

65 El material de prerrecubrimiento de capa base dúctil se aplica ventajosamente en forma de una composición acuosa que comprende un material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes seleccionado del grupo que consiste en látex de copolímero de estireno-butadieno (SB), látex de copolímero de acrilato de estireno (SA), otros látex de polímeros y copolímeros de acrilato, tales como látex de copolímero vinil-acrílico y látex de copolímero de acetato y acrilato de vinilo, y de materiales poliméricos de origen biológico. La primera dispersión acuosa

de la composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil puede contener además un material de carga, tal como arcilla u otras partículas inorgánicas o pigmentos, y/o fibrillas de celulosa.

5 El sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera obtenido mediante el método descrito anteriormente y la configuración de capa de recubrimiento, proporciona propiedades de barrera contra gases mejoradas a un material de envasado laminado, así como a recipientes de envasado hechos a partir del mismo, y también pueden mejorar el perfil de reciclabilidad y sostenibilidad de dichos materiales de envasado y recipientes de envasado.

10 Descripción detallada

Con la expresión "almacenamiento a largo plazo", utilizada 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.

15 Con la expresión "integridad del envase", generalmente se entiende la impermeabilidad del envase, es decir, la resistencia a la fuga o rotura de un recipiente de envasado. La expresión abarca la resistencia del envase a la intrusión de microbios, tales como bacterias, suciedad y otras sustancias, que pueden deteriorar el producto alimenticio envasado y acortar la vida útil esperada del envase.

20 Una contribución importante a la integridad de un envase hecho de un material de envasado laminado es la buena adhesión interna entre capas adyacentes del material laminado. Otra contribución proviene de la resistencia del material a los defectos, tales como poros, rupturas y similares dentro de cada una de las propias 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 capacidad de las capas de material individuales para soportar cargas térmicas y mecánicas, por ejemplo, durante el plegado y sellado para formar recipientes de envasado. Con respecto al sellado de los envases, la integridad se centra principalmente en la calidad de las juntas de sellado, que se garantiza mediante operaciones de sellado robustas y que funcionan bien en las máquinas de llenado, lo que a su vez se garantiza mediante propiedades de termosellado adaptadas adecuadamente del material de envasado laminado.

25 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, agua, agua aromatizada, bebidas energéticas, bebidas deportivas, bebidas de café o té, agua de coco, 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.

30 Son ejemplos adicionales de otros productos alimenticios sensibles al oxígeno, que es posible envasar y proteger con los materiales de envasado laminados de la presente divulgación, por ejemplo, alimentos secos y/o grasos, tales como leches en polvo y otros alimentos en polvo. Son ejemplos de alimentos grasos el queso, la mantequilla y las cremas para untar. Dichos envases pueden ser envases flow-wrap o envases de tipo "formar, llenar, sellar" (FFS, por sus siglas en inglés), por ejemplo, en bolsas. También puede ser un envase en tarro, bandeja, recipiente para untar con tapa, tubo plegable, envase de tipo concha, funda, sobre o envoltorio. En estas aplicaciones, el material de envasado normalmente experimenta plegado o un tipo de tensión similar (por ejemplo, dobleces, estiramiento), lo que hace que el material de envasado a base del sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera de la presente divulgación sea particularmente adecuado.

35 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 usa un proceso aséptico cuando un producto se envasa asépticamente en un recipiente de envasado. Para la asepsia continuada durante la vida útil del envase, las propiedades de integridad del envase son, por supuesto, muy importantes. Para una vida útil a largo plazo de un producto alimenticio envasado, además, puede ser importante que el envase tenga propiedades de barrera contra gases y vapores, tal como contra oxígeno gaseoso, con el fin de conservar su sabor y valor nutricional originales, tal como, por ejemplo, su contenido de vitamina C.

40 Por 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 la estabilidad estructural de los recipientes de envasado obtenidos por plegado a partir del laminado, a base de papel grueso, cartoncillo o cartón. También puede significar una capa que proporciona una mayor distancia de espesor en una estructura intercalada, que interactúa adicionalmente 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 conseguir suficientes propiedades mecánicas, tales como la rigidez a la flexión, para conseguir la estabilidad estructural de los recipientes de envasado formados.

En el presente documento, la expresión "recubrimiento por dispersión" se refiere a una técnica de recubrimiento en la que se aplica una dispersión, suspensión, emulsión o solución acuosa o sustancialmente acuosa de un polímero a la superficie de una capa de sustrato, por lo general en forma de una banda continua, para formar una película sólida, sustancialmente no porosa, después del secado. Por lo tanto, el término "dispersión" abarca también cualquier suspensión, emulsión o solución o mezclas de las mismas, que sería capaz de proporcionar un recubrimiento de este tipo después del secado. Los alcoholes polivinílicos (PVOH, PVAL) son polímeros típicos adecuados para el recubrimiento por dispersión, pero, por ejemplo, en el caso de altos grados de saponificación, en la práctica pueden ser más bien soluciones de polímeros o mezclas de PVOH disperso y disuelto. Una capa de barrera o un recubrimiento recubiertos por dispersión se forman mediante técnicas de recubrimiento por dispersión, también denominado "recubrimiento de película líquida". Las dispersiones acuosas pueden comprender partículas de polímero finas y, por lo tanto, ser un látex.

El término "látex", como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que comprende una suspensión o dispersión o emulsión acuosa de partículas de polímero, que pueden ser polímeros naturales, polímeros sintéticos, polímeros sintéticos derivados de biomásas o combinaciones de los mismos.

Los gramajes de los papeles se determinaron de acuerdo con el método de ensayo oficial de la norma ISO 536:2019 mediante la unidad g/m<sup>2</sup>, mientras que el espesor y la densidad se determinaron de acuerdo con la norma ISO 534:2011, mediante las unidades  $\mu\text{m}$  (m) y kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Las mediciones del espesor de las capas de polímero recubiertas sobre papel pueden medirse y estimarse tomando muestras de secciones cortadas de la estructura y estudiándolas en un microscopio MEB. El corte puede realizarse, por ejemplo, usando un criomicrotomo.

La TTO se midió con un equipo Oxtran 2/21 (Mocon) a base de sensores coulométricos y se evaluó de acuerdo con las normas ASTM F1927-14 y ASTM F1307-14. Véase una descripción más detallada de los métodos de ensayo TTO en relación con los Ejemplos.

El método para determinar la TTO en material plano identificó la cantidad de oxígeno por superficie y unidad de tiempo al pasar a través de un material a una temperatura definida, una presión atmosférica dada, es decir, a una atmósfera de oxígeno al 21 % (a menos que se indique lo contrario), durante 24 horas. El método para determinar la TTO en los envases identificó la cantidad de oxígeno por unidad de tiempo que ingresa al envase a una temperatura definida, una presión atmosférica dada, es decir, a una atmósfera de oxígeno al 21 % (a menos que se indique lo contrario), durante 24 horas.

Se realizaron mediciones de la tasa de transmisión de vapor de agua (TTVA) mediante un instrumento Permatran 3/33 (Mocon) (norma: ASTM F1249-13 usando un sensor infrarrojo modulado para la detección de humedad relativa y medición de TTVA) a 38 °C y un gradiente de humedad relativa de impulso del 90 %.

La rugosidad de superficie se midió de acuerdo con la norma TAPPI 555 om-15, que es igual que la norma ISO 8791-4. El sustrato a base de celulosa adecuado para portar recubrimientos de barrera para los fines de la invención no se limita a un determinado tipo de papel, pero incluye también otros sustratos a base de celulosa, a base de cualquier tipo de celulosa nativa, celulosa fibrosa o micro/nanofibrilar con diversos grados de cristalinidad. La invención no es aplicable, sin embargo, a sustratos de plásticos o polímeros, tales como películas hechas de polímeros de celulosa regenerados, es decir, disueltos y posteriormente precipitados, químicamente modificados.

Se ha observado que la combinación de un prerrecubrimiento de capa base y un recubrimiento o recubrimientos de barrera contra gases, como los de la presente invención, puede mejorar las propiedades de barrera contra gases de un sustrato de papel más allá de lo que hasta ahora se creía posible.

Para ser adecuada para una etapa de recubrimiento de barrera final por medio de un proceso de recubrimiento por deposición de vapor, la parte fibrosa de un sustrato debe ser fina, tal como de 60 g/m<sup>2</sup> o menos, tal como de 50 g/m<sup>2</sup> o menos, preferentemente 45 g/m<sup>2</sup> o menos, por razones de eficiencia y economía de producción y para evitar la formación de ampollas en el recubrimiento, debido a que el aire queda atrapado en una parte fibrosa a base de celulosa de un sustrato. Por otra parte, los sustratos a base de celulosa más finos o con un gramaje inferior a 30 g/m<sup>2</sup> pueden ser demasiado débiles mecánicamente y/o menos estables en sus dimensiones, cuando se recubren con dispersiones húmedas y posteriormente se secan, presentando por lo tanto problemas de encogimiento o curvatura o incluso roturas de la banda. Por lo tanto, se prefiere más usar sustratos a base de celulosa que tengan un gramaje de 30 a 70 g/m<sup>2</sup>, tal como de 30 a 65 g/m<sup>2</sup>, tal como de 35 a 60 g/m<sup>2</sup>, tal como de 35 a 55 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 50 g/m<sup>2</sup>.

Además, el sustrato a base de celulosa prerrecubierto tiene una densidad alta de al menos 900 kg/m<sup>3</sup> y también debe tener una superficie densa y lisa, para una mejor interfaz posible con un recubrimiento de barrera contra gases adicional aplicado al mismo. En consecuencia, el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera debe ser un papel prerrecubierto y calandrado, tal como un papel prerrecubrimiento supercalandrado. La operación de calandrado o supercalandrado, además de una mayor densidad del sustrato, también consigue una unión mejorada entre, o la "integración de", la capa de prerrecubrimiento y la superficie del sustrato de papel.

5 El sustrato a base de celulosa para su uso de acuerdo con la invención, puede formarse a partir de fibras de celulosa que comprendan al menos el 50 % en peso seco de pulpa química, tal como pulpa de sulfato. La pulpa química se usa para obtener tenacidad en un papel para procesos de recubrimiento y conversión a alta velocidad y para su uso en envases finales.

La pulpa de sulfato o "Kraft" puede ser ventajosa para mejorar el repulpado en el reciclaje y la deshidratación general de las fibras.

10 Con el fin de reciclar y tener una buena capacidad de deshidratación, las fibras del sustrato a base de celulosa deben tener una Libertad Estándar Canadiense (CSF, por sus siglas en inglés) superior a 300 ml, tal como superior a 350 ml, tal como superior a 400 ml, según lo medido mediante la norma ISO 5267-2:2001. De forma correspondiente, las fibras del sustrato a base de celulosa deben tener un valor Schopper-Riegler inferior a 40 grados SR, tal como inferior a 36 grados SR, tal como inferior a 32 grados SR, como se mide de acuerdo con la norma ISO 5267-1:1999.

15 La pulpa de madera blanda puede proporcionar propiedades de resistencia/tenacidad al papel resultante y puede estar contenida en la pulpa en al menos el 50 % en peso. Preferentemente por lo tanto, el sustrato a base de celulosa comprende al menos el 50 % en peso, tal como del 60 al 100 % en peso, tal como del 70 al 100 % en peso de celulosa de madera blanda Kraft, tal como celulosa de madera blanda Kraft blanqueada.

20 Se ha observado que para algunos usos, tal como para el envasado impermeable a los líquidos de productos fluidos húmedos, líquidos o viscosos, puede resultar ventajoso usar un sustrato a base de celulosa lo más fino posible, porque entonces podría necesitarse menos polímero en capas impermeables a los líquidos adyacentes o en capas de material termosellable.

25 Para obtener propiedades de barrera óptimas por medio de una cantidad mínima de material de barrera, hasta ahora se ha visto que un recubrimiento de barrera contra gases, que ha recubrirse a unos pocos micrómetros o nanómetros de espesor solamente, sobre un papel o sustrato a base de celulosa, necesita una base adicional de un prerrecubrimiento de capa base dúctil que ha de aplicarse primero al sustrato a base de celulosa.

30 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede obtenerse a partir de una composición acuosa que comprende un material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes seleccionado del grupo que consiste en látex de copolímero de estireno-butadieno (SB), látex de copolímero de acrilato de estireno (SA), otros látex de polímeros y copolímeros de acrilato, tales como látex de copolímero vinil-acrílico y látex de copolímero de acrilato y acetato de vinilo.

35 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede obtenerse a partir de una composición de látex acuosa que comprende un material aglutinante polimérico de origen biológico que tiene propiedades de ductilidad inherentes, seleccionado del grupo que comprende derivados de almidón, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos, gomas y proteínas a base de soja y látex de uno o más de dichos materiales aglutinantes poliméricos de origen biológico.

El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede comprender además un material de carga.

45 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede aplicarse mediante técnicas de recubrimiento por dispersión adecuadas, tales como recubrimiento por cuchilla, recubrimiento por varilla, recubrimiento por barra, recubrimiento por rodillo liso, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por labio, recubrimiento por cuchilla de aire, recubrimiento por flujo de cortina, métodos de recubrimiento por inmersión y recubrimiento por boquilla de ranura ancha, y posterior secado para evaporar el medio de dispersión, normalmente agua, mediante secado por convección forzada. Preferentemente, el prerrecubrimiento de capa base dúctil se aplica mediante tecnología de recubrimiento por cuchilla o varilla y posterior secado. La expresión recubrimiento por dispersión acuosa incluye el recubrimiento de composiciones acuosas de emulsiones, dispersiones, suspensiones, soluciones y formulaciones de látex poliméricas, y también cuando dichas composiciones comprenden además pigmentos, partículas inorgánicas u otro material de carga.

50 El prerrecubrimiento de capa base dúctil se obtiene a partir de una composición acuosa de látex, tal como un látex seleccionado del grupo que comprende látex de estireno-butadieno (látex SB), látex de metilestireno-butadieno, látex de acrilato de estireno (látex SA), látex de acrilato, tal como copolímeros vinil-acrílicos y látex de acrilato de acetato de vinilo, látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo, látex de estireno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-butadieno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-anhídrido maleico, látex de estireno-acrilato-anhídrido maleico, mezclas de los mismos o látex de origen biológico hecho con materiales poliméricos de origen vegetal. Además, por ejemplo, el látex de estireno-acrilato o el látex de estireno-butadieno pueden derivar, al menos en parte, de biomasa para proporcionar un rendimiento similar con una huella de carbono mejorada.

60 En una realización, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecho de fuentes de materiales sustancialmente de origen vegetal, mediante la producción de una composición acuosa de látex que comprende una emulsión de un material aglutinante polimérico de origen biológico, tal como seleccionado del grupo que comprende

5 derivados de almidón, incluyendo almidones modificados y almidones reticulados, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos y gomas, tales como goma guar, y proteínas a base de soja, incluyendo composiciones de látex del tipo "Ecosphere" de Ecosynthetix, "Vytex" de Vystar, "NeoLigno" de Stora Enso, "OC-Binder" de Organoclick, recubrimientos de superficie "Polygal" de Polygal. La composición de biolátex Ecosphere® de Ecosynthetix es, por ejemplo, un látex acuoso de partículas de almidón reticulado. Un látex puede fabricarse mediante polimerización en emulsión acuosa. Como alternativa, como en el caso de la fabricación de un látex a partir de un biopolímero, el material biopolimérico, tal como el almidón, puede plastificarse bajo fuerza de cizalla hasta obtener un tamaño de partícula adecuado y, posteriormente, reticularse mediante la adición de un agente de reticulación. A continuación, las partículas de biopolímero pueden añadirse a una dispersión de agua para formar un látex acuoso o una suspensión de las partículas.

10 Por lo tanto, en una realización, la composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecha de un polímero de origen vegetal o biológico y aplicarse en forma de un látex acuoso de dicho polímero.

15 Por lo tanto, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecho de una composición de látex acuosa que comprende un material polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de estireno-butadieno (SB), copolímeros de acrilato de estireno (SA), otros polímeros de acrilato y copolímeros de acrilato, tales como copolímeros vinil-acrílicos y copolímeros de acetato y acrilato de vinilo, y de látex acuosos de materiales poliméricos de origen biológico.

20 En una realización adicional, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecho de una composición de látex acuosa que comprende un material polimérico de origen biológico que tiene propiedades de ductilidad inherentes seleccionado del grupo que comprende derivados de almidón, incluyendo almidones modificados y almidones reticulados, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos, gomas y proteínas a base de soja.

25 En una realización adicional más, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede estar hecho de una composición de látex acuosa que comprende partículas de almidón reticulado.

30 La composición de látex puede comprender además partículas de carga inorgánicas, tales como arcilla de caolín u otros compuestos de arcilla laminar, partículas de sílice, partículas de talco y/o carbonato de calcio, del 1 al 80 % en peso del contenido seco, tal como del 1 al 70 % en peso, tal como del 1 al 50 % en peso, tal como del 1 al 40 % en peso, tal como del 30 % en peso, tal como del 1 al 20 % en peso del contenido seco. El contenido de carga puede favorecer adicionalmente la ductilidad, proporcionando al mismo tiempo suficiente flexibilidad y reduciendo tensiones en el prerrecubrimiento, de manera que el prerrecubrimiento pueda seguir la parte a base de celulosa del sustrato a medida que se pliega, sin obtener grietas en el propio prerrecubrimiento.

35 La composición de látex puede como alternativa, o además, comprender material de carga orgánico, tal como celulosa microfibrilada.

40 En una realización, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede comprender del 4 al 45 % en peso, tal como del 4 al 35 % en peso, tal como del 4 al 25 % en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, tal como del 4 al 16 % en peso del material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes, y del 55 al 96 % en peso, tal como del 65 al 96 % en peso, tal como del 75 al 96 % en peso, tal como del 80 al 96 % en peso del material de carga, en peso seco y, opcionalmente, compuestos adicionales, tales como agentes espesantes y compuestos reticulantes, en cantidades de aditivos. Dichas cantidades de aditivos se incluirían solo hasta el 10 % en peso del prerrecubrimiento de capa base dúctil, basándose en el peso seco.

45 En otra realización, el prerrecubrimiento de capa base dúctil puede comprender del 10 al 20 % en peso del material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes, del 75 al 85 % en peso de una carga inorgánica, del 3 al 5 % en peso de un compuesto reticulante, tal como almidón, y del 1 al 2 % en peso de un agente espesante, basándose en el peso seco.

50 El material de carga puede ser una carga inorgánica seleccionada del grupo que comprende arcillas, tales como nanoarcillas, incluyendo arcillas de bentonita, arcilla de caolín, talco, CaCO<sub>3</sub> y partículas de sílice.

55 Preferentemente, el material de carga puede ser un compuesto laminar inorgánico, tal como arcilla de bentonita o arcilla de caolín. Minerales de arcilla laminares especialmente adecuados pueden ser laponita, caolinita, diquita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, hectorita, saponita, sauconita, mica tetrasilícica de sodio, taeniolita de sodio, mica común, margarita, vermiculita, flogopita, xantofilita y similares. Un tipo específico de dichas partículas laminares de nanoarcilla son las de montmorillonita, por ejemplo, montmorillonita intercambiada con sodio (Na-MMT).

60 El contenido de cenizas del sustrato a base de celulosa prerrecubierto de este modo puede ser, en consecuencia, del 15 al 25 % en peso, tal como del 15 al 23 % en peso, como se determina mediante la norma ISO1762:2019. El mismo intervalo de contenido de cenizas se aplica a un sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera contra gases y prerrecubierto, es decir, el 15-25 % en peso.

## ES 3 009 542 T3

La composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil se aplica a un gramaje de 2 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 5 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 8 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 10 a 15 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.

