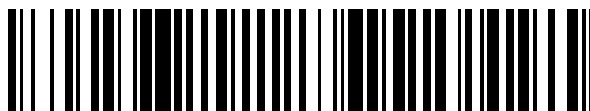


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 410**

51 Int. Cl.:

B32B 27/10 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C23C 14/20 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01)
D21H 19/40 (2006.01)
D21H 19/60 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2009 E 09720201 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2257430**

54 Título: **Laminado de envasado, método para fabricar el laminado de envasado, y recipiente de envasado producido a partir de él**

30 Prioridad:

14.03.2008 SE 0800605

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2013

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE SA
(100.0%)
Avenue Général-Guisan 70
1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**TOFT, NILS;
JACCOUD, BERTRAND;
CHIQUET, ANDRÉ;
ROCHAT, GIL;
FAYET, PIERRE;
BONNÉBAULT, ALAIN y
CAMACHO, WALKER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 401 410 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

Laminado de envasado, método para fabricar el laminado de envasado, y recipiente de envasado producido a partir de él

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un laminado de envasado sin hoja metálica para el envasado de alimentos líquidos, que comprende una capa central de papel o cartón, capas más externas termosellables de poliolefina impermeables a líquidos, y, revestida sobre el lado interior de la capa de papel o cartón, una capa barrera a oxígeno gaseoso formada mediante el revestimiento mediante película líquida de una composición de barrera a gas líquida y mediante secado subsiguiente, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico disperso o disuelto en un medio acuoso o a base de disolvente. La invención también se refiere a un método para fabricar el laminado de envasado y a un recipiente de envasado que se obtiene a partir del laminado de envasado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los recipientes de envasado del tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se producen a menudo a partir de un laminado de envasado a base de cartón o papel cartón. Uno de tales recipientes de envasado de producción habitual se comercializa con la marca Tetra Brik Aseptic®, y se emplea principalmente para el envasado aséptico de alimentos líquidos tales como leche, zumos de fruta, etc., vendidos para el almacenamiento ambiental a largo plazo. El material de envasado en este recipiente de envasado conocido es típicamente un laminado que comprende una capa central gruesa de papel o cartón, y capas exteriores de termoplásticos impermeables a líquidos. A fin de hacer que el recipiente de envasado sea impermeable a gases, en particular impermeable a oxígeno gaseoso, por ejemplo con el fin de envasar asépticamente leche o zumo de frutas, el laminado en estos recipientes de envasado comprende normalmente al menos una capa adicional, muy habitualmente una lámina metálica de aluminio.

25 En el interior del laminado, es decir, el lado destinado a estar en contacto con los contenidos alimentarios introducidos de un recipiente producido a partir del laminado, hay una capa más interna, aplicada sobre la hoja metalizada de aluminio, capa interior más interna la cual puede estar compuesta de una o varias capas de partes, que comprenden polímeros y/o poliolefinas adhesivos termosellables. También, en el exterior de la capa central, hay una capa de polímero termosellable más externa.

30 Los recipientes de envasado se producen generalmente por medio de máquinas modernas de envasado de velocidad elevada del tipo que forman, rellenan y cierran envases a partir de una banda o a partir de preformas prefabricadas de material de envasado. Los recipientes de envasado se pueden producir así reformando una banda del material de envasado laminado en un tubo uniendo entre sí ambos extremos longitudinales de la banda en una junta solapante al soldar juntas las capas de polímero termoplástico termosellable más internas y más externas. El tubo se llena con el producto alimentario líquido pretendido, y después se divide en envases individuales mediante cierres transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel de los contenidos en el tubo. Los envases se separan del tubo mediante incisiones a lo largo de los cierres transversales, y se les da la configuración geométrica deseada, normalmente paralelepípeda, por formación de un doblez a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material de envasado.

35 La ventaja principal de este método de envasado continuo de formación, llenado y cierre hermético del tubo es que la banda se puede esterilizar de forma continua justo antes de la formación del tubo, proporcionando así la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en el que el contenido líquido a introducir, así como el propio material de envasado, tienen un contenido reducido de bacterias, y el recipiente de envasado lleno se produce en circunstancias limpias de manera que el envase lleno se puede almacenar durante un tiempo prolongado incluso a temperatura ambiente, sin el riesgo de crecimiento de microorganismos en el producto introducido. Otra ventaja importante del método de envasado de tipo Tetra Brik® es, como se señala anteriormente, la posibilidad de un envasado continuo a alta velocidad, que tiene un impacto considerable sobre la eficiencia del coste.

40 Una capa de una hoja metálica de aluminio en el laminado de envasado proporciona propiedades de barrera a gas bastante superiores a la mayoría de los materiales de barrera a gas poliméricos. El laminado de envasado convencional a base de hoja metálica de aluminio para el envasado aséptico de alimentos líquidos es el material de envasado más eficiente desde el punto de vista del coste, en su nivel de comportamiento, disponible en el mercado actual. Para que cualquier otro material pueda ser competitivo, debe ser más eficiente desde el punto de vista del coste con respecto a materias primas, debe tener propiedades comparables de conservación de alimentos, y debe tener una complejidad comparablemente baja en la conversión en un laminado de envasado acabado.

55 Hasta ahora, apenas hay envases asépticos a base de papel o de cartón para el almacenamiento ambiental a largo plazo del tipo descrito anteriormente disponible en el mercado, a partir de un laminado de envasado eficiente desde el punto de vista del coste y que no contenga hoja metálica, en comparación con laminados de hojas metálicas de aluminio, que tienen un nivel fiable de propiedades de barrera y propiedades de conservación de alimentos durante más de 3 meses. Hay algunos materiales poliméricos que proporcionan buenas propiedades de barrera, pero tienen

las propiedades mecánicas equivocadas en el laminado o son difíciles de procesar en la conversión en capas delgadas en laminados, requiriendo por ejemplo capas de unión coextruidas caras, o, además, pueden ser considerablemente más caras a un grosor razonable que el aluminio, y por lo tanto no son eficientes desde el punto de vista del coste para el envasado, por ejemplo, de leche o zumo.

5 Entre los esfuerzos para desarrollar materiales de envasado más eficientes desde el punto de vista del coste y minimizar la cantidad de materia prima necesaria para la fabricación de materiales de envasado, hay un incentivo general con respecto al desarrollo de películas prefabricadas que tienen múltiples funcionalidades de barrera, que pueden sustituir a la hoja metálica de aluminio. Los ejemplos previos conocidos son películas que combinan
10 múltiples capas, las cuales contribuyen cada una con propiedades de barrera que se complementan a la película final, tal como por ejemplo películas que tienen una capa barrera depositada en forma de vapor y una capa barrera adicional a base de polímero revestida sobre la misma película de sustrato. Tales películas, que se han revestido dos veces con diferentes métodos de revestimiento, tienden, sin embargo, a ser muy caras tanto en costes de materias primas como de fabricación, también debido al hecho de que en la mayoría de los casos es necesaria una capa sellante adicional, e implicarán demandas muy elevadas de las cualidades de la película de sustrato, tales como resistencia térmica y durabilidad a la manipulación.

Hay un tipo de capas poliméricas de barrera a gas que podrían ser muy eficientes desde el punto de vista del coste, es decir, polímeros barrera que se revisten en forma de una dispersión o disolución en un líquido o disolvente sobre un sustrato, y subsiguientemente se secan en revestimientos de barrera delgados. Sin embargo, es muy importante que la dispersión o disolución sea homogénea y estable, para dar como resultado un revestimiento uniforme con
20 propiedades de barrera uniformes. Los ejemplos de polímeros adecuados para composiciones acuosas son polialcoholes vinílicos (PVOH), copolímeros de etileno-alcoholes vinílicos (EVOH) dispersables en agua, o polímeros dispersables o solubles en agua a base de polisacáridos. Tales capas revestidas por dispersión o denominadas capas revestidas por película líquida (LFC) pueden obtenerse muy delgadas, hasta decenas de un gramo por m², y pueden proporcionar capas homogéneas de calidad elevada, con la condición de que la dispersión o disolución sea homogénea y estable, es decir, esté bien preparada y mezclada. Desde hace muchos años se sabe que, por
25 ejemplo, PVOH tiene excelentes propiedades de barrera al oxígeno en condiciones secas. PVOH también proporciona propiedades de barrera a olores muy buenas, es decir, capacidad para evitar que las sustancias olorosas entren en el recipiente de envasado desde el entorno circundante, por ejemplo en un refrigerador o una habitación de almacenamiento, capacidad la cual se hace importante en el almacenamiento a largo plazo de envases. Además, tales capas poliméricas revestidas por película líquida a partir de polímeros dispersables o solubles en agua proporcionan a menudo buena adhesión interna a capas adyacentes, lo que contribuye a una buena integridad del recipiente de envasado final. Con integridad del envase se quiere decir generalmente la durabilidad del envase, es decir, la resistencia a fugas de un recipiente de envasado. Sin embargo, tales polímeros de barrera dispersables en agua tienen un inconveniente importante, por cuanto generalmente son sensibles a la
30 humedad y por cuanto las propiedades de barrera al gas oxígeno se deterioran rápidamente a un contenido elevado relativo de humedad en el laminado de envasado. En consecuencia, una capa delgada revestida por dispersión de PVOH o EVOH o un polímero similar puede ser adecuada para el envasado de productos secos en un entorno seco, pero mucho menos para el envasado de líquidos y productos húmedos, o para el almacenamiento en condiciones húmedas.

40 Además, se ha observado que las propiedades de barrera a oxígeno más bien buenas de un laminado de envasado plano que tiene una capa de polímero de barrera revestido por dispersión (en comparación con una hoja metálica de aluminio) disminuyeron de forma importante durante la conversión y transformación en recipientes de envasado.

Por lo tanto, se ha intentado previamente proporcionar la capa de polímero sensible a la humedad con mejores propiedades iniciales de barrera al oxígeno, así como se ha intentado hacerla más resistente a la humedad, modificando el polímero o incluyendo otras sustancias en la composición polimérica, es decir, reticulando el
45 polímero. Tales modificaciones y adición de sustancias, sin embargo, hace al procedimiento de revestimiento por película líquida más difícil de controlar y, de forma importante, más caro. También, tales sustancias pueden necesitar un cribado cuidadoso a la vista de las legislaciones sobre seguridad alimentaria existentes para el envasado de alimentos. Por ejemplo, también se ha intentado curar por calor una capa de PVOH revestida por dispersión en relación con su secado, calentándola por encima de 100°C. Sin embargo, tal calor puede dañar el
50 sustrato de cartón revestido e influir negativamente sobre la calidad del revestimiento, por ejemplo induciendo defectos, tales como ampollas y grietas en el revestimiento de barrera a oxígeno. En consecuencia, todavía existe la necesidad de un material de envasado sin hoja metálica de aluminio más eficiente y robusto, es decir, fiable, también a variaciones moderadas en las condiciones de fabricación y manipulación, para el envasado aséptico de alimentos líquidos, por ejemplo de leche u otra bebida, material el cual proporciona suficientes propiedades de barrera en recipientes de envasado para el almacenamiento aséptico a largo plazo, en condiciones ambientales. Con la expresión "almacenamiento a largo plazo", en relación con la presente invención, se quiere decir que el recipiente de envasado debería ser capaz de conservar las cualidades del producto alimentario envasado, es decir, el valor nutricional, seguridad higiénica y sabor, en condiciones ambientales durante al menos 3 meses,
55 preferiblemente más tiempo.

El documento DE 4445193 A1 se refiere a laminados reciclables de papel o cartón revestido que tienen propiedades de barrera a oxígeno, sin embargo no para el envasado de tipo cartón de líquidos, revestidos con varias capas de

5 materiales una encima de la otra, primero una capa polimérica y sobre ella una capa metalizada, y a su vez, encima de la capa metalizada, un sobrerrevestimiento de polímero adicional. Las capas de material polimérico como se ejemplifican (EAA) no proporcionan realmente por sí mismas propiedades de barrera a oxígeno (véanse los ejemplos comparativos 1-4), pero se muestra que interactúan con la superficie de metalización para mejorar en conjunto las propiedades de barrera a oxígeno, en tanto que el polímero contenga grupos carboxílicos funcionales. Los polímeros como polietileno o policloruro de vinilo o policloruro de vinilideno no son deseables en el laminado de D1 por razones de reciclaje y de perfil medioambiental.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención superar o aliviar los problemas descritos anteriormente a la hora de producir un laminado de envasado de papel o de cartón sin hoja metálica para el envasado aséptico a largo plazo de alimento líquido o húmedo.

15 Es un objeto general de la invención proporcionar un laminado de envasado de papel o cartón sin hoja metálica, que tiene buenas propiedades de barrera a gas adecuadas para el envasado aséptico a largo plazo y buena adhesión interna entre las capas, que proporciona buena integridad de un recipiente de envasado fabricado a partir del laminado.

Especialmente, es un objeto proporcionar un laminado de envasado eficiente desde el punto de vista del coste, sin hoja metálica, a base de papel o de cartón, que proporcione buenas propiedades de barrera a gas de un recipiente de envasado, buena integridad del envase y buena adhesión interna entre las capas del laminado.

20 Es un objeto adicional de la invención proporcionar, con respecto a una hoja metálica de aluminio, un laminado de envasado eficiente desde el punto de vista del coste, sin hoja metálica, de papel o cartón, que tiene buenas propiedades de barrera a gas, buenas propiedades de barrera a vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna, con el fin de fabricar recipientes de envasado asépticos, impermeables a gases e impermeables a vapor de agua, que tienen buena integridad del envase.

25 Todavía un objeto adicional de la invención es proporcionar un laminado de envasado eficiente desde el punto de vista del coste y robusto, sin hoja metálica, a base de papel o cartón y termosellable, que tiene buenas propiedades de barrera a gas, buenas propiedades de barrera a vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna, con el fin de fabricar recipientes de envasado asépticos para el almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos a una calidad nutricional constante en condiciones ambientales.

30 Un objeto más específico según al menos algunas de las realizaciones de la invención es proporcionar un recipiente de envasado de líquidos eficiente desde el punto de vista del coste, sin hoja metálica, a base de papel o de cartón, que tiene buenas propiedades de barrera a gas y a vapor de agua, buenas propiedades de barrera a olores, y buena integridad para el envasado aséptico de leche, a almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientales.

Estos objetos se logran así según la presente invención mediante el material de envasado laminado, el recipiente de envasado y el método de fabricación del material de envasado, como se define en las reivindicaciones anejas.

35 Según un primer aspecto de la invención, los objetos generales se logran mediante un laminado de envasado que comprende una capa central de papel o cartón, una primera capa más externa impermeable a líquidos, termosellable de poliolefina, una segunda capa más interna impermeable a líquidos, termosellable de poliolefina, y, revestida directamente sobre y adyacente al lado interior de la capa central de papel o cartón, una capa barrera a gas oxígeno formada mediante revestimiento por película líquida de una composición líquida de barrera a gas y secado subsiguiente, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico disperso o disuelto en un medio acuoso o disolvente, en el que el laminado de envasado comprende además una capa de barrera depositada en forma de vapor revestida sobre una película de sustrato polimérico, película de sustrato polimérico la cual comprende opcionalmente la capa más interna termosellable de poliolefina, en el que la capa de barrera depositada en forma de vapor se coloca entre dicha capa de barrera a gas oxígeno y la capa más interna termosellable de poliolefina, y en el que la película revestida con la capa de barrera depositada en forma de vapor está unida a la capa central revestida con una barrera a gas oxígeno mediante una capa polimérica intermedia.

