

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 014**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**B65D 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07803686 .0**  
96 Fecha de presentación: **26.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2049412**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **Material de envase recubierto con polímero termosellable y envase sellado fabricado con el mismo**

30 Prioridad:  
**27.07.2006 FI 20060701**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.10.2012**

73 Titular/es:  
**STORA ENSO OYJ**  
**P. O. BOX 309**  
**00101 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:  
**PENTTINEN, Tapani y**  
**NEVALAINEN, Kimmo**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 389 014 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material de envase recubierto con polímero termosellable y envase sellado fabricado con el mismo

5 La invención se refiere al sector de los materiales de envase recubiertos con polímero termosellable, cuya estructura contiene una capa que forma una barrera para el oxígeno. Otro objeto de la invención es un envase sellado formado por dicho material de envase por termosellado. La invención se refiere además al uso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) en un material de envase dotado de fibras en la capa polimérica que forma la barrera para el oxígeno.

10 La aportación de un material de envase dotado de fibras con una capa de recubrimiento de polímero, que se reblandece o se funde por acción del calor, permite utilizar este material en envases, por ejemplo los recipientes y cajas de cartón empleados como envases, que se sellan térmicamente. El envase puede hacerse también impermeable a los líquidos gracias al recubrimiento de polímero termosellable. En función del producto, en especial los envases alimentarios, puede ser también necesario proteger el producto de la luz y el envase deberá ser impermeable al oxígeno y a los aromas, lo cual se consigue con materiales de recubrimiento escogidos de modo apropiado, que se disponen en forma de capas sobre una base de fibras.

20 En los procedimientos convencionales, el material de envase dotado de fibras se proporciona con una lámina de aluminio, que convierte el envase en estanco a los líquidos, estanco al oxígeno y estanco a los aromas y proporciona además una protección eficaz contra la penetración de la luz visible y de la radiación UV. Sin embargo, dado que la lámina de aluminio no es biodegradable y se somete a esfuerzos mecánicos, el reciclado del material es complicado y constituye además una solución cara, se está sustituyendo cada vez más por materiales poliméricos de recubrimiento, siendo los más importantes entre ellos los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), la poliamidas (PA) y el poli(tereftalato de etileno) (PET). Combinando estos polímeros con ligantes y polímeros termosellables, se han conseguido cartones multicapa, que tienen propiedades barrera a los líquidos, al oxígeno y a los aroma, casi equivalentes a las del aluminio y al mismo tiempo incluso con mejor resistencia al impacto, al deterioro y a la suciedad que las láminas de aluminio.

30 Debido a la tendencia a materiales de envase cada vez más delgados, las láminas de aluminio se han reemplazado por capas de polímeros de recubrimiento, pero existe el inconveniente de la mayor permeabilidad del material de envase al oxígeno y otros gases. La exposición de los productos envasados al oxígeno del aire, p.ej. la oxidación de los alimentos, se traduce en una disminución de su conservabilidad y diluye su calidad.

35 Como ejemplo de cartones de envases alimentarios recubiertos con polímero según la técnica anterior cabe mencionar la solicitud de patente EP 0630745. En ella se describen cartones con una base de fibra, que se fabrican con un recubrimiento de polímero termosellable por ambas caras, su material es p.ej. polietileno de baja densidad LDPE o polietileno lineal de baja densidad LLDPE y tiene una capa barrera de EVOH o PET colocada entre la base de fibras y la capa termosellable.

40 Para envasar zumo de naranja, en particular, la técnica anterior presenta varias soluciones de capas sin la lámina de aluminio. En la solicitud de patente US 4977004 se describe una estructura formada por dos capas de EVOH. La primera capa impide la penetración del oxígeno exterior en el producto. La segunda capa de EVOH constituye la capa interior del envase, que está en contacto con el producto envasado, en este caso el zumo de naranja, y actúa como barrera a los disolventes, que impide que los componentes aromáticos del producto puedan escapar del envase. Como materiales barrera apropiados para el oxígeno, en esta patente se sugieren los tipos de EVOH que contienen el 44 o el 32 % molar de polietileno, o una mezcla de los mismos. Sin embargo, las capas de EVOH propuestas en este documento son todas del mismo tipo y están separadas entre sí por lo menos por una capa de adhesivo.

50 Inspirándose en esta misma solicitud, en la solicitud de patente EP 0857103 B1 se describe una estructura sandwich con una capa de EVOH. El grosor de esta capa se sitúa entre 0,8 y 8,1 g/m<sup>2</sup> y emplea un EVOH con un contenido de etileno del 27 al 32 % molar, su barrera para el oxígeno es mejor que la de la capa de referencia que contiene un 44 % molar de etileno, según dicha patente. La capa de EVOH descrita en esta solicitud está unida a las capas que la envuelven con capas de anclaje por ambas caras.

60 En la solicitud de patente US 5093164 se describe también una estructura sandwich para mejorar las propiedades barrera del envase frente al oxígeno, para ello se proporciona una capa eficaz entre la capa sellado, fabricada con una mezcla de polipropileno y polietileno, y la capa de sustrato. En un ejemplo, utilizado en una estructura formada por papel, un EVOH del 31 % molar actúa como barrera para el oxígeno y se rodea de una capa de anclaje por ambas caras.

65 Por consiguiente, en varias solicitudes de patente se describe estas capas de EVOH de bajo contenido de polietileno aportan valores bajos de permeabilidad al oxígeno. Sin embargo, dado que las propiedades de la barrera para el oxígeno se debilitan de forma crítica, cuando la capa se expone a la humedad, esta capa de EVOH con un contenido

de etileno del 27 al 32 % molar tiene que protegerse también contra un posible mojado. En la técnica anterior, esta resistencia a la humedad se aportaba normalmente añadiendo otros polímeros, con preferencia polímeros barrera para la humedad, en forma de capas adicionales y utilizando las capas de anclaje para pegarlos a ambas caras de la capa barrera para el oxígeno. Esto implica aumentar el número total de capas, lo cual a su vez se traduce en un incremento de los costes de fabricación y de materias primas.

El objetivo de la presente invención consiste en encontrar una solución que evite el problema recién descrito. La idea de la invención es, pues, utilizar de modo óptimo las excelentes propiedades para el oxígeno del copolímero de etileno-alcohol vinílico con un bajo contenido de etileno, como máximo del 32 % molar, sin que el producto sufra los inconvenientes de la escasa resistencia de este material a la humedad. De modo sorprendente ahora se ha observado que la permeabilidad al oxígeno de la barrera para el oxígeno, que se forma con las capas de EVOH, que contienen varios porcentajes del monómero etileno es muy baja, pero no es sensible a la humedad. La interacción entre dichas capas es especialmente ventajosa. Sin embargo, la interfase formada entre estas capas de EVOH tiene un rol más importante en el efecto de la barrera para el oxígeno. Si se emplean dos capas de EVOH superpuestas, entonces se forma en la estructura una interfase de este tipo; si se colocan tres capas de EVOH directamente una sobre la otra, entonces hay dos interfaces en la estructura sandwich, etc. Dichas capas de EVOH de tal estructura se adhieren una a la otra y a la capa base formada por un cartón sin necesidad de añadir una capa de anclaje, con lo cual además la estructura total resultante es más delgada. En cambio, entre la capa barrera para el oxígeno y una posible capa de polietileno que actúe como capa barrera interior para la humedad, se requiere colocar una capa de anclaje para asegurar que la adherencia será suficiente.