5 El polímero del prerrecubrimiento de capa base dúctil puede seleccionarse para presentar una temperatura de transición vítrea de -30 a +30 grados centígrados, tal como de -30 a +20 grados centígrados, para proporcionar ductilidad inherente a un sustrato de papel recubierto con un prerrecubrimiento de capa base del mismo.

10 El sustrato a base de celulosa puede tener además un segundo recubrimiento dúctil en su lado opuesto, que puede ser del mismo tipo que el prerrecubrimiento de capa base dúctil en el primer lado del sustrato.

15 La segunda composición de recubrimiento dúctil puede aplicarse por medio de recubrimiento por dispersión acuosa en una cantidad de 1 a 10 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 7 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 5 g/m<sup>2</sup>, en peso seco. Las composiciones de látex particularmente adecuadas pueden describirse como aquellas que tienen una composición química de polímero de látex, un copolímero de estireno-butadieno o un copolímero de estireno-acrílico. Dichos polímeros de látex son miscibles en agua en cualquier proporción. Otros polímeros de látex particularmente adecuados pueden ser dispersiones acuosas aniónicas de copolímeros de acrilato de n-butilo y estireno.

20 El prerrecubrimiento de capa base dúctil debe aplicarse directamente sobre, y adyacente a, la superficie del sustrato a base de papel o celulosa. El papel puede permitir que la humedad migre hacia fuera a través del material de envasado laminado, y el material de prerrecubrimiento de capa base dúctil también puede permitir dicha migración de vapor de agua, para evitar la retención desfavorable de humedad cerca de un recubrimiento de barrera sensible a la humedad, por ejemplo, PVOH o EVOH. Cualquier humedad que migre a través del material desde el interior del producto alimenticio líquido en el envase adicionalmente se transportará lentamente a través de la capa de papel y la capa principal de cartoncillo del material de envasado laminado hacia el exterior del recipiente de envasado. El sustrato a base de celulosa y la capa principal de cartoncillo pueden entonces "respirar" la humedad del prerrecubrimiento de barrera y de este modo mantener el contenido de humedad dentro del recubrimiento o recubrimientos de barrera contra gases sustancialmente constante a lo largo del tiempo.

30 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede calandrarse después del recubrimiento sobre el sustrato a base de celulosa y el secado por convección forzada. Una operación de calandrado integra además el prerrecubrimiento de capa base dúctil con la superficie de celulosa del sustrato, mejorando la unión de la superficie y al mismo tiempo creando una superficie lisa del prerrecubrimiento de capa base dúctil. La operación de calandrado puede ser una operación de supercalandrado que implica múltiples líneas de contacto de rodillos de alta presión y al menos una línea de contacto de rodillo térmico, tal como más de 4 líneas de contacto de rodillos de alta presión, de manera que la densidad del sustrato a base de celulosa prerrecubierto pueda aumentar a al menos 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como por encima de 1000 kg/m<sup>3</sup>, tal como por encima de 1100 kg/m<sup>3</sup>. La temperatura del rodillo térmico puede proporcionar una temperatura de superficie de 100 a 300 °C, tal como de 100 a 240 °C.

40 El contenido de sólidos en el recubrimiento de látex acuoso aplicado puede estar en el intervalo del 45 al 70 % en peso, tal como del 45 al 60 % en peso, tal como del 47 al 55 % en peso, tal como del 48 al 51 % en peso.

45 El tipo de sistema más adecuado para el recubrimiento por dispersión de las composiciones de prerrecubrimiento o recubrimiento dúctiles son los recubridores por cuchilla o los recubridores por varilla, donde se aplica una gran cantidad de composición de recubrimiento al papel y el excedente se retira por raspado nuevamente. La composición de recubrimiento se aplica sobre el sustrato mediante un aplicador. Los aplicadores comunes pueden ser aplicadores a chorro, aplicadores de rodillo y aplicadores de tiempo de permanencia corto (SDTA, por sus siglas en inglés). Una ventaja de los aplicadores de rodillo es que la mala formación de un papel de sustrato es menos crítica para el aplicador de rodillo y, por lo tanto, es ideal cuando se desean recubrimientos gruesos. Las cuchillas que se usan para retirar por raspado la cantidad excesiva de recubrimiento están hechas de acero y pueden estar equipadas con una punta de cerámica que las hace durar más. Después de aplicar el recubrimiento, éste pasa a través de un secador, por lo general un secador IR, secador de aire caliente o secador de cilindro.

55 El gramaje del sustrato a base de celulosa prerrecubierto dúctil puede ser, en una realización, de 40 a 80 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 75 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 70 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 65 g/m<sup>2</sup>.

60 El espesor del sustrato a base de celulosa prerrecubierto dúctil puede ser de 35 a 70 µm, tal como de 35 a 65 µm, tal como de 40 a 60 µm, tal como de 45 a 60 µm.

El primer lado superior del sustrato a base de celulosa prerrecubierto dúctil puede presentar una porosidad muy baja.

65 El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede aplicarse como una composición de látex acuosa que tiene un contenido de sólidos del 48 al 51 % en peso y una viscosidad Brookfield de 100 a 1000 mPa.s, un pH de 5,5 a 8.

## ES 3 009 542 T3

El prerrecubrimiento de capa base dúctil puede además aplicarse como una composición acuosa por medio de recubrimiento por cuchilla o varilla, en una cantidad de 5 a 15 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.

5 El sustrato a base de celulosa secado y prerrecubierto y obtenido de este modo puede supercalandrarse posteriormente, tal como a una presión de línea de contacto de calandria de al menos 100 kN, tal como al menos 200 kN, tal como 300 kN o superior, y a una temperatura de superficie del rodillo térmico de 100 a 300 °C, tal como de 100 a 240 °C, tal como de 150 a 240 °C. El sustrato a base de celulosa que incluye el prerrecubrimiento de capa base dúctil, puede calandrarse para obtener un valor de permeabilidad al aire inferior a 100 nm/(Pa.s), que es el límite inferior del intervalo dentro del cual es aplicable el método de ensayo ISO 5636-5:2013, y además un valor de permeabilidad al aire inferior a 1 nm, tal como de 40 a 900 pm/(Pa.s), tal como de 40 a 800 pm/(Pa.s), tal como de 100 a 700 pm/(Pa.s), tal como de 200 a 500 pm/(Pa.s), como se determina mediante el método de ensayo SCAN-P 26:78. Se cree que la superficie notablemente densa obtenida por la capa base de prerrecubrimiento dúctil del sustrato a base de celulosa de alta densidad promueve adicionalmente el efecto de robustez de las propiedades de barrera contra gases más allá de lo que se ha visto hasta ahora, cuando posteriormente se recubren con capas de barrera contra gases finas.

20 El sustrato a base de celulosa prerrecubierto dúctil puede tener una rugosidad de superficie del primer lado superior inferior a 100 ml/min Bendtsen, tal como inferior a 80 ml/min Bendtsen, tal como inferior a 50, tal como inferior a 30, tal como inferior a 20 ml/min Bendtsen, como se mide de acuerdo con la norma SS- ISO8791-2:2013.

Una medida diferente de la rugosidad de superficie es la rugosidad de superficie de impresión Parker (PPS, por sus siglas en inglés), medida de acuerdo con la norma TAPPI 555 om-15, que es igual que la norma ISO 8791-4.

25 La rugosidad PPS de la primera superficie del sustrato a base de celulosa prerrecubrimiento dúctil del lado superior es preferentemente inferior a 3,0 µm, tal como inferior a 2,8 µm, tal como inferior a 2,5 µm, tal como inferior a 2,2 µm, tal como inferior a 2,0 µm, tal como de 1,8 µm o inferior, para un rendimiento de recubrimiento de barrera contra gases mejorada adicionalmente, como se determina mediante el método de ensayo anterior.

30 El sustrato a base de celulosa que incluye el prerrecubrimiento de capa base dúctil así como el al menos un recubrimiento de barrera contra gases, puede tener una rugosidad de superficie PPS inferior a 3,0 µm, tal como inferior a 2,8 µm, tal como inferior a 2,5 µm, tal como inferior a 2,2 µm, tal como inferior a 2,0 µm, tal como de 1,8 µm o inferior, como se mide de acuerdo con la norma TAPPI 555 om-15, que es igual que la norma ISO 8791-44.

35 La densidad del sustrato a base de celulosa prerrecubierto dúctil puede ser superior a 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como superior a 1000 kg/m<sup>3</sup>, tal como superior a 1100 kg/m<sup>3</sup>, tal como superior a 1200 kg/m<sup>3</sup>. El sustrato a base de celulosa prerrecubierto puede calandrarse, tal como preferentemente supercalandrarse, para obtener alta densidad y lisura de superficie.

40 Una rugosidad de superficie inferior proporciona una interfaz perfecta para las capas y recubrimientos adyacentes aplicados posteriormente, con un número reducido de imperfecciones tales como poros y desniveles en la capa de recubrimiento. Por consiguiente, el recubrimiento o capa adicional puede aplicarse a una calidad superior, a un espesor inferior o ambos. Para un mismo espesor de recubrimiento de un recubrimiento de barrera contra gases, se obtienen de este modo mejores propiedades de barrera contra el oxígeno en el propio recubrimiento.

45 El sustrato a base de celulosa prerrecubierto, incluyendo el prerrecubrimiento de capa base dúctil, puede tener una densidad de al menos 950 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1000 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1100 kg/m<sup>3</sup>, medida de acuerdo con la norma ISO 534:2011, y un gramaje de 35 a 75 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 75 g/m<sup>40</sup>, tal como de 2 a 70 g/m<sup>45</sup>, tal como de 2 a 65 g/m<sup>45</sup>.

50 La aplicación del prerrecubrimiento de capa base dúctil, junto con el proceso de calandrado del sustrato a base de celulosa recubierto de este modo, proporciona una ganancia en ductilidad del sustrato a base de celulosa prerrecubierto y en consecuencia también en el material con recubrimiento de barrera contra gases final, lo que dará como resultado propiedades de barrera contra gases mejoradas también en materiales de envasado laminados, de manera que las propiedades sean más resistentes a la rotura, el agrietamiento y los daños en el proceso de conversión en un envase, así como en la manipulación y distribución del envase.

55 La ductilidad aumentada reduce la tendencia del material a formar grietas en el papel y, por lo tanto, también reduce la tendencia a la formación de grietas en los recubrimientos de barrera contra gases, gracias a una redistribución de la tensión y el alargamiento sobre una superficie mayor, por ejemplo, durante operaciones de plegado.

60 El al menos un recubrimiento de barrera contra gases, que proporciona al sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera de la invención sus propiedades básicas de barrera contra gases, es un recubrimiento por dispersión de barrera contra gases, aplicado por medio de recubrimiento por dispersión o en solución, y un recubrimiento por deposición de barrera, aplicado por medio de un método de deposición de vapor.

65

Los recubrimientos de barrera contra gases aplicados por medio de recubrimiento por dispersión o en solución acuosa de composiciones de barrera contra gases pueden comprender polímeros que tengan propiedades de barrera contra gases inherentes y que sean seguros para los alimentos y ambientalmente sostenibles tanto en términos de reciclabilidad como en procesos de recubrimiento y laminación industriales. Por lo tanto, dichos polímeros son dispersables en agua y/o solubles en agua y pueden aplicarse mediante un proceso de "recubrimiento por dispersión" acuoso o un proceso denominado "recubrimiento de película líquida". También podrían ser adecuadas composiciones de recubrimiento no acuosas o sólo parcialmente acuosas, tales como aquellas a base de alcoholes o mezclas de alcohol y agua, para conseguir los buenos resultados de la presente invención. Ellas serían, sin embargo, probablemente menos adecuadas desde el punto de vista de la sostenibilidad ambiental, que las composiciones de recubrimiento puramente a base de agua.

En una realización, el recubrimiento por dispersión de barrera comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste en alcohol polivinílico (PVOH) y alcohol etilvinílico (EVOH), almidón, derivados de almidón, xilano, derivados de xilano, celulosa nanofibrilar/celulosa microfibrilar (NFC/MFC) y en mezclas de dos o más de las mismas.

El recubrimiento por dispersión de barrera se aplica por medio de recubrimiento por dispersión o en solución en una cantidad total de 0,2 a 5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 2 a 5 g/m<sup>0,5</sup>, tal como de 2 a 4 g/m<sup>0,5</sup>, tal como de 0,5 a 3,5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 3,5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 3 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.

Los procesos adecuados para el recubrimiento de composiciones de dispersión/solución de polímeros de barrera contra gases de bajo contenido seco son, en general, cualquier método de recubrimiento en húmedo adecuado, tal como el método de recubrimiento por rodillo de huecogrado, recubrimiento por rodillo liso, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento con barra de alambre, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento por labio, recubrimiento por cuchilla de aire y recubrimiento por flujo de cortina. Los experimentos de la presente invención se realizaron por medio de recubrimiento con rodillo liso, pero se cree que cualquiera de los métodos de recubrimiento de película líquida anteriores u otros que contribuirían a generar una capa homogénea con una superficie recubierta lisa y uniforme serían adecuados para proporcionar recubrimientos de barrera contra gases de acuerdo con la invención.

En una realización más específica, las composiciones de recubrimiento por dispersión de barrera se basan en los dos tipos más comunes de polímeros y copolímeros adecuados para el recubrimiento por dispersión, a base de monómeros de alcohol vinílico, es decir, alcohol polivinílico (PVOH) y alcohol etilvinílico (EVOH).

El polímero de barrera contra gases puede ser preferentemente PVOH, porque proporciona buenas propiedades de formación de película, propiedades de barrera contra gases, rentabilidad, compatibilidad con alimentos y propiedades de barrera contra olores.

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

Por otra parte, el EVOH puede ser ventajoso al proporcionar cierta resistencia a la humedad al material de barrera, puesto que el copolímero comprende unidades de monómero de etileno. La cantidad de unidades de monómero de etileno depende de la elección del grado de EVOH, pero su presencia será a expensas de alguna propiedad de barrera contra el oxígeno, en comparación con el PVOH puro. Los polímeros de EVOH convencionales, normalmente están destinados a la extrusión y no es posible dispersarlos o disolverlos en un medio acuoso con el fin de producir una película de barrera recubierta con película líquida fina de 3,5 g/m<sup>2</sup> o inferior. Se cree que el EVOH debe comprender una cantidad bastante alta de unidades de monómero de alcohol vinílico para ser dispersable en agua y que las propiedades deben ser lo más cercanas posible a las de los grados de recubrimiento de película líquida de PVOH. Por lo tanto, una capa de EVOH extruida no es una alternativa a un EVOH con recubrimiento de película líquida, porque tiene inherentemente propiedades menos similares al PVOH que los grados de EVOH para recubrimiento por extrusión, y porque no puede aplicarse en una cantidad rentable por debajo de 5 g/m<sup>2</sup> en forma de una única capa mediante recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión.

La celulosa nanocristalina, NCC, es una forma de nanocelulosa pero no es lo mismo que la "celulosa microfibrilar", "MFC" (CMF) o "celulosa nanofibrilar", "NFC (CNF)".

Por lo tanto, la MFC/NFC puede contener partículas más largas, las denominadas "fibrillas" que tienen una anchura de 10-1000 nm y una longitud de al menos 1 µm, tal como hasta 10 µm, tal como hasta 100 µm.

Tanto MFC como NFC tienen una relación de aspecto de 50 o superior, mientras que NCC/CNC puede definirse como que tiene una relación de aspecto inferior a 50, por ejemplo, de acuerdo con la norma ISO/TS 20477:2017 y el proyecto de norma TAPPI WI3021.

El término "NCC", se usa para partículas más cortas y partículas "similares a varillas", que tiene una anchura de 3-100 nm y una longitud de 100 a más de 1000 nm, tal como de 100 a 3000 nm, tal como de 100 a 1000 nm, tal como

de 100 a 500 nm. La mayoría de las partículas de NCC en la composición deben tener esta dimensión, puede ser de 100 a 500 nm de longitud, tal como de 100 a 200 nm y con una anchura pequeña de 3 a 100 nm.

5 La composición de recubrimiento por dispersión de barrera puede comprender además de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20 % en peso, del compuesto laminar inorgánico basándose en el peso seco del recubrimiento, tales como partículas de nanoarcilla exfoliadas, tales como bentonita. Por lo tanto, la capa de barrera puede incluir de aproximadamente el 99 a aproximadamente el 80 % en peso del polímero basándose en el peso del recubrimiento seco. Un aditivo, tal como un estabilizador de dispersión, antiespumante o similar, también puede incluirse en la composición de barrera contra gases, preferentemente en una cantidad de no más del 1 % en peso basándose en el recubrimiento seco. El contenido seco total de la composición es preferentemente del 5 al 20 % en peso, tal como del 7 al 15 % en peso.

15 Un aditivo posible adicional en la composición de prerrecubrimiento de barrera puede ser un polímero o compuesto con grupos ácido carboxílico funcionales, con el fin de mejorar las propiedades de barrera contra el vapor de agua y el oxígeno de un recubrimiento de PVOH. De manera adecuada, dicho polímero con grupos ácido carboxílico funcionales se selecciona de copolímero de ácido acrílico y etileno (EAA) y copolímeros de ácido metacrílico y etileno (EMAA) o mezclas de los mismos. En una realización, una mezcla de capas de barrera de este tipo puede consistir esencialmente en PVOH, EAA y un compuesto laminar inorgánico. El copolímero de EAA puede incluirse en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente el 1-20 % en peso, basándose en el peso del recubrimiento seco.

20 Se cree que algunas propiedades de barrera contra el oxígeno y agua mejoradas adicionalmente pueden ser el resultado de una reacción de esterificación entre el PVOH y el EAA a una temperatura de secado mayor, por lo que el PVOH se reticula mediante cadenas de polímero de EAA hidrófobas, que de este modo se incorporan a la estructura del PVOH. La reticulación puede inducirse como alternativa mediante la presencia de compuestos polivalentes, por ejemplo, compuestos metálicos tales como óxidos metálicos. Dichas mezclas son, sin embargo, más caras debido al coste de los aditivos y pueden ser menos preferidas desde el punto de vista de la reciclabilidad.

25 Por lo tanto, aunque es más preferible usar un recubrimiento por dispersión de barrera a partir de una composición de PVOH o EVOH puro, también pueden obtenerse resultados de barrera contra gases ventajosos con recubrimientos por dispersión de barrera que comprenden aditivos adicionales como se han descrito anteriormente.

30 Por lo tanto, el recubrimiento por dispersión de barrera puede aplicarse en una cantidad total de 0,2 a 5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 0,2 a 4 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente de 0,5 a 4 g/m<sup>2</sup>, tal como de 0,5 a 3,5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 3 g/m<sup>2</sup>, en peso seco. Por debajo de 0,2 g/m<sup>2</sup>, no se conseguirán propiedades de barrera contra gases en absoluto, mientras que por encima de 3,5 g/m<sup>2</sup>, el recubrimiento puede restarle 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. Puede lograrse un nivel reconocible de barrera contra el oxígeno mediante PVOH a 0,5 g/m<sup>2</sup> y superior, y normalmente se logra un buen equilibrio entre propiedades de barrera y costes entre 0,5 y 3,5 g/m<sup>2</sup>.

35 En una realización, el recubrimiento por dispersión de barrera puede aplicarse en dos o incluso tres etapas consecutivas con secado intermedio, como capas parciales. Cuando se aplica como dos capas parciales o "recubrimientos parciales", cada capa se aplica adecuadamente en cantidades de 0,2 a 2,5 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,5 a 1,5 g/m<sup>2</sup>, y permite una capa total de mayor calidad a partir de una menor cantidad de composición de barrera contra gases-líquidos. Más preferentemente, las dos capas parciales pueden aplicarse en una cantidad de 0,5 a 1,5 g/m<sup>2</sup> cada una.

