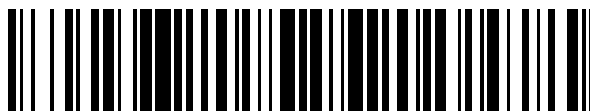


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 212**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2010 E 10765746 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2451641**

54 Título: **Material laminado de embalaje de alta barrera, método para fabricar el material laminado de embalaje y recipiente de envasado**

30 Prioridad:

08.07.2009 SE 0900948

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

09.09.2016

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.
(100.0%)**

**Avenue Général-Guisan 70
1009 Pully, CH**

72 Inventor/es:

**TOFT, NILS;
BENTMAR, MATS y
BERLIN, MIKAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 582 212 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material laminado de embalaje de alta barrera, método para fabricar el material laminado de embalaje y recipiente de envasado.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material laminado de embalaje a base de papel, de alta barrera, no de hoja fina, para envasar alimento líquido o bebida, especialmente adecuado para zumo, comprendiendo además el material laminado de embalaje capas de barrera y capas termosellables más externas y más internas de polímeros termoplásticos. La invención se refiere también a un método para fabricar el material laminado de embalaje y a un recipiente de envasado producido a partir del material laminado de embalaje.

10 Antecedentes de la invención

Los recipientes de embalaje del tipo desechables de un solo uso para alimentos líquidos se producen con frecuencia de un material laminado de embalaje a base de cartoncillo o cartón. Uno de tales recipientes de envasado, común, se comercializa con la marca registrada Tetra Brik Aseptic® y se emplea principalmente para envasado aséptico de alimentos líquidos tales como leche, zumos de frutas, etc., vendidos para almacenamiento ambiental a largo plazo.

15 El material de embalaje en este recipiente de envasado conocido es típicamente un material laminado que comprende una capa de núcleo voluminosa de papel o cartoncillo y capas impermeables a los líquidos, exteriores, de termoplásticos. Para hacer el recipiente de envasado impermeable a los gases, en particular impermeable al gas oxígeno, por ejemplo para el fin de envasado aséptico y envasado de leche o zumo de frutas, el material laminado en estos recipientes de envasado normalmente comprende al menos una capa adicional, lo más comúnmente una hoja fina de aluminio.

20 En el interior del material laminado, es decir, el lado destinado a enfrentarse al contenido alimenticio llenado de un recipiente producido del material laminado, hay una capa más interna, aplicada sobre la hoja fina de aluminio, cuya capa del interior, más interna, puede estar constituida por capas de una o varias partes, comprendiendo polímeros y/o poliolefinas adhesivos termosellables. También fuera de la capa de núcleo, hay una capa de polímero termosellable más externa.

25 Los recipientes de envasado se producen en general mediante máquinas de envasado de alta velocidad, modernas, del tipo que forma, llena y sella envases de una banda o de piezas en bruto prefabricadas de material de embalaje. Los recipientes de envasado se pueden producir así reconformando una banda del material de embalaje laminado en un tubo por los dos bordes longitudinales de la banda que están unidos entre sí en una unión superpuesta por soldadura junto con las capas poliméricas termoplásticas, termosellables, más interna y más externa. El tubo se llena con el producto alimenticio líquido deseado y se divide después de eso en envases individuales mediante sellos transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido en el tubo. Los envases se separan del tubo por incisiones a lo largo de los cierres transversales y se les proporciona la configuración geométrica deseada, normalmente de paralelepípedo, por formación de pliegues a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material de embalaje.

35 La principal ventaja de este concepto de método de envasado de conformación de tubo, llenado y sellado, continuo, es que la banda se puede esterilizar de manera continua justo antes de conformar el tubo, proporcionando así la posibilidad de un método de envasado aséptico, es decir, un método en el que el contenido líquido que se tiene que llenar así como el propio material de embalaje presentan un contenido reducido de bacterias y se produce el recipiente de envasado lleno en circunstancias limpias de manera que se puede almacenar el envase lleno durante un tiempo prolongado incluso a temperatura normal, sin el riesgo de que crezcan microorganismos en el producto lleno. Otra ventaja importante del método de envasado de tipo Tetra Brik® es, como se indicó anteriormente, la posibilidad de envasado de alta velocidad continuo, que presenta un considerable impacto sobre la eficacia de costes.