Es característico del material de envase termosellable basado en fibras de la invención que proporciona la barrera para el oxígeno, el material de envase incluye por lo menos dos capas de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) con diferentes fracciones del monómero etileno. Se aporta un efecto especialmente ventajoso cuando dichas capas de EVOH se superponen, es decir, se adhieren directamente la una a la otra, formando una interfase o varias interfaces. En otras palabras, las capas de EVOH se colocan una contra otra sin mediar adhesivo ni otra capa entre ellas. Sin asumir ninguna teoría, se cree que la discontinuidad o la diferenciación en cuanto a cristalinidad u orientación se traducen en una interfase de la capas de EVOH con diferentes propiedades barrera, que tiene un efecto ventajoso en la prevención de la permeabilidad al oxígeno.

El envase sellado según la invención, formado por un material de envase de este tipo, se caracteriza por contener una capa base de material de fibra, por lo menos dos capas de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) de diferentes contenidos del monómero etileno por lo menos dentro de ellas y una capa polimérica termosellable interior. Si fuera necesario, la estructura sandwich puede contener además otras capas.

Si la barrera para el oxígeno está formada exactamente por dos capas de EVOH de diferentes fracciones del monómero etileno, entonces podrán colocarse en la estructura de modo que la capa de EVOH que tiene la fracción más elevada del monómero etileno esté situada más próxima a la capa de base, protegiendo la capa de EVOH, que tiene la mejor barrera para el oxígeno, contra la humedad. Esta estructura es preferible cuando los productos envasados tienen que almacenarse en lugar seco y protegido contra gases, p.ej. los productos alimentarios secos, en especial cuando la humedad fuera del envase es elevada. Según otra forma de ejecución, la capa de EVOH que tiene la fracción más baja del monómero etileno se coloca más cerca de la capa de base. Esta estructura es preferible en los envases de líquidos, en los que la humedad adversa a la barrera para los gases penetra en el material desde el interior del envase.

Según una forma de ejecución, la barrera para el oxígeno incluye tres capas de EVOH, de modo que la capa de EVOH que tiene la menor fracción del monómero etileno esté ubicada entre las capas de EVOH que tienen fracciones más altas del monómero etileno. En dichas capas que tienen las fracciones más altas del monómero etileno, las fracciones del monómero etileno pueden ser iguales o diferentes entre sí. Otra alternativa consiste en disponer tres capas diferentes de EVOH, de modo que la capa de EVOH más cercana a la capa de base tenga la fracción más elevada del monómero etileno, la siguiente tenga la fracción más baja del monómero etileno, y la más alejada de la capa de base tenga la fracción todavía más baja del monómero etileno con respecto a las anteriores. Si la aplicación lo requiere, las capas podrán disponerse en orden inverso.

En el material de envase según la invención, la capa de EVOH que tiene una fracción baja del monómero etileno contiene como máximo un 32 % molar de monómero etileno. Normalmente, la capa de EVOH que tiene la fracción baja del monómero etileno contiene del 27 al 32 % molar de monómero etileno, pero en el caso de que las capas estén enfrentadas entre sí, podrá emplearse un monómero etileno bajo, del 20 al 27 % molar.

En el material de envase según la invención, la capa de EVOH que tiene la fracción elevada del monómero etileno contiene por lo menos un 32 % molar de monómero etileno. Esta capa contiene habitualmente del 35 al 48 % molar de monómero etileno. El 44 % molar es una fracción muy utilizada del monómero etileno, pero una fracción del 48 % molar es también muy conocida en este sector.

En la estructura sandwich según la invención, la capa de combinación de EVOH como la descrita anteriormente se coloca entre la capa de base y la capa termosellable interior, de modo que no esté en contacto con el producto envasado.

5 En el material de envase según la invención, si se desea, el recubrimiento puede omitirse en una de las caras de la capa de base, es decir, la base de fibras. Sin embargo, la base de fibras está dotada con preferencia de una capa polimérica termosellable por ambas caras, pero en realidad pueden colocarse otras capas funcionales entre o sobre ellas. En este caso se emplea con preferencia el mismo polímero en todas las capas termosellables. La capa de base empleada en el material de envase es normalmente una capa fabricada con un material de fibras, es decir, 10 papel o cartón, lo cual aporta las propiedades necesarias al envase terminado, por ejemplo rigidez, resistencia mecánica y firmeza. En función de las exigencias de uso, el material puede ser cartón blanqueado o sin blanquear, p.ej. cartón de envasado que tenga un peso de 130 a 500 g/m<sup>2</sup>, con preferencia de 170 a 300 g/m<sup>2</sup> o, como alternativa, papel que tenga un peso de 20 a 120 g/m<sup>2</sup>.

15 Cuando se fabrica la estructura sandwich, las capas pueden añadirse a la estructura una por una, o bien en primer lugar se pueden combinar ciertas capas entre sí y pegarlas sobre la capa de base recubierta o sin recubrir. Existen numerosas combinaciones diferentes y los expertos podrán deducirlas en base a las propiedades de las capas que se van a combinar.

20 Un envase sellado puede fabricarse con un material de envase recién descrito, formado por una capa de material de fibras, por lo menos dos capas de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) de diferentes fracciones del monómero etileno dentro de ellas y una capa polimérica termosellable interior. Además de la superficie interior, la capa polimérica termosellable puede colocarse también sobre la superficie exterior del envase, fabricado por moldeo del material según la invención. Con el termosellado, se corta y se moldea la pieza en bruto del material descrito 25 antes, obteniéndose un recipiente o caja de cartón de envase a partir del cartón recubierto con polímero. Una forma preferida de ejecución consiste en un envase alimentario, que se sella en un modo estando al oxígeno. Este material de envase descrito antes es preferible en especial para los envases de líquidos.

30 La estanqueidad del envase a los líquidos viene proporcionada por una poliolefina, por ejemplo una poliolefina de baja densidad (LDPE), que se emplea en forma de capa termosellable de grosor suficiente. La estanqueidad del material de envase al oxígeno, grasas y aromas puede mejorarse colocando una o más capas barrera poliméricas entre la base de fibras y la capa termosellable, el material de estas capas es, p.ej., poliamida (PA), poli(tereftalato de etileno) (PET) o una mezcla de los mismos.

