



PI03100227
PI03100227

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0310022-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0310022-7

(22) Data do Depósito: 14/05/2003

(43) Data da Publicação do Pedido: 27/11/2003

(51) Classificação Internacional: B32B 27/10; B65D 65/40; D21H 27/10

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2002 NO 20022338

(54) Título: "MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL BARREIRA COM PROPRIEDADES DE BARREIRA A GÁS, E DITO MATERIAL BARREIRA".

(73) Titular: FURUHEIM, KNUT, MAGNE. Endereço: Joruns vei 29, NO-1613 Fredrikstad, Noruega (NO).
Cidadania: Norueguesa.

(72) Inventor: FURUHEIM, KNUT, MAGNE

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 13/10/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 13 de Outubro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



**MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL BARREIRA COM PROPRIEDADES
DE BARREIRA A GÁS, E DITO MATERIAL BARREIRA**

Esta invenção refere-se a um material barreira para
5 utilização como embalagem, particularmente para artigos
alimentícios, junto com um método para fabricar um tal
material barreira com boas propriedades de barreira ao
oxigênio.

Antecedentes

10 Aproximadamente 4/5 de todos os produtos alimentícios
são susceptíveis a perda e/ou absorção de gases, vapor de
água, sabor, odor, etc. e devem ser armazenados em um
ambiente protegido.

A exposição ao gás oxigênio em particular pode
15 representar um problema sério, uma vez que o oxigênio é
conhecido como apresentando efeitos nocivos sobre o sabor,
textura, cor, conteúdo nutricional, etc. de produtos
alimentícios. Em adição, o gás oxigênio é instrumento em
uma quantidade de reações conhecidas que afetam a
20 durabilidade em armazenamento de alimentos, tais como
crescimento microbiano, alterações de cor, oxidação de
lipídeos (rancidez) e apodrecimento de frutos, etc.
Produtos alimentícios deste tipo, desta forma, devem ser
protegidos contra o conteúdo de oxigênio da atmosfera
25 durante o armazenamento, o que na prática frequentemente
significa que o tempo de armazenamento do artigo
alimentício é determinado pela taxa de transmissão de
oxigênio (frequentemente descrita como OTR) através da
embalagem.

Produtos alimentícios são freqüentemente vendidos em pequenas quantidades em unidades individualmente embaladas, resultando no fato do custo associado com materiais de embalagem e acondicionamento em si se torna um fator

5 competitivo muito importante. A importância de se encontrar materiais de embalagem com um balanço ótimo entre preço e propriedades de barreira ao oxigênio, por esta razão, se torna um fator competitivo vital para produtores de alimentos. Isto resultou em um aumento regular na

10 demanda por novos materiais de embalagem aperfeiçoados que sejam tanto baratos quanto apresentem propriedades de barreira ao oxigênio satisfatórias, o que resulta no fato de estarem sendo alcançados progressos rápidos no desenvolvimento deste campo atualmente. Materiais que

15 apresentam uma OTR de $100 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h kPa}$ ($1 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h bar}$) ou menos são atualmente considerados como sendo excelentes para a maioria dos produtos alimentícios.

Em adição aos aspectos econômicos e funcionais da embalagem de alimentos, o aspecto ambiental se tornará mais

20 e mais importante, uma vez que a indústria de alimentos apresenta um volume de vendas muito grande com uso extensivo de embalagem individual em pequenas quantidades. A venda de produtos alimentícios desta forma resulta em uma quantidade de embalagens utilizadas longe de ser

25 insignificante, as quais tradicionalmente têm sido amontoadas em depósitos de lixo. No entanto, esta solução não é mais satisfatória uma vez que existem problemas consideráveis associados com, por exemplo, a penetração para águas subterrâneas a partir de aterros sanitários,

adicionalmente ao que, o aumento da população mundial e quantidade resultante de lixo, significa que em muitas áreas densamente populadas no mundo simplesmente faltam aterros adequados. Exigências mais rigorosas são desta
5 forma colocadas sobre os produtores de embalagens quanto a seus produtos serem feitos a partir de materiais reprocessáveis e recicláveis ou capazes de serem incinerados com segurança e convertidos em energia calorífica.

10 **Estado da técnica**

Um laminado de folha de alumínio e, por exemplo, papelão é um exemplo de um material de embalagem bem conhecido e utilizado de longa data com excelentes características (valores OTR abaixo de $0,3 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h kPa}$
15 [$0,003 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h bar}$]), extremamente impermeável a sabor, etc.), que apresenta problemas com as novas exigências relativas a padrões ambientais. Isto deve-se, entre outras coisas, ao fato de ser difícil a reciclagem do material de embalagem (a folha de alumínio é muito fina para ser re-
20 fundida) e produzir óxido de alumínio tóxico quando incinerado.

De há muito se sabe que um laminado de poliolefinas em alguns tipos de papel ou papelão pode prover excelentes propriedades de barreira. Exemplos de tais soluções podem
25 ser encontradas nos documentos NO 166359 e EP 0754719, em que papel de qualidade a prova de gordura é revestido com polietileno. Este é um material muito promissor para a embalagem de alimentos, uma vez que apresenta a combinação desejada de preço favorável, alto grau de matéria prima

reprocessável, pode ser incinerado com segurança com um bom valor calórico, sem produzir compostos tóxicos, e fácil de ser reciclado.