40 Por la mejora inesperada de la invención, el recubrimiento por dispersión de barrera por lo tanto no se aplicará directamente sobre el sustrato a base de papel o celulosa, sino que estará precedido por un primer prerrecubrimiento de capa base dúctil de un polímero y una composición de material diferentes a la composición del material de barrera contra gases, para preparar la superficie de sustrato para la aplicación del recubrimiento de barrera contra gases. Se cree que las propiedades particulares de la composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil acuosa promueven una superficie superior de capa base densa y uniforme para un recubrimiento de barrera contra gases adicional y una química de adhesión y humectabilidad compatibles para la aplicación posterior de, por ejemplo, un recubrimiento de barrera contra gases a base de alcohol polivinílico. Sin embargo, el principal efecto de mejora es que el primer prerrecubrimiento de capa base dúctil tiene la capacidad de absorber la tensión y el alargamiento sobre el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera a medida que se pliega y se maltrata, cuando se usa en un material de envasado laminado.

45 El sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera tiene en su primera superficie superior un primer recubrimiento de un material de barrera contra gases formado por recubrimiento y posterior secado de una dispersión o solución de una composición acuosa de barrera contra gases, y además un recubrimiento por deposición de vapor de un material de barrera contra gases, tal como se selecciona de metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y carbono amorfo similar al diamante, aplicado sobre el primer recubrimiento por dispersión de barrera.

Por lo tanto, el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera puede recubrirse con un material de barrera contra gases por medio de un recubrimiento por deposición de vapor sobre su superficie superior a un espesor de 2 a 80 nm, tal como de 2 a 50 nm, tal como de 2 a 45 nm.

5 El recubrimiento de barrera depositado por vapor que finalmente se aplicará sobre la superficie superior del sustrato a base de celulosa, se aplica por medio de deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) o deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), por ejemplo, mediante deposición química de vapor potenciada por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés).

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

15 Otros ejemplos de recubrimientos por deposición de vapor son los recubrimientos de óxido de aluminio (AlOx, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de silicio (SiOx). En general, dichos recubrimientos por PVD de dichos óxidos son más frágiles y menos adecuados para su incorporación en materiales de envasado mediante laminación, mientras que las capas metalizadas como excepción tienen propiedades mecánicas adecuadas para el material de laminación a pesar de estar hechas por PVD.

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

25 En una realización, se ha aplicado una capa metalizada de aluminio de este tipo a una densidad óptica (DO) de 1,8 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,2. A una densidad óptica inferior a 1,8, las propiedades de barrera de la película metalizada pueden ser demasiado bajas. Por encima de 2,5, por otra parte, la capa de metalización puede volverse quebradiza y la termoestabilidad durante el proceso de metalización será baja debido a la mayor carga de calor al metalizar la película de sustrato durante un tiempo más prolongado. La calidad y la adhesión del recubrimiento pueden verse afectadas negativamente.

30 Pueden aplicarse otros recubrimientos por medio de un método de deposición química de vapor potenciada por plasma (PECVD), en donde un vapor de un compuesto se deposita sobre el sustrato en circunstancias más o menos oxidantes. También pueden aplicarse recubrimientos de óxido de silicio (SiOx), por ejemplo, mediante un proceso de PECVD, pudiendo obtenerse después muy buenas propiedades de barrera bajo determinadas condiciones de recubrimiento y recetas de gas.

35 DLC define una clase de material de carbono amorfo (carbono similar a diamante) que muestra algunas de las propiedades típicas del diamante. Preferentemente, un gas de hidrocarburo, tal como, por ejemplo, acetileno o metano, se usa como gas de proceso en un plasma para producir un recubrimiento de capa de barrera de carbono hidrogenado amorfo aplicado mediante un proceso de vacío de PECVD, es decir, un DLC. Los recubrimientos de DLC aplicados mediante PECVD al vacío proporcionan una buena adhesión a las capas de polímero o adhesivo adyacentes laminados posteriormente en un material de envasado laminado. Se obtiene una adhesión particularmente buena a las capas de polímero adyacentes, con poliolefinas y, en particular, polietileno y copolímeros a base de polietileno.

45 El al menos un recubrimiento de barrera contra gases comprende un recubrimiento por dispersión de barrera, aplicado en primer lugar por medio de recubrimiento por dispersión o en solución sobre la capa base dúctil, prerrecubrimiento y un recubrimiento por deposición de barrera, posteriormente se aplica por medio de un método de deposición de vapor, sobre el recubrimiento por dispersión de barrera.

50 Puede proporcionarse además un sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera, que comprende además un recubrimiento de capa base dúctil aplicado también sobre el lado posterior del sustrato. Un recubrimiento dúctil adicional de este tipo en el otro lado del sustrato a base de celulosa garantiza un rendimiento óptimo ante un mayor abuso y formación de pliegues de un material de envasado laminado que comprende el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera, de manera que se obtengan mejores propiedades de barrera contra el oxígeno de los recipientes de envasado finalmente formados y llenados.

55 Por lo tanto, el lado posterior del sustrato también puede recubrirse opcionalmente con al menos un recubrimiento de barrera contra gases de al menos un material de barrera contra gases como se define en cualquiera de las realizaciones anteriores.

60 El sustrato a base de celulosa recubierto con barrera contra gases obtenido mediante el método anterior, proporciona por lo tanto un TTO bajo y un TTVA bajo excelentes también después de la laminación en un material de envasado laminado y además después de las operaciones de formación de pliegues y sellado de un material laminado de este tipo en envases.

65

Un material de envasado laminado a base de cartón para el envasado de productos sensibles al oxígeno puede comprender una capa principal de papel o cartoncillo, una primera capa de material impermeable a los líquidos, más externa, una segunda capa de material impermeable a los líquidos más interna y, dispuesto en el lado interior de la capa principal de papel o cartoncillo, hacia el interior de un recipiente de envasado hecho a partir del material de envasado, entre la capa principal y la segunda capa más interna, el sustrato a base de celulosa recubierto con barrera de la invención.

Una capa principal de papel o cartoncillo puede tener un espesor de aproximadamente 100 µm hasta aproximadamente 600 µm, y un peso de superficie de aproximadamente 100-500 g/m<sup>2</sup>, preferentemente aproximadamente 200-300 g/m<sup>2</sup> y puede ser un papel o cartoncillo convencional de calidad de envasado adecuada.

Para el envasado aséptico de bajo coste y a largo plazo de alimentos líquidos, puede usarse un laminado de envasado más fino, que tenga una capa central de papel más fina. Los recipientes de envasado hechos de dichos laminados de envasado no tienen forma de pliegue y son más similares a bolsas flexibles con forma de almohada. Un papel adecuado para dichos envases de tipo bolsa tiene por lo general un peso de superficie de aproximadamente 50 a aproximadamente 140 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 g/m<sup>2</sup>, más preferentemente de 70 a aproximadamente 110 g/m<sup>2</sup>. Como el sustrato con recubrimiento de barrera en la presente invención en sí mismo puede contribuir con cierta estabilidad al material laminado, la capa de papel correspondiente a una capa "principal" puede ser incluso más fina e interactuar con el sustrato de barrera a base de celulosa en una interacción intercalada para producir un material de envasado laminado que tenga todas las propiedades mecánicas deseadas.

El sustrato a base de celulosa o papel con recubrimiento de barrera puede unirse a la capa principal mediante un adhesivo intermedio o una capa de unión de polímero termoplástico, uniéndose de este modo la superficie sin recubrimiento del papel con recubrimiento de barrera a la capa principal. La capa de unión puede ser una capa de poliolefina, tal como, en particular, una capa de un copolímero o combinación de poliolefina, tal como incluyendo en la mayoría unidades de monómero de etileno. La capa de unión puede unir la capa principal al sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera mediante laminación por extrusión en estado fundido del polímero de unión fundido en forma de una capa entre las bandas y presionando simultáneamente las tres capas juntas, mientras se envía a través de una línea de contacto de rodillo de laminación bajo enfriamiento simultáneo, proporcionando de este modo una estructura laminada mediante laminación por extrusión. La laminación por extrusión en estado fundido requiere una cantidad suficiente de polímero fundido, en este caso normalmente una poliolefina, tal como polietileno de baja densidad, para unir entre sí las dos superficies más frías. Una cantidad suficiente es normalmente de 12 a 20 g/m<sup>2</sup>, posiblemente de 12 a 15 g/m<sup>2</sup>.

Otras capas de unión o amarre adecuadas en el interior del material laminado, tal como, por ejemplo, entre la capa principal o central y el sustrato a base de celulosa recubierto con barrera, o entre la capa impermeable a los líquidos más interna y termosellable y el sustrato de papel con recubrimiento de barrera, también pueden denominarse 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 glicídilo, por ejemplo, monómeros de ácido (met)acrílico o monómeros de anhídrido maleico (MAH), (es decir, copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) o copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA)), copolímero de etileno-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. Preferentemente, la poliolefina modificada es un copolímero de ácido acrílico de etileno (EAA) o un copolímero de ácido metacrílico de etileno (EMAA).

El sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera puede unirse a la capa principal mediante la aplicación en húmedo de una dispersión acuosa de una composición adhesiva que comprende un aglutinante de polímero adhesivo sobre una de las superficies de la banda que ha de laminarse y presionando las dos bandas de papel entre sí mientras se hacen avanzar a través de una línea de contacto de un rodillo de laminación, proporcionando de este modo una estructura laminada mediante laminación en húmedo. La humedad de la composición adhesiva acuosa se absorbe en la red de celulosa fibrosa de las dos capas de papel y se evapora parcialmente con el tiempo, durante los procesos de laminación posteriores. Por lo tanto, no sería necesaria una etapa de secado forzado. El sustrato a base de celulosa recubierto con barrera puede por lo tanto laminarse a la capa principal de 0,5 a 6 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 5 g/m<sup>2</sup>, en peso seco, de una composición de unión interyacente que comprende un aglutinante seleccionado del grupo que consiste en polímeros y copolímeros acrílicos, almidón, derivados de almidón, derivados de celulosa, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo, polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, copolímeros de látex de estireno-acrílico o látex de estireno-butadieno o biolátex adhesivos. Para obtener el mejor perfil ambiental y de sostenibilidad posible, se prefieren los aglutinantes adhesivos que proceden de plantas o de fuentes no fósiles.

Una cantidad tan baja de una composición de unión interyacente sólo puede aplicarse mediante recubrimiento por dispersión o en solución acuosa de un aglutinante polimérico, y no es posible su aplicación mediante recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión de una masa fundida de polímero de una sola capa debido a la naturaleza del proceso de extrusión de capa fundida. Puesto que las superficies de las capas que se han de unirse están hechas

ambas de celulosa, dicha laminación en húmedo se realiza mediante la absorción del medio acuoso en las respectivas capas de celulosa, y por lo tanto puede formarse una capa de unión delgada y seca en la interfaz entre las dos capas.

5 Los materiales adecuados para las capas impermeables a los líquidos más externas e internas pueden ser polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas tales como polietileno y homo o copolímeros de polipropileno, preferentemente polietilenos y más preferentemente polietilenos seleccionados del grupo que consiste en polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietilenos de metaloceno de catalizador de sitio único (m-LLDPE) y mezclas o copolímeros de los mismos. Dichos polímeros termoplásticos también tienen la ventaja de ser fácilmente soldables, es decir, sellables por calor, a los mismos o similares polímeros y a otros materiales con comportamiento termoplástico.

10 De acuerdo con una realización, la capa termosellable más externa e impermeable a los líquidos puede ser un LDPE, mientras que la capa impermeable a los líquidos termosellable más interna puede ser una composición de combinación de m-LLDPE y LDPE para obtener propiedades óptimas de laminación y termosellado.

15 La capa más externa puede ser simplemente protectora hacia líquidos y suciedad, de manera que cualquier sellado de la superficie exterior a otra superficie o elemento, tal como un dispositivo de apertura o similar, se realizará mediante un pegamento o termofusible adicional. Para el envasado de productos con menores requisitos con respecto a la resistencia de los sellos y la impermeabilidad, esto también es válido con respecto a la segunda capa más interna. Para el envasado de productos fluidos líquidos, semilíquidos, viscosos y alimentos húmedos, las cualidades del recipiente de envasado dependen más de que la segunda capa más interna también sea termosellable para producir

20 envases fuertes e impermeables que puedan transportar el producto lleno en todas las circunstancias de manipulación y distribución y, por lo tanto, puede requerirse que la segunda capa más interna sea impermeable a los líquidos y termosellable.

25 Los mismos materiales termoplásticos, como se han enumerado con respecto a las capas más externas y más internas, tales como poliolefinas y, en particular, materiales a base de polietileno, también puede ser adecuados para unir capas en el interior del material laminado, es decir, entre una capa principal o central, tal como papel o cartoncillo, y el sustrato de celulosa con recubrimiento de barrera. Por lo tanto, la capa de unión termoplástica puede ser una capa de polietileno, tal como una capa de polietileno de baja densidad (LDPE).

30 La segunda capa de poliolefina termosellable impermeable a los líquidos más interna puede ser una película prefabricada que comprenda las mismas poliolefinas o similares, como se ha descrito anteriormente, para mejorar la robustez de las propiedades mecánicas del material de envasado. Debido al proceso de fabricación en operaciones de soplado y colada de películas, y a las etapas posteriores opcionales de operación de orientación de películas, los polímeros de dichas películas adquieren propiedades diferentes de las que son posibles a partir de capas de poliolefina

35 recubiertas simplemente por (co)extrusión. Por lo tanto, una película de polímero prefabricada de este tipo puede contribuir a la robustez mecánica de un material de envasado laminado y a la resistencia mecánica, la integridad del envase y a la pérdida adicionalmente reducida de las propiedades de barrera de los recipientes de envasado formados y llenos del material de envasado laminado.

40 Un material de envasado laminado puede tener una película de polímero prefabricada laminada entre el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera y la segunda capa de material impermeable a los líquidos más interna, para mejorar la robustez de las propiedades mecánicas del material de envasado laminado. Una película prefabricada tiene un mayor grado de orientación del polímero del que está hecha y, por lo tanto, tiene propiedades mecánicas diferentes a las de una capa simplemente recubierta por extrusión o laminada por extrusión del mismo polímero o del

45 polímero correspondiente. Por lo tanto, mediante la incorporación de una película de este tipo en la estructura, el material laminado en su conjunto puede hacerse más fuerte y más resistente al duro tratamiento posterior del material. Dichas películas prefabricadas pueden evitarse en el material, ya que añaden costes tanto desde el punto de vista del abastecimiento de materiales como desde el punto de vista de la operación de laminación. Las películas prefabricadas pueden tener diferentes propiedades mecánicas y pueden variar de películas resistentes orientadas biaxialmente,

50 obtenidas por simple extrusión de películas coladas a películas fabricadas mediante soplado de película y orientación polimérica inherente que se produce en ese proceso, o con orientación posterior adicional. Como alternativa, pueden usarse materiales poliméricos que simplemente estén recubiertos o laminados por extrusión.

55 La segunda capa más interna de un material termosellable e impermeable a los líquidos puede ser una poliolefina, preferentemente una combinación de polietileno de baja densidad, LDPE, y polietileno de baja densidad lineal catalizado por metaloceno (usando un catalizador de sitio único o de geometría restringida), m-LLDPE. Este es el tipo de polímero más utilizado hoy en día para la capa más interna, para lograr las mejores propiedades equilibradas de impermeabilidad a los líquidos y termosellabilidad, y que genera la mejor integridad de envase posible de los recipientes de envasado termosellados. Al elegir cuidadosamente la composición de esta capa, la cantidad de polímero

60 en esta capa puede optimizarse para que sea lo más baja posible y al mismo tiempo producir envases fuertes y fiables llenos de producto.

65 La segunda capa de material impermeable a los líquidos termosellable más interna puede ser, o comprender, una película de polímero prefabricada, que comprende un material polimérico termoplástico termosellable y, opcionalmente, una capa adicional de un material para proporcionar una robustez mejorada de las propiedades mecánicas del material de envasado laminado.

El fin de uno cualquiera de los ejemplos específicos de laminados enumerados anteriormente, consiste en añadir propiedades complementarias al material de envasado laminado, cuando se usa únicamente el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera como tal, como material de barrera contra gases en la estructura laminada, o en donde el recubrimiento aplicado proporciona sólo algunas propiedades de barrera contra gases, o cuando el recubrimiento sólo tiene materiales de barrera contra gases sensibles a la humedad. Al laminar el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera a una película de polímero adicional, que puede añadir resistencia a la humedad o propiedades de barrera contra el vapor de agua adicionales, los al menos dos materiales de barrera diferentes pueden interactuar para proporcionar propiedades de barrera totales potenciadas adicionales a la estructura de laminado total. Ejemplos típicos de películas prefabricadas de este tipo, añadiendo al menos propiedades de barrera hacia el vapor de agua, pueden ser películas metalizadas y películas de polímeros que incluyen materiales de carga, tales como cargas minerales en forma de escamas u otras partículas pequeñas, que ayudan a retrasar la difusión del vapor de agua a través de la estructura laminada. La capa de unión necesaria entre el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera y la película de barrera adicional puede garantizar dichas propiedades de barrera potenciadas, puesto que la capa de unión interyacente actúa como un "colchón" y además como una "interfaz de migración de gas o vapor" en la estructura laminada.

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

Un material de envasado laminado como se ha descrito anteriormente puede proporcionar una buena integridad cuando se transforma en recipientes de envasado llenos, mediante una buena adhesión entre las capas adyacentes dentro de la construcción laminada y proporcionando una buena calidad de los recubrimientos de barrera y del prerrecubrimiento de capa base dúctil, cada uno y en combinación. Especialmente, para el envasado de líquidos y alimentos húmedos, es importante que la adhesión entre capas dentro del material de envasado laminado, así como las propiedades de barrera contra el oxígeno gaseoso, se mantenga también en condiciones de envasado en húmedo.

Un recipiente de envasado formado a partir de un material de envasado laminado descrito puede sellarse parcialmente, llenarse de alimento líquido o semilíquido y posteriormente sellarse, mediante el sellado del material de envasado sobre sí mismo, opcionalmente en combinación con una abertura de plástico o parte superior del envase.

Para concluir, pueden obtenerse envases robustos y fiables para el envasado de alimentos líquidos con una vida útil y un almacenamiento a largo plazo mediante el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera y el material de envasado laminado que lo comprende, como se define mediante la invención, gracias a las propiedades de barrera mejoradas en general, que se mantienen incluso durante el plegado del material de envasado. La estructura del material de envasado laminado funciona mejor para la formación de envases con forma plegada, tanto en lo que respecta a la buena adhesión entre el sustrato con recubrimiento de barrera y las otras capas del material laminado como en lo que respecta a la contribución mejorada a las propiedades de barrera contra gases del propio sustrato con recubrimiento de barrera. Esto último se debe probablemente a una mayor flexibilidad y resistencia a la tensión y la deformación, gracias al prerrecubrimiento de capa base dúctil en el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera. Se ha observado que el prerrecubrimiento dúctil puede evitar que el recubrimiento de barrera y las capas impermeables a los líquidos más internas se alarguen hasta un grado que dé como resultado la aparición de grietas. Lo más probable es que el prerrecubrimiento dúctil redistribuya la tensión y el alargamiento locales altos en el sustrato a base de celulosa, el recubrimiento de barrera y las capas impermeables a los líquidos más internas durante el plegado. El nivel de alargamiento se hace entonces menor y se distribuye sobre un área mayor.