35 Otro aspecto de la invención consiste en el uso de dos copolímeros diferentes de etileno-alcohol vinílico (EVOH), que tengan diferentes fracciones del monómero etileno, en el material de envase dotado de fibras como capas poliméricas que forman la barrera para el oxígeno, dichas capas de EVOH están colocadas directamente una sobre otra, sin capa de anclaje entre ellas. Este uso es especialmente ventajoso en un envase fabricado con cartón recubierto con polímero, que está expuesto a la humedad no solo por la cara interior, sino también por la exterior.

40 A continuación se describen con detalle los materiales de envase según la invención mediante los ejemplos y tomando como referencia las figuras adjuntas.

45 Las figuras 1 y 9 son ilustraciones simplificadas de envases posibles que se moldean a partir de piezas en bruto de materiales de envase. Las figuras de 2 a 8 y 10 son, por consiguiente, secciones transversales esquemáticas de los cartones recubiertos con polímeros según varias formas de ejecución de la invención. En la figura 11 se presenta una sección transversal del material de envase realizado según la invención, mostrando sus diversas capas.

50 En la figura 1 se presenta un ejemplo de envase para líquidos fabricado con el material según la invención. La ampliación de la figura ilustra lo que se denomina interior y exterior del envase y el modo de colocar las capas unas con respecto a otras para proporcionar un envase dotado de propiedades funcionalmente ventajosas. En la fabricación de tal envase es preferible utilizar cartón de envasado de líquidos, provisto de una capa termosellable por ambas caras.

55 En la figura 2 se representa un cartón de envase según la invención, dotado con una barrera para el oxígeno y un recubrimiento polimérico que se termosella sobre ambas caras del mismo. Por lo demás, la estructura es similar a la descrita en la patente EP 0630745, pero en lugar de una capa de EVOH allí descrita, ahora la capa barrera para el oxígeno de la estructura según la invención está dividida, es decir, incluye dos capas de EVOH. Partiendo del exterior del envase, en la figura se representa en primer lugar una capa termosellable 12 combinada directamente 60 con la capa base 11. La capa termosellable 12 está formada por una poliolefina termosellable y la capa de base está formada por papel o cartón. En la otra cara del mismo, es decir, en el interior del envase, hay las capas barrera para el oxígeno 1b y 1a. En las figuras, 1a significa EVOH con un contenido elevado de etileno, 1b es EVOH con un contenido de etileno menor que 1a, y 1c es EVOH que tiene un contenido de etileno todavía más bajo. Estos contenidos guardan una relación entre sí y no necesariamente dependen de las propiedades de barrera para el 65 oxígeno descritas en otros párrafos. En la cara interior de la capa barrera para el oxígeno 1a, hay una capa de

anclaje 13 que pega la capa termosellable 12 sobre la estructura. Normalmente las capas termosellables tienen también propiedades barrera contra la humedad. Si no se va a colocar una capa termosellable sobre la superficie exterior del envase, entonces se proporciona una estructura según la figura 6, en la que la capa de base 11 constituye la capa más externa del envase.

5 En la figura 2, las capas termosellables 12 se eligen con preferencia de modo que puedan sellarse no solo consigo mismas, sino también entre ellas. Esto se lleva a cabo simplemente de modo que estén formadas por el mismo polímero termosellable, p.ej. una poliolefina. Las poliolefinas termosellables típicas incluyen el polipropileno (PP) y el polietileno de baja densidad (LD-PE). Pero pueden ser también polímeros diferentes, de modo que la capa de sellado esté formada por el exterior de polietileno de baja densidad y la capa termosellable esté formada por el interior por polietileno lineal de baja densidad (LLD-PE), por ejemplo. Los pesos de las capas termosellables pueden situarse, p.ej., en valores inferiores a 20 g/m<sup>2</sup> para envases de materiales seco y superiores 20 g/m<sup>2</sup> para envases de materiales líquidos. Por ejemplo, la capa de anclaje 13 puede fabricarse con polietileno lineal de baja densidad tratado con ácido, con un peso de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>. El peso del cartón de la capa de base es por lo menos de 170 g/m<sup>2</sup> y, en general, del orden de 225 g/m<sup>2</sup> o superior. Si se emplea papel como estructura de base, su peso será inferior a 170 g/m<sup>2</sup>. El grosor total de las capas barreras para el oxígeno puede variar entre 2 y 20 g/m<sup>2</sup> de modo que las capas podrán tener el mismo grosor o diferentes grosores. El grosor más convencional de una capa individual de EVOH se sitúa entre 3 y 10 g/m<sup>2</sup>. La idea de este ejemplo consiste en que las fracciones del monómero etileno sean, p.ej., del 44 % molar para 1a y del 32 % molar para 1b. Otras combinaciones factibles se recogen en la tabla 1. La procesabilidad del material resulta más complicada, pero mejoran las propiedades barrera para los gases, cuando se eligen fracciones más bajas de monómero etileno.

Tabla 1. Varias combinaciones de capas de EVOH

capa	fracción del monómero etileno dentro del EVOH, en % molar															
1a	48	48	44	44	44	44	38	38	38	38	35	35	35	32	32	32
1b	44	32	32	29	27	26	32	29	27	26	29	27	26	29	27	26

25 Dentro de la invención se da por supuesto que la estructura de capa barrera formada por 1a y 1b puede dividirse también en cuatro partes, de modo que se emplean dos EVOH que tengan fracciones diferentes de monómero etileno. En otras palabras, la estructura puede describirse diciendo que cada capa de EVOH se ha dividido en dos y las capas se extruyen en modo solapado. Esto puede llevarse perfectamente a la práctica con las máquinas de coextrusión actuales. Una parte de cada tipo queda rodeada por el segundo tipo por ambas caras y una parte del primer tipo está en contacto con la capa de base por una cara y con el segundo tipo de EVOH por la otra cara y una capa del segundo tipo está en contacto con el primer tipo y con la capa de anclaje.

35 Esta estructura puede describirse del modo siguiente:

HS/PB/EVOH1/EVOH2/EVOH1/EVOH2/anclaje/HS,

40 en la que HS (termosellable) indica la capa termosellable, PB (papel, cartón) indica la capa de base y anclaje con el ligante. Las abreviaturas EVOH1 y EVOH2 indican los dos copolímeros de etileno-alcohol vinílico elegidos libremente, cuyos contenidos de monómero etileno son diferentes entre sí, por ejemplo, en las combinaciones descritas en la tabla 1.

45 En tal caso, la estructura de la capa barrera se divide en cuatro partes, de modo que se emplean dos EVOH diferentes. En otras palabras, la estructura puede describirse diciendo que cada tipo de EVOH se ha dividido en dos y las capas se extruyen en modo solapado. Una capa de cada tipo queda rodeada por el segundo tipo por ambas caras y una parte del primer tipo está en contacto con la capa de base por una cara y con el segundo tipo de EVOH por la otra cara y una capa del segundo tipo está en contacto con el primer tipo y con la capa de anclaje.