A barreira ao oxigênio para tais materiais
5 normalmente é menor que $10100 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h kPa}$ ($100 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h atm}$). Isto é um tanto quanto espantoso, uma vez que por um somatório puramente aditivo da OTR para o papel e o polietileno, o que é a regra que normalmente se aplica para laminados, uma barreira ao oxigênio B na faixa de 101000--
10 $404000 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h kPa}$ ($1000\text{--}4000 \text{ ml O}_2/\text{m}^2 \text{ 24h atm}$) seria de se esperar. Em outras palavras, algum tipo de efeito favorável deve ser gerado pelo revestimento de papel com polietileno.

No pedido de patente norueguês nº 19984666
15 (subseqüentemente depósito PCT WO 00/20212) é sugerida uma explicação para este efeito de barreira favorável que ocorre quando é aplicado polietileno a papel com um alto teor de fibra. Foi sugerido que a propriedade de barreira favorável é devida à formação de uma camada cristalina no
20 polietileno. Assumiu-se isto como sendo uma alteração morfológica, que ocorre devido a forças de cisalhamento durante o processo de revestimento e que arranja as moléculas de polietileno na superfície do papel, formando assim uma camada cristalina no polietileno na superfície do
25 papel. Esta camada é também chamada de camada transcristalina. Com base nisto, a presente invenção prevê um processo para a fabricação de tais materiais barreira onde a ênfase foi colocada nas temperaturas de revestimento e tensões de cisalhamento. Foi demonstrado que uma OTR em

torno de 2525 ml O_2/m^2 24h kPa (25 ml O_2/m^2 24h atm) é obtida por meio deste método, e algumas vezes tão baixa quanto 101 ml O_2/m^2 24h kPa (1 ml O_2/m^2 24h atm), o que representa um aperfeiçoamento substancial sobre os
5 processos dos documentos NO 166359 e EP 0754719. Este modelo explicativo foi provido pelo mesmo inventor desta invenção. No resto do mundo, a teoria que prevalece para a formação da barreira ao oxigênio é que o polietileno veda os poros do papel. Este modelo será esclarecido mais
10 adiante na descrição que se segue desta invenção.

Independente do porquê desta propriedade favorável ser criada quando o papel é revestido com poliolefinas, é um fato que os métodos conhecidos para a produção de tais materiais barreira são dificultados por uma muito grande
15 variância no valor OTR quando tentativas são feitas para se produzir materiais barreira com melhores valores OTR. Isto indica que ainda não se sabe como e porque a barreira é criada, desta forma permitindo que a sorte represente uma parte na produção de materiais barreira com base em um
20 laminado de poliolefina e papel/papelão. Com o conhecimento de que a durabilidade no armazenamento de produtos alimentícios sensíveis ao oxigênio é diretamente proporcional ao valor OTR da embalagem, esta incerteza com relação ao valor OTR da embalagem se torna completamente
25 inaceitável para muitos produtores de alimentos.

O objetivo da invenção

É portanto um objetivo da invenção prover um método para fabricar um material barreira com propriedades de barreira a gás, onde o material barreira compreende um

laminado de papel revestido com uma poliolefina, caracterizado pelo fato:

- do papel ser fabricado a partir de pasta úmida que não foi deixada secar antes do papel ser produzido, e
- 5 - do papel ser modificado de tal forma que sua energia de superfície é alterada para se aproximar ao mesmo valor da energia da superfície da poliolefina, antes da aplicação da poliolefina ao papel.

A presente invenção também prevê um método segundo o
10 qual várias camadas são laminadas juntas de maneira a formar um produto de embalagem mais estável em termos dimensionais, onde pelo menos uma das camadas do laminado pode ser composta de uma camada de papelão ou cartolina.

É também um objetivo desta invenção prover um
15 material de embalagem compreendendo um laminado de papel e polietileno que apresente taxa de transmissão de oxigênio muito baixa, bem como com pouca variância entre uma partida e a seguinte.

Lista de figuras

20 A Figura 1 ilustra correlações experimentalmente verificadas entre a energia de superfície média do papel e do polietileno em um laminado consistindo em papel revestido com polietileno do tipo HDPE (polietileno de alta densidade) e a taxa de transmissão de oxigênio (OTR) obtida
25 para o laminado. A curva inferior é aplicada a um número de tipos de papel produzidos a partir de pasta úmida, enquanto que a curva superior ilustra o mesmo para tipos de papel produzidos a partir de pasta seca.

A Figura 2 ilustra correlações experimentalmente verificadas entre a energia de superfície média do papel e do polietileno em um laminado consistindo em papel revestido com polietileno do tipo LDPE (polietileno de
5 baixa densidade), e a taxa de transmissão de oxigênio (OTR) obtida para o laminado.