#### Ejemplos y descripción de realizaciones preferidas

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

la Fig. 1a muestra esquemáticamente en sección transversal realizaciones de sustratos a base de celulosa con recubrimiento de barrera de acuerdo con la invención,  
 la Fig. 2a muestra una vista esquemática, en sección transversal de un ejemplo de un material de envasado laminado, que comprende el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera de la Fig. 1a,  
 la Fig. 3a muestra esquemáticamente un método, para recubrir por dispersión una capa base o una composición de prerrecubrimiento de barrera sobre un sustrato a base de celulosa,

la Fig. 3b muestra esquemáticamente un método, para recubrimiento por (co)extrusión en estado fundido de una o más capas de un polímero termoplástico impermeable a los líquidos y termosellable sobre un sustrato de banda, para formar las capas más internas y más externas de un laminado de envasado de la invención,  
 la Fig. 4a muestra una vista esquemática de una planta para recubrimiento por deposición física de vapor (PVD), mediante el uso de una pieza de evaporación de metal sólido, sobre una película de sustrato,  
 la Fig. 4b muestra una vista esquemática de una planta para recubrimiento por deposición química de vapor potenciada por plasma (PECVD), por medio de un plasma magnetrónico, sobre una película de sustrato,  
 las Fig. 5a, 5b, 5c y 5d muestran ejemplos típicos de recipientes de envasado producidos a partir de un material de envasado laminado que comprende un sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera de acuerdo con la invención,  
 la Fig. 6 muestra el principio de cómo se fabrican dichos recipientes de envasado a partir del laminado de envasado en un proceso continuo, alimentado por rodillo, de formación, llenado y sellado,  
 la Fig. 7 es un diagrama que muestra el efecto de la rugosidad de superficie sobre la tasa de transmisión de oxígeno de diferentes sustratos de papel, y  
 la Fig. 8 muestra esquemáticamente en sección transversal una realización de un sustrato a base de celulosa prerrecubierto con una capa base dúctil.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se evaluaron las características de las propiedades del papel a escala de laboratorio para proporcionar el sustrato a base de celulosa más adecuado para la presente invención.

La Tabla 1 a continuación muestra las principales propiedades utilizadas para seleccionar el sustrato de papel más adecuado. Se sometieron a ensayo varias estructuras de papel con respecto a su porosidad (representada por la resistencia al aire de Gurley), sus características de resistencia mecánica (representada por la elongación y la absorción de energía de tracción-TEA) y su lisura de superficie (representada por los valores de rugosidad de Bendtsen y PPS). La porosidad de un papel puede medirse como resistencia del aire con la unidad s/(100 ml) determinada mediante la norma Tappi T460 om-02, o como permeabilidad del aire con la unidad  $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ , como se determina mediante la norma ISO5036-5:2013. Para papeles con muy baja porosidad, la permeabilidad al aire, con la unidad  $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ,  $\text{nm}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$  o  $\text{pm}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ , se determina mediante la norma SCAN-P 26:78.

Entre los papeles analizados, las estructuras que presentaron la menor porosidad, con el valor de resistencia al aire Gurley más alto, a veces ni siquiera detectable mediante el equipo debido a un valor demasiado alto, fueron los papeles 1, 2 y 11.

Tabla 1: Sustratos de papel evaluados con diferentes propiedades de porosidad, resistencia mecánica y rugosidad de superficie

(\*) Propiedades que por su alto valor superaron el límite de detección del equipo.

Muestras	Tipo de papel	Gramaje del papel (g/m <sup>2</sup> )	Rugosidad (Bendtsen) (ml/m)		PPS ( $\mu\text{m}$ )		Gurley (s/dl)	Alargamiento (%)		TEA (J/m <sup>2</sup> )		
			Alambre	Fieltro	Alambre	Fieltro		DF	DT	DF	DT	
A	Papel 1	GPP	32	241,8	222,4	5,552	5,572	*	1,69	3,892	33,08	42,42
B	Papel 2	GPP	58	391,6	336	*	*	*	2,456	3,932	86,42	80,34
E	Papel 5	CP	45	156,3	184,2	4,774	4,475	41,29	2,232	7,638	78,55	123,5 2
F	Papel 6	CP	60	8,4	9,4	1,358	1,442	9637	1,875	8,369	74,77	216,4
G	Papel 7	CP	40	22,5	18,7	1,34	1,058	530,5	2,068	4,371	52,88	61,83
H	Papel 8	NC	40	354,8	39,5	5,533	2,505	97,58	4,174	3,471	92,23	60,53
I	Papel 9	NC	40	475,9	51,9	5,922	2,821	114,1	3,342	3,456	68,47	49,44
J	Papel 10	CP	40	9,5	9,7	1,325	1,187	231,6	2,309	6,467	51,18	79,06

Muestras	Tipo de papel	Gramaje del papel (g/m <sup>2</sup> )	Rugosidad (Bendtsen) (ml/m)		PPS (μm)		Gurley (s/dl)	Alargamiento (%)		TEA (J/m <sup>2</sup> )		
			Alambre	Filtro	Alambre	Filtro		DF	DT	DF	DT	
K	Papel 11	CP	55	21	18	2,076	1,772	*	1,575	2,162	46,89	20,92

GPP significa papel a prueba de grasa, CP significa papel prerrecubierto y NC significa papel no recubierto.

- 5 Se encontró que la combinación más adecuada de las propiedades de papel evaluadas fue la descrita en K en la Tabla 1 anterior. Para confirmar que la estructura era la más adecuada para la aplicación de barrera contra gases, se aplicaron las formulaciones de prerrecubrimiento de capa base y de recubrimiento de barrera contra gases para validar los niveles de transmisión de oxígeno logrados con la base de papel seleccionada. El prerrecubrimiento de capa base dúctil y los recubrimientos de barrera se aplicaron en el lado del filtro, es decir, el lado superior, de los papeles.
- 10 En la Tabla 2 se muestra un resumen de los análisis realizados para papeles recubiertos. Se evaluó la rugosidad de superficie de los papeles prerrecubiertos en PPS. El efecto del prerrecubrimiento de capa base sobre la rugosidad del papel representa el cambio (en %) de la rugosidad, medido para papeles recubiertos, en comparación con la rugosidad medida para papeles sin recubrir.
- 15 Los sustratos de papel (A, B, F, G y K) se recubrieron además con una o dos capas de una solución de barrera contra gases de celulosa nanocrystalina, NCC, por sus siglas en inglés, (espesor en húmedo total de ~ 25 μm). Los recubrimientos se evaluaron en cuanto a peso del recubrimiento, rugosidad, aceite del kit, resistencia a la grasa y barrera contra el oxígeno. La evaluación de estas propiedades de recubrimiento de barrera indica los efectos del tipo de hoja de papel base y de su rugosidad inicial sobre el rendimiento de recubrimiento de barrera contra gases posterior.
- 20 Los aceites del kit se evaluaron de acuerdo con la norma Tappi T559 pm96 (ensayo KIT). En este ensayo, la mezcla de disolventes orgánicos se deja gotear sobre la superficie de los papeles recubiertos, seguido de inspección de si los disolventes orgánicos han penetrado la capa de barrera y son absorbidos por el papel. Para esta evaluación, se usaron mezclas de ensayo KIT de grado 7-12.
- 25 Las propiedades de barrera contra el oxígeno para la Tabla 2 se evaluaron de acuerdo con las normas ASTM D3985 y F1927-50, usando un instrumento sensor MOCON, Ox-Tran modelo 2/22. Las mediciones se tomaron a 23 °C y una humedad relativa del 70 % a 101,32 kPa (1 atm), es decir, oxígeno al 100 %. Para papeles con mayor rugosidad de superficie inicial, la TTO se midió después de aplicar 2 capas de recubrimiento (debido a que 1 capa no logró formar una buena barrera). Para papeles con baja rugosidad de superficie, se evaluaron muestras con 1 capa de recubrimiento (debido a la buena formación de barrera).
- 30

Tabla 2: Resumen de los análisis realizados para los papeles recubiertos seleccionados para aplicación de barrera

Papel	Rugosidad PPS, μm, sin recubrir	Número de capas de recubrimiento de barrera contra gases	Rugosidad PPS, μm (recubierto)	Peso de recubrimiento en seco, g/m <sup>2</sup>	Efecto del recubrimiento sobre la rugosidad, %	Clasificación KIT	Resistencia a la grasa después de la formación de dobleces	TTO a una humedad relativa del 70 %, ml/m <sup>2</sup> /día
A	5,572	2	4,11	9,17	-38,7	12	Sí	9,72
B	*	2	6,99	9,8	-13,8	12	Sí	35,06
F	1,442	1	1,50	4,18	+5,6	12	No	30,5
G	1,058	1	1,78	5,08	+14,8	12	Sí	3,06
K	1,772	1	2,66	5,5	+10,4	12	Sí	3,42

- 35 El efecto de la rugosidad sobre la tasa de transmisión de oxígeno de los papeles con recubrimiento de barrera se muestra en la Figura 7.
- 40 Como se muestra en la Tabla 2 y como se observó, la rugosidad de superficie del papel sustrato tiene un efecto sustancial sobre el rendimiento de la barrera final después del recubrimiento. En primer lugar, cuanto mayor es la rugosidad de superficie del papel base, se necesita un mayor peso del recubrimiento de barrera contra gases aplicado, aunque incluso cuando en húmedo, se aplicaron espesores superiores a los diferentes papeles. Esto se puede observar para los papeles A y B, que tienen una rugosidad de superficie relativamente alta y, en consecuencia, requieren pesos de recubrimiento de barrera contra gases elevados. Además, en papeles con mediciones de rugosidad más elevadas, por lo general >3 μm (PPS) como se observa para A y B, la solución de barrera de
- 45

recubrimiento de NCC redujo la rugosidad del papel. Para papeles con baja rugosidad de superficie, hay un ligero aumento en la rugosidad, pero en términos de  $\mu\text{m}$ , la rugosidad permanece muy baja.

En segundo lugar, como puede observarse en la Tabla 2 y la Figura 7, cuanto menor sea la rugosidad del papel base (por lo general  $< 3 \mu\text{m}$ ), mejor será el rendimiento de la barrera después de la aplicación de la barrera. Para estructuras de papel tales como G y K, con baja rugosidad, puede observarse que sólo una capa de recubrimiento fue suficiente para lograr barreras excelentes contra el oxígeno y la grasa, mientras que para los papeles A y B, se logró una barrera contra el oxígeno insuficiente, aunque se aplicó un peso de recubrimiento alto. Esto implica que no sólo mejora el rendimiento de la barrera, sino que también se reduce el número de capas necesarias para formar la barrera. Después de probar la resistencia a la grasa de los papeles, todos los papeles demostraron una excelente barrera contra la grasa (KIT 12). Asimismo, todos los papeles, excepto el papel F, demostraron resistencia a la grasa después de la formación de dobleces del papel. Parece que la rugosidad del papel tiene menor efecto sobre la barrera de grasa en comparación con la barrera contra el oxígeno.

El rendimiento del papel F fue diferente al de los otros papeles sometidos a ensayo. Con baja rugosidad, el papel F mostró un rendimiento de barrera insuficiente en términos de transmisión de oxígeno y resistencia a la grasa. Basándose en las propiedades del Papel K, combinando una rugosidad de superficie baja con una porosidad baja y proporcionando buenas propiedades de barrera al oxígeno, puede concluirse que no sólo la rugosidad afecta al rendimiento de la barrera, sino también la composición del papel, es decir, su porosidad, y la composición de su superficie.

La rugosidad de superficie del papel es un parámetro muy importante que afectará a la eficacia de la capa de barrera aplicada, en términos de número de capas aplicadas, peso de recubrimiento aplicado y rendimiento de la barrera. Se requiere un valor de rugosidad PPS inferior a  $3 \mu\text{m}$  para poder recubrir con una sola capa y lograr un buen rendimiento de barrera. La rugosidad de superficie no es el único parámetro importante que considerar, ya que la composición y las propiedades de resistencia de cada papel también pueden afectar al rendimiento.

Por lo tanto, después de estudiar y evaluar todas las estructuras del sustrato de papel descritas anteriormente y considerando la combinación de propiedades de resistencia al aire del papel, es decir, porosidad, rugosidad de superficie y rendimiento del papel en ensayos de barrera después de su aplicación sobre papel, la estructura de papel denominada K se eligió como la estructura más adecuada para continuar los estudios de aumento de escala y diseñar una prueba de concepto para la validación del rendimiento de barrera.

El papel K está prerrecubierto y supercalandrado, teniendo una densidad superior a  $1100 \text{ kg/m}^3$  y se produce a partir de pulpa Kraft de madera blanda al 100 %.

#### Ejemplo 2

El papel de alta densidad prerrecubierto K está prerrecubierto en ambos lados, tiene un gramaje de  $55 \text{ g/m}^2$  y todo su contenido es repulpable. La Figura 8 representa la estructura del papel fino prerrecubierto K, determinado como la mejor combinación para garantizar el rendimiento de otros recubrimientos de barrera contra gases aplicados sobre su superficie superior. La estructura que se muestra en la figura 8 tiene recubrimientos dúctiles aplicados a las superficies del lado superior así como del lado inferior del papel, lo que se describirá a continuación. Estos recubrimientos de capa base dúctil permiten una combinación óptima de baja porosidad y rugosidad para lograr el rendimiento de barrera contra el oxígeno esperado. El prerrecubrimiento de capa base dúctil se aplica directamente sobre las fibras de papel. Directamente encima la capa más pesada en el lado superior (o lado de fieltro) del papel (B en la Figura 8), ha de aplicarse el recubrimiento de barrera contra gases, en una etapa posterior.

La composición de la fibra representada como A en la Figura 8, se forma únicamente a partir de fibras de pulpa de celulosa. Estas fibras son de fibras de madera blanda kraft blanqueadas y pueden tener un gramaje de  $30$  a  $50 \text{ g/m}^2$ . El gramaje del papel recubierto será entonces de  $40$  a  $65 \text{ g/m}^2$ . El papel base para papel K tiene un gramaje no recubierto de  $35 \text{ g/m}^2$  y un gramaje prerrecubierto dúctil de  $55 \text{ g/m}^2$ .

Las superficies superior e inferior de la composición fibrosa A, se recubrieron por lo tanto con prerrecubrimientos acuosos de composiciones de dispersión dúctil. Estos recubrimientos tenían un pH de  $5,5$  a  $8$ , contenido sólido del  $48$  al  $51 \%$ , viscosidad Brookfield de  $100$  a  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , mientras que el material recubierto presenta una  $T_v$  que varía de  $-30$  a  $0$  y de  $0$  a  $30$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), y puede describirse en términos de composición química como una dispersión acuosa de un copolímero aglutinante de estireno-butadieno, un denominado látex SB y una carga de arcilla de caolín. La composición de prerrecubrimiento utilizada comprendía aproximadamente el  $15 \%$  en peso de látex SB, aproximadamente el  $80 \%$  en peso de material de carga de caolín, aproximadamente el  $4 \%$  en peso de compuesto de almidón reticulado y aditivos adicionales, tales como menos del  $2 \%$  en peso de un agente espesante.

Como se ilustra en la figura 8, la capa de recubrimiento B aplicada sobre la cara superior del papel puede tener un peso de  $5$  a  $15 \text{ g/m}^2$ , tal como de  $10$  a  $15 \text{ g/m}^2$ , aplicada en forma de una única capa. La composición de recubrimiento ilustrada en C, aplicada sobre la parte inferior/posterior del papel, puede tener un gramaje de  $1$  a  $10 \text{ g/m}^2$  aplicado en una única capa y también se obtiene a partir de una dispersión acuosa que comprende un copolímero de estireno-

butadieno y caolín. El papel recubierto como se ilustra en el conjunto de A, B y C puede tener por lo tanto un gramaje final comprendido entre 40-65 g/m<sup>2</sup>.

El papel K prerrecubierto de este modo como se ilustra en la Figura 8, con capas A, B y C tenía un gramaje de 55 g/m<sup>2</sup> y una porosidad final inferior a 100 nm/(Pa s) como se determina mediante la norma ISO5636-5:2013, que es el límite inferior del intervalo aplicable del método de ensayo, y además inferior a 1 nm, como se determina mediante la norma SCAN-P 26:78. El papel prerrecubierto tenía una rugosidad PPS inferior a 2 µm, es decir, de aproximadamente 1,8 µm, en su lado superior. El papel K recubierto con gas NCC final según la Tabla 2 presentó una rugosidad de superficie del lado del fieltro de aproximadamente 2,8. Por lo tanto, el papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera de la invención puede tener una rugosidad de superficie PPS inferior a 3 µm, tal como de 0,5 a 3 µm.

### Ejemplo 3

Se exploraron las propiedades de resistencia mecánica de los sustratos a base de celulosa prerrecubiertos utilizados para demostrar la importancia y la contribución de cada capa de la composición de papel prerrecubierto a la aplicación final de los sustratos con recubrimiento de barrera.

El fracaso del material por nucleación y propagación de una grieta en el sustrato creará aberturas y discontinuidades en la capa de recubrimiento de barrera, destruyendo de este modo la barrera del envase final. Cuanto mayor sea la elongación que pueda experimentar el sustrato antes del fracaso, más resistente será el sustrato a diversas cargas, tal como la flexión durante la formación del envase. Al volverse más flexible, la estructura después del prerrecubrimiento con un material dúctil y posterior secado y calandrado, permite que la estructura del papel prerrecubierto resista más eficazmente la flexión y el inicio de roturas en su superficie.

Este comportamiento de rigidez reducida de la estructura que contiene fibras de celulosa y los recubrimientos superior e inferior después del calandrado puede ilustrarse con la reducción del módulo de Young como se muestra en las tablas 3 y 4, en ambas direcciones DF y DT del papel. La reducción del módulo de Young significa que la rigidez de la estructura total del material disminuye, lo que permite que el material gane más flexibilidad y por lo tanto sea más resistente y duradero a los procesos de formación de dobleces y plegado.

La aplicación del prerrecubrimiento de capa base flexible o dúctil sobre la capa fibrosa permite una ganancia en ductilidad del material final, lo que dará como resultado un material más resistente a la rotura, el agrietamiento y daños en el proceso de conversión de un envase.

Tabla 3: Promedio de los valores obtenidos para las curvas de tensión x alargamiento de cada material de capa de papel prerrecubierto descrito en la Figura 7 (es decir, A B F G K), así como la influencia de las capas de recubrimiento individuales en la ductilidad final de cada uno de los materiales en la dirección DF del papel

Capa o estructura	Descripción de la capa y tratamiento de superficie	Carga máxima [N]	Elongación a la carga máxima [mm]	Energía a la carga máxima [J]	Carga de punto de ruptura [N]	Módulo [MPa]
A	Capa de 100 % de fibra	20,58	0,30	0,005	7,55	2418,7
BAC	Un prerrecubrimiento en ambos lados	18,05	0,32	0,004	6,19	1648,3
BAC	Estructura de BAC después del calandrado	14,60	0,42	0,005	7,85	1269,0

Tabla 4: Promedio de los valores obtenidos para las curvas de tensión x alargamiento de cada material de capa de papel prerrecubierto descrito en la Figura 7 (es decir, A B F G K), así como la influencia de las capas de recubrimiento individuales en la ductilidad final de los materiales en la dirección DT del papel

Capa o composición	Descripción de la capa y tratamiento de superficie	Carga máxima [N]	Elongación a la carga máxima [mm]	Energía a la carga máxima [J]	Carga de punto de ruptura [N]	Módulo [MPa]
A	Capa de 100 % de fibra	15,00	0,62	0,007	2,99	1108,4
BAC	Un prerrecubrimiento en ambos lados	14,94	0,85	0,010	4,35	862,5
BAC	Estructura de BAC después del calandrado	14,20	0,98	0,010	4,61	634,7

Las propiedades de resistencia mecánica de los papeles prerrecubiertos y no recubiertos evaluados en este caso, cuando se combinan con los resultados de la exploración de la aplicación de barreras de laboratorio, proporcionan una comprensión del excelente rendimiento logrado. Por ejemplo, la elongación con carga máxima aumenta a medida

que el sustrato o papel a base de celulosa se prerrecubre (mediciones "B") y adicionalmente a medida que el papel prerrecubierto se calandra (mediciones "C"). Esto confirma el efecto beneficioso de proporcionar un material más dúctil/flexible como sustrato para la barrera contra gases, de manera que el sustrato con recubrimiento de barrera contra gases pueda soportar una mayor elongación sin agrietarse durante la conversión del material de envasado en envases.