50 Con respecto a la figura 2, en la figura 3 se representan las mismas capas, pero la capa termosellable del interior del envase se divide en una capa transparente 12 y una capa pigmentada 14. Como alternativa, cabe imaginar que, entre la capa termosellable y la capa de anclaje, se añade una capa pigmentada fabricada con el mismo polímero (normalmente PE) que el material de la capa termosellable, dicha capa puede contribuir también a la formación de la costura (soldada). Tal estructura se ha descrito con detalle en la solicitud de patente WO 2004/007195. Según la finalidad de uso, dicha capa pigmentada 14 puede contener únicamente un pigmento negro o un pigmento negro (p.ej. negro de humo) y uno blanco (p.ej., óxido de titanio), mezclados en una proporción adecuada, con lo cual la superficie interior del producto acabado parece como si tuviera una capa formada por una lámina de aluminio. Las propiedades de reflexión de la luz de dicha capa son comparables a las de una capa metálica. Si se emplea dicha estructura para envases de líquidos, la capa de EVOH que tiene el contenido más alto de monómero etileno está más cercana de la cara interior de los envases con respecto a la capa que tiene el contenido más bajo de monómero etileno. La estructura de la figura 3 puede llevarse también a la práctica sin la capa termosellable más externa, de modo que la capa de base 11 formada por cartón sea la capa más externa de la estructura.

En la figura 4 se representa una estructura que por lo demás corresponde a la estructura sandwich de la figura 2, excepto que la capa barrera para el oxígeno de copolímero de etileno-alcohol vinílico está formada por una película que contiene tres EVOH que llevan diferentes fracciones molares de monómero etileno o podría diseñarse de modo que la capa barrera para el oxígeno se dividiera en tres partes, cada una de las cuales estaría formada por un EVOH diferente. En tal caso, el EVOH que lleva el contenido más alto de monómero etileno es la más interna del material de envase, el contenido de monómero etileno en el EVOH iría decreciendo a partir de ella, de modo que el EVOH que lleva el menor contenido de monómero etileno estaría situado en la posición más próxima a la superficie exterior.

En la figura 5 se representan, pues, tres capas de EVOH inmediatamente adyacentes, pero el EVOH que lleva el menor contenido de monómero etileno en esta estructura está situado entre las dos capas de EVOH que llevan contenidos más altos de monómero etileno. Obviamente se proporcionan varias combinaciones si se colocan diferentes contenidos de EVOH en las estructuras de las figuras 4 ó 5. En las figuras 4 y 5, la capa termosellable más interna 12 está marcada con la anotación (14), lo cual implica que el EVOH de tres capas puede utilizarse también en las aplicaciones que contienen polímeros pigmentados.

Una característica adicional de la estructura de la figura 7 es la simetría, que es una ventaja, cuando se forman las capas de recubrimiento por coextrusión. Consta, por ambas caras del sustrato o la capa de base 11 fabricada con cartón, en primer lugar de las capas de EVOH 1b que tienen buenas propiedades barrera para el oxígeno y un contenido menor de monómero etileno y, a continuación, las capas de EVOH 1a que tienen un contenido más alto de monómero etileno y están ancladas sobre las capas termosellables 12 mediante las capas de anclaje 13.

En la figura 8 se representa un envase de cartón especial, que es apropiado para envasar alimentos procesados en un autoclave, en particular el material está formado por capas termosellables transparentes 12a, 12c de polipropileno, situadas en la superficie exterior del envase, por capas de poliamida 15 dentro de la base de fibras 11, las capas barrera de EVOH para el oxígeno 1a, 1b, y la capa de anclaje 13, que pega la capa barrera para el oxígeno rodeada por la poliamida con la capa pigmentada 14a, su material es, p.ej., un polímero que tiene el nombre comercial de Admer, suministrado por Mitsui Chemicals. El envase formado por este material queda de este modo protegido contra el amarilleo de la base de fibras 11 en el autoclave por acción de las capas pigmentadas, del que la 12b es polipropileno provisto de un pigmento blanco, y la 14a es polipropileno con pigmento negro; y las capas de protección contra el oxígeno 15, 1a, 1b y la capa reflectante de la luz 14a dentro del envase protegen el producto envasado, prolongando su conservación y su período de caducidad. Dentro de la invención, las capas 12b y/o 14a pueden contener opcionalmente un pigmento blanco o negro o una mezcla de ambos, generando una capa gris que tiene un grosor de capa de 5 a 50 g/m<sup>2</sup>. Dado que las capas 14a y 12b pueden soldarse entre sí, en dicha estructura se podrá opcionalmente prescindir de las capas termosellables transparentes 12a y 12c. Este material puede doblarse y termosellarse para formar un envase sellado, de modo que las capas de polímero pigmentadas y sobrepuestas 12c y 12b estén situadas en la superficie exterior del envase, es decir, fuera de la base de fibras 11, y la capa gris que refleja la luz 14a y la capa termosellable transparente 12a esté situada en la cara interior del envase, es decir, dentro la base de fibras 11, las capas barrera para el oxígeno 1b, 1a, y la capa de anclaje 13. Las capas pigmentadas sobrepuestas exteriores 12c, 12b dan al envase un color claro, casi blanco, que no cambiará cuando el envase se trate térmicamente en el autoclave, por ejemplo.

La estructura de la figura 8 puede realizarse también sin las capas de poliamida 15. Otro método alternativo de llevar la estructura de la figura 8 a la práctica consiste en utilizar polipropileno para las capas termosellables 12c y 12b, que estaría pigmentado de blanco y de negro, respectivamente.