A Figura 3 mostra fotografias SEM (*Scanning Electron Microscope*, microscópio de escaneamento de elétrons) (200x) da interface interna de um filme de polietileno do tipo
10 HDPE após a remoção do papel. A amostra 1 é um laminado que apresentou um valor OTR de 5161,1 ml O₂/m² 24h kPa (51,1 ml O₂/m² 24h atm), enquanto que a amostra 2 apresentou um valor OTR de 313,1 ml O₂/m² 24h kPa (3,1 O₂/m² 24h atm). Ambas as amostras demonstram aproximadamente o mesmo grau
15 de formação de bolhas ("blistering").

A Figura 4 ilustra a correlação entre a magnitude da fração monoclinica e o valor OTR nas amostras para os respectivos tipos de papel sulfito "úmido" com diferentes energias de superfície. A porcentagem de cristalinidade
20 monoclinica aumenta com o aumento das forças de cisalhamento, isto é, aumento da pressão no cilindro de compressão. Candor: hidrofóbico não AKD (dímero de alquilceteno). FL812/S.B.: hidrofóbico, papel tratado em câmara de vapor.

25 **Descrição da invenção**

O objetivo da invenção pode ser alcançado por meio de um método conforme definido na descrição da invenção que se segue.

O método inventivo é baseado em resultados de pesquisa realizada pelo inventor em um projeto de doutorado, que demonstra que a barreira é criada por conta de alterações morfológicas no polietileno quando o polímero
5 é aplicado ao papel. Quando a massa de polímero é fixada à superfície do papel antes de ser submetida a compressão com uma carga de pressão, forças de cisalhamento são criadas que orientam as moléculas de polímero na superfície do papel. Em conjunto com resfriamento, isto inicia a
10 formação de uma camada transcristalina na superfície do papel. Desta forma, o plástico não pode ser encarado como um material de vedação passivo como na explicação prevalecente quanto ao efeito sinérgico entre o plástico e o papel. Esta característica é conhecida a partir do
15 pedido de patente norueguês nº 19984666 (subseqüentemente depósito PCT WO 00/20212) anterior do inventor.

Os resultados, no entanto, ilustram também duas novas características, uma das quais sendo o fato da formação da camada transcristalina ser promovida pela utilização de
20 papel feito de pasta "úmida", isto é, pasta que não foi secada antes da produção do papel. Na produção convencional de papel se faz uso quase que exclusivamente de pasta com fibras secas de maneira a, entre outras coisas, reduzir os custos de transporte. No entanto, a
25 secagem resulta em um processo de alterações parcialmente irreversíveis ("hornification process") onde as fibras na pasta se espalham e se tornam mais cristalinas e em formato de agulha em fibras longas e delgadas. Os experimentos do inventor demonstram que este processo é inoportuno no que

diz respeito à formação da camada cristalina impermeável a gás na poliolefina, e a utilização de fibras secas no papel deve por esta razão ser evitada se é requerida uma OTR baixa. Este "processo de alterações" ("hornification process") ocorre quando a porcentagem de água na pasta é menor que aproximadamente 30% em peso. Pasta seca pronta contém aproximadamente 10% de água em peso. Similarmente, o termo pasta úmida é utilizado para pasta que contém 30% em peso de água ou mais, com um limite superior de água pura.

A segunda característica nova é o fato de ter-se observado que a diferença entre as energias de superfície do papel e da poliolefina também apresenta uma forte influência na formação da camada transcristalina impermeável a gás. Aqui existe uma correlação quase linear indicando que quanto menor for a diferença das energias de superfície, mais densa a camada cristalina. Este efeito é ilustrado na curva inferior da Figura 1 que ilustra o valor OTR como função da média da energia de superfície do papel e do filme de poliolefina para um número de tipos de papel revestidos com polietileno do tipo HDPE. Na curva inferior é plotado apenas papel produzido a partir de pasta úmida. Note-se que a curva se aproxima de um valor OTR igual a 0 para papel que apresenta a mesma energia de superfície do filme HDPE, a qual é medida a 38,4 mN/m. Exatamente a mesma tendência pode ser observada na curva da Figura 2, ilustrando o mesmo, mas agora para papel diferente revestido com polietileno do tipo LDPE. Aqui também o valor OTR se aproxima de 0 para papel com a mesma energia

de superfície do filme LDPE (36,2 mN/m). Nas figuras a curva é dada como o valor médio da tensão superficial tanto do papel quanto do filme de poliolefina, no entanto esta curva apresenta a mesma tendência e ponto zero de uma curva baseada apenas na tensão superficial do papel uma vez que a
5 tensão superficial do polietileno permanece a mesma independente de a qual papel está laminado. A única diferença é que a curva apresenta um perfil mais achatado, isto é, um gradiente menor, o que é irrelevante neste
10 contexto.