45 Una capa de una hoja fina de aluminio en el material laminado de embalaje proporciona propiedades de barrera a los gases bastante superior a la mayoría de los materiales de barrera de gases poliméricos. El material laminado de embalaje a base de hoja fina de aluminio convencional para envasado aséptico de alimentos líquidos es el material de envasado de coste más eficaz, a su nivel de realización, disponible en el mercado actual. Cualquier otro material que compita debe ser de coste más eficaz teniendo en cuenta las materias primas, presentar propiedades de conservación de los alimentos comparables y tener una complejidad comparablemente baja en la conversión en un material laminado de embalaje acabado.

50 Hasta ahora, apenas hay envases a base de papel o cartoncillo asépticos para almacenamiento ambiental a largo plazo de la clase descrita anteriormente, disponibles en el mercado, de un material laminado de envasado no de hoja fina, de coste eficaz, cuando se compara con materiales laminados de hoja fina de aluminio, que presentan un nivel fiable de propiedades de barrera y buenas propiedades de conservación de alimentos durante más de 3 meses. Hay algunos materiales poliméricos que proporcionan buenas propiedades de barrera, pero presentan las propiedades mecánicas equivocadas en el material laminado o son difíciles de tratar en estado fundido a altas

velocidades en la conversión en capas delgadas en materiales laminados, por ejemplo, requiriéndose capas de ligadura coextruidas caras o además, pueden ser considerablemente más caras en espesor viable que el aluminio y son, por lo tanto, de coste no eficaz para envasado de, por ejemplo, leche o zumo.

5 Entre los esfuerzos para desarrollar materiales de embalaje de coste más eficaz y minimizar la cantidad de materia prima necesaria para la fabricación de materiales de embalaje, hay un incentivo general hacia el desarrollo de películas prefabricadas con múltiples funcionalidades de barrera, que pueden reemplazar la hoja fina de aluminio. Previamente conocidas como ejemplos son las películas que combinan múltiples capas, que contribuyen cada una a complementar las propiedades de barrera a la película final, tal como por ejemplo las películas con una capa de barrera depositada en fase vapor y una capa de barrera a base de polímero más recubierta sobre la misma película de sustrato. Dichas películas, que han sido recubiertas dos veces con diferentes métodos de recubrimiento, tienden, sin embargo, a llegar a ser muy caras tanto en materia prima como en costes de fabricación, debido a que en la mayoría de los casos se requerirá una capa de sellado adicional, habrá demandas muy altas de las cualidades de la película de sustrato, tales como estabilidad termomecánica y durabilidad a la manipulación.