En los materiales de envase de la figura 8, la base de fibras 11 puede estar formada por cartón de envase que contiene celulosa o pasta al sulfato blanqueada, situándose su peso entre 130 y 500 g/m<sup>2</sup>, con preferencia entre 170 y 300 g/m<sup>2</sup>. Como alternativa, si la base de fibras está formada por papel blanqueado, su peso puede situarse entre 20 y 120 g/m<sup>2</sup>. El peso de cada capa barrera para el oxígeno de poliamida (PA) o de EVOH 15, 1a, 1b puede tener un grosor de 3 a 15 g/m<sup>2</sup>, con preferencia de 5 a 10 g/m<sup>2</sup> y con mayor preferencia de 3 a 8 g/m<sup>2</sup>. El peso de las capas termosellables transparentes 12a, 12c puede situarse entre 5 y 30 g/m<sup>2</sup>, con preferencia entre 7 y 20 g/m<sup>2</sup>. El peso de la capa pigmentada exterior 12b de la base de fibras 11 puede situarse entre 20 y 50 g/m<sup>2</sup> y el de la otra capa pigmentada 14a entre 5 y 10 g/m<sup>2</sup>. El peso de la capa interior que refleja la luz 14a de la base de fibras 11, que tiene una pigmentación gris, puede situarse entre 5 y 50 g/m<sup>2</sup>, con preferencia entre 25 y 40 g/m<sup>2</sup>. El contenido de dióxido de titanio en la capa de recubrimiento 12b teñida de blanco puede situarse entre el 5 y el 25%, con preferencia entre el 7 y el 12%. El contenido de negro de humo en la capa interior de recubrimiento 3 puede situarse entre el 0,05 y el 0,5%, con preferencia entre el 0,06 y el 0,15%. Si la capa 14a contiene también dióxido de titanio, su contenido podrá situarse entre el 5 y el 25%, con preferencia entre el 7 y el 15%. El contenido de negro de humo en la capa reflectante de la luz 14a pigmentada de color gris, puede situarse entre el 0,05 y el 0,5%, con preferencia entre el 0,12 y el 0,15%, y el contenido de dióxido de titanio, en consecuencia, entre el 5 y el 25%, con preferencia entre el 7 y el 12%. El peso de las capas de anclaje Admer 13 puede situarse entre 3 y 15 g/m<sup>2</sup>, con preferencia entre 5 y 10 g/m<sup>2</sup>.

En la figura 9 se representa un envase sellado en forma de prisma rectangular, que se fabrica doblando y sellando térmicamente una pieza en bruto formada por el material de envase de la figura 10. Este envase es idóneo para envasar productos secos y está diseñado para proteger el producto envasado contra la humedad y los gases procedentes del exterior. La capa dividida de EVOH tiene un papel importante en este cometido, porque, a diferencia de los envases de líquidos, la capa de EVOH 1a que tiene una mejor resistencia a la humedad está situada en una posición más próxima a la superficie exterior del envase en esta estructura, protegiendo contra la humedad a la capa 1b que tiene una mayor acción de barrera para el oxígeno. En la figura se incluye una ampliación parcial de la pared del envase. Puede observarse que, de igual manera que en los ejemplos previos de estructuras, la capa termosellable polimérica 12 se sitúa dentro del envase, constituyendo la capa más interna de dicho envase.

En la figura 11 se representa una sección transversal del material de envase realizado según la invención, presentando sus diversas capas. Las capas de la parte delantera inferior constan de la base de fibras 11, la capa barrera de EVOH para el oxígeno que lleva un contenido más alto de monómero etileno, en este caso con un grosor aprox. de 4  $\mu\text{m}$ , equivalente a una cantidad de recubrimiento aprox. de 4  $\text{g}/\text{m}^2$ , la capa barrera de EVOH para el oxígeno que lleva un menor contenido de monómero etileno, en este caso con un grosor aprox. de 7  $\mu\text{m}$ , equivalente a una cantidad de recubrimiento de aprox. 7  $\text{g}/\text{m}^2$ , la capa de anclaje, en este caso con un grosor aprox. de 8  $\mu\text{m}$ , equivalente a una cantidad de recubrimiento de aprox. 8  $\text{g}/\text{m}^2$  y, por encima de ellas, la capa termosellable, en este caso con un grosor aprox. de 40  $\mu\text{m}$ , equivalente a una cantidad de recubrimiento de aprox. 40  $\text{g}/\text{m}^2$ .

## Ejemplos

Una película con una permeabilidad al oxígeno de 10  $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{día}$  o menos se clasifica como material de barrera elevada para el oxígeno.

El producto Ensobarr empleado en los ensayos se ha descrito en la patente EP 0630745 B1 y es un producto comercial de la empresa Stora Enso Oyj. Las muestras de los ejemplos 1 y 2 son muestras de cartón Ensobarr, cuyas capas que proporcionan una barrera para el oxígeno son las siguientes: la muestra 1 correspondiente a la técnica anterior, 32 % molar de EVOH, grosor de capa: 6  $\mu\text{m}$ ; la muestra 2 correspondiente a la técnica anterior, 32 % molar de EVOH, grosor de capa: 10  $\mu\text{m}$ ; y la muestra 3 según la invención, dos EVOH que tienen contenidos diferentes de monómero etileno, el grosor total de capa es de 11  $\mu\text{m}$ , dividido en una capa de EVOH de 7  $\mu\text{m}$  y un contenido de monómero etileno 44 % molar y una capa de EVOH de 4  $\mu\text{m}$  y un contenido de monómero etileno 32 % molar.

Se almacenan las muestras a diferentes temperaturas y diferentes valores de humedad relativa. Las condiciones son las siguientes:

nº de ejemplo	temperatura	humedad relativa	lugar de almacenaje
1	23°C	50 %	cámara climática
1	23°C	69 %	desecador que contiene una solución saturada de KI
1.2	23°C	85%	desecador que contiene una solución saturada de KI
3	38°C	90 %	cámara climática

Ejemplo 1. Permeabilidad del material de envase al oxígeno en una humedad relativa del 69%.

En el ensayo se almacenan las muestras de material de envase en diferentes condiciones de humedad relativa para evaluar el efecto de la humedad del aire en las velocidades de transmisión del oxígeno ( $\text{O}_2\text{TR}$ ). Las muestras son cartones Ensobarr de diferentes grosores de capa de un 32 % molar de EVOH, y de un 32 % molar y un 44 % molar de EVOH en diferentes capas, correspondientes a la estructura de las figuras 10 y 11. El Ensobarr es un material comercial de envase que tiene la siguiente estructura sandwich:

PE/cartón/EVOH/anclaje/PE,

en la que PE es polietileno, cartón es la capa de base y anclaje la capa de ligante. Los pesos de base, los grosores de las capas de EVOH, los contenidos de monómero etileno y la permeabilidad al oxígeno de las muestras en el inicio (a una temperatura de 23°C y humedad relativa del 50%) se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Pesos de base, grosores de las muestras y la permeabilidad al oxígeno en el inicio del ensayo.

muestra	tipo de Ensobarr g/m <sup>2</sup>	grosor de capa de EVOH	O <sub>2</sub> TR, 23°C y 50% humedad relativa, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /día
1. 32 % molar de EVOH	56	6	4,7
2. 32 % molar de EVOH	57	10	1,6
3. 44 % molar y 32 % molar de EVOH	59	11	1,2

Al principio, la permeabilidad al oxígeno era inversa al grosor de la capa de EVOH. Se almacenan las muestras en una humedad relativa más elevada, es decir, del 69% en lugar del valor inicial del 50%. Durante la primera semana, la permeabilidad al oxígeno aumenta ligeramente. Después de 8 semanas de almacenaje, los resultados no indican diferencias significativas con respecto al almacenaje de 1 semana. Los resultados se recogen en la tabla 2.