40 De este modo, era de esperar que, a fin de alcanzar el nivel requerido de propiedades de barrera a oxígeno en un recipiente de envasado final para el almacenamiento aséptico a largo plazo, el aglutinante polimérico de barrera a gas revestible por película líquida, por ejemplo PVOH, tuviese que ser mejorado por nuevos medios o por algunos de los métodos de modificación conocidos, es decir, la adición de una sustancia de reticulación o mediante curado térmico. Aún más, sería incierto si la mejora en la barrera a oxígeno sería suficientemente fuerte para el envasado aséptico y el almacenamiento ambiental a largo plazo.

Un laminado de envasado para uso en recipientes de envasado para el almacenamiento aséptico a largo plazo también necesita propiedades mejoradas de barrera a vapor de agua.

55 Con propiedades de barrera a vapor de agua se quiere decir una barrera frente a vapor de agua que emigra lentamente a través del material, es decir, no las propiedades inmediatas de barrera a líquido. Como ejemplo, las

poliolefinas termosellables, tales como los polietilenos de baja densidad preferidos (LDPEs o LLDPEs), son barreras para líquidos, y son adecuados como capas más externas para proteger el interior de cartón de un laminado frente al producto líquido introducido o frente a condiciones húmedas fuera del envase, tal como en almacenamiento con humedad elevada o en frío. Sin embargo, el polietileno de baja densidad tiene propiedades de barrera a vapor de agua comparablemente bajas, es decir, realmente no tiene capacidad, a un grosor razonable, de soportar la migración lenta a largo plazo de vapor de agua a través del laminado durante el transporte y almacenamiento. Las propiedades de barrera a vapor de agua son importantes durante el almacenamiento a largo plazo, debido a que también evitan que la humedad del producto alimentario líquido envasado escape de un recipiente de envasado lo que podría dar como resultado un menor contenido de producto alimentario líquido que el esperado en cada recipiente de envasado, cuando finalmente sea abierto por el consumidor. Posiblemente también, la composición y el sabor del producto podrían verse alterados al hacerse más concentrado. Además, al evitar que el vapor de agua emigre, escapando del recipiente de envasado, a la capa de papel o cartón, el laminado de envasado será capaz de mantener sus propiedades de rigidez durante un tiempo más prolongado. De este modo, es importante que el material de envasado tenga también suficientes propiedades de barrera a vapor de agua para que sea adecuado para el envasado aséptico a largo plazo de productos líquidos.

Se sabe que las capas metalizadas de aluminio delgadas, es decir, capas de metal de aluminio depositadas en forma de vapor, proporcionan barreras al vapor de agua. Sin embargo, cuando se fabrican laminados de envasado a base de papel, eficientes desde el punto de vista del coste, que comprenden tales capas, se ha observado que las propiedades de barrera a oxígeno no son suficientes.

La hoja metálica de aluminio convencional usada actualmente en recipientes de envasado comerciales para el envasado aséptico de alimentos líquidos tiene propiedades de barrera a vapor de agua y propiedades de barrera a oxígeno. Apenas hay alternativas de materiales adecuados eficientes desde el punto de vista del coste que proporcionen tanto barrera a oxígeno como barrera a vapor de agua fiables en comparación con la hoja metálica de aluminio.

Sin embargo, muy sorprendentemente, cuando se producen recipientes de envasado laminando dos de tales materiales barrera separados y diferentes entre sí, es decir, uno que tiene una capa de barrera de PVOH revestida por película líquida, y otro que tiene una capa de barrera depositada en forma de vapor, se encontró que no sólo se lograron suficientes propiedades de barrera a vapor de agua, sino también que las propiedades de barrera a oxígeno del laminado de envasado acabado, y en particular del envase final, mejoraron sorprendentemente y repentinamente fueron más que suficientes. La contribución de la capa de compuesto depositada en forma de vapor a las propiedades de barrera a oxígeno del laminado de envasado acabado debería haber sido insuficiente, pero fue mucho mayor que lo esperado y calculado, a partir de los valores de transmisión de oxígeno medidos separadamente en cada una de las capas de barrera. De hecho, la inclusión de una película con una capa de metal depositada en forma de vapor, que tiene por sí misma una transmisión de oxígeno más bien elevada, mejoró la barrera a oxígeno del laminado de envasado acabado en un factor de más de 2, en comparación con un laminado de envasado correspondiente sin la película depositada en forma de vapor.

Además, tras la conversión y conformación en un recipiente de envasado, se obtuvieron propiedades de barrera a oxígeno sinérgicas y además sorprendentemente mejoradas. Aunque la contribución de la inclusión de por ejemplo una capa metalizada a la barrera total a oxígeno del laminado de envasado acabado fue sorprendente, las propiedades de barrera a oxígeno en el envase final mejoraron incluso más en un factor de más de 20, en comparación con un recipiente de envasado procedente de un laminado correspondiente sin la película depositada en forma de vapor.

También se encontró más tarde que los defectos en la capa revestida por dispersión, que dan como resultado propiedades de barrera a oxígeno alteradas de muestras planas del laminado de envasado con la capa revestida por dispersión, se "reparan" o "sanan" de manera inesperada mediante la capa delgada de compuesto depositado en forma de vapor.

Este efecto reparador o sanador se ha observado por ejemplo cuando se usan diferentes calidades de cartón para laminados de envasado según la invención. Algunos grados de cartón parecen ser menos adecuados para el revestimiento por película líquida de una capa de barrera a oxígeno, por cuanto la barrera a gas oxígeno medida en el laminado de envasado plano puede variar mucho entre diferentes grados. Sin embargo, las diferencias se hacen más uniformes mediante la capa de barrera delgada depositada en forma de vapor adicional en el interior de la capa revestida por película líquida. Parece que se crean probablemente defectos como orificios de alfiler o microgrietas en la capa delgada revestida por película líquida cuando se reviste cartón de baja calidad, y que cuando se lamina a una capa delgada depositada en forma de vapor que tiene ciertas propiedades de barrera, estos defectos son sanados y no afectan mucho a las propiedades del envase final.

Se prefiere que el aglutinante polimérico dispersable o soluble usado para la presente invención sea un polímero que tenga por sí mismo propiedades de barrera a gas.

Preferiblemente, el polímero se selecciona del grupo que consiste en polímeros a base de alcohol vinílico, tales como PVOH o EVOH dispersable en agua, polímeros a base de ácido acrílico o ácido metacrílico (PAA, PMAA),

polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, quitosano u otros derivados de celulosa, policloruro de vinilideno dispersable en agua (PVDC) o poliésteres dispersables en agua, o combinaciones de dos o más de los mismos.

5 Más preferiblemente el aglutinante polimérico se selecciona del grupo que consiste en PVOH, EVOH dispersable en agua, polímeros a base de ácido acrílico o ácido metacrílico (PAA, PMAA), polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, quitosano u otros derivados de celulosa, o combinaciones de dos o más de los mismos.

10 En comparación con la hoja metálica de aluminio, PVOH como polímero de barrera de revestimiento por película líquida disfruta de muchas propiedades deseables, con el resultado de que es el material de barrera más preferido en la mayoría de los contextos. Entre éstas, se puede hacer mención de las buenas propiedades de formación de película, compatibilidad con alimentos y valor económico, junto con sus propiedades de barrera a oxígeno gaseoso elevadas. En particular, PVOH proporciona un laminado de envasado con propiedades de barrera a olores elevadas, lo que es especialmente importante para el envasado de leche.

15 Al igual que muchos otros polímeros de barrera concebibles, tales como, por ejemplo, almidón o derivados de almidón, el polialcohol vinílico se aplica de forma adecuada por medio de un procedimiento de revestimiento por película líquida, es decir, en forma de una dispersión o disolución acuosa o a base de disolventes que, al aplicarla, se extiende hasta una capa delgada uniforme sobre el sustrato, y después se seca. Sin embargo, se ha encontrado que un inconveniente en este procedimiento es que la dispersión polimérica líquida o disolución polimérica que se aplica sobre una capa central de papel o cartón puede penetrar en las fibras de la capa central que absorben líquidos. Hay un riesgo de que se formen orificios de alfiler, dependiendo de las características del cartón, si la capa aplicada es demasiado delgada, en relación con la eliminación de agua o disolvente para secar la capa de barrera aplicada.

20

Los sistemas acuosos tienen generalmente ciertas ventajas medioambientales. Preferiblemente, de igual manera, la composición líquida de barrera a gas se basa en agua, debido a que tal composición tiene habitualmente un mejor entorno de trabajo más amigable que los sistemas a base de disolventes.

25

Como se ha mencionado brevemente antes, se sabe cómo incluir un polímero compuesto con grupos ácido carboxílico funcionales, a fin de mejorar las propiedades de barrera a vapor de agua y a oxígeno de un revestimiento de PVOH. De forma adecuada, el polímero con grupos ácido carboxílico funcionales se selecciona de entre copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno-ácido metacrílico (EMAA), o sus mezclas. Una mezcla conocida de capas de barrera particularmente preferida consiste en PVOH, EAA, y un compuesto laminar inorgánico. Entonces se incluye en la capa de barrera el copolímero de EAA, en una cantidad de alrededor de 1-20% en peso, basado en el peso de revestimiento seco.

30

Se cree que las propiedades de barrera a oxígeno y a agua mejoradas resultan de una reacción de esterificación entre el PVOH y el EAA a una temperatura de secado mayor, con lo que el PVOH se reticula mediante cadenas poliméricas de EAA hidrófobas, que de ese modo se construyen en la estructura del PVOH. Sin embargo, tal mezcla es considerablemente más cara debido al coste de los aditivos. Además, el secado y el curado a temperaturas elevadas no se prefiere debido al riesgo de formación de grietas y ampollas en un revestimiento de barrera sobre un sustrato de cartón. La reticulación también se puede inducir por la presencia de compuestos polivalentes, por ejemplo compuestos metálicos tales como óxidos metálicos. Sin embargo, tales capas de barrera a gas revestidas por película líquida mejoradas todavía no son capaces por sí mismas de proporcionar un recipiente de envasado eficiente desde el punto de vista del coste y bien formado con suficientes propiedades de barrera a oxígeno para el envasado aséptico fiable a largo plazo en almacenamiento ambiental.

35

40

Últimamente se han desarrollado tipos especiales de polímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) dispersable en agua, y pueden ser concebibles para una composición de revestimiento líquida de barrera a oxígeno, según la invención. Los polímeros de EVOH convencionales, sin embargo, están destinados normalmente para la extrusión, y no es posible dispersarlos/disolverlos en un medio acuoso a fin de producir una película de barrera delgada revestida por película líquida de 5 g/m² o inferior, preferiblemente 3,5 g/m² o inferior. Se cree que el EVOH debería comprender una cantidad más bien elevada de unidades monoméricas de alcohol vinílico para que sea dispersable o soluble en agua, y que las propiedades deberían ser tan próximas a las de grados de PVOH de revestimiento por película líquida como fuera posible. Una capa de EVOH extruída no es una alternativa a EVOH revestido por película líquida, debido a que tiene inherentemente menos propiedades similares a PVOH que los grados de EVOH para el revestimiento por extrusión, y debido a que no se puede aplicar en una cantidad de coste eficiente por debajo de 5 g/m² como una única capa mediante revestimiento por extrusión o laminación por extrusión, es decir, requiere capas de unión coextruídas, que generalmente son polímeros muy caros. Además, las capas extruídas muy delgadas se enfrían demasiado rápidamente y no contienen suficiente energía térmica para sostener una unión suficiente de laminación a las capas adyacentes.

45

50

55

Otros ejemplos de aglutinantes poliméricos que proporcionan propiedades de barrera a oxígeno, adecuados para el revestimiento por película líquida, son los polisacáridos, en particular almidón o derivados de almidón, tales como preferiblemente almidón oxidado, almidón catiónico y almidón hidroxipropilado. Los ejemplos de tales almidones

modificados son almidón de patata oxidado con hipoclorito (Raisamyl 306 de Raisio), almidón de maíz hidroxipropilado (Cerestar 05773) etc. Sin embargo, se sabe que también otras formas de almidón y derivados proporcionan en cierto grado propiedades de barrera a gas.

5 Ejemplos adicionales de aglutinantes poliméricos son revestimientos de barrera a gas que comprenden mezclas de polímeros que contienen ácido carboxílico, tales como polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, y polímeros polialcohólicos, tales como PVOH o almidón, que se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-608808, EP-A-1086981 y WO 2005/037535. Para la resistencia a humedad elevada, se prefiere, como se menciona anteriormente, una reacción de reticulación de estos aglutinantes poliméricos.

10 También las mezclas con sólo una pequeña relación de mezclamiento de uno de los componentes, e incluso composiciones de uno solo de estos componentes, proporcionan propiedades de barrera a oxígeno en una composición de revestimiento acuosa.

15 Sin embargo, muy preferiblemente, el polímero de barrera a gas es PVOH, debido a que tiene todas las buenas propiedades mencionadas anteriormente, es decir, propiedades de formación de película, propiedades de barrera a gas, eficiencia de coste, compatibilidad con alimentos, y propiedades de barrera a olores. Una composición de barrera a gas a base PVOH se comporta mejor cuando el PVOH tiene un grado de saponificación de al menos 98%, preferiblemente al menos 99%, aunque PVOH con menores grados de saponificación también proporcionará propiedades de barrera a oxígeno.

Según una realización preferida, la composición líquida comprende adicionalmente partículas inorgánicas a fin de mejorar adicionalmente las propiedades de barrera a gas oxígeno.

20 El material de aglutinante polimérico se puede mezclar preferiblemente, por ejemplo, con un compuesto inorgánico que tiene forma laminar, o en forma de copos. Mediante una colocación en capas de las partículas inorgánicas con forma de copos, una molécula de oxígeno gaseoso tiene que migrar un camino más largo, vía una ruta tortuosa, a través de la capa de barrera a oxígeno, que la ruta lineal normal a través de la capa de barrera.

25 Cuando se emplean partículas laminares inorgánicas, puede ser posible usar un aglutinante polimérico que no tenga, o tenga unas propiedades de barrera a oxígeno sustancialmente menores. Los ejemplos de tales otros aglutinantes no de barrera son otros polímeros con elevado enlace de hidrógeno que tienen una cantidad elevada de grupos que se enlazan a hidrógeno, como grupos hidroxilo, grupos amino, grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilato, grupos ion sulfonato, grupos amonio, y similares. Los ejemplos específicos de tales aglutinantes poliméricos no de barrera son, entre otros, derivados de celulosa tales como hidroximetil (o etil) celulosa, amilopectina, y otros derivados de polisacáridos, polietilenimina, polialilamina, etc.