15 Hay un tipo de capas de barrera a los gases, poliméricas, que pueden ser de coste muy eficaz, es decir, polímeros de barrera que se recubren en la forma de una dispersión o disolución en un líquido o disolvente, sobre un sustrato, y se secan con posterioridad en recubrimientos de barrera delgados. Es, sin embargo, muy importante que la dispersión o la disolución sea homogénea y estable, para dar como resultado un recubrimiento uniforme con propiedades de barrera uniformes. Ejemplos de polímeros adecuados para composiciones acuosas son alcoholes polivinílicos (PVOH), alcoholes etilenoivinílicos dispersibles en agua (EVOH) o polímeros dispersibles o capaces de disolverse en agua a base de polisacáridos. Dichas capas recubiertas de dispersión o denominadas recubiertas de película líquida (LFC, por sus siglas en inglés) pueden hacerse muy delgadas, por debajo de decenas de un gramo por m², y pueden proporcionar capas homogéneas de alta calidad, siempre que la dispersión o disolución sea homogénea y estable, es decir, bien preparada y mezclada. Se ha sabido durante muchos años que, por ejemplo, el PVOH presenta excelentes propiedades de barrera al oxígeno en condiciones secas. El PVOH también proporciona propiedades de barrera al olor y sabor muy buenas, es decir, la capacidad para evitar que entren sustancias de olor al recipiente de envasado del entorno circundante, por ejemplo, en un frigorífico o un almacén, y la capacidad para evitar que las sustancias saborizantes en el producto alimenticio llenado migren al lado interno del material de embalaje, capacidades que llegan a ser importantes en el almacenamiento a largo plazo de envases. Además, dichas capas poliméricas recubiertas de película líquida de polímeros dispersibles o capaces de disolverse en agua con frecuencia proporcionan 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 en general la durabilidad del envase, es decir, la resistencia a fuga de un recipiente de envasado. Dichos polímeros de barrera dispersibles en agua presentan una desventaja principal, sin embargo, por que son generalmente sensibles a la humedad y que las propiedades de barrera al gas oxígeno se deterioran rápidamente a un contenido en humedad relativamente alto en el material laminado de embalaje. Por consiguiente, una capa recubierta de dispersión, delgada, de PVOH o EVOH o un polímero similar, puede ser adecuada para envasado de productos secos en un entorno seco, pero mucho menos para envasado de líquidos y productos húmedos o para almacenamiento en condiciones húmedas o mojado.

Se ha observado, además, que las bastante buenas propiedades de barrera al oxígeno de un material laminado de embalaje, plano, con una capa de polímero de barrera recubierto por dispersión (cuando se compara con hoja fina de aluminio), disminuyeron considerablemente durante la conversión y transformación en recipientes de envasado.

Se ha intentado previamente, por lo tanto, proporcionar la capa de polímero sensible a la humedad con mejores propiedades de barrera al oxígeno iniciales, así como hacerla más resistente a la humedad, modificando el polímero o incluyendo otras sustancias en la composición polimérica, es decir, por reticulación del polímero. Dichas modificaciones y la adición de sustancias, sin embargo, hace con frecuencia el procedimiento de recubrimiento de la película líquida más difícil de controlar y, notablemente, más caro. Tales sustancias pueden requerir también un control cuidadoso a la vista de las legislaciones sobre seguridad alimentaria existentes para envasado de alimentos. Alternativamente, se ha intentado curar térmicamente una capa de PVOH recubierta por dispersión en relación con el secado de la misma, calentándola hasta por encima de 100°C. Sin embargo, dicho calor puede dañar el sustrato de cartoncillo recubierto e influir negativamente en la calidad del recubrimiento, por ejemplo induciendo defectos, tales como ampollas y grietas en el recubrimiento de barrera al oxígeno. De acuerdo con esto, hay aún una necesidad de un material de embalaje no de hoja fina de aluminio de coste eficaz y robusto, es decir, fiable también en variaciones moderadas en las condiciones de fabricación y manipulación, para envasado de alimentos líquidos, aséptico, por ejemplo, de zumo u otras bebidas a base de fruta, cuyo material proporcione suficientes propiedades de barrera en recipientes de envasado para almacenamiento aséptico a largo plazo, en condiciones ambientales. El término almacenamiento a largo plazo en relación con la presente invención, significa que el recipiente de embalaje debería poder conservar las cualidades del producto alimenticio empaquetado, es decir, valor nutricional, seguridad higiénica y sabor, en condiciones ambientales durante al menos 6 meses, preferiblemente más tiempo. El producto que se tiene que envasar en envases fabricados del material laminado de embalaje de la presente invención son principalmente zumos de frutas y néctares que son muy sensibles a la pérdida de vitamina C y a pérdida o variaciones de sustancias que proporcionan el producto con su aroma y sabor característicos.