Estes resultados são altamente inesperados e espantosos e conflitam com a teoria prevalecente neste campo. Um especialista neste campo não está familiarizado com o significado do método de fabricação de papel, e tem
15 tradicionalmente colocado todo o foco sobre a importância do tipo real de papel (que é do tipo padrão produzido a partir de pasta seca) e de como tratar este antes da laminação com o polietileno. Isto pode ser observado, por exemplo, em dois artigos técnicos publicados recentemente
20 (1 e 2), onde papel do tipo padrão (pasta seca) foi empregado e foi estudado o efeito da energia de superfície do papel sobre a OTR do laminado acabado. A importância de aumentar-se a energia de superfície do papel é discutida ali, uma vez que os resultados dos artigos 1 e 2 mostram
25 que uma melhor adesão é obtida entre os materiais e propriedades de barreira aperfeiçoadas quanto maior for a energia de superfície do papel durante o processo de revestimento. Um especialista na técnica está ciente que a energia de superfície do papel pode ser aumentada por

vários processos de oxidação incluindo tratamento com ozônio. Esta teoria prevalecente pode ser ilustrada, por exemplo, pela curva superior da Figura 1.

De acordo com esta teoria prevalecente, as

5 propriedades de barreira são devidas ao fato da poliolefina vedar os poros do papel, e quanto maior for a energia da superfície do papel, mais impermeavelmente o polietileno irá vedar os poros através da adesão aperfeiçoada. Esta teoria assume que há um bom contato entre os materiais na

10 interface de maneira a se obter uma área líquida mínima do filme de poliolefina que é submetido à passagem de oxigênio (um filme de polietileno de 25 μm apresenta uma OTR da ordem de 707000 $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 24h kPa [7000 O_2/m^2 24h atm]). Esta teoria foi testada pelo inventor pelo estudo da

15 superfície de filmes de polietileno revestidos sendo observada uma quantidade considerável de bolhas de gás na fase de polietileno contra o papel de cerca de 6-8% da área total. Adicionalmente, foram observadas amostras que apresentam uma boa barreira ao oxigênio e uma área coberta

20 de bolhas que é pelo menos tão grande quanto as amostras com uma barreira ao oxigênio pobre. Isto é ilustrado na Figura 3, onde a amostra 1 apresenta uma OTR de 5161,1 $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 24h kPa (51,1 $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 24h atm) e a amostra 2 uma OTR de 313,1 $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 24h kPa (3,1 $\text{ml O}_2/\text{m}^2$ 24h atm). A partir

25 das figuras, pode ser observado que ambas as amostras manifestam formação de bolhas ("blistering") intensiva, aproximadamente na mesma extensão apesar da grande diferença no valor OTR. Isto é uma indicação clara de que a teoria prevalecente não pode estar correta. O efeito de

barreira deve ser devido a fatores radicalmente diferentes da vedação de poros, ou fatores adicionais devem entrar em jogo.

Conforme mencionado, os estudos do inventor a
5 propósito do filme de poliolefina após revestimento, mostraram que a propriedade de barreira está diretamente ligada à formação da camada cristalina na poliolefina na superfície do papel. Em um estudo mais detalhado, foi observado que esta camada apresenta uma estrutura de
10 cristal monoclinico em oposição ao volume de enchimento da poliolefina, que apresenta estruturas de unidade ortorrômbica. Além disto, foi observado que a porcentagem de estrutura de cristal monoclinico em relação à porcentagem de estruturas de unidade ortorrômbica também
15 apresentava um efeito sobre as propriedades de barreira. A correlação é que quanto maior for a porcentagem de estrutura de cristal monoclinico, menor o valor OTR para o laminado. Isto é ilustrado para um número de tipos de papel na Figura 4, que ilustra o valor OTR para o laminado
20 em função da porcentagem de estrutura de cristal monoclinico no filme de polietileno. A partir do pedido de patente nº 19984666 (subseqüentemente depósito PCT WO 00/20212) anterior do inventor, sabe-se que forças de cisalhamento substanciais durante o revestimento promovem a
25 formação de estrutura de cristal monoclinico. Uma forma simples de obter-se tensões de cisalhamento substanciais é empregando-se pressão de cilindro alta quando da aplicação do filme de poliolefina. Desta forma, é preferida a utilização de uma pressão maior que 250 kPa, e o mais

preferido é uma pressão de cilindro de 400 kPa ou mais, no entanto é também possível obter-se uma boa e densa camada cristalina deixando-o ao tempo. Foi também mostrado que o armazenamento pode produzir um aperfeiçoamento substancial no valor OTR. Isto pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 que podem ser encontradas no Exemplo 3 mais adiante na descrição. Estas ilustram que o armazenamento reduz o valor OTR para o mesmo valor que aquele provido por uma pressão de cilindro de 400 kPa. Isto pode indicar que quando o papel apresenta a mesma energia de superfície do filme de poliolefina, as condições de energia termodinâmica no laminado são favoráveis à formação da camada cristalina (ΔG [energia livre de Gibbs] para a formação é menor que 0). Esta é uma grande vantagem uma vez que quando a camada é termodinamicamente estável, as propriedades de barreira também se tornam estáveis com o tempo. O filme não perderá suas propriedades durante o armazenamento, mas, ao contrário, pode-se esperar que as propriedades melhorem.

Em conclusão, o método inventivo é baseado na observação de que as propriedades de barreira de laminados do tipo em que o papel é revestido com uma poliolefina são atribuíveis à formação de uma camada transcristalina no filme de poliolefina na superfície do papel em vez de uma vedação de poros na superfície do papel, que é a teoria prevalecente. Esta camada, além disto, é promovida por uma combinação da utilização de pasta úmida durante a produção do papel e o ajuste da energia de superfície do papel durante o revestimento para aproximadamente tão próximo quanto possível da energia de superfície da poliolefina.