30 Preferiblemente, el compuesto laminar inorgánico es un denominado compuesto de nanopartículas disperso en un estado exfoliado, es decir, las láminas del compuesto inorgánico en capas se separan entre sí mediante un medio líquido. De este modo, el compuesto en capas se puede hinchar o escindir preferiblemente por la dispersión o disolución polimérica, dispersión la cual ha penetrado en la estructura en capas del material inorgánico. También se puede hinchar por un disolvente antes de añadirlo a la disolución polimérica o dispersión polimérica. De este modo, el compuesto laminar inorgánico se dispersa en un estado deslaminado en una composición líquida de barrera a gas y en la capa de barrera seca. La expresión minerales de arcilla incluye minerales del tipo caolinita, antigorita, esmectita, vermiculita, bentonita o mica, respectivamente. De forma específica, se pueden mencionar como minerales de arcilla adecuados laponita, caolinita, diquita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, hectorita, saponita, sauconita, mica tetrasilícica de sodio, teniolita sódica, mica común, margarita, vermiculita, flogopita, xantofilita, y similares. Las nanopartículas especialmente preferidas son aquellas de montmorillonita, muy preferidas montmorillonita purificada o montmorillonita intercambiada con sodio (Na-MMT). El compuesto laminar inorgánico de tamaño nanométrico o mineral de arcilla tiene preferiblemente una relación de aspecto de 50-5000, y un tamaño de partículas de hasta alrededor de 5 µm en el estado exfoliado.

45 Preferiblemente, las partículas inorgánicas consisten principalmente en tales partículas de bentonita laminares que tienen una relación de aspecto de 50 a 5000.

50 Preferiblemente, la capa de barrera incluye de alrededor de 1 a alrededor de 40% en peso, más preferiblemente de alrededor de 1 a alrededor de 30% en peso, y lo más preferible de alrededor de 5 a alrededor de 20% en peso, de compuesto laminar inorgánico, basado en el peso de revestimiento seco. Si la cantidad es demasiado baja, las propiedades de barrera a gas de la capa de barrera revestida y seca no mejorarán notablemente en comparación a cuando no se usa compuesto laminar inorgánico. Si la cantidad es demasiado elevada, la composición líquida será más difícil de aplicar como revestimiento y más difícil de manipular en tanques de almacenamiento y conductos del sistema aplicador. Preferiblemente, la capa de barrera incluye de alrededor de 99 a alrededor de 60% en peso, más preferiblemente de alrededor de 99 a alrededor de 70% en peso, y lo más preferible de alrededor de 95 a alrededor de 80% en peso del polímero basado en el peso de revestimiento seco. En la composición de barrera a gas se puede incluir un aditivo, tal como un estabilizante de la dispersión o similar, preferiblemente en una cantidad no mayor que alrededor de 1% en peso basado en el revestimiento seco. El contenido seco total de la composición es preferiblemente de 5 a 15% en peso, más preferiblemente de 7 a 12% en peso.

- Según una realización preferida diferente, las partículas inorgánicas consisten principalmente en partículas de talco laminares que tienen una relación de aspecto de 10 a 500. Preferiblemente, la composición comprende una cantidad de 10 a 50% en peso, más preferiblemente de 20 a 40% en peso de las partículas de talco, basado en el peso seco. Por debajo de 20% en peso, no hay incremento significativo en las propiedades de barrera a gas, mientras que por encima de 50% en peso, la capa revestida puede ser más frágil y rompible debido a que hay menos cohesión interna entre las partículas en la capa. El aglutinante polimérico parece estar en una cantidad demasiado baja para rodear y dispersar las partículas y laminarlas entre sí en la capa. El contenido seco total de tal composición líquida de barrera de PVOH y partículas de calcio puede estar entre 5 y 25% en peso.
- También se sabe desde el documento WO 03/031720 que se pueden lograr propiedades de barrera a oxígeno sorprendentemente buenas cuando se hace uso de partículas de sílice coloidal que presentan un tamaño de partículas de 3-150 nm, preferiblemente 4-100 nm, e incluso más preferido 5-70 nm, partículas las cuales son preferiblemente amorfas y esféricas. Además, el uso de partículas de sílice coloidal tiene la ventaja de que la composición líquida de barrera se puede aplicar a un contenido seco de 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso, e incluso más preferido 24-31% en peso, con lo que disminuye la demanda de secado enérgico.
- Alternativas menos preferidas de partículas inorgánicas según la invención son partículas de caolín, mica, carbonato de calcio, etc.
- El aglutinante polimérico preferido, también cuando se emplea en partículas inorgánicas para proporcionar propiedades de barrera a oxígeno, es PVOH, parcialmente debido a sus propiedades ventajosas mencionadas anteriormente. Además, PVOH es ventajoso desde el punto de vista del mezclamiento, es decir, es generalmente fácil de dispersar o exfoliar partículas inorgánicas en una disolución acuosa de PVOH para formar una mezcla estable de PVOH y partículas, permitiendo así una buena película revestida con una composición y morfología homogéneas.
- Preferiblemente, según la invención, la mencionada capa de barrera a oxígeno gaseoso se aplica en una cantidad total de 0,1 a 5 g/m², preferiblemente de 0,5 a 3,5 g/m², más preferiblemente de 0,5 a 2 g/m², de peso seco. Por debajo de 0,1 g/m², no se lograrán propiedades de barrera a gas en absoluto, mientras que por encima de 5 g/m², la capa revestida no producirá eficiencia de coste al laminado de envasado, debido al coste elevado de los polímeros de barrera en general y debido al elevado coste energético para evaporar el líquido. Un nivel reconocible de barrera a oxígeno se logra mediante PVOH a 0,5 g/m² y superior, y se logra un buen balance entre las propiedades de barrera y los costes entre 0,5 y 3,5 g/m².
- Según una realización preferida de la invención, la capa de barrera a oxígeno gaseoso se aplica en dos etapas consecutivas con secado intermedio, como dos capas de partes. Cuando se aplica como dos capas de partes, cada capa se aplica de forma adecuada en cantidades de 0,1 a 2,5 g/m², preferiblemente de 0,5 a 1 g/m², y permite una capa total de mayor calidad a partir de una menor cantidad de composición líquida de barrera a gas. Más preferiblemente, las dos capas de partes se aplican en una cantidad de 0,5 a 2 g/m² cada una, preferiblemente de 0,5 a 1 g/m² cada una.
- Según la invención, la capa de barrera a oxígeno gaseoso se reviste directamente sobre, y adyacente a, la capa central de papel o cartón. La capa de papel asegura que la humedad migre hacia fuera a través del material de envasado laminado y no sea atrapada en la capa de barrera a oxígeno gaseoso revestida por película líquida sensible a la humedad, sino que sea transportada adicionalmente vía la capa de papel hacia el exterior del recipiente de envasado. La capa de papel elimina por respiración la humedad de la capa de barrera adyacente y mantiene el contenido de humedad en la capa de barrera a un nivel bajo casi constante durante un tiempo prolongado.
- Una capa central de papel o cartón para uso en la invención tiene habitualmente un grosor de alrededor de 100 μm hasta alrededor de 600 μm, y un peso de superficie de aproximadamente 100-500 g/m², preferiblemente alrededor de 200-300 g/m², y puede ser un papel o cartón convencional de calidad de envasado adecuada.
- Para el envasado a largo plazo, aséptico, de bajo coste, de alimento líquido, se puede usar un laminado de envasado más delgado, que tiene una capa central de papel más delgada. Los recipientes de envasado hechos de tales laminados de envasado no se forman por plegamiento y son más parecidos a saquitos flexibles con forma de almohada. Un papel adecuado para tales envases en forma de saquitos tiene habitualmente un peso de superficie de alrededor de 50 a alrededor de 140 g/m², preferiblemente de alrededor de 70 a alrededor de 120 g/m², más preferiblemente de 70 a alrededor de 110 g/m².
- Los termoplásticos adecuados para las capas impermeables a líquidos termosellables más externa y más interna son poliolefinas, preferiblemente polietilenos, y muy preferiblemente polietilenos de baja densidad, tales como, por ejemplo, LDPE, LDPE lineal (LLDPE), o polietilenos metalocénicos de catalizador de un solo sitio (m-LLDPE), o sus mezclas.
- La capa de barrera depositada en forma de vapor se aplica por medio de una deposición de vapor física (PVD) o deposición de vapor química (CVD) sobre una película de sustrato polimérico.

ES 2 401 410 T3

Las capas depositadas en forma de vapor delgadas según la invención tienen un grosor nanométrico, es decir, tienen un grosor que se cuenta muy adecuadamente en nanómetros, por ejemplo de 5 a 500 nm (50 a 5000 Å), preferiblemente de 5 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm, y lo más preferible de 5 a 50 nm.

5 Generalmente, por debajo de 5 nm, las propiedades de barrera pueden ser demasiado bajas para ser útiles, y por encima de 200 nm, el revestimiento es menos flexible y, de este modo, tiene más tendencia al craqueo cuando se aplica sobre un sustrato flexible.

10 Habitualmente, tal revestimiento mediante deposición en forma de vapor que tiene propiedades de barrera se obtiene de un compuesto metálico o un compuesto metálico inorgánico. También hay revestimientos de barrera depositados en forma de vapor orgánicos, tales como revestimientos por deposición de vapor a base de carbono, por ejemplo capas de carbono amorfo o los denominados revestimientos de carbono semejantes a diamante, que pueden ser ventajosos para laminados de envasado y recipientes de envasado según la invención.

15 Preferiblemente, la capa depositada en forma de vapor delgada consiste sustancialmente en aluminio metálico. Tal capa metálica delgada depositada en forma de vapor tiene preferiblemente un grosor de 5 a 50 nm, más preferiblemente de 5-30 nm, que corresponde a menos de 1% del material de aluminio metálico presente en la hoja metálica de aluminio de grosor convencional, es decir, 6,3 μm.

Preferiblemente, se lleva a cabo una etapa de tratamiento superficial de la película de sustrato antes de revestir mediante deposición en forma de vapor, especialmente metalizar, la película de sustrato, por ejemplo mediante bombardeo de la superficie con iones.

20 Preferiblemente, la capa metalizada tiene una densidad óptica (OD) de 1,8 a 3,0, preferiblemente de 2,0 a 2,7. A una densidad óptica menor que 1,8, las propiedades de barrera de la película metalizada son demasiado bajas. Por encima de 3,0, por otro lado, la capa de metalización se hace demasiado frágil, y la termoestabilidad durante el proceso de metalización será demasiado baja debido a una mayor carga térmica cuando se metaliza la película de sustrato durante un tiempo más prolongado. La calidad del revestimiento y la adhesión se verán entonces
25 claramente afectadas de forma negativa. De este modo, se ha encontrado un óptimo entre estos valores, preferiblemente entre 2,0 y 2,7.

Un revestimiento preferible adicional es un revestimiento de óxido de aluminio que tiene la fórmula AlO_x , en la que x varía de 1,0 a 1,5, preferiblemente Al_2O_3 . Preferiblemente, el grosor de tal revestimiento es de 5 a 300 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm, y lo más preferible de 5 a 50 nm.

30 Normalmente, una capa metalizada de aluminio tiene inherentemente una porción superficial delgada que consiste en un óxido de aluminio, debido a la naturaleza del procedimiento de revestimiento por metalización usado.

Una capa de metalización de revestimiento delgada, o una capa de un compuesto metálico inorgánico, se aplica preferiblemente por medio de deposición de vapor a vacío, pero también se puede aplicar de forma menos preferible mediante otros métodos generalmente conocidos en la técnica que tienen una menor productividad, tal como electrochapado o pulverización iónica. El metal más preferido según la presente invención es aluminio, aunque se puede usar según la invención cualquier otro metal capaz de ser depositado en vacío, electrochapado o pulverizado de forma iónica. De este modo, también son concebibles metales menos preferidos y menos habituales tales como Au, Ag, Cr, Zn, Ti o Cu. Generalmente, los revestimientos delgados de metal o una mezcla de metal y óxido metálico proporcionan propiedades de barrera frente al vapor de agua, y se usan cuando la función deseada es prevenir que el vapor de agua migre a y a través de la película de múltiples capas o el laminado de envasado. Lo más preferible, el metal en una metalización o revestimiento con metal inorgánico es aluminio (Al). Otros ejemplos de compuestos inorgánicos de aluminio son óxido de aluminio, nitruro y carburo de aluminio, o una mezcla de estos.

45 Aunque las capas de aluminio metálico o de óxido de aluminio, o sus mezclas, son preferidas según la invención, también pueden ser adecuadas para llevar a cabo la invención otras capas de compuestos metálicos inorgánicos depositadas en forma de vapor. También pueden ser adecuados para la invención compuestos similares de semimetales tales como silicio, y se incluyen mediante la expresión compuestos metálicos inorgánicos, en tanto que sean costosamente eficientes y tengan al menos cierto nivel bajo de propiedades de barrera a oxígeno.

50 Algunos de estos revestimientos inorgánicos se pueden aplicar por medio de un método de deposición en forma de vapor química potenciada por plasma (PECVD), en el que el vapor de metal o de compuesto metálico se deposita sobre el sustrato en circunstancias más o menos oxidantes. Los revestimientos de óxido de silicio se pueden aplicar, por ejemplo, mediante un procedimiento de PECVD.

Según otra realización preferida, según la invención, el revestimiento por deposición en forma de vapor puede ser una capa de barrera delgada a base de carbono. Tales capas a base de carbono se pueden revestir por medio de un procedimiento de revestimiento por plasma, dando como resultado un revestimiento de polímero hidrocarbonado, denominado como revestimientos de carbono amorfo o de carbono semejante a diamante (DLC).

55 La película del sustrato polimérico puede comprender cualquier película polimérica de cualquier polímero adecuado para el revestimiento mediante deposición de vapor, y de cualquier grosor, en tanto que proporcionará un recipiente

de envasado que tiene buenas propiedades de barrera y propiedades de integridad en la manipulación y distribución. La elección de la película de sustrato afecta sin embargo a los costes del material de envasado resultante y de los recipientes de envasado en gran medida, de manera que se prefieren películas de sustrato a base de polietileno. Sin embargo, las películas que incluyen por ejemplo politereftalato de etileno (PET), poliamida (PA) u otros polímeros termoplásticos también son factibles dentro del alcance de la invención, dependiendo del precio. Tales películas comercialmente disponibles están a menudo orientadas biaxialmente. Tales películas constituyen una alternativa más cara, también debido al hecho de que no son en sí mismas termosellables, sino que necesitan una capa sellante por calor adicional aplicada a un lado, habitualmente aplicada por medio de revestimiento por extrusión cuando se laminan en un laminado de envasado. La película de sustrato puede estar orientada o no orientada, dependiendo de la elección de polímero, y se puede producir por medio de métodos de fabricación de películas mediante soplado por extrusión o por medio de métodos de fabricación de películas mediante moldeo por extrusión.