Descripción de la invención

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención superar o aliviar los problemas descritos anteriormente en la producción de un material laminado de embalaje de papel o cartoncillo, no de hoja fina, para envasado aséptico, a largo plazo, de alimento líquido o húmedo.

5 Es un objeto general de la invención proporcionar un material laminado de embalaje de papel o cartoncillo, no de hoja fina, con buenas propiedades de barrera a los gases adecuado para envasado aséptico, a largo plazo, y buena adhesión interna entre las capas, proporcionando buena integridad de un recipiente de envasado fabricado del material laminado.

10 Especialmente, es un objeto proporcionar un material laminado de embalaje a base de papel o cartoncillo, no de hoja fina, de coste eficaz, que proporcione buenas propiedades de barrera a los gases de un recipiente de envasado, buena integridad del envase y buena adhesión interna entre las capas del material laminado.

15 La patente europea EP-A-1920919 se refiere a un material de embalaje laminado, que se puede aplicar a un recipiente de envasado para un alimento fluido tal como zumo o leche, que comprende una capa externa fabricada de resina termoplástica, una capa de material de base, una capa de barrera a los gases y una capa de sellado, en el que la capa de barrera a los gases se fabrica de un copolímero aleatorio de etileno-acetato de vinilo saponificado, la capa de material de base es normalmente una capa de cartoncillo y una capa adyacente a al menos una superficie interna de la capa de barrera a los gases se fabrica de un polímero de mezcla que tiene la estructura de isla en la que el 92 a 98% en peso de polietileno de baja densidad lineal y 2 a 8% en peso de elastómero termoplástico se mezclan y el elastómero termoplástico presenta la afinidad con un grupo hidroxilo y/o un grupo polarizado en el copolímero aleatorio de etileno-acetato de vinilo saponificado en la capa de barrera a los gases. El material de embalaje laminado presenta una resistencia al cierre mayor, cuando se convierte en recipientes de envasado llenos y sellados del material laminado.

20 Es un objeto más de la invención proporcionar un material laminado de embalaje de papel o cartoncillo, no de hoja fina, de coste eficaz, relativamente a hoja fina de aluminio, con buenas propiedades de barrera a los gases, buenas propiedades de barrera al vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna para el fin de fabricación de recipientes de envasado impermeables a los gases e impermeables al vapor de agua, asépticos, con buena integridad del envase.

25 Aún un objeto más de la invención es proporcionar un material laminado de embalaje a base de papel o cartoncillo y termosellable, no de hoja fina, de coste eficaz y robusto, con buenas propiedades de barrera a los gases, buenas propiedades de barrera al vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna para el fin de fabricar recipientes de envasado asépticos para almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos a calidad nutricional mantenida en condiciones ambientales.

30 Un objeto más específico, de acuerdo con al menos algunas de las realizaciones de la invención, es proporcionar un recipiente de envasado de líquidos a base de papel o cartoncillo, no de hoja fina, de coste eficaz, con buenas propiedades de barrera a los gases y al vapor de agua, buenas propiedades de barrera a olores y sabores y buena integridad para envasado aséptico de zumo de frutas, en almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientales.

Estos objetos son obtenidos así de acuerdo con la presente invención por el material de embalaje laminado, el recipiente de envasado y el método para fabricar el material de embalaje, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

35 Según un primer aspecto de la invención, los objetos generales se logran por un material laminado de embalaje no de hoja fina de alimento líquido o bebida, comprendiendo el material laminado de embalaje una primera capa de papel, cuya primera capa de papel se sitúa hacia el lado interno del material de embalaje laminado y una segunda capa de papel situada hacia el lado externo del material de embalaje laminado, siendo laminadas dichas primera y segunda capas de papel entre sí por medio de una capa de unión intermedia en una estructura de tipo sándwich, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa de recubrimiento de barrera a los gases, recubierta sobre el lado interno de la primera capa de papel por recubrimiento de película líquida de una composición de barrera a los gases, líquida, sobre dicha primera capa de papel y secando con posterioridad, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio acuoso o disolvente y una capa de barrera adicional a vapor de agua, laminada y unida al interior recubierto de la barrera de la primera capa de papel por medio de una segunda capa de unión de polímero intermedia, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa más interna de material polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos, aplicada sobre el lado interno de la capa de barrera adicional, y una capa más externa de material polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos, en el lado opuesto del material laminado de embalaje, aplicada sobre el lado externo de la segunda capa de papel de núcleo.