#### Ejemplo 4

La invención descrita en el presente documento, además de aportar características únicas que permiten alcanzar altos niveles de barrera contra el oxígeno, es por lo tanto una solución capaz de reemplazar componentes no renovables en el envasado, tiene un alto contenido de materiales renovables y es 100 % repulpable o reciclable de acuerdo con la norma PTS RH 021/97.

Para reciclar el sustrato de papel fino, dúctil y prerrecubierto seleccionado para la aplicación desarrollada en este caso, además de la realización de ensayos de repulpabilidad de acuerdo con la norma PTS RH 021/97, también se realizó un estudio de repulpabilidad en el laboratorio.

Para evaluar la repulpabilidad en el laboratorio, se dispersó una muestra de papel de peso conocido a 23 °C usando un dispositivo con capacidad de 3000 revoluciones/min, durante 20 minutos de agitación. Después del 3.er minuto de agitación, ya se pudo observar que el papel es repulpable. No se detectaron grumos en la suspensión de agua, lo que indica que el papel ya estaba disperso en el agua.

#### Ejemplo 5

Se usó una formulación de recubrimiento de barrera contra gases a base de NCC para recubrir el sustrato de papel prerrecubierto flexible, que puede caracterizarse por contener del 5 al 22 % de sólidos y que tiene una viscosidad de 600 a 2500 ± 2 mPa·s. Los componentes químicos de la formulación se basaron en NCC (CNC), PVOH y materiales a base de almidón y contenían al menos el 50 % de los materiales renovables (NCC y almidón), tal como al menos el 50 % de NCC, y es 100 % reciclable y biodegradable.

Las nanocelulosas tienen reologías problemáticas, entonces, cuando se añaden a mezclas con otros polímeros y componentes, provocan un cambio en la reología alterando la viscosidad final de la suspensión. Las NCC (celulosa nanocristalina o nanocristales de celulosa) se extraen de pulpa celulósica de madera dura o blanda, y todas sus dimensiones están en escala nanométrica. Las NCC utilizadas tienen todas sus dimensiones en escala nanométrica, con anchuras que varían de 5 a 20 nm y longitudes de 150 a 400 nm.

Puede formarse una capa de barrera contra gases de doble capa de celulosa nanocristalina o PVOH u otro material de barrera contra gases en la superficie del lado superior del papel prerrecubierto dúctil. Un primer recubrimiento de barrera contra gases crea una capa de barrera contra gases sobre la capa base dúctil que prerrecubre el lado superior del papel y un segundo recubrimiento de barrera contra gases proporciona una segunda capa de barrera contra gases sobre la primera capa de recubrimiento de barrera contra gases.

La secuencia de aplicación de capa de barrera es esencial en este caso, sobre el papel dúctil prerrecubierto. La primera capa de dispersión de barrera contra gases se aplica sobre el prerrecubrimiento de capa base dúctil en la superficie del lado superior del papel, por medio de recubrimiento por barra, y esta capa se seca usando infrarrojos y aire caliente para formar una capa de barrera contra gases homogénea en la superficie. La velocidad de aplicación utilizada en los ensayos fue de 300 a 600 m/min para garantizar una buena calidad de las capas de recubrimiento de barrera contra gases formadas sobre la superficie del papel prerrecubierto dúctil. La primera capa de dispersión de barrera contra gases formada prepara la superficie para recibir la segunda capa de dispersión de barrera, que también se forma por medio de recubrimiento por barra, sobre la primera capa de dispersión de barrera seca. La segunda capa de dispersión de barrera contra gases aplicada también pasa por un proceso de formación de película y secado usando infrarrojos y aire caliente para su secado. Debe tenerse en cuenta que el intervalo óptimo para el secado con aire caliente sometido a ensayo para la formulación y el papel prerrecubierto dúctil es de 90 a 150 °C.

El secado a las temperaturas evaluadas no provoca pérdida de los niveles de barrera y proporciona una buena formación de una película de recubrimiento sobre la superficie del papel prerrecubierto, incluso a temperaturas más altas. Por último, para garantizar el bobinado y enfriamiento adecuados del sustrato de papel con recubrimiento de barrera, después del secado, el papel recubierto debe enrollarse a temperaturas inferiores a 40 °C. Esto garantiza la formación de una película homogénea, garantizando un alto rendimiento de barrera contra el oxígeno y la grasa.

#### Ejemplo 6

Se sometieron a ensayo diferentes condiciones para la aplicación a mayor escala de un recubrimiento de barrera contra gases en la superficie del papel K, descritas anteriormente. El recubrimiento de barrera contra gases se aplicó en una máquina de recubrimiento piloto que permitió usar diferentes tecnologías, sin embargo, los métodos de recubrimiento por barra o cuchilla fueron las tecnologías de aplicación utilizadas para formar las capas de

recubrimiento de barrera contra gases aplicadas sobre el prerrecubrimiento dúctil B, como se ilustra en la Figura 8, con una cantidad total de recubrimiento seco de 0,5 a 5 g/m<sup>2</sup>. Las barras de aplicación son lisas y sus diámetros pueden variar, en este caso se usaron diámetros de barra de 18 a 30 mm. Los ensayos se realizaron aplicando la barrera contra gases directamente sobre el papel base prerrecubierto dúctil como se ilustra en la Figura 8.

En un prototipo final para prueba de concepto y ampliación a escala, las características de los papeles prerrecubiertos dúctiles utilizados en el desarrollo fueron las descritas en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5: Características del papel utilizado en un ensayo a gran escala

Ensayos	Papel (g/m <sup>2</sup> )	Espesor del papel (μm)	Densidad del papel (kg/m <sup>3</sup> )	Recubrimiento de capa B (g/m <sup>2</sup> )	Recubrimiento de capa C (g/m <sup>2</sup> )	Capa superior de PPS (μm)	Capa inferior de PPS (μm)	SCAN-P 26:78 (pm/Pa.s)
Prototipo a gran escala	55-60	45-50	1222-1333	12-15	5	2,07	2,1	206

En este trabajo de aumento a escala, se observó por lo tanto que los sustratos de papel prerrecubiertos que tienen una rugosidad de superficie menor y una porosidad menor generalmente proporcionaron mejores resultados y proporcionaron niveles mejorados de barrera contra el oxígeno en los envases formados y llenos.

La formulación de barrera que contiene NCC se aplicó por lo tanto sobre el prerrecubrimiento dúctil B en el lado superior del sustrato de papel A (Fig. 8), es decir, sobre la superficie superior con el mayor peso de prerrecubrimiento, formando un recubrimiento de barrera al gas de 2 capas de 2 x 2,5 g/m<sup>2</sup> de NCC, dando como resultado un envase de TTO 21 %O<sub>2</sub> (cc/pkg/24 h) de 1,62 a 20,26 kPa (0,016 a 0,2 atm) y una HR del 50 %, de acuerdo con la norma ASTM F1307-14.

La dispersión acuosa que contiene nanocristales de celulosa se aplicó por lo tanto a la superficie B en una primera etapa, consolidando de este modo una capa final de barrera contra gases que mide aproximadamente 2,5 g/m<sup>2</sup>, que preparó la superficie para recibir la segunda capa de recubrimiento por dispersión de barrera contra gases. Después de aplicar la primera capa, se seca mediante calentamiento por infrarrojos y convección de aire caliente. Se aplicó una segunda capa que medía aproximadamente 2,5 g/m<sup>2</sup> sobre el primer recubrimiento de barrera contra gases, para formar un recubrimiento de barrera contra gases total de 2 capas de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>. Después de aplicar la segunda capa, se seca mediante calentamiento por infrarrojos y aire caliente y, por último, la resina solidificada se enfría a una temperatura inferior a 40 °C, para evitar la unión entre hojas de papel con una barrera ya aplicada sobre la superficie (uniendo las hojas con la resina aún activa, sin enfriar).

La cantidad aplicada se limitó a 2,5 g/m<sup>2</sup> por cada capa parcial, para evitar el exceso de agua en el sustrato a base de celulosa. El uso del papel prerrecubierto como se describe en la Figura 7 permite un mayor control de la estabilidad dimensional ya que el prerrecubrimiento flexible B actúa como un preparador de superficie y además repercute en la rugosidad y la porosidad de la superficie del sustrato.

La tecnología de aplicación utilizada para formar este recubrimiento de barrera contra gases fue un método de recubrimiento por barra. Se usó un diámetro de barra de 24 mm. La barra utilizada para aplicar la dispersión de barrera giraba en la misma dirección que el bobinado del papel con una velocidad de 20 a 80 rpm, o en la dirección opuesta a la dirección del bobinado del papel con una velocidad de 80 a 160 rpm.

#### Ejemplo 7

El sustrato de papel K de la Tabla 1, así como el tipo de papel de sustrato mejor sometido a ensayo anteriormente para portar recubrimientos de barrera contra el oxígeno, es decir, un papel a prueba de grasa "Superperga WS 32 g/m<sup>2</sup> Pergamino FL109" de Nordic Paper, fueron para comparación (Ejemplo comparativo 1), se laminaron de la misma manera con LDPE en sus respectivos lados superiores a 20 g/m<sup>2</sup>.

Se midió que el papel comparativo tenía una rugosidad de superficie en el lado superior, es decir, el lado que se ha de recubrir con la barrera, de aproximadamente 36 ml/min Bendtsen. Comprendía celulosa refinada en un grado superior, es decir, celulosa de moléculas fibrosas/fibrilares más pequeñas, para proporcionar su superficie densa y una densidad de papel media de tan solo 865 kg/m<sup>3</sup>. El papel comparativo no es 100 % reciclable, pero deja un rechazo de celulosa de bajo peso molecular hinchada con agua.

El sustrato de papel K utilizado en la invención tenía una rugosidad Bendtsen en el lado superior de aproximadamente 20 ml/min.

Las tasas de transmisión de oxígeno a través de los papeles laminados planos del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 se midieron usando un detector coulométrico y la evaluación se realizó de acuerdo con la norma ASTM F1927-14 mediante la unidad cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h a una presión de oxígeno de 20,26 kPa (0,2 atm) y un nivel de humedad del 50 % de humedad relativa. Los resultados de las mediciones se presentan en la Tabla 6.

5

Tabla 6. TTO para papeles planos laminados con PE, cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h a 20,26 kPa (0,2 atm), HR del 50 %

	Ejemplo comparativo 1: Superperga WS 32 g/m <sup>2</sup> Pergamino FL109 GPP	Ejemplo 1: Papel prerrecubierto
Papel	Papel a prueba de grasa altamente refinado, con una densidad de 865 kg/m <sup>3</sup>	Papel de Sulfato SW prerrecubierto con capa base dúctil y de alta densidad (supercalandrado)
Papel plano TTO 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 50 %	42	71

10 A partir de los resultados en la Tabla 6, se observa que el mejor sustrato de papel estudiado anteriormente, como muestra laminada, proporciona un mejor rendimiento TTO inherente inicial que el sustrato de papel prerrecubierto con capa base de la invención.

15 Los sustratos de papel prerrecubiertos del Ejemplo 7 pero sin las capas laminadas de LDPE en ambos lados, por lo tanto se recubrieron con una primera capa de barrera contra gases de alcohol polivinílico, PVOH o NCC, respectivamente, sobre el prerrecubrimiento de capa base dúctil (lado superior del sustrato de papel). El PVOH utilizado se obtuvo de Kuraray y tuvo un grado de hidrólisis de al menos el 98 %, es decir, Poval® 6-98. La dispersión de PVOH se aplicó por medio de un método de recubrimiento con rodillo suave en un equipo a escala piloto y la cantidad húmeda aplicada de la dispersión acuosa de PVOH fue de aproximadamente el 15 % en peso. Con fines antiespumantes, se añadió el 0,05 % en volumen de 1-octanol al PVOH. La viscosidad Brookfield a 23 °C de la composición de barrera de dispersión de PVOH fue de 500-800 mPa·s.

20 La velocidad de rotación del rodillo de recubrimiento fue de 160 rpm, con rotación en dirección opuesta en comparación con la dirección de marcha de la banda. El recubrimiento se aplicó en dos etapas, con un gramaje seco de la primera y segunda capa de 1,6 g/m<sup>2</sup> y 1,6 g/m<sup>2</sup>, respectivamente.

25 Se usó una combinación de irradiación infrarroja IR y aire caliente para secar las capas recubiertas y la temperatura de superficie se mantuvo por debajo de los 100 grados centígrados mientras que la velocidad de la banda fue de aproximadamente 300 m/min durante el recubrimiento.

30 En una operación de recubrimiento diferente en el mismo equipo a escala piloto, en su lugar se aplicó una dispersión de NCC, por medio de un método de recubrimiento con rodillo liso. La cantidad aplicada de la dispersión acuosa de la NCC fue de aproximadamente el 19-20 % en peso. La viscosidad Brookfield a 23 °C de la composición de barrera de dispersión acuosa de NCC fue <2000 mPa·s y la viscosidad a 50 °C fue de 1000-1200 mPa·s. Se usaron tanto IR como aire caliente para secar las capas recubiertas y la velocidad de la banda fue de aproximadamente 300 m/min durante el recubrimiento. La velocidad de rotación del rodillo de recubrimiento fue de 80 rpm, con rotación en dirección opuesta en comparación con la dirección de marcha de la banda. El recubrimiento se aplicó en dos etapas, con un gramaje seco de la primera y segunda capa de 1,9 g/m<sup>2</sup> y 2,7 g/m<sup>2</sup>, respectivamente.

35 Los papeles prerrecubiertos y con recubrimiento de barrera contra gases se laminaron después con LDPE 20 g/m<sup>2</sup> en sus lados superiores y las tasas de transmisión de oxígeno se evaluaron como en el Ejemplo 7 y para el Ejemplo comparativo 1, pero también incluyendo un nivel de humedad del 80 %. Las tasas de transmisión de oxígeno se muestran en la Tabla 7.

45 Tabla 7. TTO para papeles prerrecubiertos y con recubrimiento de barrera laminados con PE.

	PVOH 3,2 g/m <sup>2</sup>	NCC 4,6 g/m <sup>2</sup>
Papel plano TTO 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 50 %	0,31	0,13
Papel plano TTO 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 80 %	7,93	17,2

50 A partir de los resultados en la Tabla 7, se observa que el rendimiento de TTO del papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera mejora significativamente en comparación con el papel prerrecubierto sin recubrimiento de barrera contra gases en la Tabla 6. Tanto el recubrimiento de PVOH como el recubrimiento de NCC mejoran el rendimiento de TTO. Sin embargo, se observa que ambos tipos de recubrimiento son sensibles a la humedad, con TTO mayor para una HR del 80 % en comparación con TTO una HR del 50 %.

Ejemplo 8

Los papeles prerrecubiertos y recubiertos por dispersión de barrera contra gases del Ejemplo 7 se metalizaron a una densidad óptica de aproximadamente 1,8. Después, los papeles de barrera metalizados se laminaron por recubrimiento por extrusión con cartón y polímeros para proporcionar un material de envasado de acuerdo con la siguiente estructura:

5 //Exterior LDPE 12 g/m2/ Dúplex CLC 80 mN, 200 g/m2, capa principal de cartón/capa de unión de LDPE 20 g/m2/sustrato de papel con recubrimiento de barrera (con 2x recubrimiento de barrera ~4 g/m2/ metal de Al DO ~1,8/ Capa adhesiva Copolímero EAA 6 g/m2/ combinación LDPE+m-LLDPE 29 g/m2//

10 El cartoncillo líquido se dobló antes de la laminación para facilitar el plegado posterior de los envases. La laminación del material de envasado se realizó en una laminadora piloto flexible con tres estaciones de recubrimiento por extrusión. La velocidad de laminación fue de aproximadamente 400 m/min.

15 El cartoncillo de CLC Dúplex era un cartoncillo recubierto con arcilla de tipo convencional y el m-LLDPE es un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno. El lado con recubrimiento de barrera del sustrato de papel se dirigió en la estructura laminada hacia el interior (correspondiente al interior de un recipiente de envasado fabricado a partir del material laminado). El polímero adhesivo EAA y la capa termosellable más interna se coextruyeron juntos sobre el papel con recubrimiento de barrera y la capa más externa de LDPE se recubrió por extrusión sobre el exterior del cartoncillo.

20 Las tasas de transmisión de oxígeno a través de los materiales de envasado laminados planos del Ejemplo 8 se midieron usando un detector coulométrico y la evaluación se realizó de acuerdo con la norma ASTM F1927-14 mediante la unidad cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h a 20,26 kPa (0,2 atm) de presión de oxígeno y a niveles de humedad del 50 % y 80 % de humedad relativa.

Ejemplo Comparativo 2

30 El sustrato de papel sometido a ensayo anteriormente también se usó en el Ejemplo Comparativo 1, se recubrió con una barrera contra gases y se laminó en una estructura de material de envasado de una manera sustancialmente correspondiente, excepto por que no se incluye el prerrecubrimiento de capa base dúctil.

35 El papel se recubrió en primer lugar en dos operaciones consecutivas de recubrimiento por dispersión con 1,5 g/m<sup>2</sup> cada uno de PVOH (Poval® 15-99, PVOH totalmente saponificado), con secado después de cada etapa. Después se metalizó hasta alcanzar una densidad óptica de aproximadamente 2,3.

El sustrato de papel comparativo con recubrimiento de barrera se laminó adicionalmente en una estructura de material de envasado de la siguiente manera:

40 //Exterior LDPE 12 g/m2/ Dúplex CLC 80 mN, 200 g/m2, capa principal de cartón/capa de unión de LDPE 20 g/m2/sustrato de papel con recubrimiento de barrera (con 2x recubrimiento de barrera ~1,5 g/m2/ metal de Al DO ~2,3/ Capa adhesiva Copolímero EAA 6 g/m2/ combinación LDPE+m-LLDPE 19 g/m2//

45 Los resultados de las mediciones de TTO en los materiales de envasado laminados del Ejemplo 8 y del Ejemplo Comparativo 2 se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. TTO para materiales de envasado laminados planos

	Ejemplo comparativo: Superperga WS 32 g/m2 Pergamino FL109 GPP	Ejemplo 8-1: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de NCC	Ejemplo 8-2: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de PVOH
Estructura laminada: /LDPE/ cartoncillo /LDPE/ papel + prerrecubrimiento + recubrimiento de barrera + met./ polímeros de PE en el interior /	cartoncillo de 80 mN 1,5 g/m2 de PVOH; Met. a DO ~2,3	cartoncillo de 80 mN 4,6 g/m2 de NCC; Met. a DO ~1,8	cartoncillo de 80 mN 3,2 g/m2 de PVOH; Met. a DO ~1,8
Laminado plano TTO 101,32 kPa (1 atm), 23 °C, HR del 50 %	1,3*		
Laminado plano TTO 101,32 kPa (1 atm), 23 °C, HR del 80 %	1,3*		
Laminado plano TTO 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 50 %	0,26**	0,39*	0,38*

	Ejemplo comparativo: Superperga WS 32 g/m <sup>2</sup> Pergamino FL109 GPP	Ejemplo 8-1: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de NCC	Ejemplo 8-2: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de PVOH
Laminado plano TTO 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 80 %	0,26**	0,38*	0,36*

\* Medido a presión de oxígeno 101,32 kPa (1 atm)/ 20,26 kPa (0,2 atm)

\*\* Convertido a presión de oxígeno de 20,26 kPa (0,2 atm)

5 En la Tabla 8 puede observarse que los valores de TTO para el material de envasado que usa un papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera son más altos que para el material de envasado que usa un papel a prueba de grasa altamente refinado, aunque los gramajes del recubrimiento de barrera fueron mayores en el papel prerrecubierto de la invención. Esto puede atribuirse a que la contribución de TTO del propio papel es inferior para el papel prerrecubierto en comparación con el papel a prueba de grasa altamente refinado, véase la Tabla 7.