Según una realización preferida de la invención, la capa de barrera revestida por deposición en forma de vapor se aplica sobre una película de sustrato polimérico que incluye dicha capa polimérica termosellable más interna.

Preferiblemente, la película del sustrato polimérico se basa en una poliolefina. Preferiblemente, la capa polimérica termosellable más interna consiste principalmente en polietileno de baja densidad, preferiblemente polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Más preferiblemente, la película del sustrato polimérico es una película monoorientada que comprende dicho polímero termosellable más interno. Monoorientando la película, se obtiene en la película un módulo de Young incrementado así como un alargamiento en la ruptura disminuido. Esto hará posible revestir mediante deposición en forma de vapor incluso una película muy delgada, y manipularla en un procedimiento de laminación. Además, tal película puede contribuir también a la rigidez en el material laminado final, a pesar de ser muy delgada.

Incluso más preferiblemente, la película monoorientada comprende en la mayoría diversos tipos de polietilenos de baja densidad, preferiblemente polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Preferiblemente la película monoorientada tiene un grosor de 20 μm o inferior, más preferiblemente 15 μm o inferior.

Preferiblemente, la etapa de orientación monoaxial de la película de sustrato polimérico se lleva a cabo por medio de un método de orientación y relajación combinado que implica al menos 10 rodillos de orientación, de los cuales los primeros y últimos rodillos incluyen rodillos accionados, y los rodillos entre medias son rodillos pasivos no accionados. Mediante este método, tiene lugar un estiramiento y relajación durante el procedimiento cuando las tensiones en la película lo permiten y lo requieren, sin romper la banda, por ayuda de los rodillos de estiramiento que funcionan pasivamente. Mediante este método, también se puede incrementar la velocidad del proceso de orientación para incrementar adicionalmente la eficiencia del coste del sustrato de película monoorientada.

Preferiblemente, la película de sustrato polimérico está orientada a una relación de 2-7, preferiblemente de 2-4, más preferiblemente de 2-3, y, preferiblemente, la película de sustrato polimérico adquiere entonces un alargamiento en la ruptura menor que 400%, preferiblemente menor que 300%, más preferiblemente menor que 200%.

De este modo, el módulo de Young varía de alrededor de 250-300 MPa a una relación de orientación de 2, hasta 700-800 MPa para una relación de orientación de alrededor de 6-7. El alargamiento en la ruptura disminuye de alrededor de 400% a menos de 100% cuando se incrementa la relación de 2 a 7.

Generalmente, el módulo de Young incrementa con la relación de orientación, mientras que el alargamiento en la ruptura disminuye con la relación de orientación. Se ha desarrollado una buena película a una relación de orientación de alrededor de 3, dando como resultado una película que proporciona buena elasticidad, resistencia e integridad en un recipiente de envasado fabricado a partir de un laminado de envasado que comprende la película en su lado más interno. Usando otros tipos y grados de polietilenos de baja densidad, se pueden preferir como alternativa relaciones de orientación más elevadas.

Según una realización preferida, la película monoorientada comprende una capa epidérmica de una poliolefina modificada, o el denominado polímero adhesivo, sobre cuya capa epidérmica se deposita en forma de vapor la capa de barrera revestida mediante deposición en forma de vapor de un compuesto metálico, compuesto metálico inorgánico o compuesto a base de carbono.

Los ejemplos de tales poliolefinas modificadas se basan en copolímeros de LDPE o LLDPE, o, preferiblemente, copolímeros de injerto con unidades monoméricas que contienen grupos funcionales, tales como grupos funcionales carboxílicos o glicídicos, 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-(met)acrilato de glicidilo (EG(M)A) o polietileno injertado con MAH (MAH-g-PE). Otro ejemplo de tales polímeros modificados o polímeros adhesivos son los denominados ionómeros o polímeros ionoméricos. Preferiblemente, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) o un copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA).

La película depositada en forma de vapor se une a la capa de papel o cartón revestida con una barrera a oxígeno gaseoso mediante una capa polimérica intermedia, preferiblemente una capa de polímero termoplástico, y más preferiblemente seleccionada de poliolefinas y copolímeros a base de poliolefinas, conocidos a menudo como polímeros adhesivos, especialmente LDPE o polímeros o copolímeros a base de polietileno, o polímeros adhesivos.

5 A fin de mejorar adicionalmente la barrera a la luz de un laminado de envasado según la invención, si es necesario, se pueden mezclar pigmentos o partículas que absorben la luz en la capa de unión termoplástica intermedia. Un ejemplo preferido de tales partículas que absorben la luz es negro de humo. El color negro de la capa de unión intermedia se oculta entonces ventajosamente hacia el exterior por la capa de cartón, y hacia el lado interno del laminado por una capa metalizada, por ejemplo aluminio.

10 Para laminados de envasado de segmentos de bajo coste más delgados, que tienen una capa central de papel más delgada, la capa de unión termoplástica intermedia comprende preferiblemente además partículas inorgánicas en forma de pigmentos blancos que reflejan la luz, para mejorar las propiedades de barrera a la luz del laminado de envasado. Adicionalmente, o como alternativa, la película de sustrato polimérico para la deposición en forma de vapor comprende además partículas inorgánicas en forma de pigmentos negros que absorben la luz, para mejorar las propiedades de barrera a la luz del laminado de envasado, preferiblemente negro de humo. El color negro de la película más interna que absorbe la luz se oculta entonces ventajosamente frente al exterior por una capa metalizada y/o la capa de unión intermedia pigmentada de blanco.

15 Para laminados de envasado de mayor comportamiento, por ejemplo que requieren un período de caducidad aséptica más prolongado para productos más sensibles, es posible por supuesto añadir otras capas de barrera. Una forma simple de, por ejemplo, incrementar adicionalmente las propiedades de barrera a oxígeno del laminado de envasado sería usar una capa de unión termoplástica que incluya una capa de capa de barrera extruible en fundido, para la unión de la película interior revestida por deposición en forma de vapor al cartón revestido de barrera de película líquida entre sí. De esta manera, lo único que hay que cambiar a fin de producir un laminado de envasado de mayor comportamiento sería incluir capa o capas poliméricas de extrusión en fundido adicionales en el proceso de conversión en la etapa de laminación (por ejemplo una capa de barrera adicional y posiblemente una o dos capas de atadura de coextrusión en fundido). Todo lo demás permanecería igual, con respecto a materias primas y proceso de conversión.

20 Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un recipiente de envasado fabricado a partir del laminado de envasado de la invención, que tiene propiedades tales como bajas velocidades de permeación de oxígeno y de vapor de agua, integridad del envase y adhesión interna entre capas del laminado, propiedades las cuales son comparables a aquellas de los recipientes de envasado convencionales con hoja metálica de aluminio, comercialmente disponibles hoy para el envasado de alimentos líquidos.

25 Según todavía un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para fabricar el laminado de envasado como se define en la reivindicación 29 independiente.

30 De este modo, el método comprende las etapas de proporcionar una capa central de papel o cartón, proporcionar una composición líquida de barrera a gas que contiene un aglutinante polimérico disperso o disuelto en un medio líquido acuoso o a base de disolvente, formar una capa de barrera a oxígeno gaseoso delgada que comprende dicho aglutinante polimérico revistiendo directamente la composición líquida sobre un primer lado de dicha capa central de papel o cartón y secando subsiguientemente para evaporar el líquido, laminar una película revestida con una capa de barrera depositada en forma de vapor al lado interno de la capa de barrera a oxígeno gaseoso por medio de una capa polimérica intermedia, proporcionar una capa más interna de una poliolefina termosellable dentro de la capa de barrera depositada en forma de vapor, comprendiendo opcionalmente la capa más interna la película de sustrato polimérico, y proporcionar una capa más externa de una poliolefina termosellable fuera de la capa central.

35 La composición líquida de barrera a gas se reviste directamente sobre el lado interno de la capa de papel o cartón. Debido a que el producto alimentario envasado es, o contiene, un líquido, hay un transporte constante de vapor de agua a través del laminado desde el interior hacia el exterior, así que es mejor permitir que el vapor de agua escape hacia fuera a través de la capa revestida por película líquida y continúe hacia fuera en lugar de rápidamente a través de la capa de papel. Si la capa de papel se reviste mediante una capa de polímero, el vapor de agua se mantiene y es atrapado durante más tiempo en el interior de la capa de papel, elevando la humedad relativa en la capa de barrera revestida por película líquida. De este modo, es deseable que la capa revestida por película líquida esté directamente adyacente a la capa de papel.

40 Según un método preferido de la invención, la capa de barrera a oxígeno gaseoso se aplica como dos capas de partes en dos etapas subsiguientes, con secado intermedio. Cuando se aplica como dos capas de partes, cada capa se aplica en cantidades de 0,1 a 2,5 g/m², preferiblemente de 0,5 a 1 g/m².

45 Según una realización de la invención, el método comprende además las etapas de proporcionar una película de sustrato polimérico y depositar en forma de vapor una capa de barrera sobre la película de sustrato polimérico.

55 Generalmente, la película de sustrato polimérico para la deposición de forma de vapor es una película de polímero termoplástico, preferiblemente una película a base de poliolefina.

Según una realización preferida del método de la invención, la película de sustrato polimérico para el revestimiento mediante deposición en forma de vapor es una película que incluye la capa termosellable más interna, y más preferiblemente, la película consiste principalmente en capas termosellables. La película según la invención se fabrica preferiblemente mediante soplado de la película por extrusión, debido a la fiabilidad y eficiencia del coste en ese procedimiento. Sin embargo, las películas fabricadas mediante moldeo de película también caen dentro del alcance de la invención.

Según una realización muy preferida del método de la invención, el método comprende además la etapa de monoorientar una película de sustrato polimérico para el revestimiento mediante deposición en forma de vapor de un compuesto metálico, comprendiendo la película de sustrato polimérico mayoritariamente polietilenos de baja densidad.

Preferiblemente, la película de sustrato polimérico, que comprende mayoritariamente polietilenos de baja densidad, está monoorientada a un grosor de 20 μm o menos, más preferiblemente 15 μm o menos.

Según una realización preferida, la película de sustrato polimérico comprende una capa epidérmica de poliolefina modificada con grupos carboxílicos, tal como copolímero de etileno, o copolímero de injerto, con unidades de monómero de ácido acrílico o ácido metacrílico, sobre cuya capa epidérmica se deposita en forma de vapor el metal o compuesto metálico inorgánico. Lo más preferible, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA). Preferiblemente, la capa epidérmica es muy delgada, es decir, de 0,5 a 5 μm , más preferiblemente de 1 a 3 μm .

Preferiblemente, la capa del compuesto depositado en forma de vapor tiene un grosor de 5 a 500 nm (de 50 a 5000 Å).

Preferiblemente, el método de la invención comprende además la etapa de laminar por extrusión la película de sustrato polimérico depositado en forma de vapor al lado interno de la capa de barrera a oxígeno gaseoso, por medio de una capa de unión polimérica intermedia, preferiblemente una capa de unión polimérica termoplástica. El comportamiento de barrera a oxígeno de la capa de barrera a oxígeno revestida por película líquida mejora significativamente cuando se reviste o lamina a una capa adyacente de polímero, preferiblemente termoplástico, y tal capa también contribuye a una resistencia al abuso global incrementada del laminado de envasado. En el caso del almacenamiento a largo plazo y transporte de envasado aséptico, es muy importante que el recipiente de envasado tenga suficiente resistencia y resistencia al abuso para las circunstancias del transporte y manipulación. Preferiblemente, tales capas de unión termoplásticas intermedias se seleccionan entre poliolefinas y polímeros a base de poliolefinas. En el caso de laminación por extrusión de un sustrato revestido con aluminio metálico u óxido de aluminio, la capa de unión intermedia es ventajosamente un LDPE convencional. La capa de unión intermedia también proporciona una contribución importante al grueso termoformable interior de los materiales poliméricos termosellables, lo que a su vez contribuye a la buena calidad de los cierres en un recipiente de envasado. Se ha encontrado que una cantidad preferible de la capa de unión polimérica intermedia es de 7 a 20, preferiblemente de 10 a 18 μm .

Según una realización alternativa, el método comprende en su lugar las etapas adicionales de revestir por película líquida una capa de unión polimérica, preferiblemente termoplástica, intermedia sobre la capa de barrera a oxígeno gaseoso aplicada, una etapa de secado, y etapas subsiguientes de laminar por calor y presión la película de sustrato polimérico, revestida con el compuesto metálico depositado en forma de vapor, a la capa de unión polimérica intermedia. Para tal laminación por calor y presión, la capa de unión revestida por película líquida intermedia es ventajosamente un polímero adhesivo, tal como copolímeros a base de poliolefina o copolímeros de injerto con unidades monoméricas de ácido (met)acrílico o anhídrido maleico. La última realización se puede usar ventajosamente en casos en los que el grosor de la capa de unión polimérica intermedia puede ser menor, y en los que los requisitos en la resistencia al abuso no son tan elevados, por ejemplo preferiblemente de 2 a 12 μm , preferiblemente de 5 a 10 μm .

EJEMPLOS Y DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

En lo siguiente, se describirán realizaciones preferidas de la invención con referencia a los dibujos, de los cuales:

La Fig. 1 y 1b muestran esquemáticamente, en sección transversal, realizaciones primera y segunda de un laminado de envasado producido según la invención,

la Fig. 2a y 2b muestran un método para fabricar los laminados de envasado descritos en las Figuras 1a y 1b,

La Fig. 3 muestra una vista en diagrama de una planta para el soplado por coextrusión y la monoorientación subsiguiente de una película de sustrato polimérico preferida según la invención,

la Fig. 4 muestra una vista en diagrama de una planta para la deposición en forma de vapor de un metal o compuesto inorgánico metálico preferido sobre la película de sustrato polimérico producida en la Fig. 3,

la Fig. 5a y 5b muestran ejemplos de recipientes de envasado producidos a partir del laminado de envasado según la invención,

la Fig. 6 muestra el principio de cómo tales recipientes de envasado se fabrican a partir del laminado de envasado en un procedimiento continuo de formación, llenado y cierre,

5 la Fig. 7 muestra cómo una película metalizada en el interior del laminado de envasado influye en la transmisión de oxígeno en un laminado de envasado plano y en un recipiente de envasado acabado,

la Fig. 8 muestra cómo un clima con mayor humedad influye en la transmisión de oxígeno del laminado de envasado plano, y

10 la Fig. 9 muestra cómo la transmisión de oxígeno de un laminado de envasado según la invención, que tiene una película metalizada en el interior, varía para diferentes grados de cartón, frente a un laminado de envasado sin la película metalizada depositada en forma de vapor en el interior.

EJEMPLO 1

15 Se produjo un laminado de envasado mediante revestimiento por película líquida de $2 \times 1 \text{ g/m}^2$ de una composición acuosa de barrera a gas de PVOH disuelto y disperso y 10% en peso de arcilla bentonítica, calculado en materia seca, en dos etapas consecutivas con secado entremedias, sobre un cartón 320 mN CLC/C de Frövi.