Tabla 2. Ensayo de almacenaje, permeabilidad al oxígeno, humedad relativa del 69%, 8 semanas.

muestra	O <sub>2</sub> TR, 23°C y 50% humedad relativa, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /día	O <sub>2</sub> TR, 23°C y 69% humedad relativa, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /día	
		después de 1 semana	después de 8 semanas
1. 32 % molar de EVOH	4,7	5,4	5,7
2. 32 % molar de EVOH	1,6	3,0	3,2
3. 44 % molar y 32 % molar de EVOH	1,2	2,1	2,4

Ejemplo 2. Permeabilidad al oxígeno en una humedad relativa del 85%.

Las mediciones correspondientes a los ensayos del ejemplo 1 se llevan a cabo a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 85%. En estas condiciones, en la muestra 1 que tiene la capa más delgada del 32 % molar de EVOH, este valor se supera ya al cabo de un par de semanas de almacenaje. Las muestras que contienen el mismo polímero en forma de capa más gruesa mantienen la permeabilidad al oxígeno por debajo de este valor límite durante cuatro semanas de almacenaje, pero el valor se supera después de ocho semanas de almacenaje. En cambio, la muestra 3 según la invención mantiene su clasificación de material de alta barrera para el oxígeno durante un almacenaje de 4 a 7 semanas. Los resultados se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Ensayo de almacenaje, permeabilidad al oxígeno, humedad relativa del 85%, 8 semanas.

muestra	O <sub>2</sub> TR, 23°C y 50% humedad relativa, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /día	O <sub>2</sub> TR, 23°C y 85% humedad relativa, cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /día		
		después de 1 semana	después de 4 semanas	después de 8 semanas
1. 32 % molar de EVOH	4,7	9,1	14	24
2. 32 % molar de EVOH	1,6	8,1	10	17
3. 44 % molar y 32 % molar de EVOH	1,2	5,6	7,3	12

Ejemplo 3. Permeabilidad al oxígeno en una humedad relativa del 90%.

Para evaluar la durabilidad del material de envase en condiciones tropicales, se aumenta la humedad relativa hasta el 90% y se sube temperatura hasta 38°C. En estas condiciones todas las muestras pierden sus propiedades después de una semana de almacenaje. La permeabilidad al oxígeno de las muestras según la invención se sitúa en la mitad de las muestras según la técnica anterior, pero aún así se sitúa un poco por debajo del valor deseado, situado en menos de 10 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/día. Dado que en el ensayo se rebasaron los límites de seguridad de detección del aparato, los resultados no se muestran.

En todos los ensayos, las propiedades de permeabilidad al oxígeno de la muestra según la invención (muestra 3) son mejores que las de las muestras según la técnica anterior (muestras 1 y 2). En la medición de los valores iniciales en las condiciones de 23°C y un 50% de humedad relativa, en las que la humidificación del material no impide la actuación de las propiedades barrera para el oxígeno, la muestra 3 con solo 4 μm de grosor de capa de un 32 % molar de EVOH presenta valores menores de permeabilidad que la muestra 2 que tiene un grosor de capa de 10 μm y un 32 % molar de EVOH. Esto indica una mejor propiedad barrera para el oxígeno de la combinación de una capa con un 44 % molar y una capa con un 32 % molar de EVOH, ya que interfase entre ambas capas puede desempeñar un papel en este caso. Cuando el almacenaje se realiza con mayores grados de humedad, el efecto de resistencia a la humedad de la capa que tiene un 44 % molar de EVOH resulta también obvio; además, el efecto protector de la interfase puede haber sido también ventajoso en este caso.

Ejemplo 4. Sección transversal de la estructura sandwich de un material de envase según la invención.

5 El material de envase según la invención se fabrica por formación de una estructura sandwich a partir de cartón y capas poliméricas sobre el anterior por coextrusión. La estructura se representa en la figura 11, una sección transversal de la estructura sandwich muestras el ordenamiento de capas según una forma de ejecución y el grosor de algunas capas. La estructura de la sección transversal es similar a la presentada esquemáticamente en la figura 10, excepto que la capa termosellable más externa 12 no está anclada sobre la capa de base 11. El ordenamiento de las capas y los grosores de capa medidos en la estructura son los siguientes: cartón (no especificado), EVOH 10 44% (4  $\mu\text{m}$ ), EVOH 32% (7  $\mu\text{m}$ ), ligante (4  $\mu\text{m}$ ), polietileno (unos 40  $\mu\text{m}$ ). La interfase entre las dos capas de EVOH, que tiene un efecto ventajoso sobre las propiedades barrera para los gases, es también visible en esta figura.

15 La figura representa que el grosor de la capa contra la estructura de fibras varía considerablemente. Debido al modo de realizar el corte transversal, la variación del grosor de las capas y la orientación entre ellas parece mayor que en la realidad.

20 Es obvio para los expertos que las diversas formas de ejecución de la invención no se limitan a las presentadas en los ejemplos anteriores, sino que pueden variar dentro del alcance definido en las reivindicaciones siguientes. La invención se centra en dividir la capa barrera para el oxígeno en capas de EVOH que tengan dos o más contenidos diferentes de monómero etileno. Una capa de este tipo puede utilizarse para reemplazar la capa convencional de EVOH en una estructura que se emplea convencionalmente como capa barrera de EVOH para los gases. Se proporcionan numerosas combinaciones con varias fracciones de monómeros, los expertos serán capaces de combinarlas en base a lo aquí expuesto.

25 Números de referencia empleados en las figuras:

- 1a capa de EVOH con un contenido más alto de monómero etileno
- 1b capa de EVOH con un contenido más bajo de monómero etileno
- 1c capa de EVOH con un contenido especialmente bajo de monómero etileno
- 30 11 capa de base, con fibras, fabricada en general de cartón
- 12 capa termosellable
- 12a capa termosellable más interior del envase, fabricada de polipropileno (PP)
- 12b capa termosellable pigmentada fabricada de polipropileno (PP)
- 12c capa termosellable más externa del envase, fabricada de polipropileno (PP)
- 35 13 capa de anclaje
- 14 capa termosellable con pigmento
- 14a capa termosellable de polipropileno (PP) con pigmentación negra o gris
- 15 capa de poliamida (PA)