40 Se esperaba, así, que para conseguir el nivel requerido de propiedades de barrera al oxígeno en un recipiente de envasado final para almacenamiento a largo plazo, aséptico, el aglutinante polimérico de barrera a los gases capaz de recubrirse de película líquida, por ejemplo, PVOH, se tendría que mejorar por medios nuevos o por alguno de los

métodos de modificación conocidos, es decir, la adición de una sustancia de reticulación o por curado térmico. Aún, sería incierto si la mejora en la barrera al oxígeno fuera suficientemente fuerte para envasado aséptico y almacenamiento ambiental, a largo plazo.

5 Un material laminado de embalaje para uso en recipientes de envasado para almacenamiento a largo plazo, aséptico, requiere también propiedades de barrera al vapor de agua mejoradas.

10 Con propiedades de barrera al vapor de agua se quiere decir una barrera frente a la migración lenta de vapor de agua por el material, es decir, no las propiedades de barrera a los líquidos inmediatos. Como un ejemplo, las poliolefinas termosellables, tales como los polietilenos de baja densidad preferidos (los LDPE o los LLDPE), son barreras a los líquidos y son adecuados como capas más externas para proteger el interior de cartoncillo de un material laminado contra el producto líquido llenado o contra condiciones húmedas fuera del envase, tal como en almacenamiento de alta humedad o frío. El polietileno de baja densidad presenta, sin embargo, propiedades de barrera al vapor de agua comparativamente bajas, es decir, en la actualidad sin capacidad en espesor razonable, para soportar la migración lenta, a largo plazo, de vapor de agua por el material laminado durante el transporte y almacenamiento. Las propiedades de barrera al vapor de agua son importantes durante el almacenamiento a largo plazo, también debido a que evitan que la humedad de un producto alimenticio líquido envasado escape de un recipiente de envasado, que podía dar como resultado un contenido menor de producto alimenticio líquido que el esperado en cada recipiente de envasado, cuando finalmente es abierto por el consumidor. Posiblemente también la composición y el sabor del producto podía ser modificado llegando a ser más concentrado. Por otra parte, evitando que migre y escape vapor de agua del recipiente de envasado en la capa de papel o cartoncillo, el material laminado de embalaje podrá mantener sus propiedades de rigidez durante un tiempo más prolongado. Así, es importante que el material de embalaje presente también suficientes propiedades de barrera al vapor de agua que sean adecuadas para envasado aséptico a largo plazo de productos líquidos.

25 Se sabe que las capas metalizadas de aluminio delgadas, es decir, capas depositadas en fase vapor de metal de aluminio, proporcionan barreras al vapor de agua. Sin embargo, cuando se fabrican materiales laminados de embalaje a base de papel, de coste eficaz, que comprenden tales capas de barrera solas, se ha observado que las propiedades de barrera al oxígeno no son suficientes.

30 La hoja fina de aluminio convencional usada hoy en día en recipientes de envasado comerciales para alimento líquido, aséptico, presenta tanto propiedades de barrera al vapor de agua como propiedades de barrera al oxígeno. Apenas hay alternativas de materiales de coste eficaz, adecuados, que proporcionen tanto barrera al oxígeno como barrera al vapor de agua fiables en comparación con hoja fina de aluminio.