10 También se observa que el material de envasado que usa papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera no es sensible a un mayor nivel de humedad.

#### 15 Ejemplo 9

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

20 La tasa de transmisión de oxígeno de los envases (llenos, vacíos y secos) se midió con envases montados en un soporte especial; dentro del envase se purga nitrógeno; el exterior del envase se expone al entorno que rodea al instrumento. Cuando el oxígeno penetra a través del envase hacia el gas portador nitrógeno, se transporta al sensor coulométrico. El sensor lee la cantidad de oxígeno que se filtra en el nitrógeno gaseoso dentro del envase. Después se evalúa el TTO de acuerdo con la norma ASTM F1307-14, a 20,26 kPa (0,2 atm) (aire circundante que contiene un 21 % de oxígeno). La unidad de medida es cm<sup>3</sup>/envase/24 h.

Tabla 9. TTO para envases, que incluye factores de pérdida.

Material de envasado utilizado	Ejemplo comparativo 2: Superperga WS 32 g/m <sup>2</sup> Pergamino FL109 GPP	Ejemplo 8-1: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de NCC	Ejemplo 8-2: Papel prerrecubierto con recubrimiento de barrera de PVOH
Formato del envase	Tetra Brik® Aseptic 200S	Tetra Brik® Aseptic 200S	Tetra Brik® Aseptic 200S
Volumen del envase	200 ml	200 ml	200 ml
Área laminada por envase	0,030 m <sup>2</sup>	0,030 m <sup>2</sup>	0,030 m <sup>2</sup>
TTO teórico* calculado por envase, 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 50 %	0,0078	0,0117	0,0114
TTO medido por envase 20,26 kPa (0,2 atm), 23 °C, HR del 50 %	0,075	0,016	0,013
Factor de pérdida medido/teórico, 23 °C, HR del 50 %	9,6	1,4	1,1

30 \* Usando el área laminada del envase y el valor de TTO correspondiente para el material de envasado plano en la Tabla 2.

35 De la Tabla 9 se desprende de manera interesante y sorprendente que aunque los valores de TTO de los materiales de envasado laminados planos que usan papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera son más altos que los de los materiales de envasado laminados planos que usan un papel resistente a la grasa altamente refinado, como se observa a partir de la Tabla 7, los valores de TTO del envase mejoran mediante el uso de papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera. El TTO del envase medido es de 0,013-0,016 cm<sup>3</sup>/envase/24 h/20,26 kPa (0,2 atm) en lugar de 0,075. Al dividir los valores de TTO medidos con los correspondientes calculados teóricamente, también se observa que los factores de pérdida son cercanos a 1 cuando se usa papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera, en comparación con un factor de pérdida de 9,6 cuando se usa un papel a prueba de grasa altamente refinado. Es

evidente que el rendimiento de barrera contra gases en el material de envasado laminado plano se conserva incluso después de doblar los envases, cuando se usa papel prerrecubierto y con recubrimiento de barrera. Esto se atribuye al prerrecubrimiento de capa base dúctil, que es capaz de reducir el efecto de las concentraciones de tensión en el papel. Las concentraciones de tensión también pueden ser el origen de la aparición de grietas y su propagación a través del papel. Si el papel se agrieta, una capa de barrera muy fina no es capaz de soportar la tensión alta y, en consecuencia, también se agrietará, por lo que se perderá la barrera contra gases. Los materiales dúctiles en particular, son capaces de soportar alargamientos altos y siendo capaces de redistribuir las concentraciones de tensión en el papel durante el plegado.

Adicionalmente, en relación con las figuras adjuntas:

En la Figura 1a, se muestra, en sección transversal, una realización de un sustrato 10a a base de celulosa con recubrimiento de barrera, de la invención. El sustrato 11a es un papel hecho de una proporción mayoritaria de fibras de celulosa de pulpa de madera blanda de sulfato, con un gramaje de 35 g/m<sup>2</sup>, primero provisto de un prerrecubrimiento 12a de capa base dúctil en su lado superior, mediante la aplicación de una composición aglutinante de látex o biopolímero, tal como, específicamente en este ejemplo, una composición aglutinante de látex SB que comprende además un material de carga laminar inorgánico, por medio de recubrimiento por dispersión acuosa y posterior secado para evaporar el agua. El peso seco del prerrecubrimiento de capa base dúctil aplicado es de aproximadamente 12 g/m<sup>2</sup>. Opcionalmente, un segundo recubrimiento dúctil 15a adicional, de la misma composición que el prerrecubrimiento 12a de capa base dúctil, puede aplicarse de la misma manera sobre la cara opuesta no recubierta del sustrato de papel 11a. El peso seco del segundo recubrimiento dúctil es de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>. El sustrato de papel prerrecubierto de este modo se supercalandra posteriormente pasando por varias líneas de contacto de rodillos de alta presión y al menos un rodillo térmico que aplica una temperatura de superficie de 100 a 240 °C.

Adicionalmente, el sustrato de papel tiene un recubrimiento 13a de barrera contra gases hecho de una dispersión de barrera o recubrimiento de solución de PVOH, Poval® 6-98 de Kuraray, aplicado sobre la superficie del prerrecubrimiento 12a de capa base dúctil. Por lo tanto, el recubrimiento 13a de barrera contra gases se aplica por medio de un recubrimiento por dispersión acuosa y posteriormente se seca para evaporar el agua, preferentemente como dos etapas consecutivas de recubrimiento parcial con secado entre ellas y después. El peso seco total del recubrimiento por dispersión de barrera de PVOH es de aproximadamente 3,5 g/m<sup>2</sup>. Adicional y opcionalmente, el sustrato de papel recubierto por dispersión de barrera puede tener un recubrimiento 14a por deposición de barrera de aluminio, es decir, una capa metalizada de aluminio, aplicado sobre la superficie seca del recubrimiento 13a por dispersión de barrera, y mediante deposición física de vapor a una DO de aproximadamente 1,8.

En la Fig. 2a, se muestra un material 20a de envasado laminado para envasado de cartón para líquidos, en el que el material laminado comprende una capa principal 21a de cartoncillo, que tiene una fuerza de flexión de 80 mN y un gramaje de aproximadamente 200 g/m<sup>2</sup> y que comprende además una capa 22a impermeable a los líquidos y termosellable exterior de polietileno de baja densidad aplicada en el exterior de la capa principal 21a, lado que ha de dirigirse hacia el exterior de un recipiente de envasado fabricado a partir del laminado de envasado. La capa 22a es transparente para mostrar el patrón de decoración impreso 27a, aplicado sobre la capa principal de papel o cartoncillo, al exterior, informando de este modo sobre el contenido del envase, la marca del envase y otra información dirigida a los consumidores en establecimientos minoristas y tiendas de alimentación. El polietileno de la capa exterior 22a es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de calidad termosellable, pero también podría incluir polímeros similares adicionales, incluidos los LLDPE. Se aplica en una cantidad de aproximadamente 12 g/m<sup>2</sup>. Una capa 23a impermeable a los líquidos y termosellable más interna se dispone en el lado opuesto de la capa principal 21a, que ha de dirigirse hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del laminado de envasado, es decir, la capa 23a estará en contacto directo con el producto envasado. La capa 23a termosellable más interna, que ha de formar fuertes sellos térmicos transversales de un recipiente de envasado de líquidos hecho del material de envasado laminado, comprende uno o más polietilenos en combinación seleccionados de los grupos que consisten en LDPE, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y LLDPE producido mediante la polimerización de un monómero de etileno con un monómero de alquileno alfa-olefina C4-C8, más preferentemente C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, llamado metaloceno - LLDPE (m-LLDPE). Esta capa más interna de polietilenos se aplica en una cantidad de aproximadamente 29 g/m<sup>2</sup>.

La capa principal 21a se laminada en el lado sin recubrimiento (es decir, que no tiene ningún recubrimiento de barrera contra gases aplicado) del sustrato 10a de papel con recubrimiento de barrera, de la Fig. 1a, es decir, 25a, teniendo también un recubrimiento 14a por deposición de barrera de aluminio, es decir, una capa metalizada de aluminio, aplicada sobre la superficie seca del recubrimiento 13a por dispersión de barrera, por deposición física de vapor a una DO de aproximadamente 1,8, mediante una capa 26a de unión intermedia de un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 26a de unión intermedia se forma por medio de su extrusión en estado fundido en forma de una cortina fina en estado fundido de polímero entre las dos bandas de papel y, por lo tanto, laminando entre sí la capa principal y el sustrato de papel con recubrimiento de barrera, mientras las tres capas pasan a través de una línea de contacto de rodillo de presión enfriado. La cantidad aplicada de la capa 26a de unión intermedia es de aproximadamente 20 g/m<sup>2</sup>.

La capa 23a termosellable más interna puede consistir en una capa o, como alternativa, en dos o más capas parciales del mismo o diferentes tipos de LDPE o LLDPE o mezclas de los mismos, y está bien adherida a la superficie 14a de recubrimiento por deposición de barrera metalizada del sustrato 10a de papel con recubrimiento de barrera, mediante una capa 24a de unión coextruida intermedia en una cantidad de aproximadamente 6 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo, de copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), que une por lo tanto la capa o capas termosellables más internas al sustrato 10a de papel con recubrimiento de barrera, aplicando las capas juntas en una única etapa de recubrimiento por coextrusión en estado fundido de las capas 24a y 23a.

Con el fin de reducir la cantidad de la fracción de polímero termoplástico en los procesos de reciclaje, tales como polímeros de polietileno laminados por extrusión, y para mejorar la repulpabilidad del material de envasado en procesos de reciclaje, la capa de laminación 26a, que une el sustrato 25a a base de celulosa con recubrimiento de barrera a la capa principal 21a, puede ser una capa fina de un aglutinante de polímero laminado en húmedo en su lugar, obtenido a partir del secado de una composición adhesiva acuosa recubierta por dispersión. Una etapa de laminación de este tipo se realiza en una etapa eficiente de laminación en frío o a temperatura ambiente a velocidad industrial sin necesidad de ninguna operación de secado que consuma energía para acelerar la evaporación del agua. El peso seco de una capa de unión de este tipo en una realización de este tipo sólo necesitaría ser de aproximadamente 6 g/m<sup>2</sup>, o preferentemente inferior, y estar hecha de un polímero que sea fácilmente redispersable en agua de manera que sea repulpable en la fracción de fibras de celulosa en un proceso de reciclaje de fibras de cartón.

En una realización adicional, el lado posterior del sustrato 11a de papel puede recubrirse en primer lugar con un segundo recubrimiento dúctil 15a, de la misma o similar composición que el prerrecubrimiento 12a de capa base dúctil, con un peso seco de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup>, como se describe en relación con la Fig. 1a, y después la capa de unión 26a puede comprender una composición adhesiva acuosa similar a la composición de prerrecubrimiento 15a de capa base dúctil. En una realización distinta, el sustrato 11a de papel puede permanecer sin recubrimiento en el lado posterior, aunque la cantidad de dicha capa de unión 26a puede ser superior, tal como de 10 a aproximadamente 12 g/m<sup>2</sup>, para producir simultáneamente una única capa 26a, que se comporta como una capa base dúctil 15a y como una capa 26a de unión por laminación.

Como alternativa, una capa principal 21a puede laminarse en el lado sin recubrimiento (es decir, que no tiene ningún recubrimiento de barrera contra gases aplicado) del sustrato 10a de papel con recubrimiento de barrera, de la Fig. 1a, sin embargo, sin tener el recubrimiento 14a por deposición de barrera de aluminio opcional, mediante los mismos métodos descritos anteriormente. En el interior del sustrato de barrera con recubrimiento de barrera se encuentra laminado un sustrato de película de polímero prefabricado que tiene un recubrimiento por deposición de barrera, aplicado por medio de un método de deposición de vapor, tal como un recubrimiento por metalización laminado al sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera. El sustrato de película de polímero puede laminarse al sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera mediante una capa de unión interyacente de un polímero, ya sea por medio de laminación por extrusión de una capa de unión termoplástica entre las dos bandas con recubrimiento de barrera, o mediante laminación en húmedo de un adhesivo acuoso. El sustrato de película de polímero metalizado puede comprender una capa de material termosellable en el lado del sustrato de película de polímero que mira en dirección opuesta al recubrimiento por metalización, para formar la segunda capa de material impermeable a los líquidos y termosellable más interna. Como alternativa, el sustrato de película de polímero metalizado puede recubrirse adicionalmente por extrusión con la segunda capa 23a de material impermeable a los líquidos y termosellable más interna. Por lo demás, las capas, los materiales y polímeros son los mismos que en el material de envasado laminado de la Fig. 2a y descrito anteriormente.

En otras realizaciones adicionales de la estructura laminada de la Figura 2a (no mostradas), la capa 23a' impermeable a los líquidos más interna puede consistir en una película soplada prefabricada, que comprende polímeros de LDPE o LLDPE en cualquier combinación de los mismos, y puede estar laminada al sustrato de papel con recubrimiento de barrera, a la superficie de su recubrimiento por deposición de barrera, es decir, la metalización de aluminio, por medio de un intermedio, la capa 24a de unión laminada por extrusión en estado fundido, que comprende una capa de unión más gruesa de EAA que la utilizada en la Fig. 2a, o una capa de unión más simple de LDPE, que es de 12 a 20 g/m<sup>2</sup>, tal como de 12 a 18 g/m<sup>2</sup>, de espesor.

Como alternativa, la película 23a soplada prefabricada puede laminarse al recubrimiento metalizado por medio de otra capa de unión por laminación en húmedo, de un adhesivo acuoso de una capa 24a' adhesiva de (co)polímero acrílico, a temperatura ambiente (fría), en una cantidad de 3 a 5 g/m<sup>2</sup>. Como se ha indicado anteriormente, si el recubrimiento 14a por deposición de barrera no se aplica al sustrato de papel con recubrimiento de barrera, en su lugar puede aplicarse un recubrimiento por deposición de barrera a la película prefabricada, mediante recubrimiento por deposición de vapor.

En la Fig. 3a, se muestra una realización de un proceso principal de recubrimiento 30a por dispersión acuosa, que puede usarse para aplicar un recubrimiento 12 de barrera contra gases a partir de una composición acuosa de barrera contra gases sobre un sustrato, o para aplicar un prerrecubrimiento de capa base dúctil a partir de una composición de látex acuosa. Como alternativa, puede usarse para aplicar una composición adhesiva acuosa para laminar en húmedo dos bandas entre sí, de las que al menos una banda tiene una superficie de celulosa fibrosa. La banda de

5 sustrato 31a a base de celulosa (por ejemplo, el papel 11a de la Fig. 1a) se envía a la estación 32a de recubrimiento por dispersión, donde la composición de dispersión acuosa se aplica por medio e rodillos sobre la superficie superior del sustrato. La composición de dispersión acuosa puede tener un contenido acuoso del 80 al 99 % en peso, %, en el caso de las composiciones de barrera, por lo tanto, puede haber mucha agua en el sustrato recubierto en húmedo que es necesario secar por calor y eliminar por evaporación, para formar un recubrimiento continuo, que sea homogéneo y tenga una calidad uniforme con respecto a las propiedades de barrera y las propiedades de superficie, es decir, uniformidad y mojabilidad. El secado se realiza mediante un secador 33a de aire caliente, lo que también permite que la humedad se evapore y se elimine de la superficie del sustrato. La temperatura del sustrato a medida que se desplaza por el secador, puede mantenerse constante a una temperatura inferior a 100 °C, tal como inferior a 90 °C, tal como de 70 a 90 °C, con el fin de evitar defectos en el recubrimiento. El secado puede ser parcialmente asistido por calor irradiado por lámparas infrarrojas IR, en combinación con secado por convección de aire caliente. Para el recubrimiento del prerrecubrimiento de capa base dúctil, sin embargo, el contenido acuoso es mucho menor y, por lo tanto, también se necesitará menos secado.

15 Una banda resultante de un sustrato 34a de papel prerrecubierto con una capa base dúctil puede calandrarse opcionalmente haciéndola pasar a través de al menos una línea de contacto de rodillo de alta presión, y después se envía para enfriarse y enrollarse aún más en un carrete para almacenamiento intermedio y posteriormente se somete a operaciones de recubrimiento de barrera contra gases. Las operaciones de recubrimiento adicionales pueden ser un recubrimiento por deposición de vapor de un recubrimiento 14 por deposición de barrera, o una operación de recubrimiento por dispersión adicional de una composición de barrera contra gases, como se ha descrito anteriormente, para proporcionar un sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera.

20 La Fig. 3b muestra un proceso 30b para las etapas de laminación finales en la fabricación del laminado de envasado 20a, de la Fig. 2a, respectivamente, después de eso, la capa principal 21a se ha laminado primero al sustrato 10a a base de celulosa con recubrimiento de barrera de la Fig. 1a, (es decir, 25a de la Fig. 2a).

25 Como se explicó en relación con la Fig. 2a, el cartoncillo 21a de la capa principal puede laminarse al sustrato 10a de papel con recubrimiento de barrera; 25a por medio de una laminación de adhesivo de dispersión en frío húmedo, o por medio de laminación por extrusión en estado fundido. El adhesivo puede aplicarse por medio de un método igual o similar al descrito en relación con la Fig. 3a, sin embargo, no requiere secado o muy poco calentamiento.

30 La banda 31b de prelaminado de papel resultante se envía desde un carrete de almacenamiento intermedio o directamente desde la estación de laminación para laminar el prelaminado de papel. El lado no laminado de la capa principal 21a, es decir, su lado impreso, se une en una línea de contacto 33 de rodillo enfriada a una cortina 32 de polímero fundido del LDPE, que ha de formar la capa más externa 22a del material laminado, extruyéndose el LDPE desde un bloque de alimentación del extrusor y una matriz 32b. Posteriormente, la banda de papel prelamorada, que ahora tiene la capa más externa 22 como recubrimiento en su lado impreso, el exterior, pasa por un segundo bloque de alimentación del extrusor y matriz 34b y una línea de contacto 35 de laminación, donde una cortina 34 de polímero fundido se une y se aplica como recubrimiento sobre el otro lado del prelaminado, es decir, sobre el lado con recubrimiento de barrera del sustrato 10 de papel; 25a. Por lo tanto, la capa o capas 23a termosellables más internas se recubren por coextrusión sobre el lado interno de la banda prelamorada de papel, para formar el material de envasado 36 laminado terminado, que por último se enrolla en un carrete de almacenamiento, no mostrado.

45 Estas dos etapas de coextrusión en las líneas de contacto 33 y 35 de rodillos de laminación, como alternativa puede realizarse como dos etapas consecutivas en orden opuesto.

50 De acuerdo con otra realización, una o ambas capas más externas pueden aplicarse en una estación de prelamación, donde la capa recubierta por coextrusión se aplica en primer lugar al exterior de la capa de cartoncillo principal (impresa) o sobre el recubrimiento por metalización del sustrato de papel con recubrimiento de barrera, y posteriormente las dos bandas de papel prelamoradas pueden unirse entre sí, como se ha descrito anteriormente.

55 De acuerdo con una realización adicional, las capas más internas de las capas termoplásticas impermeables a los líquidos y termosellables se aplican en forma de una película prefabricada, que se lamina al lado recubierto del sustrato 10 de papel con recubrimiento de barrera.

Como se explicó en relación con la Fig. 2a, dicha capa más interna 23a' puede laminarse al sustrato 10 de papel con recubrimiento de barrera mediante un proceso de laminación de adhesivo de dispersión en frío húmedo o por medio de laminación por extrusión en estado fundido.