Isto usualmente significa a redução da energia de superfície do papel, o que é completamente contrário ao conhecimento geral do especialista no campo, que afirma que quanto maior a energia de superfície do papel durante o
5 revestimento, menores serão os valores OTR do laminado.

Todos os métodos conhecidos para o tratamento de superfície de papel de maneira a reduzir a energia de superfície para a energia de superfície da poliolefina, podem ser empregados. Tais processos devem ser
10 considerados como dentro do escopo de competência de um especialista na técnica, e desta forma dentro do conceito da invenção, desde que combinados com a utilização de papel produzido a partir de pasta úmida. Estes métodos compreendem tratamento com vapor antes da vitrificação
15 (calandragem), acabamento interno com um agente hidrofóbico neutro, uma alta taxa de cominuição para a pasta, acabamento de superfície ou outros tratamentos químicos de superfície do papel.

As condições mais próximas da condição ótima para
20 obter-se valores OTR baixos para laminados consistindo em papel revestido com polietileno são criadas por meio de pasta sulfito de celulose altamente cominuída que não é pré-secada durante a produção do papel, acabamento interno do papel com um agente hidrofóbico neutro e tratamento com
25 vapor da superfície do papel antes da calandragem final (prensagem).

Descrição detalhada da invenção

A invenção será agora descrita em maiores detalhes com referência aos exemplos do método.

Todos os valores numéricos das energias de superfície neste pedido são calculados com base no desenvolvimento de ângulos de contato em água e tetrabromometano na superfície das respectivas amostras do material. Estes foram determinados

5 com um instrumento Fibro DAT 1100 Mk II, instrumento para testar ângulo de contato, de acordo com Tappi T558 (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry – Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact*), ASTM D5725 (*the American Society for Testing and Materials –*

10 *Standard Test Method for Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle*), do instituto de pesquisa da indústria de papel em Trondheim, Noruega. Todas as determinações das taxas de transmissão de oxigênio (OTR) foram realizadas de acordo com a ASTM D3985 (*the American Society for*

15 *Testing and Materials – Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheet Using a Coulometric Sensor*), (método de teste padrão para transmissão de gás oxigênio) por meio do instrumento OXTRAN 10/50, instrumento para medir a permeação do oxigênio. As determinações foram

20 conduzidas nas premissas de Matforsk em Ås, Noruega.

Exemplo 1. Barreira ao oxigênio em laminado com papel obtido de pasta sulfito úmida contra pasta sulfato seca.

A Tabela 1 ilustra que papel obtido de pasta sulfito úmida produz uma barreira ao oxigênio significativamente melhor que o

25 papel obtido de pasta sulfato "seca" sob condições de outra forma idênticas.

Tabela 1: Resultados das determinações de OTR e papel HD (*High Density*, alta densidade) revestido com HDPE obtido de pasta seca

(sulfato) e "úmida" (sulfito) respectivamente. Também é dada a energia de superfície para cada papel individual. Um filme de HDPE (CG8410, polietileno de alta densidade fornecido pela Borealis) apresenta uma energia de superfície de 38,4 mN/m.

5

Amostra	Papel	OTR*	Energia de superfície (mN/m)
a	Super Perga Parchment 4440: sulfato "seca", C	5161,1 (51,1)	45,7
b	Super Perga Parchment 4450: sulfato "seca", D	2848,2 (28,2)	44,7
c	Super Perga Parchment 4460: sulfato "seca", Z	4898,5 (48,5)	30,9
d	Super Perga Parchment 4470: sulfito "úmida", Z	313,1 (3,1)	43,2

* Dada como ml O₂/m² 24h kPa (ml O₂/m² 24h atm)

Exemplo 2. Barreira ao oxigênio em laminado com papel obtido de pasta sulfito úmida que é tratada em uma câmara de vapor contra laminado de papel similar que não foi tratado em uma câmara de vapor.

O tratamento em uma câmara de vapor reduz a energia de superfície do papel e produz uma barreira ligeiramente melhor para HDPE. Existem todas as evidências de que o contato entre os materiais é aperfeiçoado. Isto resulta em uma redução da energia de superfície média, reduzindo assim a ΔG para a formação de novas estruturas cristalinas na superfície do papel por meio do armazenamento (particularmente para LDPE). Isto resulta em OTR mais baixa. Isto pode ser observado nas Tabelas 2 e 3. Aqui o polietileno CG8410 é do tipo HDPE e o CA7230 (poliolefina termoplástica fornecida por Lyondell Basell Polymers), é do tipo LDPE. O mesmo se aplica na Tabela 4.

Tabela 2: Resultados das determinações de OTR de papel HD revestido com PE (polietileno) obtido de pasta (sulfito) "úmida" (FL812). CA7230: 36,2 mN/m, FL812: 40,4 mN/m.