35 Muy sorprendentemente, sin embargo, cuando se producen recipientes de envasado por laminación de dos de tales materiales de barrera separados y diferentes entre sí, es decir, teniendo uno una capa de barrera de PVOH recubierta de película líquida y teniendo otro una capa de barrera depositada en fase vapor, se encontró que no sólo se conseguían suficientes propiedades de barrera al vapor de agua sino también que las propiedades de barrera al oxígeno del material laminado de envasado acabado y, en particular, del envase final eran sorprendentemente mejoradas y repentinamente muy por encima de suficientes. La contribución de la capa de material compuesto depositada en fase vapor a las propiedades de barrera al oxígeno del material laminado de embalaje acabado debería haber sido insuficiente, pero fue mucho mayor que la esperada y calculada, a partir de los valores de transmisión de oxígeno medida en cada una de las capas de barrera por separado.

40 Además, después de convertirse y conformarse en un recipiente de envasado, sinérgico, se obtuvieron propiedades de barrera sorprendentemente más mejoradas. Aunque la contribución de la inclusión de, por ejemplo, una capa metalizada a la barrera al oxígeno total del material laminado de embalaje acabado fue sorprendente, las propiedades de barrera al oxígeno en el envase final fueron incluso más mejoradas, comparado con un recipiente de envasado de un material laminado correspondiente sin la película depositada en fase vapor.

45 También se encontró más adelante que los defectos en la capa recubierta por dispersión, dando como resultado propiedades de barrera al oxígeno deficientes de muestras planas del material laminado de embalaje con la capa recubierta por dispersión, son "reparados" o "mejorados" por la capa delgada de compuesto depositado como vapor de una manera inesperada.

50 Este efecto de reparación o de mejora se ha observado, por ejemplo, cuando se recubren diferentes calidades de papel para materiales laminados de embalaje similares a la invención. Algunas calidades de cartoncillo parecen menos adecuadas para recubrimiento de película líquida de una capa de barrera al oxígeno por que la barrera al gas oxígeno medida en material laminar de embalaje plano puede variar un montón entre diferentes calidades. Sin embargo, las diferencias se equilibran por la capa de barrera depositada en fase vapor, delgada, adicional, en el interior de la capa recubierta de película líquida. Parece que los defectos como orificios o micro-grietas probablemente son creados en la capa recubierta de película líquida, delgada, cuando se recubre papel o cartoncillo de baja calidad, y que cuando se lamina a una capa depositada en fase vapor, delgada, con algunas propiedades de barrera, estos defectos mejoran y no afectan mucho a las propiedades del envase final.

Según una segunda realización con buen desarrollo, la capa de barrera al vapor de agua es una capa que

comprende un polímero de matriz a base de poliolefina con partículas de carga inorgánica distribuidas dentro del polímero de matriz.

5 La lenta migración de las moléculas de vapor de agua por la capa puede ser reducida considerablemente mezclando cargas minerales en las capas de polímero termoplástico tratables en estado fundido, por ejemplo, de polímeros a base de poliolefinas resistentes al agua normalmente. Sin embargo, las cargas minerales convencionales, tales como por ejemplo talco o carbonato de calcio, no proporcionan propiedades de barrera al oxígeno significativas a dicha capa.

10 Cuando se intenta proteger una capa de barrera recubierta de película líquida, delgada, de, por ejemplo, PVOH, por laminación con una capa de poliolefina extruida fundida con partículas inorgánicas distribuidas homogéneamente en la misma, se observó que no se podían mantener suficientes niveles de barrera al oxígeno durante las condiciones de almacenamiento a largo plazo a espesores de capa razonables, aunque la capa de PVOH inicialmente proporciona bastante buenas propiedades de barrera al oxígeno a un material laminado. De acuerdo con esto, se concluyó que ni las propiedades de barrera al oxígeno ni las propiedades de barrera al vapor de agua eran suficientes y que serían necesarias más capas y materiales en la estructura laminar, lo que a su vez conduciría a un material laminado más caro que sería factible para competir con los correspondientes materiales laminados de embalaje a base de hoja fina de aluminio.