20 Preparación de la composición acuosa de barrera a gas: Se mezcla una dispersión acuosa de alrededor de 1-5% en peso de partículas de montmorillonita laminares exfoliadas (Kunipia F de Kunimine Kogyo Co.), que tiene una relación de aspecto de alrededor de 50-5000, con una disolución acuosa de alrededor de 10% en peso de PVOH (Mowiol 15-99, que tiene un grado de saponificación por encima de 99%) a 60-90°C durante 1-8 horas. La dispersión de partículas minerales laminares exfoliadas se puede estabilizar por medio de un aditivo estabilizante. Como alternativa, las partículas minerales laminares se exfolian directamente en la disolución de PVOH a 60-90°C durante 1-8 horas.

El revestimiento aplicado en húmedo se seca entonces a una temperatura de la superficie de la banda de 100-150°C.

25 El cartón con la barrera a gas revestida por película líquida se plegó, y después la mitad del material se revistió con un polietileno de baja densidad en el interior que consiste en 25 g/m^2 de LDPE y una capa más interna de 15 g/m^2 de m-LLDPE. La otra mitad del material se laminó con una película de LDPE monoorientada metalizada con aluminio, por medio de una capa de laminación de LDPE extruída en fundido. La película monoorientada tenía un grosor de $18 \mu\text{m}$. La capa de laminación de LDPE tuvo un grosor de alrededor de $15 \mu\text{m}$. La transmisión de oxígeno de la película monoorientada metalizada se midió a alrededor de $400 \text{ cc/m}^2/\text{día/atm}$ a 23°C, 80% de RH, que corresponde a alrededor de $100 \text{ cc/m}^2/\text{día/atm}$ a 23°C, 50% de RH.

30 La transmisión de oxígeno se midió en material de envasado laminado plano y en un recipiente de envasado acabado, y se determinó como $\text{cc/m}^2/\text{día/atm}$ (100% de oxígeno), calculada a partir de los valores medidos en un envase de 1 litro del tipo Tetra Brik®. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 1, y los resultados se muestran en forma de una gráfica de columnas en la Figura 7.

35 Las conclusiones son que la mejora entre los dos laminados de envasado es mayor que la esperada. El nivel de barrera a oxígeno más bien bajo de la capa metalizada contribuye sorprendentemente tanto como la capa de barrera a oxígeno de PVOH mucho mejor. Ya en el laminado de envasado plano, los resultados de la barrera a oxígeno son de este modo sorprendentemente buenos. Sin embargo, la verdadera sorpresa procede de los resultados en los envases acabados. Mientras que en el recipiente de envasado acabado procedente del laminado con una estructura interior de PE pierde casi completamente las propiedades de barrera a oxígeno (la transmisión de oxígeno fue alrededor de $800 \text{ cc/m}^2/\text{día/atm}$, es decir, bastante fuera de los límites del diagrama en la Figura 7, los otros envases con una estructura interior de película de PE metalizada sólo incrementan la transmisión de oxígeno hasta un nivel controlable, y parece que el interior de la película metalizada ha reparado y reducido enormemente el impacto de los daños a la capa de barrera a oxígeno en el laminado de envasado con pliegue, en el recipiente de envasado.

40 De este modo, se ha mostrado un efecto sinérgico en las propiedades de barrera a oxígeno en un clima de ensayo estándar a 23°C y 50% de RH. Sin embargo, cuando los envases se llenan con producto y se almacenan durante cierto tiempo, la capa de barrera alcanzará eventualmente una RH (humedad relativa) mayor, típicamente alrededor de 80% de RH, a la cual el comportamiento de los polímeros de barrera sensibles a la humedad se ve afectado habitualmente de forma negativa.

45 Los resultados presentados en la Tabla 2 y en la Figura 8 (OTR como cc/m^2 , día, atm, 100% de oxígeno) muestran que la diferencia de transmisión de oxígeno en un laminado de envasado plano sin pliegue, a 23°C y entre 50% de RH y 80% de RH, es alrededor de 10 cc/m^2 , día, atm. Aunque se sabe que en el laminado de envasado plano con pliegue hay también transmisión de oxígeno relacionada con el daño causado por el plegado, con o sin "reparación" mediante una película metalizada, además de la transmisión de oxígeno original, se puede observar la misma

diferencia aproximada de 10 cc/m², día, atm entre 50% de RH y 80% de RH. A partir de este hecho, se puede deducir que es sólo la contribución en la transmisión de oxígeno que procede de la transmisión de oxígeno original, medida en el laminado sin pliegue, que aumenta significativamente cuando aumenta la RH. Este incremento está relacionado con la sensibilidad a RH de la transmisión de oxígeno original medida en el laminado sin pliegue. La contribución en la transmisión de oxígeno que está relacionada con el daño y reparación no es sensible al cambio en la RH. Según los resultados más abajo, esto significa que, en un recipiente de envasado, las diferencias en la transmisión de oxígeno entre un laminado con un interior de PE y un laminado con un interior de met-PE son casi las mismas a 80% de RH que a 50% de RH. En consecuencia, el efecto sinérgico es igualmente válido a 80% de RH. Esta conclusión no se pudo comprobar por medidas verdaderas, debido a que no había una habitación de laboratorio de elevada humedad para los ensayos de transmisión de oxígeno, pero se confirma por el hecho de que se produjeron envases asépticos de buena calidad, que soportaron con éxito los ensayos de almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientales.

Contrario a lo que se cree desde el principio, la calidad y las propiedades de barrera a oxígeno de la barrera revestida por película líquida no tienen que ser mejoradas adicionalmente. Parece probable que se pueden incluso disminuir las propiedades de barrera a oxígeno de la capa revestida por película líquida, y todavía se es capaz de obtener un nivel fiable de barrera a oxígeno en el recipiente de envasado acabado, combinando con una película revestida con un metal o compuesto metálico inorgánico delgado depositado en forma de vapor. Es muy sorprendente que tales dos capas delgadas y más bien frágiles y sensibles al abuso se pueden combinar para proporcionar un laminado de envasado robusto para el envasado ambiental aséptico que tenga propiedades comparables a laminados de envasado a base de una hoja metálica de aluminio, durante un período de al menos 3 meses.

Aún más, por supuesto hay posibilidades para incrementar adicionalmente más las propiedades de barrera a gas revistiendo capas más gruesas de la composición de barrera a gas, o para llenar la capa de PVOH con una mayor cantidad de partículas inorgánicas. Sin embargo, hay una ganancia más significativa en las propiedades de barrera a olores, revistiendo una composición de capa de barrera a gas más gruesa y llena de forma más densa. Un ejemplo excelente de tal composición de barrera comprende PVOH y de 10 a 50, preferiblemente de 20 a 40% en peso de partículas de talco.

Los valores de transmisión de oxígeno se midieron en material de envasado mediante un equipo Mocon Oxtran 2/20. Como gas de ensayo, se usó aire, ya que las estructuras del material de envasado incluyeron cartón. Por lo tanto, todos los valores de transmisión de oxígeno están multiplicados por un factor de 4,76. El preacondicionamiento se realizó durante al menos una semana (en laboratorio a 23°C y 50% de RH, en una cámara climatizada a 23°C y 80% de RH) y continuando adicionalmente las medidas en el equipo hasta que se observaron valores estables. Para la evaluación estadística, se midieron seis muestras. En la Tabla 1 se presentan los valores medios de tres medidas.

Tabla 1

	Material sin pliegue plano		Material con pliegue		Recipiente de envasado
	50% de RH	80% de RH	50% de RH	80% de RH	50% de RH
Interior de PE	3,7	13,6	32,2	40,5	842
Interior de Met-PE	--	--	13,5	26	37,3

Tabla 2

		OTR a 23C/ 50% de RH [cc/m ² , día, atm]	(cc/m ² , día, atm)	OTR a 23C/ 80% de RH [cc/m ² , día, atm]		
		X+Y OTR Total	Delta Dif. 50% a 80% de RH	X+Y OTR Total	X Contribución del mat. de envasado original	Y Contribución de pérdidas y "reparación"
Material de envasado sin pliegue	Interior de PE	4	Δ = 10	14	14	0
Material de	Interior de PE	32	Δ = 8	40	14*	26 * 40-14

envasado con pliegue	Interior de MetPE	14	$\Delta = 12$	26	14*	12 * 26-14
Envase (recalculado a cc/m ²)	Interior de PE	842	$\Delta \sim 10^*$	852*	14*	838 * 852-14
	Interior de MetPE	37	$\Delta -10^*$	47*	14*	33 * 47-14
* valor estimado						

Ejemplo 2

En un experimento diferente, se observó que cuando se reviste la misma composición líquida de barrera a gas sobre diferentes grados de cartón, se obtuvieron resultados enormemente variados en la transmisión de oxígeno. No se ha entendido completamente bien por qué los diferentes cartones dan lugar a los diferentes resultados en la barrera a oxígeno. Los cartones diferentes se revistieron como antes por 2 x 1 g/m² de PVOH con montmorillonita, y después se laminaron adicionalmente con un interior de PE o con una película de PE metalizada, respectivamente, como se describe anteriormente. La transmisión de oxígeno en el laminado de envasado plano se midió a 23°C y 50% de RH. Se revistieron los siguientes cartones (numerados de 1 a 8):

1. Frövi 260 mN
2. Frövi 320 mN
3. Korsnäs 260 mN
4. Korsnäs 150 mN
5. Korsnäs 80 mN
6. Stora Enso 260 mN
7. International Paper 260 mN
8. Klabin 260 mN

Como se puede observar en el diagrama de la Figura 9, las diferencias en los valores de transmisión del oxígeno cc/m², día, atm 100% de oxígeno, 23°C, 50% de RH) se nivelan por la adición de la película metalizada al laminado de envasado (interior de Met-PE frente al interior de LDPE). En consecuencia, parece que también en este caso, la película, depositada en forma de vapor con un compuesto metálico, nivela y repara cierto tipo de defectos en la barrera a oxígeno, que surge de algunas propiedades que difieren del cartón.

En la Fig. 1a, se muestra, en sección transversal, una primera realización de un laminado 10a de envasado para el envasado aséptico y almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientales, producido según la invención. El laminado comprende una capa 11 central de cartón, que tiene una fuerza de flexión de 320 mN, y una capa delgada 12 de barrera a oxígeno gaseoso formada mediante revestimiento por película líquida de una composición líquida de barrera a gas, y secado subsiguiente, sobre la capa 11 de cartón. La composición de barrera a oxígeno gaseoso comprende una disolución acuosa de PVOH y una dispersión de partículas laminares inorgánicas, en particular arcilla bentonítica exfoliada a 10% en peso basado en el peso seco, y, tras secar, la capa revestida comprende así PVOH con las partículas laminares o con forma de copos distribuidas de manera estratificada en la matriz o fase continua de PVOH. El laminado de envasado comprende además una película 15 de sustrato polimérico, revestida con una capa delgada depositada en forma de vapor de aluminio metálico a un grosor de 10 a 30 nm. La película 15-14 polimérica revestida por deposición en forma de vapor se lamina al núcleo 11-12 central revestido por película líquida, mediante una capa intermedia 13 de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 13 de unión intermedia se forma preferiblemente por medio de la laminación por extrusión de la capa central revestida con barrera a oxígeno y la película de sustrato depositada en forma de vapor entre sí. El grosor de la capa 13 de unión intermedia es preferiblemente entonces de 7 a 20 μm , más preferiblemente de 12-18 μm . Se aplica una capa 16 exterior líquida de poliolefina impermeable a líquidos y termosellable sobre el exterior de la capa central 11, cuyo lado se va a dirigir hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del laminado de envasado. La poliolefina de la capa exterior 16 es un polietileno de baja densidad convencional (LDPE) de una calidad termosellable. Se coloca una capa 15 más interna impermeable a líquidos y termosellable en el interior de la capa 14 depositada en forma de vapor, que se va a dirigir hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del laminado de envasado, y la capa 15 estará en contacto con el producto envasado. La capa más interna termosellable comprende polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), incluyendo preferiblemente también un LLDPE producido polimerizando un monómero de etileno con un monómero de alqueno alfa-olefínico de C4-C8, más preferiblemente C6-C8, en presencia de un catalizador metalocénico, es decir, un

denominado metaloceno-LLDPE (m-LLDPE). La capa 15 más interna termosellable puede consistir en dos o varias capas de partes del mismo tipo o diferentes tipos de LLDPE, y de este modo constituye la película 15 de sustrato polimérico. La película 15 de sustrato polimérico está monoorientada a un grosor de 20 μm o inferior, preferiblemente de 15 μm a 20 μm , y tiene una capa epidérmica delgada que recibe metal de un copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA). El grosor de la capa que recibe metal es de 1 a 3 μm . En casos especiales, en los que se necesita una capa termosellable más gruesa, es posible por supuesto, aunque no se prefiere desde la perspectiva del coste, aplicar una capa de polietileno termosellable adicional sobre el interior de la capa 15 más interna.

La Fig. 1b muestra el mismo laminado de envasado como se describe en la Fig. 1a, con la diferencia de que la capa 11' central de papel es una capa de papel más delgada de alrededor de 70 g/m^2 . Puesto que la capa de papel es mucho más delgada, este laminado de envasado necesita una barrera a la luz adicional mediante pigmentos añadidos en las capas termoplásticas. De este modo, existen pigmentos blancos que reflejan la luz, tales como por ejemplo dióxido de titanio (TiO_2), añadidos a la capa 13 de unión intermedia. Además, en la película de sustrato polimérico se pueden añadir pigmentos negros que absorben la luz.

En la Fig. 2a, se muestra en forma de diagrama el método de revestimiento por película líquida de la composición líquida de barrera a oxígeno sobre la capa de papel o cartón. La capa 21a de papel se alimenta desde una bobina de almacenamiento hacia una estación 22a de revestimiento por película líquida, en la que la composición líquida de barrera a gas se aplica en una cantidad de manera que la cantidad de capa revestida y seca es alrededor de 1-2 g/m^2 , cuando el papel revestido ha pasado la estación 22b de secado. Preferiblemente, la operación de revestimiento por película líquida se lleva a cabo en dos etapas, es decir, revistiendo primero 0,5-1 g/m^2 , secando en una etapa intermedia, y revistiendo entonces una segunda vez a 0,5-1 g/m^2 , y secando finalmente la capa revestida por película líquida total para obtener una capa 21b de papel revestida de barrera a oxígeno.

En la Fig. 2b, se muestra el procedimiento 20b de laminación, en el que la capa 21b revestida de barrera a oxígeno se lamina a una película 23 de sustrato polimérico depositada en forma de vapor, que tiene un revestimiento delgado 23a depositado en forma de vapor sobre la cara que mira hacia la capa de papel, extruyendo una capa de unión intermedia de LDPE 24 desde una estación 24a de extrusión y prensando en una ranura 25 de rodillos. En el caso de un revestimiento por deposición de vapor metalizado, la superficie de contacto de la película de sustrato, o de la capa receptora, se trata previamente mediante un tratamiento de superficie (no mostrado) antes de prensar las capas juntas en la ranura. Subsiguientemente, el papel laminado y película pasan a una segunda extrusora 27 y un rodillo 28 de laminación, en el que se reviste una capa termosellable más externa de LDPE 26 sobre la superficie exterior de la capa de papel. Finalmente, el laminado 29 de envasado acabado se enrolla en una bobina de almacenamiento, no mostrada.