5

Polímero	Pressão de cilindro kPa	OTR ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)	OTR, armazenado ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)
CG 8410	250	133,32 (1,32)	162,61 (1,61)
CG 8410	400	130,29 (1,29)	132,31 (1,31)
CA 7230	250	352,49 (3,49)	204,02 (2,02)
CA 7230	400	160,59 (1,59)	142,41 (1,41)

Tabela 3: Resultados das determinações de OTR de papel HD revestido com PE tratado em câmara de vapor obtido de pasta (sulfito) "úmida" (FL812) 39,6 mN/m.

10

Polímero	Pressão de cilindro kPa	OTR ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)	OTR, armazenado ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)
CG 8410	250	156,55 (1,55)	156,55 (1,55)
CG 8410	400	108,07 (1,07)	92,92 (0,92)
CA 7230	250	821,13 (8,13)	238,36 (2,36)
CA 7230	400	176,75 (1,75)	179,78 (1,78)

Exemplo 3. Barreira ao oxigênio em laminado com papel
obtido de pasta sulfito "úmida" que é internamente acabada
contra laminado de papel similar que não é internamente
acabado.

5

Tabela 4: Resultados das determinações de OTR de papel HD
 revestido com PE obtido de pasta (sulfito) "úmida" (papel
 Candor), que não é internamente acabado com acabamento AKD.
 50,9 mN/m.

10

Polímero	Pressão de cilindro kPa	OTR ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)	OTR, armazenado ml/m ² 24h kPa (ml/m ² 24h atm)
CG 8410	250	469,65 (4,65)	507,02 (5,02)
CG 8410	400	467,63 (4,63)	457,53 (4,53)
CA 7230	250	674,68 (6,68)	481,77 (4,77)
CA 7230	400	500,96 (4,96)	363,33 (3,33)

Em comparação com papel que é internamente acabado, o
 papel Candor produz uma barreira ao oxigênio menos
 satisfatória. Esta barreira é, entretanto, melhor que
 aquela obtida com papel internamente acabado de papel de
 maior densidade contendo 60, 90 ou 100% de pasta sulfato
 pré-secada.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar um material barreira com propriedades de barreira a gás, onde o material barreira
5 compreende um laminado de papel revestido com uma poliolefina, **caracterizado** pelo fato:

- do papel ser fabricado a partir de pasta úmida que não foi deixada secar antes do papel ser produzido, e
- do papel ser modificado de tal forma que sua
10 energia de superfície é alterada para se aproximar ao mesmo valor da energia da superfície da poliolefina, antes da aplicação da poliolefina ao papel.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato da pasta úmida ser pasta de madeira
15 em que a porcentagem de água é de 30% em peso ou mais.

3. Método de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato do material fibroso de pasta de madeira ser fibra celulósica com uma taxa de cominuição alta ou média, e pelo fato da energia de superfície do
20 papel ser alterada de maneira a ser tão semelhante quanto possível da energia de superfície da poliolefina.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato do papel ser produzido a partir de pasta de celulose úmida finamente triturada com um alto
25 teor de hemicelulose, tal como pasta sulfito ou pasta polissulfeto.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, **caracterizado** pelo fato do papel ser tratado com vapor no sistema de máquina de papel antes da
30 vitrificação (calandragem).

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, **caracterizado** pelo fato do papel ser internamente acabado com um agente hidrofóbico neutro, tal como AKD (dímero de alquilceteno).

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, **caracterizado** pelo fato de ser empregada uma pressão de cilindro de pelo menos 250 kPa, preferivelmente 400 kPa ou mais, quando da aplicação da poliolefina ao papel.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, **caracterizado** pelo fato de ser empregado como poliolefina um polietileno tal como LDPE (polietileno de baixa densidade) ou HDPE (polietileno de alta densidade) ou o polipropileno.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato

- de quando é utilizado polietileno do tipo HD (*High Density*, alta densidade), a energia de superfície do papel ser modificada antes do revestimento de tal forma a ser 38,4 mN/m, e

- de quando é utilizado polietileno do tipo LD (*Low Density*, baixa densidade), a energia de superfície do papel ser modificada antes do revestimento de tal forma a ser 36,2 mN/m.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-9, **caracterizado** pelo fato de várias camadas serem laminadas juntas de maneira a formar um produto de embalagem mais estável em termos dimensionais, onde pelo menos uma das camadas do laminado pode ser composta de uma camada de papelão ou cartolina.

11. Material barreira para utilização como embalagem, compreendendo uma camada fibrosa, preferivelmente de material celulósico revestido com uma poliolefina sobre pelo menos um lado, **caracterizado** pelo fato de ser produzido pelos métodos indicados nas reivindicações 1-10.

12. Material barreira de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato do material fibroso ser

laminado junto com camadas fibrosas adicionais e/ou um material de papelão por meio da camada externa de poliolefina e pelo fato do exterior do laminado poder ser coberto com camadas protetoras adicionais, particularmente

5 de poliolefina.