60 La Fig. 4a es una vista esquemática de un ejemplo de una planta 40a para deposición física de vapor, PVD, por ejemplo, de un recubrimiento metálico de aluminio, sobre un sustrato de banda de la invención. El sustrato 41 de papel recubierto por dispersión se somete, en su lado recubierto, a deposición 40 por evaporación continua, de aluminio evaporado, para formar una capa metalizada de aluminio o, como alternativa, a una mezcla de oxígeno con vapor de aluminio, para formar un recubrimiento depositado de óxido de aluminio. El recubrimiento se proporciona a un espesor de 5 a 100 nm, preferentemente de 10 a 50 nm, para formar el papel con recubrimiento de barrera 43 de la invención. El vapor de aluminio se forma a partir del bombardeo de iones de una fuente de evaporación de una pieza sólida de

aluminio 42. Para el recubrimiento de óxido de aluminio, también puede inyectarse algo de oxígeno gaseoso en la cámara de plasma a través de puertos de entrada.

La Fig. 4b es una vista esquemática de un ejemplo de una planta 40b para recubrimiento por deposición química de vapor potenciada por plasma, PECVD, por ejemplo, de recubrimientos de carbono amorfo hidrogenado similares a diamante sobre un sustrato de banda de la invención. El sustrato 44a de banda se somete, en una de sus superficies, a PECVD continua, de un plasma, en una zona 45 de reacción de plasma creada en el espacio entre los electrodos 46 de magnetrón y un tambor 47 de transporte de banda enfriado, que también actúa como electrodo, mientras el sustrato es impulsado por el tambor giratorio, a través de la zona de reacción de plasma a lo largo de la superficie circunferencial del tambor, y posteriormente se enrolla sobre un rodillo como un sustrato 44b de banda con recubrimiento de barrera. El plasma para el recubrimiento por deposición de una capa de recubrimiento de DLC amorfo puede crearse, por ejemplo, a partir de la inyección de una composición precursora de gas que comprende un gas de hidrocarburo orgánico, tal como acetileno o metano, en la cámara de reacción de plasma. Pueden aplicarse otros recubrimientos de barrera contra gases mediante el mismo método principal de PECVD, tales como recubrimientos de óxido de silicio, SiOx, después partiendo de un gas precursor de un compuesto organosilícico. La cámara de plasma de PECVD se mantiene en condiciones de vacío evacuando continuamente la cámara en los puertos de salida 48a y 48b.

La Fig. 5a muestra un ejemplo de un recipiente de envasado 50a producido a partir de un laminado de envasado. El recipiente de envasado es especialmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Normalmente, un envase de este tipo tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1000 ml. Puede ser de cualquier configuración, pero preferentemente está en forma de ladrillo, teniendo sellos longitudinales y transversales 51a y 52a, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo de apertura 53. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede tener forma de cuña. Con el fin de obtener una "forma de cuña" de este tipo, sólo la parte inferior del envase se forma por pliegues 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 envase parcialmente plegado sigue siendo fácil de manejar y lo suficientemente estable en cuanto a sus dimensiones como para colocarlo en un estante de la tienda de alimentación o en cualquier superficie plana.

La Fig. 5b muestra un ejemplo alternativo de un recipiente de envasado 50b producido a partir de un laminado de envasado alternativo. El laminado de envasado alternativo es más delgado al tener una capa principal de papel más fina y, por lo tanto, no es lo suficientemente estable en cuanto a sus dimensiones para formar un envase paralelepípedo o en forma de cuña, y no se forma por pliegues después del sellado transversal 52b. El recipiente de envasado seguirá siendo un recipiente similar a una bolsa con forma de almohada y se distribuirá y comercializará de esta forma.

La Fig. 5c muestra un envase de techo a dos aguas 50c, que se forma por pliegues a partir de una hoja o pieza en bruto precortada, del material de envasado laminado que comprende una capa principal de cartoncillo y el sustrato de papel con recubrimiento de barrera de la invención. También pueden formarse envases con la parte superior plana a partir de piezas en bruto similares de material.

La Fig. 5d muestra un envase 50d de tipo botella, que es una combinación de una manga 54 formada a partir de una pieza en bruto precortadas del material de envasado laminado, y una parte superior 55, 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 55 con un dispositivo de apertura unido en una posición cerrada, a una manga tubular 54 del material de envasado laminado, esterilizando la cápsula de tapa de botella formada de este modo, llenándolo con el producto alimenticio y por último plegando el fondo del envase y sellándolo.

La Fig. 6 muestra el principio descrito en la introducción de la presente solicitud, es decir, se forma una banda de material de envasado en un tubo 61 superponiendo los bordes longitudinales 62, 62' de la banda y sellándolos térmicamente entre sí, para formar de este modo una junta superpuesta 63. El tubo 64 se llena de forma continua con el producto alimenticio líquido que se ha de envasar y se divide en envases llenos individuales mediante sellos 65 transversales dobles repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido llenado en el tubo. Los envases 66 se separan mediante corte entre los sellos transversales dobles (sello superior y sello inferior) y por último se conforman en la configuración geométrica deseada mediante la formación de pliegues a lo largo de líneas de doblez preparadas en el material.

La Fig. 7 muestra el efecto de la rugosidad de superficie sobre la tasa de transmisión de oxígeno de los papeles recubiertos enumerados en la Tabla 2, a una HR del 70 % (ml/m<sup>2</sup>.día).

La Fig. 8 muestra la estructura principal de un sustrato A a base de celulosa dúctil, como prerrecubierto con un prerrecubrimiento B de capa base dúctil en su lado superior, y además, opcionalmente recubierto con un recubrimiento C dúctil similar en su lado posterior.

## REIVINDICACIONES

1. Sustrato (10a) a base de celulosa con recubrimiento de barrera, para su uso como hoja de barrera contra gases en un material de envasado laminado para productos sensibles al oxígeno, que comprende  
 5 un sustrato (11) a base de celulosa que tiene una densidad de al menos 900 kg/m<sup>3</sup> y un gramaje de 30 a 80 g/m<sup>2</sup>, y aplicado sobre un primer lado del sustrato a base de celulosa, al menos un recubrimiento (13a, 14a) de barrera contra gases de al menos un material de barrera contra gases a un espesor total de 2 a 7000 nm, tal como de 2 a 5000 nm, tal como de 2 a 4000 nm, excluyendo el material de barrera contra gases la celulosa nanocristalina, NCC, en donde el sustrato (10) a base de celulosa con recubrimiento de barrera comprende un prerrecubrimiento (12a) de capa base  
 10 dúctil, que se aplica por medio de recubrimiento por dispersión y posterior secado, sobre la superficie del primer lado del sustrato (11) a base de celulosa y se posiciona debajo del al menos un recubrimiento (13a, 14a) de barrera contra gases, en donde el al menos un recubrimiento (13a, 14a) de barrera contra gases comprende un recubrimiento (13a) por dispersión de barrera, aplicado en primer lugar por medio de recubrimiento por dispersión o en solución sobre el  
 15 prerrecubrimiento de capa base dúctil, y un recubrimiento (14a) por deposición de barrera, aplicado posteriormente por medio de un método de deposición de vapor, sobre el recubrimiento por dispersión de barrera, aplicándose el recubrimiento (13a) por dispersión de barrera en una cantidad total de 0,2 a 5 g/m<sup>2</sup>, en peso seco, siendo el recubrimiento por deposición de barrera un recubrimiento por deposición de vapor de un material seleccionado de metales, óxidos metálicos, óxidos inorgánicos y recubrimientos de carbono, y aplicándose a un  
 20 espesor de 5 a 200 nm, siendo el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil obtenido a partir de una composición de látex acuosa, tal como un látex seleccionado del grupo que comprende látex de estireno-butadieno (látex SB), látex de metilestireno-butadieno, látex de acrilato de estireno (látex SA), látex de acrilato, tal como copolímeros vinil-acrílicos y látex de acrilato de acetato de vinilo, látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo, látex de estireno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-butadieno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-anhídrido maleico, látex de estireno-acrilato-anhídrido maleico, mezclas de los mismos, o látex de origen biológico hecho con materiales poliméricos de origen vegetal, seleccionándose los materiales poliméricos de origen vegetal del grupo que comprende derivados de almidón, incluyendo almidones modificados y almidones reticulados, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos y gomas, tales como goma guar y proteínas a base de soja, y se aplica a un gramaje de 2 a 15 g/m<sup>2</sup>, en peso seco,  
 25 siendo por lo tanto el sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera adecuado para proporcionar propiedades de barrera contra gases en un material de envasado laminado y en envases fabricados a partir del mismo.
2. Sustrato (10a) a base de celulosa con recubrimiento de barrera según la reivindicación 1, en donde el recubrimiento (13a) por dispersión de barrera comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros y copolímeros de alcohol vinílico, tal como del grupo que consiste en alcohol polivinílico, PVOH y alcohol etilvinílico, EVOH, almidón y derivados de almidón, xilano, derivado de xilano, celulosa nanofibrilar/microfibrilar, NFC/MFC, y combinaciones de dos o más de los mismos.
3. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el recubrimiento (13a) por dispersión de barrera se aplica en una cantidad total de 0,2 a 4 g/m<sup>2</sup>, más  
 40 preferentemente de 0,5 a 4 g/m<sup>2</sup>, tal como de 0,5 a 3,5 g/m<sup>2</sup>, tal como de 1 a 3 g/m<sup>2</sup>, en peso seco.
4. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el recubrimiento (13a) por dispersión de barrera se aplica como dos capas parciales o "recubrimientos parciales", aplicándose cada capa adecuadamente en cantidades de 0,2 a 2,5 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,5 a  
 45 1,5 g/m<sup>2</sup>.
5. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento (14a) por deposición de barrera se aplica por medio de deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD).
6. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento (14a) por deposición de barrera se aplica a un espesor de 5 a 100 nm.
7. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento (14a) por deposición de barrera es un recubrimiento por metalización de aluminio.
8. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el recubrimiento (14a) por deposición de barrera es un recubrimiento por metalización de aluminio que se  
 60 aplica a una densidad óptica DO de 1,8 a 2,5.
9. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil comprende además un material de carga, tal como una carga inorgánica.

- 5 10. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil comprende del 4 al 45 % en peso, tal como del 4 al 35 % en peso, tal como del 4 al 25 % en peso, tal como del 4 al 20 % en peso, tal como del 4 al 16 % en peso del material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes, y del 55 al 96 % en peso, tal como del 65 al 96 % en peso, tal como del 75 al 96 % en peso, tal como del 80 al 96 % en peso de un material de carga, en peso seco y, opcionalmente, compuestos adicionales, tales como agentes espesantes y compuestos reticulantes, en cantidades de aditivos.
- 10 11. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil comprende por peso seco del 10 al 20 % en peso del material aglutinante polimérico que tiene propiedades de ductilidad inherentes, del 75 al 85 % en peso de una carga inorgánica, del 3 al 5 % en peso de un compuesto reticulante, tal como almidón, y del 1 al 2 % en peso de un agente espesante.
- 15 12. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde el material de carga es un compuesto laminar inorgánico, tal como bentonita o caolín.
- 20 13. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el prerrecubrimiento de capa base dúctil tiene un gramaje de 5 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 8 a 15 g/m<sup>2</sup>, tal como de 10 a 15 g/m<sup>2</sup>.
- 25 14. Sustrato (10a) a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato a base de celulosa tiene un segundo recubrimiento dúctil (15a) en su lado opuesto, tal como de la misma composición que el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil.
- 30 15. Sustrato (10a) a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato a base de celulosa con el prerrecubrimiento de capa base dúctil tiene un contenido de cenizas del 15 al 25 % en peso, tal como del 15 al 23 % en peso, como se determina mediante la norma ISO1762:2019.
- 35 16. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato a base de celulosa que incluye el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil, se calandra a un valor de permeabilidad al aire inferior a 100 nm/(Pa.s), que es el límite inferior de aplicabilidad del método de ensayo ISO 5636-5:2013, y además inferior a 1 nm, tal como de 40 a 900 pm/(Pa.s), tal como de 40 a 800 pm/(Pa.s), tal como de 100 a 700 pm/(Pa.s), tal como de 200 a 500 pm/(Pa.s), como se determina mediante la norma SCAN-P 26:78.
- 40 17. Sustrato (10a) a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato a base de celulosa que incluye el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil y el al menos un recubrimiento (13a, 14a) de barrera contra gases, tiene una rugosidad de superficie PPS inferior a 3,0 μm, tal como inferior a 2,8 μm, tal como inferior a 2,5 μm, tal como inferior a 2,2 μm, tal como inferior a 2,0 μm, tal como de 1,8 μm o inferior, como se mide de acuerdo con la norma TAPPI 555 om-15, que es igual que la norma ISO 8791-4.
- 45 18. Sustrato a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato a base de celulosa comprende al menos el 50 % en peso, tal como del 60 al 100 % en peso, tal como del 70 al 100 % en peso de celulosa de madera blanda, tal como celulosa de madera blanda Kraft.
- 50 19. Método de fabricación de un sustrato (10; 25a; 43; 44b) a base de celulosa con recubrimiento de barrera según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, que comprende
- 55 a) una primera etapa de proporcionar un sustrato a base de celulosa, que tiene un primer lado y un segundo lado, como una banda móvil (31a) en un sistema rodillo a rodillo,
- b) una segunda etapa de aplicar (32a) una primera dispersión acuosa de una composición de prerrecubrimiento de capa base dúctil, sobre el primer lado del sustrato (31a) a base de celulosa móvil, aplicar opcionalmente una segunda dispersión acuosa de una composición de recubrimiento dúctil sobre el otro lado del sustrato móvil y secar (33a) el prerrecubrimiento de capa base dúctil aplicado, y la segunda composición de recubrimiento dúctil opcional, mediante evaporación forzada,
- 60 c) una tercera etapa de calandrar el sustrato a base de celulosa prerrecubierto y secado de la etapa b) para obtener una densidad de al menos 900 kg/m<sup>3</sup>, tal como al menos 1000 kg/m<sup>3</sup>, y
- d) una cuarta etapa que comprende una primera operación de aplicar un recubrimiento de barrera contra gases mediante recubrimiento por dispersión (32a') de una segunda dispersión o solución de una composición de barrera, sobre el primer lado del sustrato a base de celulosa móvil con el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil y secar (33a') el recubrimiento de barrera contra gases aplicado mediante evaporación forzada y una segunda operación posterior de deposición por vapor (40a; 40b) de un recubrimiento por deposición de barrera sobre el primer lado del sustrato a base de celulosa móvil con el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil y el recubrimiento (13a) de barrera
- 65 contra gases de la primera operación (13a), a un espesor total de recubrimiento de barrera contra gases de 2 a 7000 nm, tal como de 2 a 5000 nm.

20. Método de acuerdo con la reivindicación 19, en donde la primera dispersión acuosa de la composición de prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil se aplica en forma de una composición de látex acuosa que comprende un látex seleccionado del grupo que comprende látex de estireno-butadieno (látex SB), látex de metilestireno-butadieno, látex de acrilato de estireno (látex SA), látex de acrilato, tal como copolímeros vinil-acrílicos y látex de acrilato de acetato de vinilo, látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo, látex de estireno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-butadieno-acrilato-acrilonitrilo, látex de estireno-anhídrido maleico, látex de estireno-acrilato-anhídrido maleico, mezclas de los mismos, o látex de origen biológico hecho con materiales poliméricos de origen vegetal, seleccionándose los materiales poliméricos de origen vegetal del grupo que comprende derivados de almidón, incluyendo almidones modificados y almidones reticulados, poliisopreno, polímeros a base de lignina, alginatos y gomas, tales como goma guar y proteínas a base de soja.
21. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20, en donde la primera dispersión acuosa de la composición de prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil comprende además un material de carga.
22. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-21, en donde el sustrato a base de celulosa prerrecubierto y secado de la etapa b) se calandra en la tercera etapa c) para obtener un valor de permeabilidad al aire inferior a 100 nm/(Pa.s), que es el límite inferior de aplicabilidad del método de ensayo ISO 5636-5:2013, y además inferior a 1 nm, tal como de 40 a 900 pm/(Pa.s), tal como de 40 a 800 pm/(Pa.s), tal como de 100 a 700 pm/(Pa.s), tal como de 200 a 500 pm/(Pa.s), como se determina mediante la norma SCAN-P 26:78.
23. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-22, en donde en la tercera etapa c) el sustrato a base de celulosa prerrecubierto y secado de la etapa b) se calandra para obtener una rugosidad de superficie de PPS inferior a 3,0  $\mu\text{m}$ , tal como inferior a 2,8  $\mu\text{m}$ , tal como inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ , tal como inferior a 2,2  $\mu\text{m}$ , tal como inferior a 2,0  $\mu\text{m}$ , tal como de 1,8  $\mu\text{m}$  o inferior, como se mide de acuerdo con la norma TAPPI 555 om-15, que es igual que la norma ISO 8791-4.
24. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-23, en donde el prerrecubrimiento (12a) de capa base dúctil se aplica como una composición de látex acuosa que tiene un contenido de sólidos del 48 al 51 % en peso y una viscosidad Brookfield de 100 a 1000 mPa.s, un pH de 5,5 a 8.
25. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19-24, en donde el sustrato a base de celulosa prerrecubierto y secado de la etapa b) se supercalandra en la etapa c).
26. Método de acuerdo con la reivindicación 25, en donde el supercalandrado se realiza mediante de 3 a 8 líneas de contacto de rodillos, tal como de 4 a 8 líneas de contacto de rodillos, a una presión de líneas de contacto nominal de al menos 100 kN, tal como al menos 200 kN, tal como 300 kN o superior y a una temperatura de superficie del rodillo térmico de 100 a 300 °C, tal como de 100 a 240 °C.