La Fig. 3 es una vista en diagrama de una planta para el soplado por (co)extrusión de una película intermedia, es decir, la película de sustrato polimérico antes de ser revestida por deposición en forma de vapor mediante un metal o mediante un compuesto metálico inorgánico. La una o más capas de la película de sustrato polimérico se (co)extruyen desde la extrusora 30 y se soplan 32, para formar una película 34 de un grosor relativamente elevado. Después, la película 34 se somete a orientación 36 monoaxial entre los rodillos, mientras está caliente, de manera que se reduce el grosor de la película 34a y la película de sustrato polimérico se monoorienta y adquiere cierto grado de rigidez debido a un grado relativamente mayor de cristalinidad que las películas poliméricas no orientadas. La película intermedia resultante se termoestabiliza entonces opcionalmente en una etapa de calentamiento adicional antes de que se enrolle en un rodillo 38. El perfil de temperatura a través del conjunto de rodillos se optimiza para orientar la estructura específica de la película para evitar el rizado o la ruptura de la banda. La película 34 tiene la forma de un tubo, cuando sale del soplador 32 de extrusión, y se puede abrir/cortar antes de ser orientada. Si es necesario, en ese caso se pueden usar dos orientadores 36 paralelos. También es posible realizar la operación de orientación fuera de línea del soplador de la película.

La Fig. 4 es una vista en diagrama de un ejemplo de una planta para el revestimiento mediante deposición en forma de vapor de la película intermedia producida en la Fig. 3. La película orientada 34a de la Fig. 3 se somete, en el lado receptor del revestimiento, a deposición 40 por evaporación continua, de una capa metalizada de aluminio, posiblemente en una mezcla con óxido de aluminio, y al revestimiento se le da un grosor de 5-100 nm, preferiblemente 5-50 nm, de manera que se forma la película 14-15 revestida de la invención. El vapor de aluminio procede de una fuente 41 de evaporación de pieza sólida.

La Fig. 5a muestra un ejemplo preferido de un recipiente 50 de envasado producido a partir del laminado 10a de envasado según la invención. El recipiente de envasado es particularmente adecuado para bebidas, salsas, sopas, o similares. Típicamente, tal envase tiene un volumen de alrededor de 100 a 1000 ml. Puede tener cualquier configuración, pero preferiblemente tiene forma de ladrillo, teniendo cierres 51a y 52a longitudinales y transversales, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo 53 de apertura. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado tiene forma de cuña. A fin de obtener tal "forma de cuña", sólo se conforma en forma plegada la parte inferior del envase, de manera que el termosellado transversal de la parte inferior está oculto por aletas de esquina triangulares, que están plegadas y selladas contra la parte inferior del envase. El cierre transversal de sección superior se deja sin doblar. De esta manera, el recipiente de envasado semidoblado todavía es fácil de manipular y dimensionalmente estable cuando se pone en una estantería en el almacén de alimentos o en una mesa o similar.

5 La Fig. 5b muestra un ejemplo alternativo, preferido, de un recipiente 50b de envasado producido a partir del laminado 10b de envasado según la invención. Puesto que el laminado 10b de envasado es más delgado al tener una capa central de papel más delgada, no es suficientemente estable de forma dimensional para formar un recipiente de envasado con forma de paralelepípedo o de cuña, y no se conforma en forma plegada tras el sellado transversal 52b. De este modo, se obtendrá un recipiente similar a un saquito con forma de almohada, y se distribuirá y venderá de esta manera.

10 La Fig. 6 muestra el principio como se describe en la introducción de la presente solicitud, es decir, se forma una banda de material de envasado en un tubo 61 uniendo los extremos longitudinales 62, 62' de la banda entre sí en una junta 63 de solapamiento. El tubo se llena 64 con el producto alimentario líquido pretendido, y se divide en envases individuales mediante cierres transversales 65 repetidos del tubo a una distancia predeterminada una de la otra por debajo del nivel de los contenidos introducidos en el tubo. Los envases 66 se separan mediante incisiones en los cierres transversales, y se les da la configuración geométrica deseada mediante formación de una doblez a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material.

15 La invención no está limitada por las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, sino que se puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

Leyenda a la Fig. 7 y Fig. 8: "OTR después de las diferentes etapas del procedimiento"

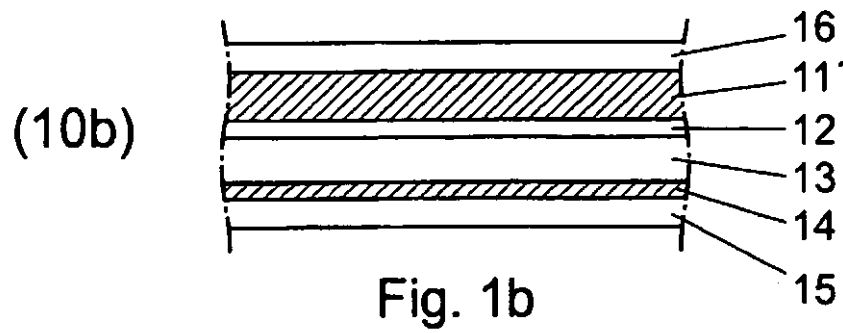
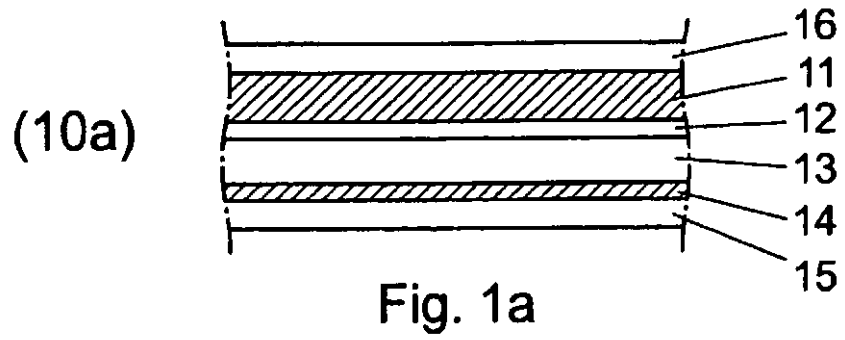
- 1a: C97 (sin pliegue)
- 1b: C107 (sin pliegue)
- 1c: C121 (sin pliegue)
- 20 2a: C97 (con pliegue, interior de PE)
- 2b: C107 (con pliegue, interior de PE)
- 2c: C121 (con pliegue, interior de PE)
- 3a: C97 (con pliegue, interior de met PE)
- 3b: C107 (con pliegue, interior de met PE)
- 25 3c: C121 (con pliegue, interior de met PE)
- 4a: C97 (envase, interior de PE)
- 4b: C107 (envase, interior de PE)
- 4c: C121 (envase, interior de PE)
- 5a: C97 (envase, interior de met PE)
- 30 5b: C107 (envase, interior de met PE)
- 5c: C121 (envase, interior de met PE)

REIVINDICACIONES

1. Un laminado de envasado (10a; 10b) que tiene propiedades de barrera a gas, para envasar producto alimentario líquido, que comprende una capa central (11; 11') de papel o cartón, una primera capa de poliolefina termosellable impermeable a líquidos más externa (16), una segunda capa de poliolefina termosellable impermeable a líquidos más interna (15) y, revestida directamente sobre y adyacente al lado interior de la capa central (11; 11') de papel o cartón, una capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) formada mediante revestimiento por película líquida de una composición líquida de barrera a gas y secado subsiguiente, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico disperso o disuelto en un medio acuoso o disolvente, en el que el laminado de envasado comprende además una capa de barrera depositada en forma de vapor (14) revestida sobre una película de sustrato polimérico, película de sustrato polimérico que comprende opcionalmente la capa poliolefínica termosellable más interna (15), en el que la capa de barrera depositada en forma de vapor (14) se coloca entre dicha capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) y dicha capa de poliolefina termosellable más interna (15), y en el que la película revestida con capa de barrera depositada en forma de vapor (14-15) está unida a la capa central revestida con barrera a oxígeno gaseoso (11-12) mediante una capa polimérica intermedia (13).
2. Laminado de envasado para el envasado de alimento líquido según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa de barrera a oxígeno gaseoso incluye de 60 a 99% en peso de dicho aglutinante polimérico, basado en el peso de revestimiento seco.
3. Laminado de envasado para el envasado de alimento líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho aglutinante polimérico es un polímero que tiene propiedades de barrera a gas.
4. Laminado de envasado para el envasado de alimento líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho aglutinante polimérico se selecciona del grupo que consiste en polímeros a base de alcohol vinílico, tales como preferiblemente PVOH o EVOH dispersable en agua, y polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, polisacáridos, derivados de polisacáridos, y combinaciones de dos o más de los mismos.
5. Laminado de envasado para el envasado de alimento líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho aglutinante polimérico es PVOH, que tiene preferiblemente un grado de saponificación de al menos 98%, más preferiblemente al menos 99%.
6. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque dicha composición líquida comprende además partículas inorgánicas.
7. Laminado de envasado según la reivindicación 6, caracterizado porque dichas partículas inorgánicas tienen forma laminar.
8. Laminado de envasado según la reivindicación 7, caracterizado porque dichas partículas inorgánicas consisten principalmente en partículas de arcilla de tamaño nanométrico laminares que tienen una relación de aspecto de 50 a 5000.
9. Laminado de envasado según la reivindicación 8, caracterizado porque dichas partículas inorgánicas están dispersas en un estado exfoliado.
10. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, caracterizado porque dichas partículas inorgánicas son montmorillonita.
11. Laminado de envasado según la reivindicación 7, caracterizado porque dichas partículas inorgánicas consisten principalmente en partículas de talco laminares que tienen una relación de aspecto de 10 a 500.
12. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque dicha capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) se aplica en una cantidad total de 0,1 a 5 g/m², preferiblemente de 0,5 a 3,5 g/m², más preferiblemente 0,5 a 2 g/m², peso seco.
13. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) se aplica en dos o más etapas subsiguientes con secado intermedio, como dos o más capas de partes, en una cantidad de 0,5 a 2 g/m² cada una, preferiblemente de 0,5 a 1 g/m² cada una.
14. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de barrera depositada en forma de vapor (14) es un metal o compuesto metálico inorgánico.
15. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de barrera depositada en forma de vapor (14) es una capa que consiste sustancialmente en aluminio u óxido de aluminio.
16. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la capa de barrera depositada en forma de vapor (14) es una capa a base de carbono.

17. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de barrera depositada en forma de vapor (14) se aplica a un grosor de 5 a 200 nm (de 50 a 2000 Å).
18. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película de sustrato polimérico para la deposición en forma de vapor es una película a base de poliolefina.
- 5 19. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película de sustrato polimérico para la deposición en forma de vapor también comprende dicha capa de poliolefina termosellable más interna (15).
- 10 20. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dicho porque dicha capa de poliolefina termosellable más interna (15) consiste principalmente en polietileno de baja densidad, y preferiblemente consiste principalmente en polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).
21. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 18-20, caracterizado porque dicha película de sustrato polimérico es una película monoorientada (34a) que consiste en dicha capa de poliolefina termosellable más interna (15).
- 15 22. Laminado de envasado según la reivindicación 21, caracterizado porque dicha película monoorientada (15; 34a) comprende en su mayoría polietileno de baja densidad, preferiblemente polietileno de baja densidad lineal.
23. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado porque dicha película monoorientada (15) tiene un grosor de 20 µm o inferior, preferiblemente 15 µm o inferior.
- 20 24. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 21-23, caracterizado porque la película monoorientada (15) comprende una capa epidérmica de poliolefina modificada con grupos funcionales, sobre cuya capa epidérmica se aplica la capa de barrera depositada en forma de vapor (14).
- 25 25. Laminado de envasado según la reivindicación 24, caracterizado porque la poliolefina modificada es un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico (EAA o EMAA).
26. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha película revestida con la capa de barrera depositada en forma de vapor (14-15) está unida a la capa central de papel o cartón (11, 11') mediante una capa polimérica intermedia (13) seleccionada de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas.
27. Laminado de envasado según la reivindicación 26, caracterizado porque la capa polimérica intermedia (13) comprende además partículas inorgánicas en forma de pigmentos negros para mejorar las propiedades de barrera a la luz del laminado de envasado.
- 30 28. Laminado de envasado según la reivindicación 26, caracterizado porque la capa polimérica intermedia (13) comprende además partículas inorgánicas en forma de pigmentos blancos para mejorar las propiedades de barrera a la luz del laminado de envasado.
29. Método para fabricar un laminado de envasado (10a; 10b; 29) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-28, que comprende las etapas de
- 35 - proporcionar una capa central de papel o cartón (11; 11'; 21a),
- proporcionar una composición líquida de barrera a gas que contiene el aglutinante polimérico disperso o disuelto en un medio líquido acuoso o a base de disolvente,
- 40 - formar una capa delgada de barrera a oxígeno gaseoso (12) que comprende dicho aglutinante polimérico revistiendo (22a) la composición líquida directamente sobre dicho primer lado de dicha capa central de papel o cartón (11; 11'; 21a), y secando subsiguientemente (22b) para evaporar el líquido,
- laminar una película de sustrato polimérico revestida con la capa de barrera depositada en forma de vapor (23; 23a) al lado interior de la capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) por medio de una capa polimérica intermedia (13; 24),
- 45 - proporcionar una capa más interna (15) de una poliolefina termosellable dentro de la capa de barrera depositada en forma de vapor (14), comprendiendo opcionalmente la capa más interna (15) la película de sustrato polimérico (23) y
- proporcionar una capa más externa (16; 26) de una poliolefina termosellable fuera de la capa central (11; 21a).
- 50 30. Método según la reivindicación 29, en el que la composición líquida de barrera a gas contiene además partículas inorgánicas.

31. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-30, en el que el polímero de barrera a oxígeno gaseoso contenido en la composición líquida se selecciona de un grupo que consiste en PVOH, EVOH dispersable en agua, polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, polisacáridos, derivados de polisacáridos, y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 5 32. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-31, en el que la capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) se aplica en una cantidad total de 0,1 a 5 g/m², preferiblemente de 0,5 a 3,5 g/m², más preferiblemente de 0,5 a 2 g/m², peso seco.
- 10 33. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-32, en el que la capa de barrera a oxígeno gaseoso (12) se aplica como dos o más capas de partes en dos o más etapas subsiguientes con secado intermedio, en una cantidad de 0,5 a 2 g/m² cada una, preferiblemente de 0,5 a 1 g/m² cada una.
34. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-33, que comprende además las etapas de
- proporcionar una película de sustrato polimérico (23) y
 - depositar en forma de vapor una capa de barrera (14; 23a) sobre la película de sustrato polimérico (23).
- 15 35. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-34, en el que la película de sustrato polimérico (34a) para la deposición de vapor se produce mediante soplado por extrusión (32) de una película, que incluye la capa polimérica termosellable más interna (15; 23).
36. Método según la reivindicación 35, que comprende además la etapa de monoorientar (36) la película de sustrato polimérico soplada (34) antes del revestimiento mediante deposición en forma de vapor, comprendiendo la película de sustrato polimérico (34a) en su mayoría polietileno de baja densidad lineal.
- 20 37. Método según la reivindicación 36, en el que la película de sustrato polimérico (23; 34a), que comprende mayoritariamente el polietileno de baja densidad lineal, está monoorientada (36) a un grosor de 20 μm o inferior, preferiblemente 15 μm o inferior.
38. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-37, en el que se deposita en forma de vapor (40) una capa de aluminio metálico u óxido de aluminio (14; 23a) sobre la película de sustrato polimérico (23; 34a; 44a).
- 25 39. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-38, en el que la capa de barrera depositada en forma de vapor (14; 23a) se aplica a un grosor de 5 a 200 nm (de 50 a 2000 Å).
40. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-39, en el que la película revestida con la capa de barrera depositada en forma de vapor (14-15; 23-23a) se lamina al lado interno de la capa de barrera a oxígeno gaseoso (12), por medio de laminación por extrusión con una capa polimérica intermedia (13; 24).
- 30 41. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29-39, en el que la capa polimérica intermedia (13; 24) es una capa de unión termoplástica, y la capa de barrera depositada en forma de vapor (14; 23a) es de un compuesto metálico, que comprende además las etapas de revestir por película líquida la capa polimérica intermedia (13) sobre la capa de barrera a oxígeno gaseoso aplicada (12), secar, y laminar subsiguientemente por calor y presión la película revestida con la capa de barrera depositada en forma de vapor (14-15; 23-23a) a la capa polimérica intermedia (13).
- 35 42. Recipiente de envasado (50a; 50b) fabricado a partir del laminado de envasado (10a; 10b) como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-28.