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material de envase recubierto con polímero termosellable que consta de una capa base de material de fibra, capas poliméricas que forman una barrera para el oxígeno, y por lo menos una capa polimérica termosellable, caracterizado porque, para proporcionar la barrera para el oxígeno, el material de envase incluye por lo menos dos capas de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) que tienen diferentes contenidos de monómero etileno, dichas capas de EVOH están colocadas directamente una contra la otra, sin una capa de anclaje entre ellas.
- 10 2. Material de envase según la reivindicación 1, caracterizado por estar dotado, por lo menos por una de sus caras, de una capa polimérica termosellable exterior.
3. Material de envase según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por estar dotado, por ambas caras, de una capa polimérica termosellable exterior.
- 15 4. Material de envase según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de EVOH que tiene la fracción menor de monómero etileno contiene como máximo un 32 % molar de monómero etileno.
- 20 5. Material de envase según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de EVOH que tiene la fracción mayor del monómero etileno contiene por lo menos un 32 % molar de monómero etileno.
6. Material de envase según la reivindicación 5, caracterizado porque la capa de EVOH que tiene la fracción mayor del monómero etileno contiene del 35 al 48 % molar de monómero etileno.
- 25 7. Un envase sellado formado por el material de envase según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene una capa de material de fibras, por lo menos dos capas de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) con diferentes fracciones del monómero etileno dentro de las mismas, y una capa polimérica termosellable interior.
- 30 8. Un envase según la reivindicación 7, caracterizado por estar dotado, por lo menos por una de sus caras, de una capa polimérica termosellable exterior.
9. Un envase según la reivindicación 7 ó 8, caracterizado por ser un recipiente o una caja de cartón de envase, fabricado con cartón de envase recubierto con un polímero.
- 35 10. Un envase según una cualquiera de las reivindicaciones de 7 a 9, caracterizado por ser un envase alimentario, que está sellado en un modo estanco al oxígeno.
- 40 11. El uso de por lo menos dos copolímeros diferentes de etileno-alcohol vinílico (EVOH), que tienen diferentes fracciones de monómero etileno, en un material de envase dotado de fibras, como capas de polímero que proporcionan una barrera para el oxígeno, dichas capas de EVOH están dispuestas directamente una contra la otra sin una capa de anclaje entre ellas.