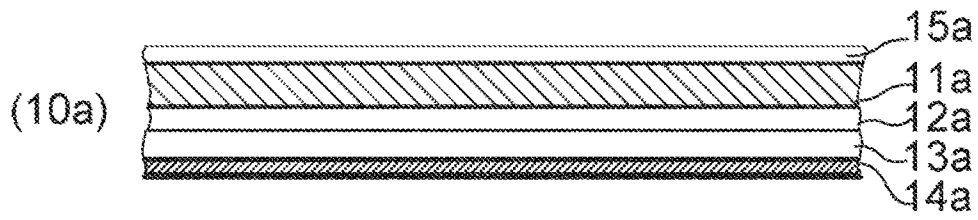


Figura 1a

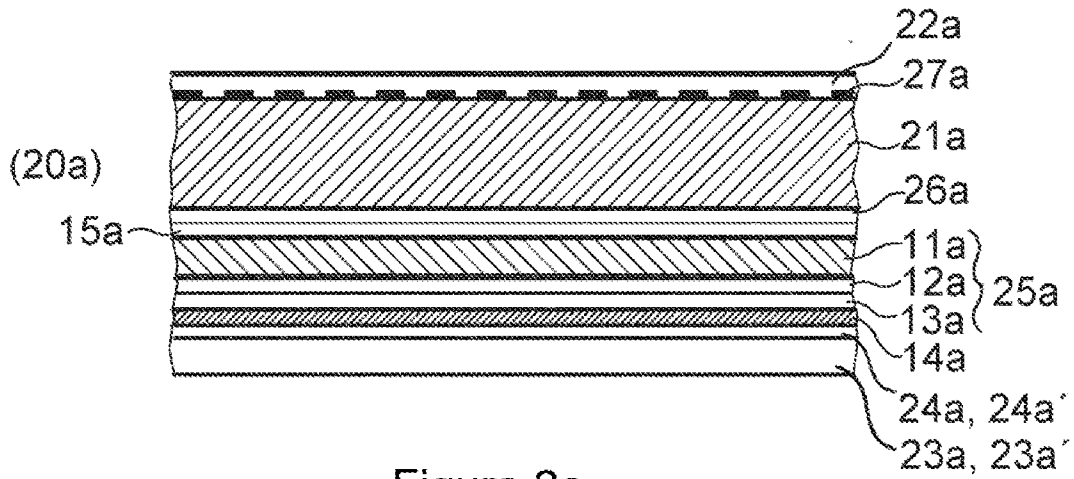
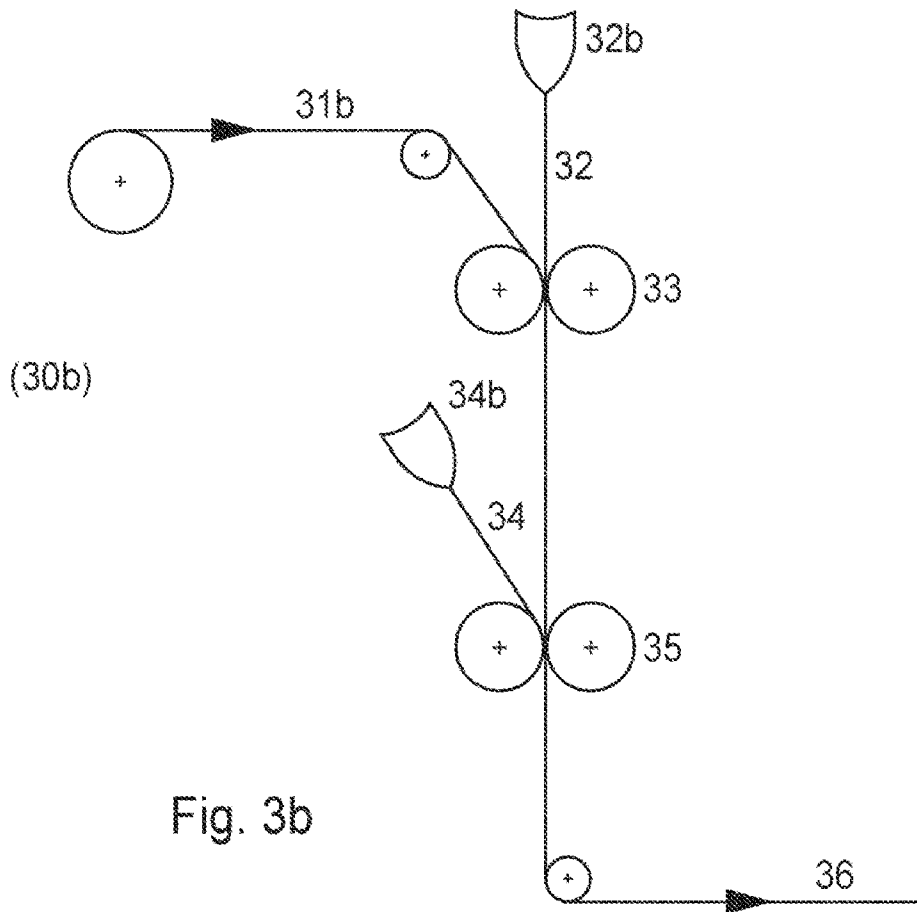
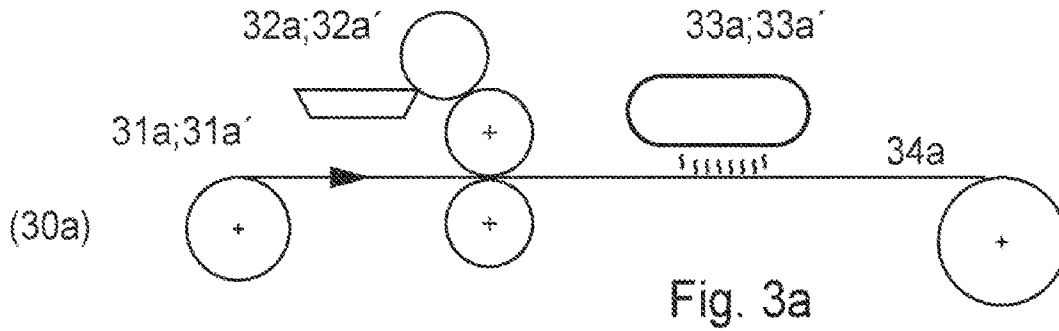
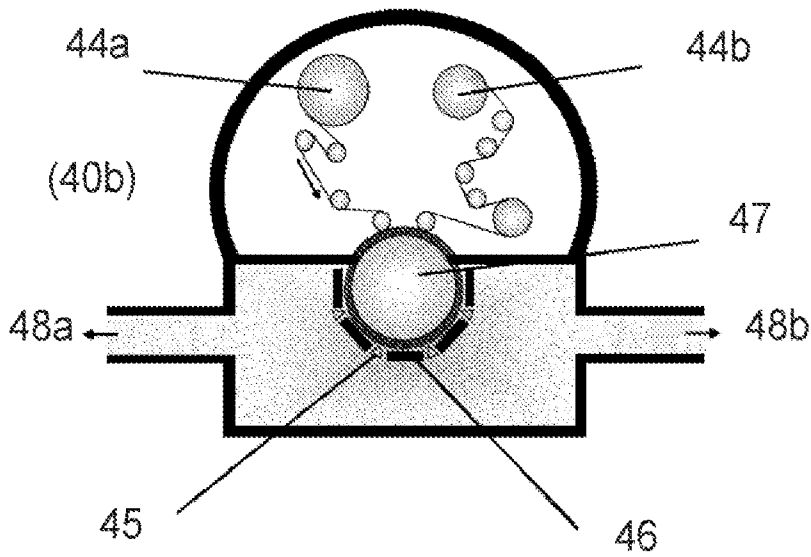
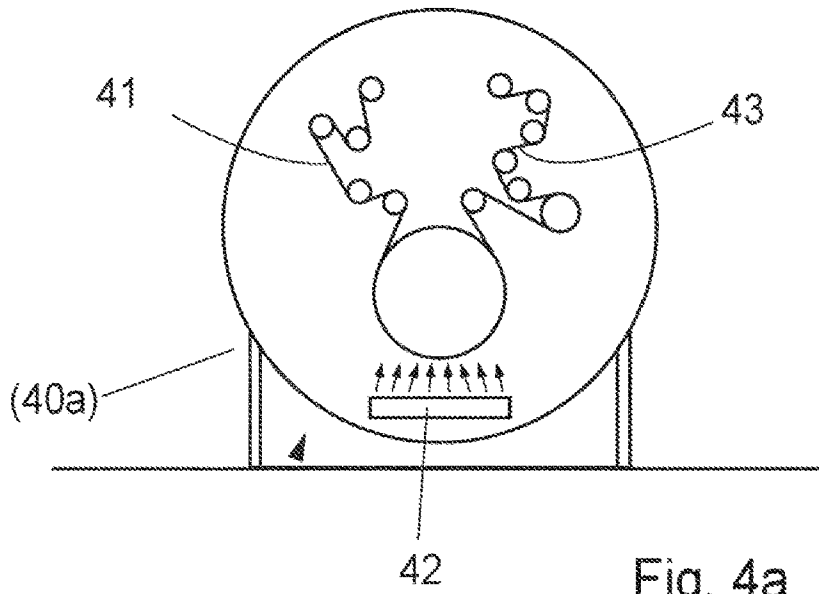


Figura 2a





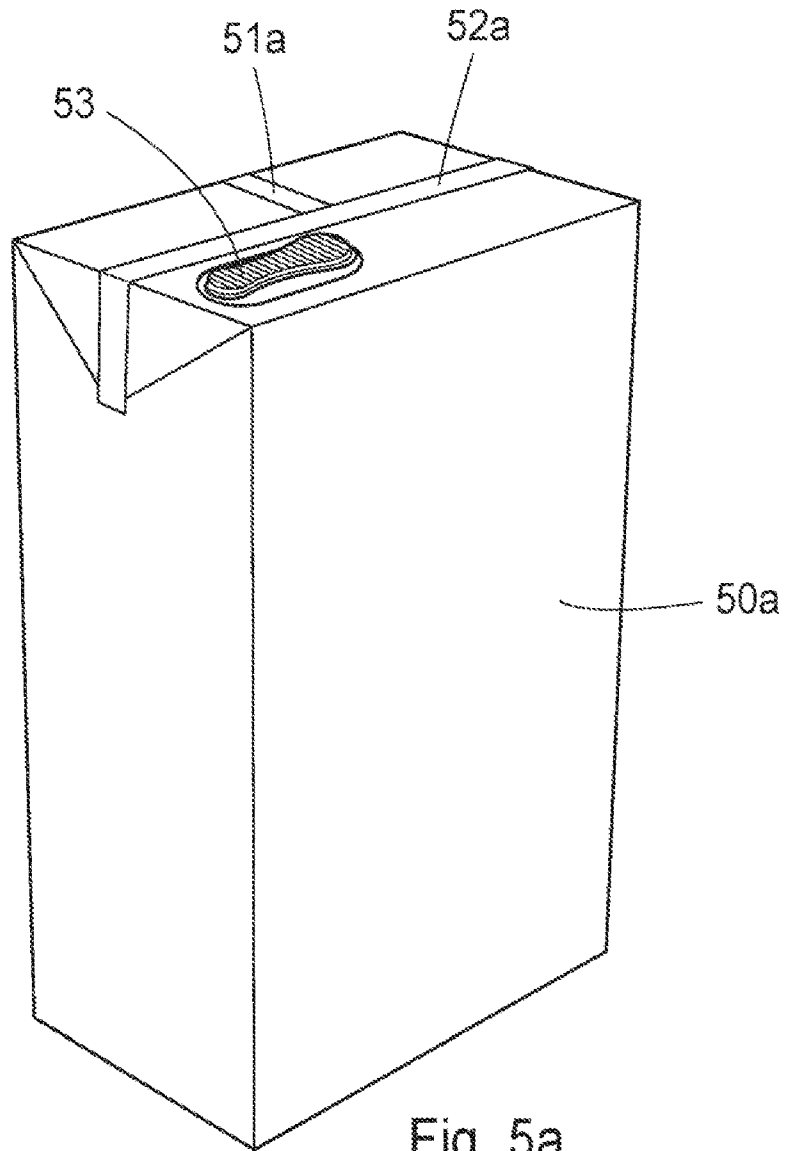


Fig. 5a

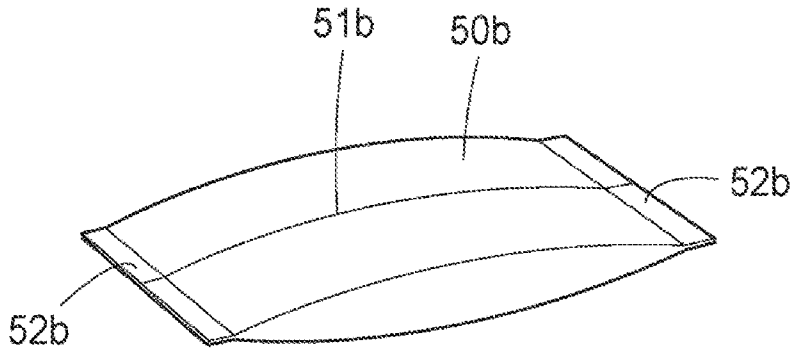


Fig. 5b

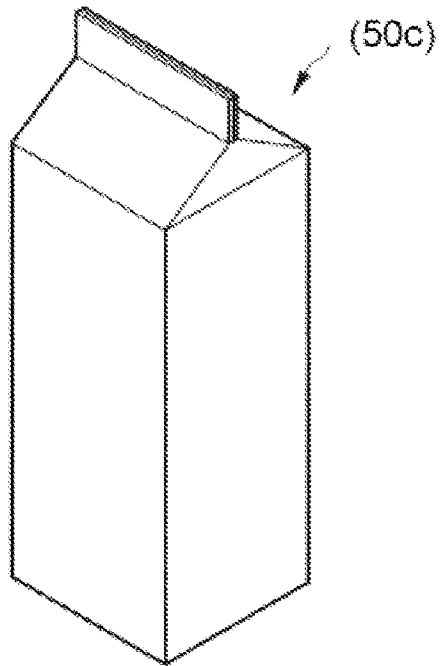


Fig. 5c

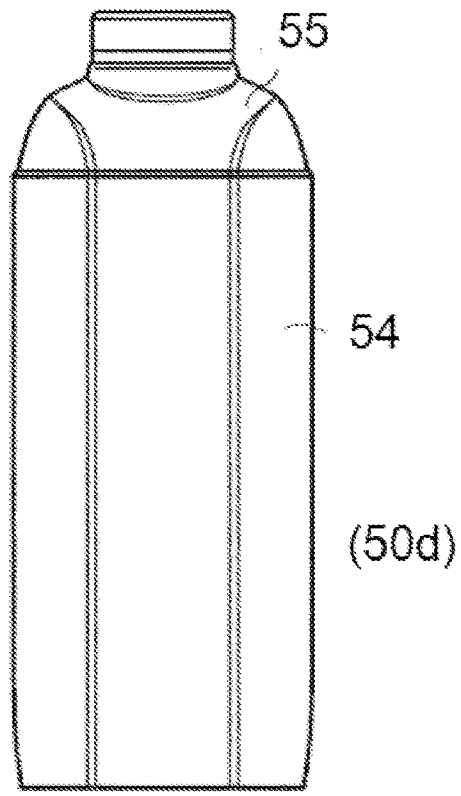


Fig. 5d

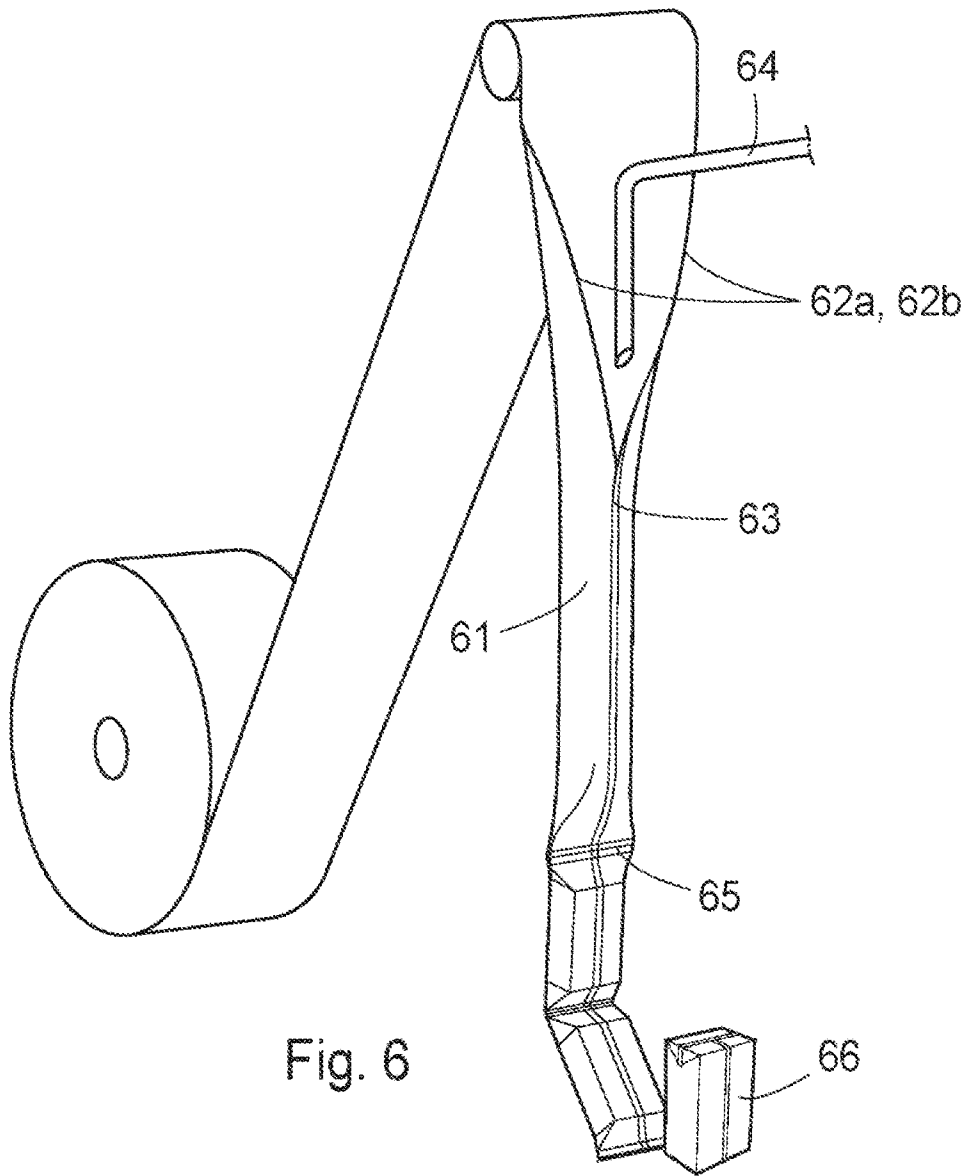


Fig. 6

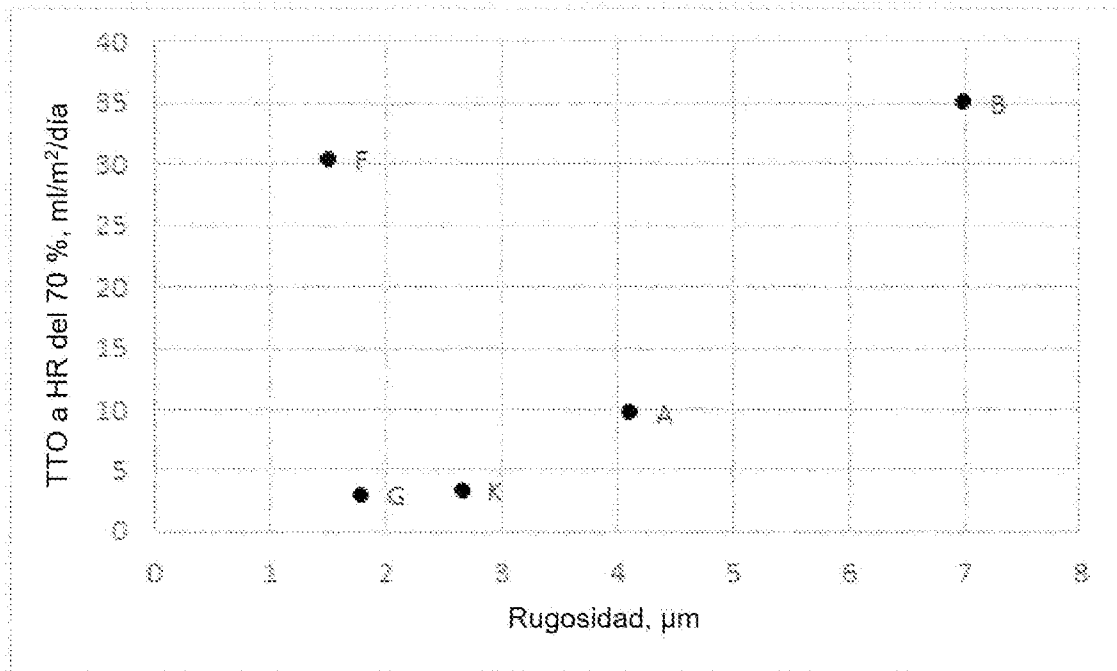


Fig. 7

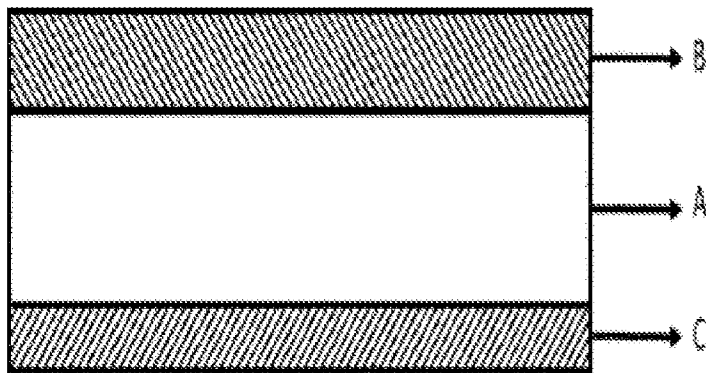


Fig. 8