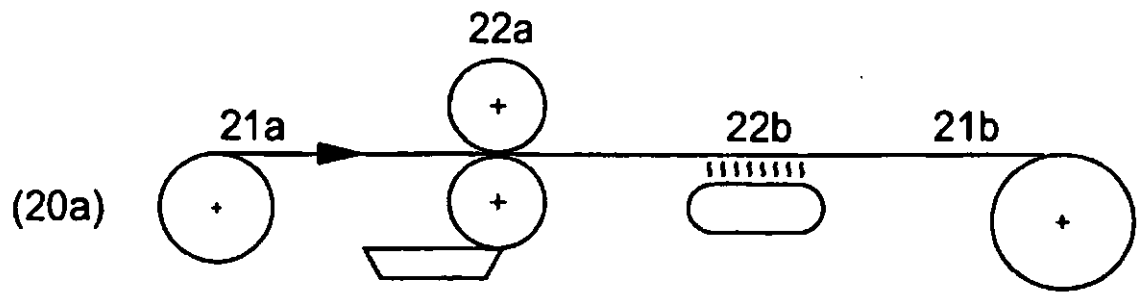


Fig. 2a

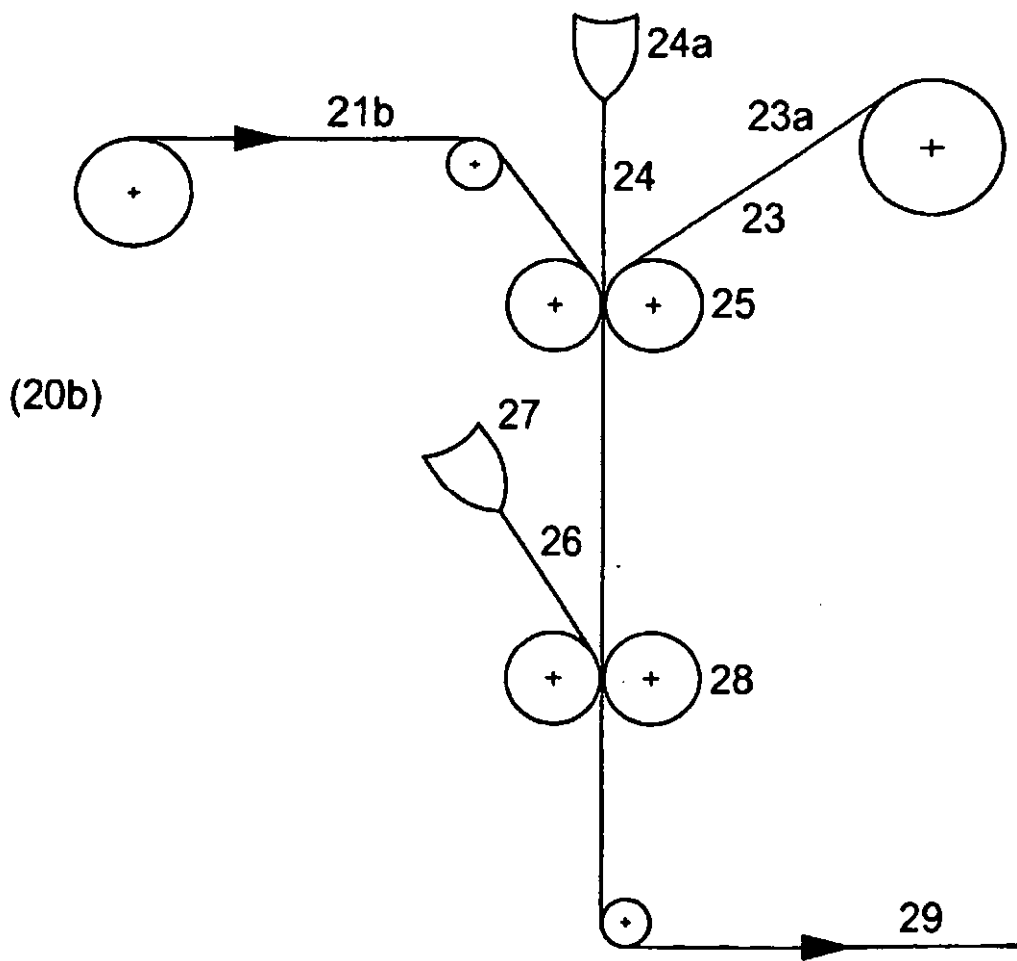


Fig. 2b

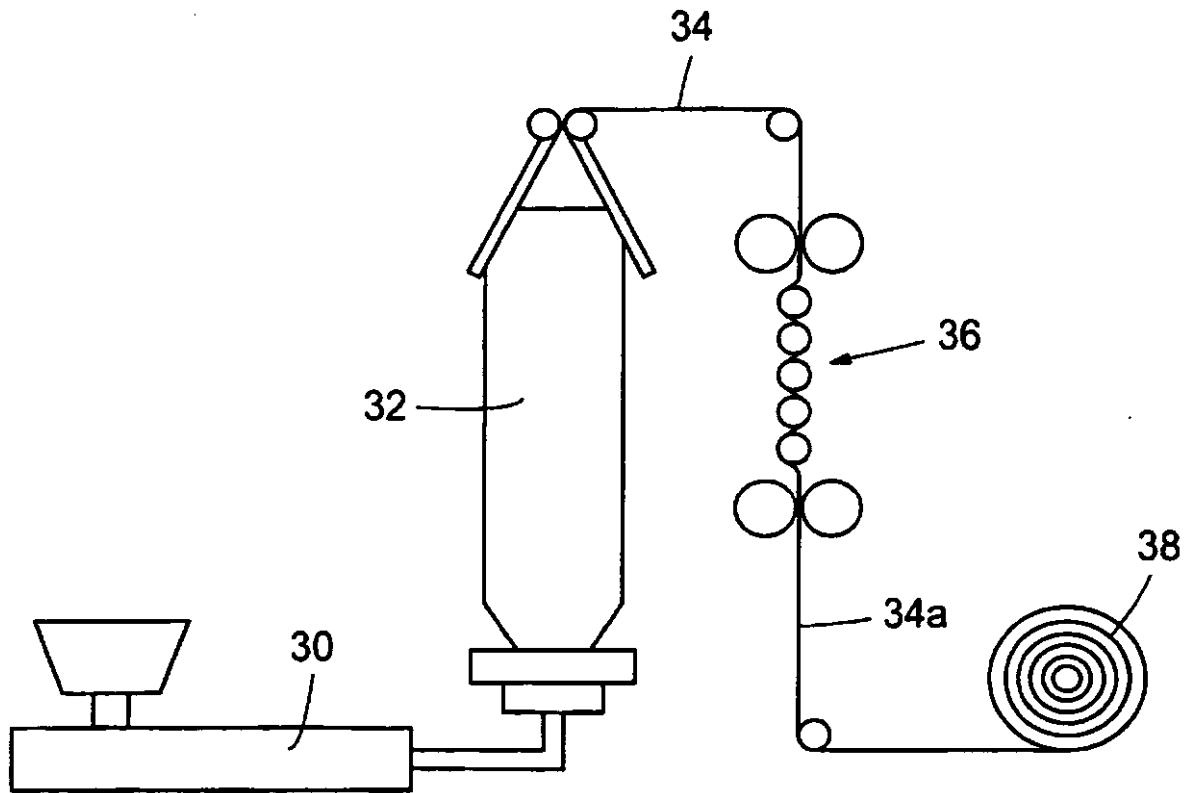


Fig. 3

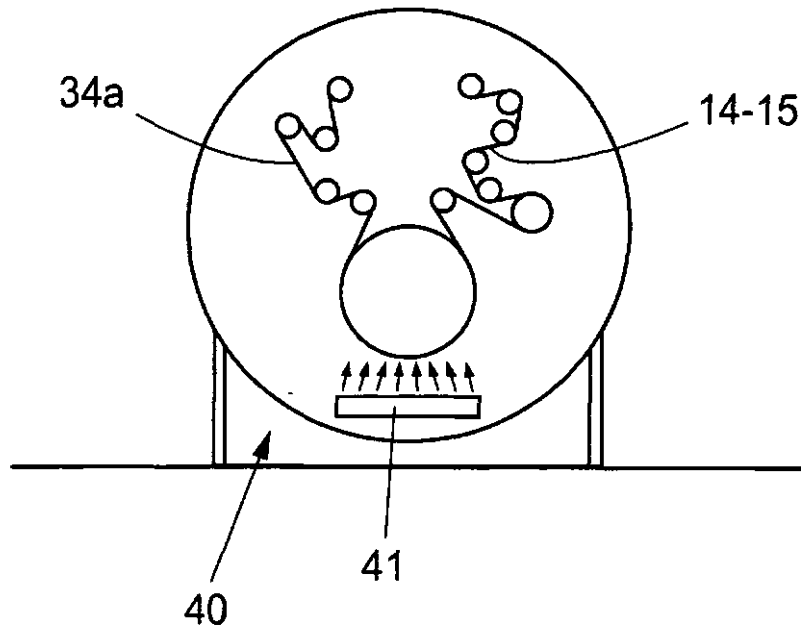


Fig. 4

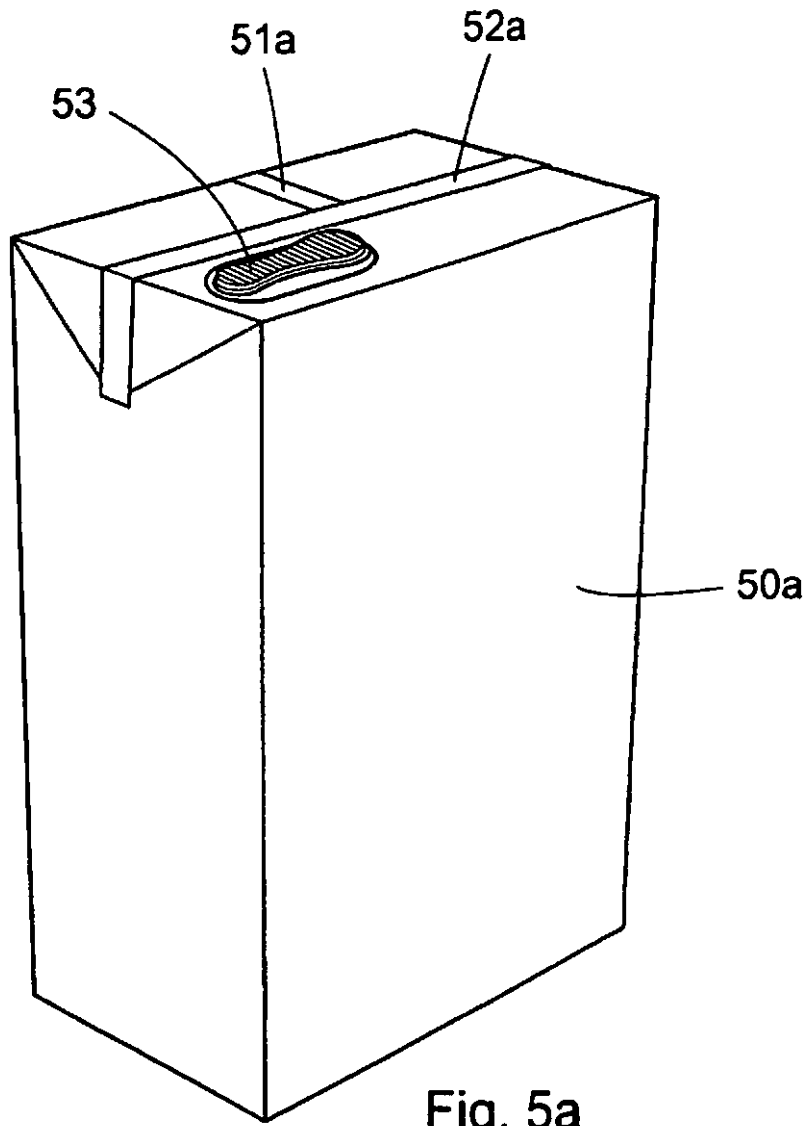


Fig. 5a

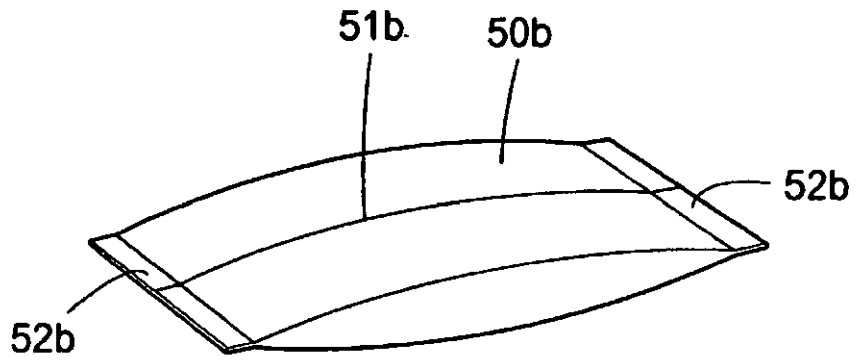


Fig. 5b

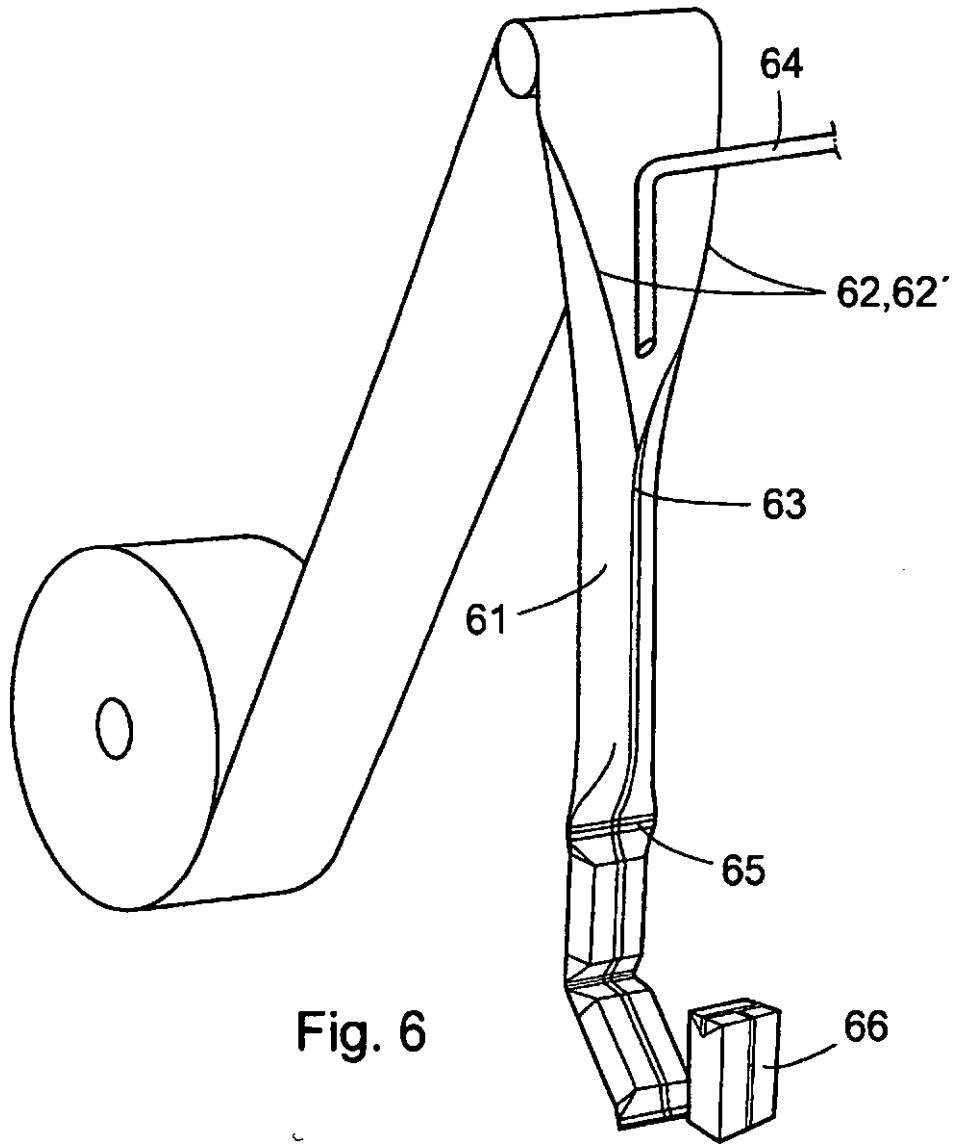


Fig. 6

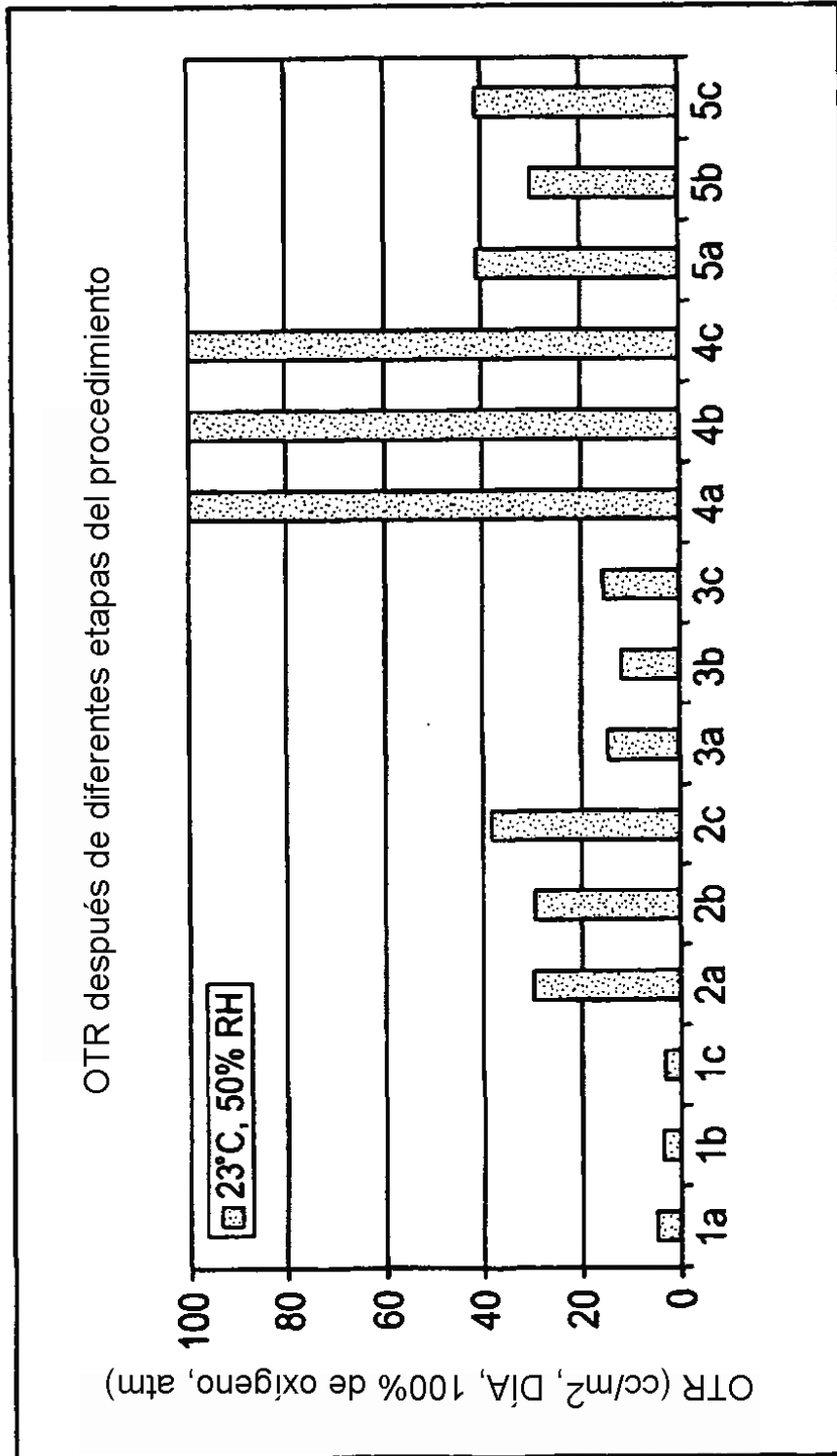


Fig. 7

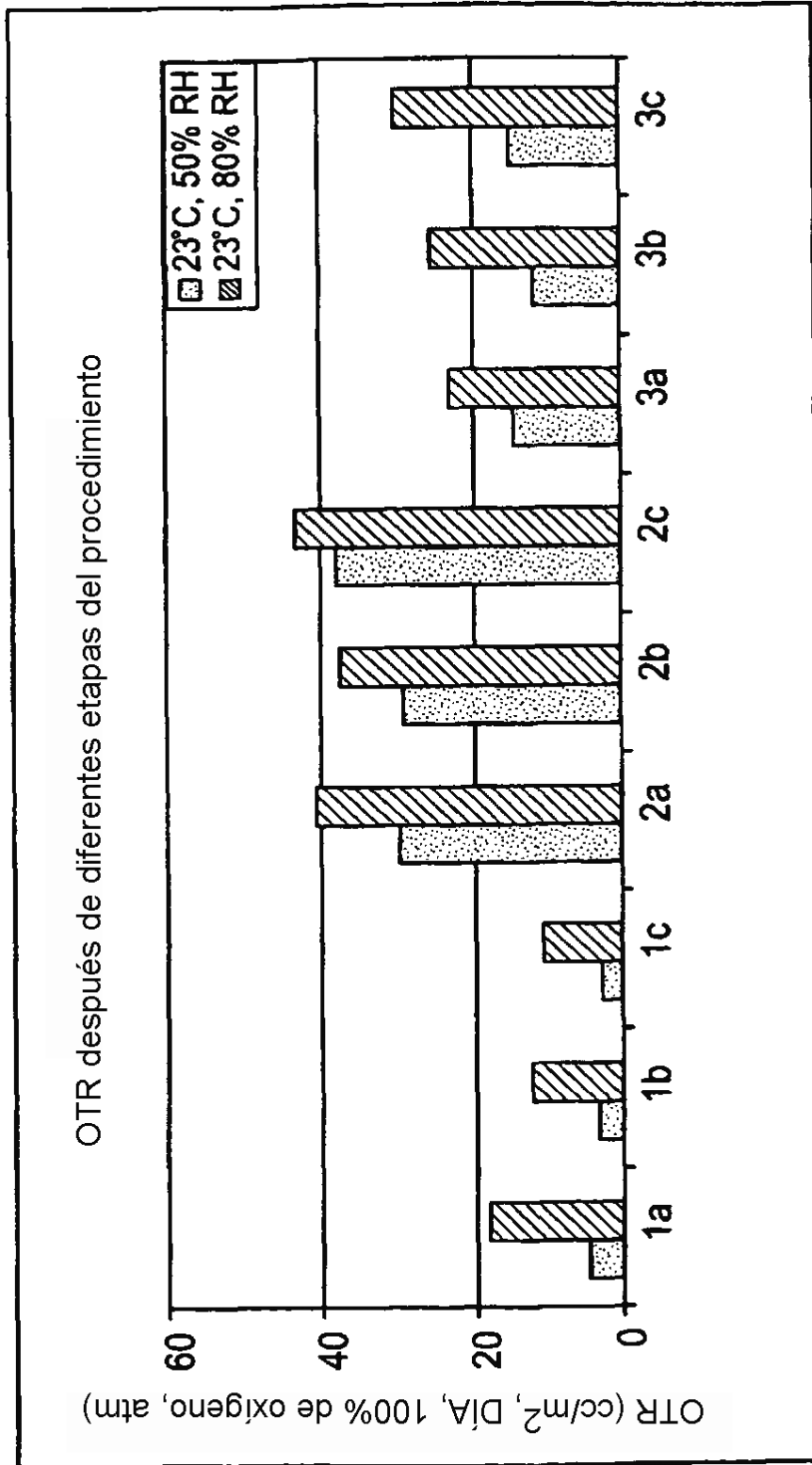


Fig. 8

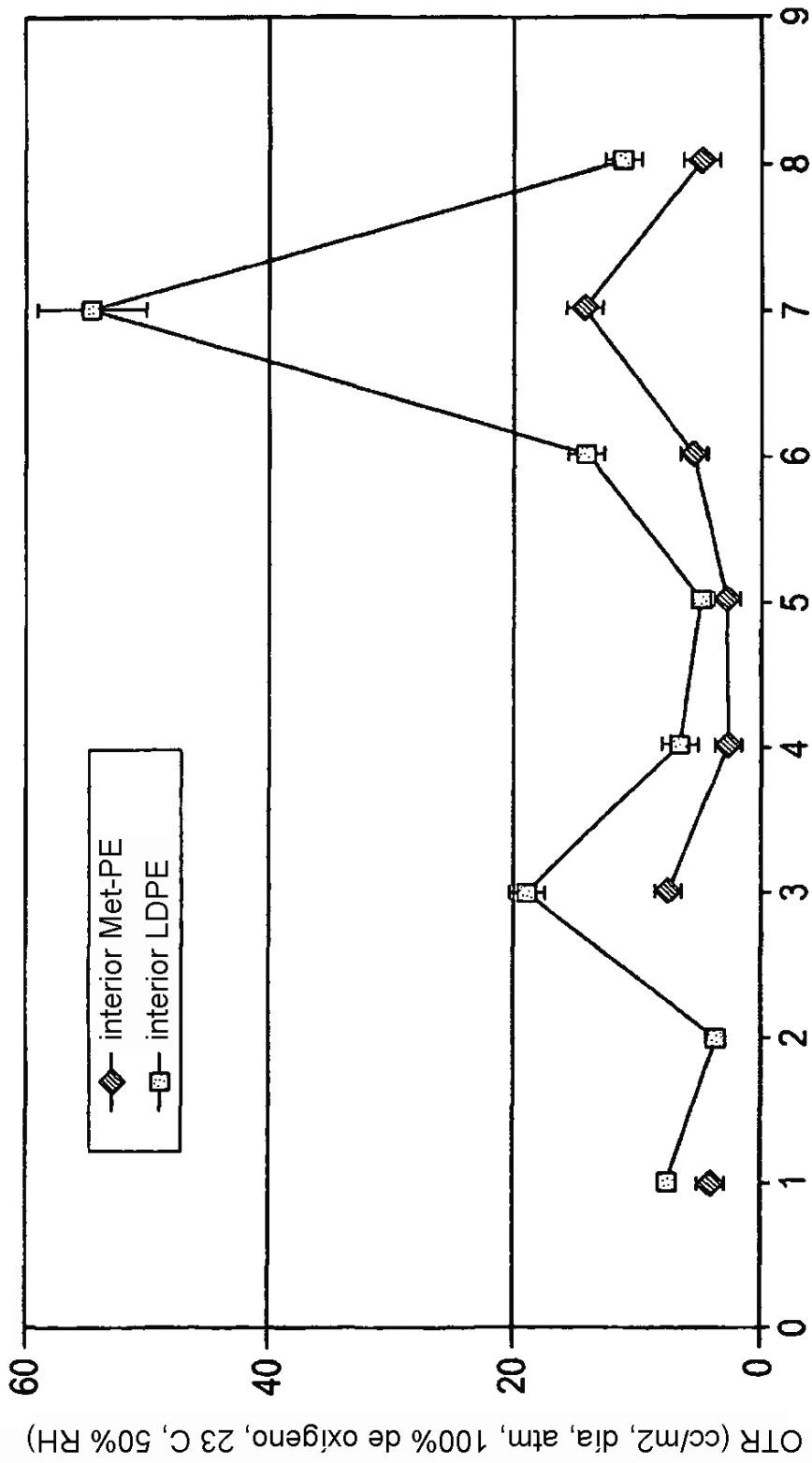


Fig. 9