DESENHOS

Fig. 1

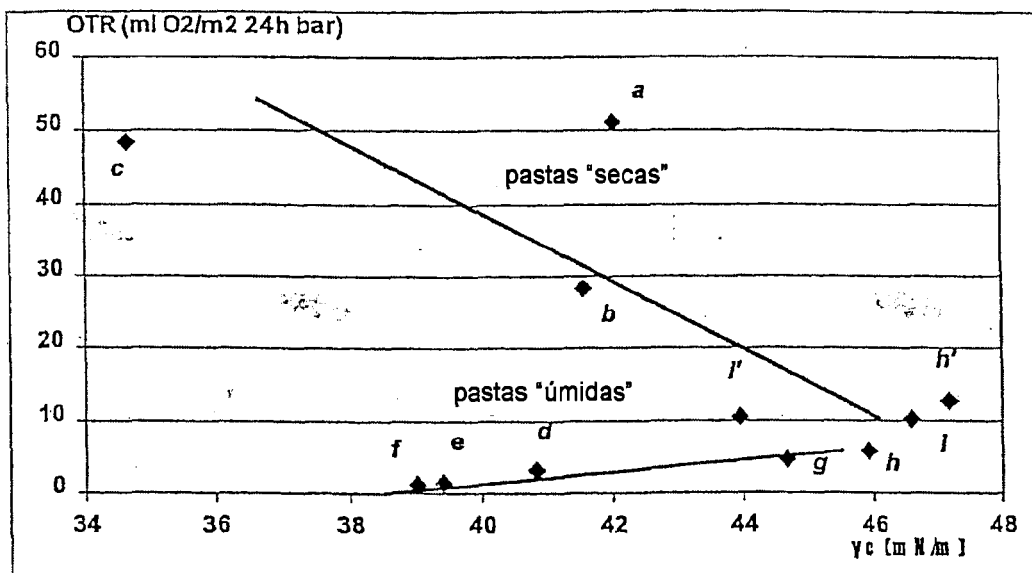


Fig. 2

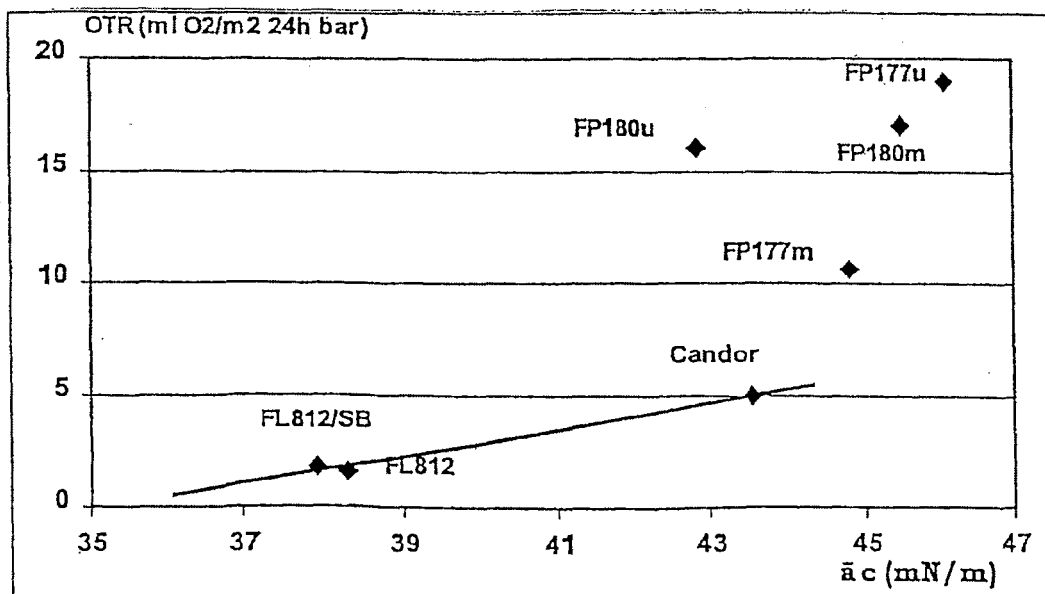
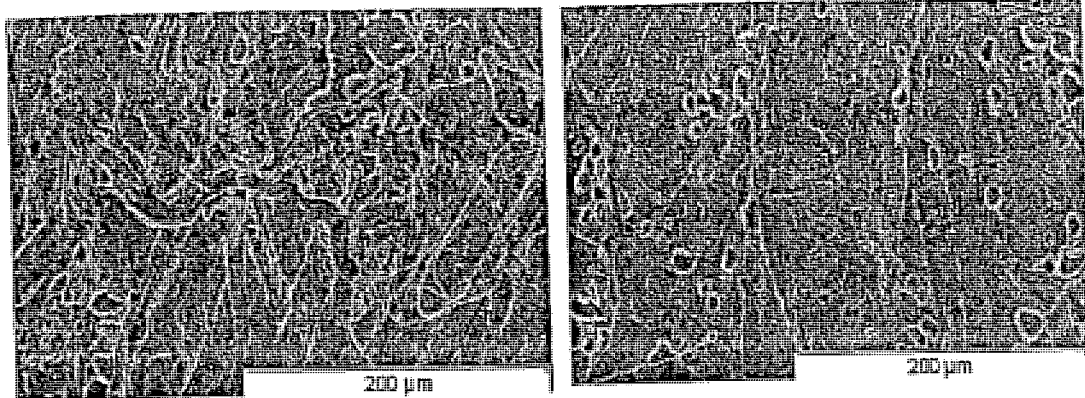