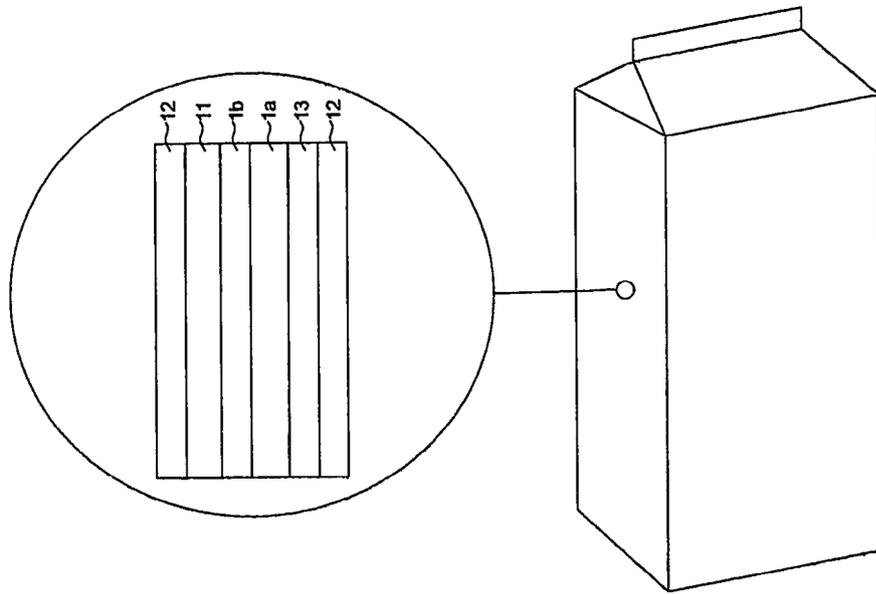


Fig. 1

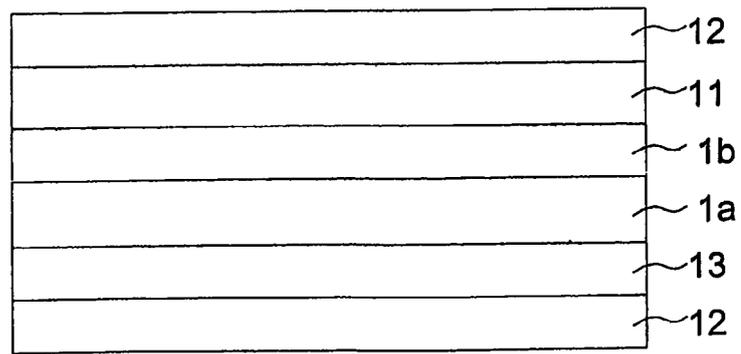


Fig. 2

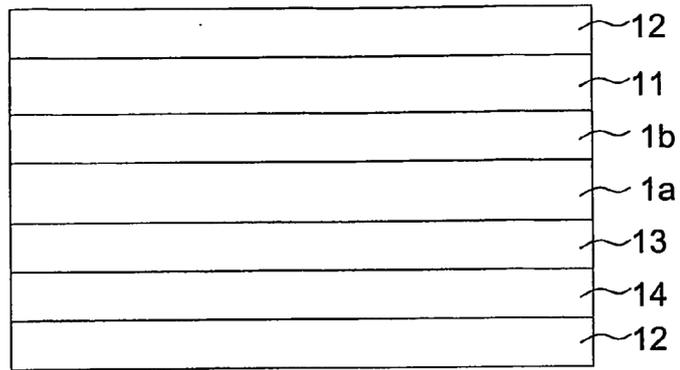


Fig. 3

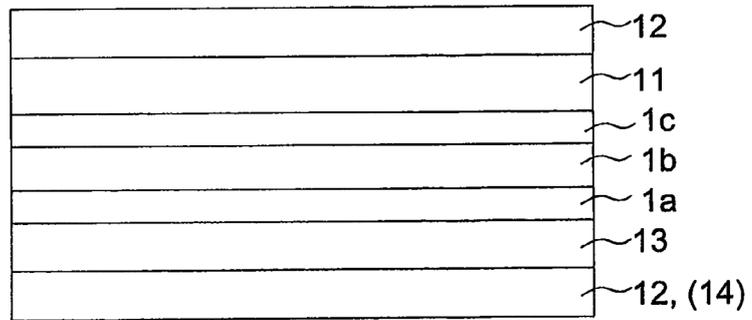


Fig. 4

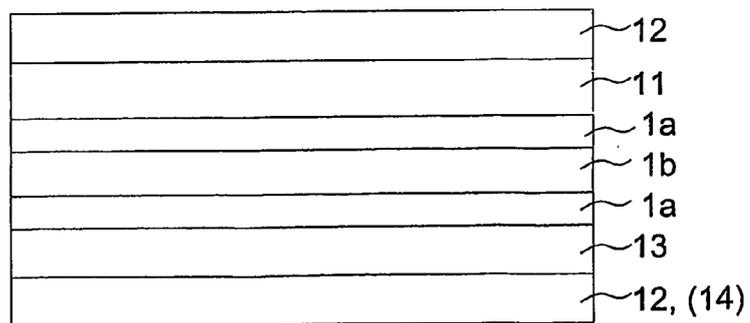


Fig. 5

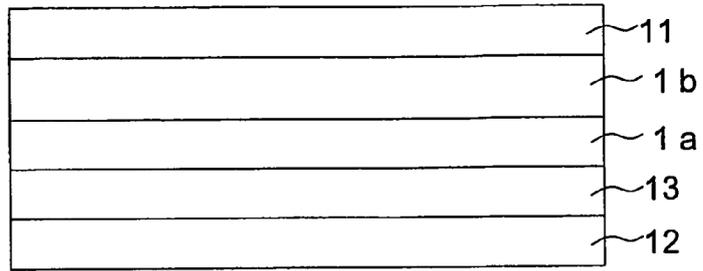


Fig. 6

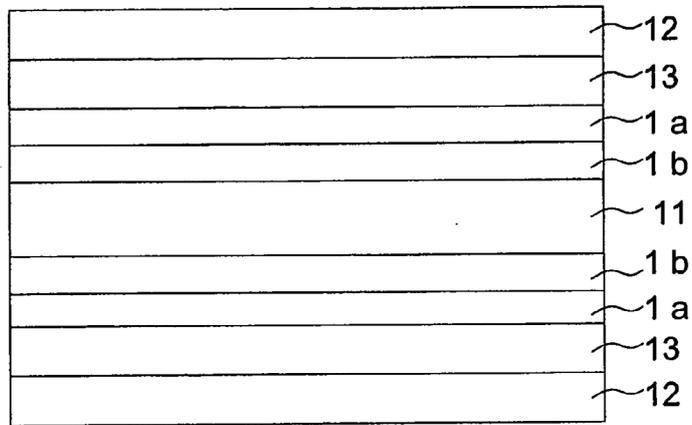


Fig. 7

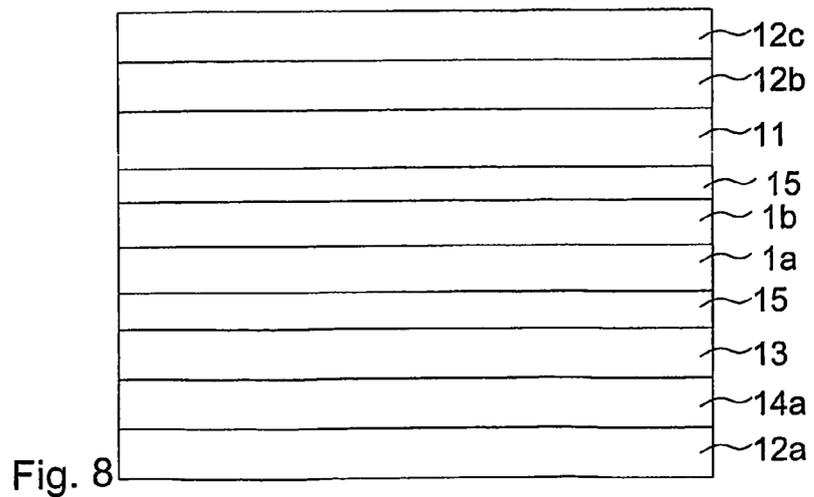


Fig. 8

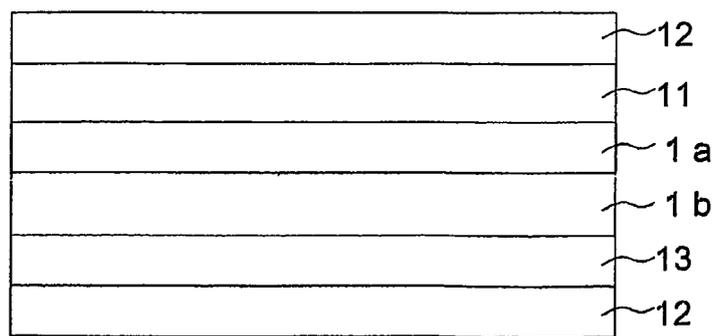
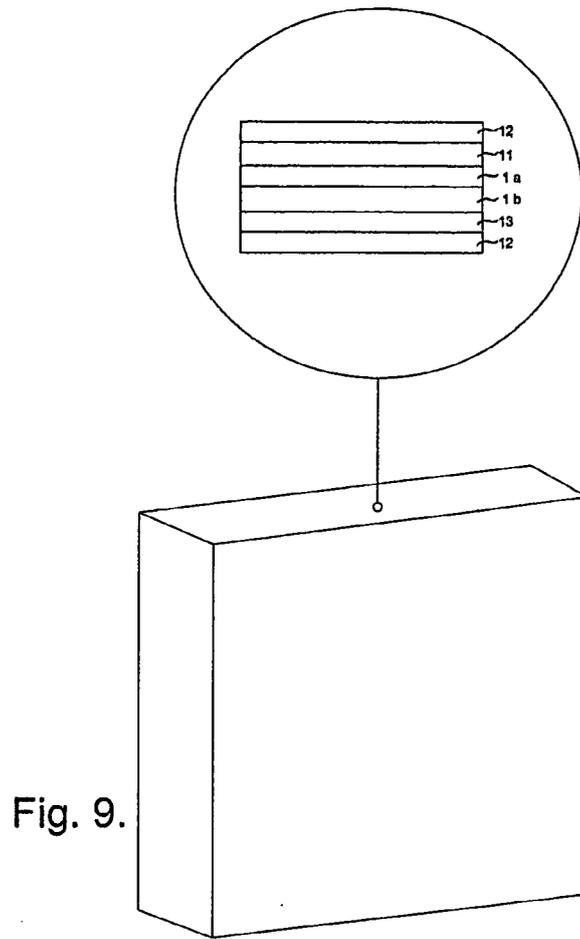


Fig. 10

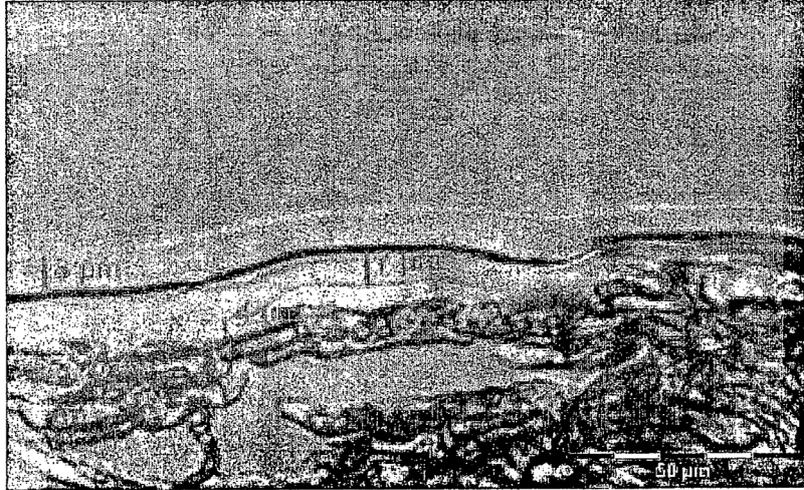


Fig. 11