Fig. 3



A: Amostra 1

B: Amostra 2

Fig. 4

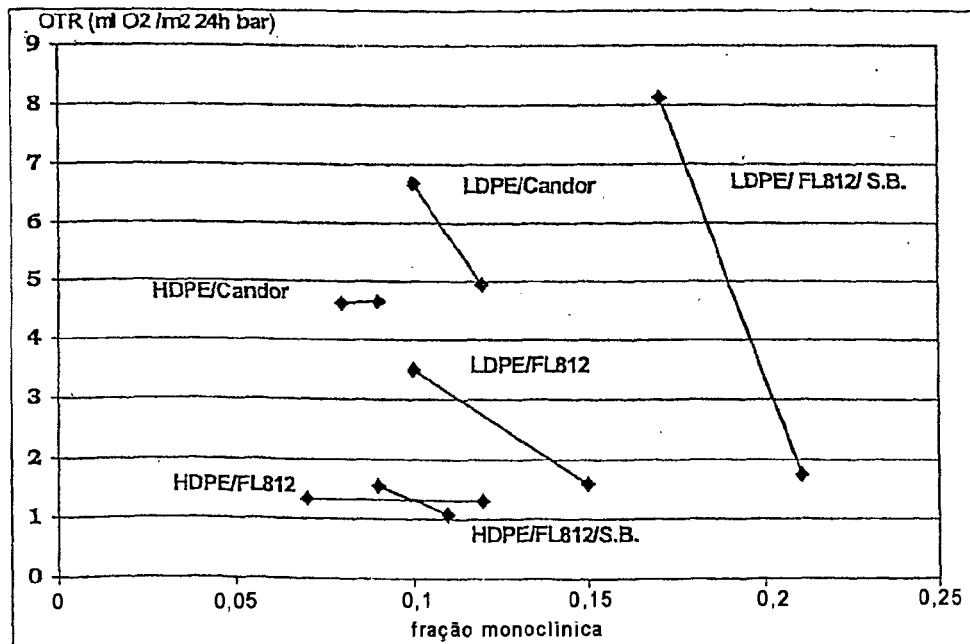
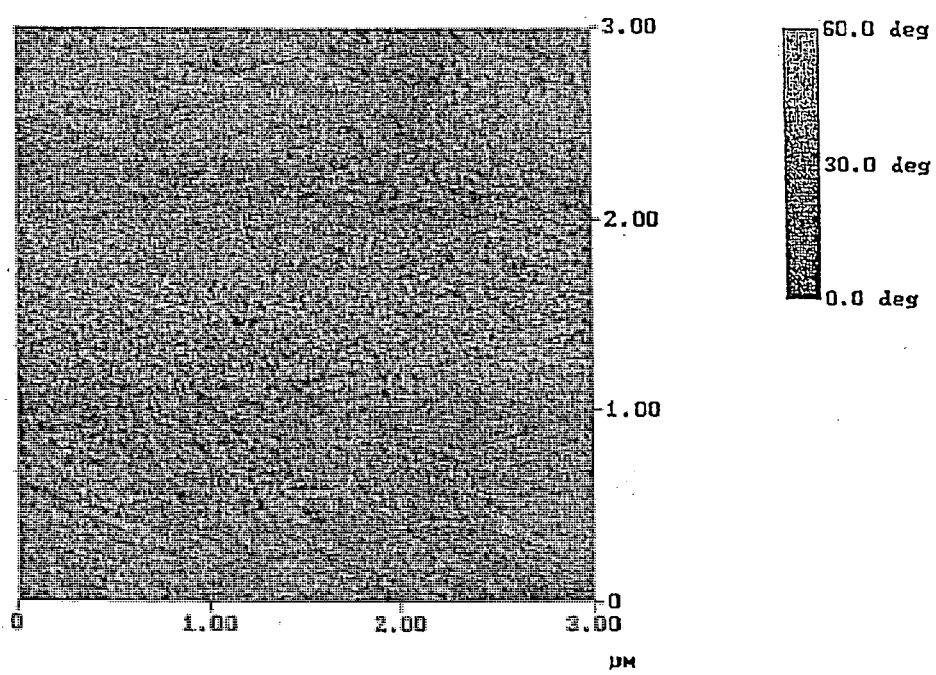


Fig. 5



RESUMO**MÉTODO PARA FABRICAR UM MATERIAL BARREIRA COM PROPRIEDADES
DE BARREIRA A GÁS, E DITO MATERIAL BARREIRA**

5

A invenção refere-se a um método para aplicar polietileno a papel de alta densidade, em que a superfície do papel é modificada de maneira a apresentar uma energia de superfície tão próxima quanto possível da energia de superfície do polietileno e, desta forma, alcançar

10 propriedades como material de barreira para embalagem de alimentos. A boa propriedade de barreira sendo resultado da cristalização de polietileno sobre a superfície do papel.