20 Muy sorprendentemente, sin embargo, cuando se producen recipientes de envasado por laminación de una capa obtenida a partir de una composición de barrera de PVOH recubierta de película líquida conteniendo también partículas inorgánicas, con una capa de barrera al vapor de agua más, se encontró que no sólo se conseguían propiedades de barrera al oxígeno suficientemente altas, sino también que las propiedades de barrera al vapor de agua del material laminado de embalaje acabado e incluso del envase final mejoraban sorprendentemente y muy por encima de lo suficiente. De hecho, se obtuvieron propiedades de barrera al vapor de agua sinérgicas y sorprendentemente mejoradas incluyendo cargas también en la capa de barrera al oxígeno. Aunque se obtuvo alguna contribución de la inclusión de una capa de poliolefina cargada sola a la barrera al vapor de agua total de un material laminado de embalaje acabado, no se obtuvieron propiedades de barrera al vapor de agua suficientes y fiables hasta que también sorprendentemente, la capa de PVOH comprendía partículas inorgánicas. Después, bastante inesperadamente, la barrera al vapor de agua mejoró más por 40% por encima de lo que se obtuvo de la capa de poliolefinas cargada sola. El mismo tipo de resultados se obtiene teniendo en cuenta una capa de barrera al vapor de agua de deposición de vapor, delgada.

30 Por otra parte, la contribución de la capa de poliolefinas cargada a las propiedades de barrera al oxígeno totales del material laminado de embalaje acabado debería haber sido cero, pero la transmisión de oxígeno a largo plazo, total, del material laminado también mejoró inesperadamente comparado con los valores completamente insuficientes de transmisión de oxígeno obtenidos y medidos en el correspondiente material cuando no se comprendían partículas inorgánicas en la capa de barrera al oxígeno, recubierta de película líquida.

35 Se requiere que dicho efecto sinérgico, inesperado, pueda basarse en tales materiales laminados de embalaje también en condiciones extremas, tal como en clima muy seco, debido a que la migración de humedad por la pared del recipiente de envasado del 100% del producto envasado en el interior, húmedo, hacia fuera de la pared del recipiente de envasado, será mayor cuando haya clima frío en el exterior del envase. Debido a la mayor diferencia en humedad relativa (HR), las fuerzas de conducción para transporte de humedad por el material de la pared del recipiente de envasado serán mucho mayores, debido a que el efecto sinérgico de barrera al vapor de agua será reforzado de hecho y la barrera al vapor de agua total llegará a ser mucho mejor, debido al hecho de que la capa de barrera al oxígeno puede ser mantenida más seca por el clima seco fuera. La contribución de la barrera al vapor de agua de la capa de barrera al oxígeno aumentará así.

45 Convenientemente, el aglutinante polimérico de la composición de barrera a los gases, líquida, se selecciona del grupo que consiste en polímeros a base de alcohol vinílico, tales como PVOH o EVOH dispersible en agua, polímeros a base de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como poli(ácido (met)acrílico) (PAA, PMAA), polisacáridos, tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, quitosán u otros derivados de celulosa, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC, por sus siglas en inglés) dispersible en agua o poliésteres dispersibles en agua, poliamida dispersible en agua y combinaciones de dos o más de los mismos.

50 En los casos en que el aglutinante polimérico dispersible o capaz de disolverse usado para la presente invención sea un polímero con propiedades de barrera a los gases por sí mismo, naturalmente será posible alcanzar propiedades de barrera a los gases totales mayores en el material laminado de embalaje. De acuerdo con eso, la capa de recubrimiento de barrera a los gases se conforma preferiblemente de una composición que comprende principalmente un polímero seleccionado del grupo que consiste en: alcohol polivinílico (PVOH), (EVOH) dispersible en agua, (PVDC), poliamida (PA) dispersible en agua, almidón, derivados de almidón y combinaciones de dos o más de los mismos.

En el caso de que sea deseable usar un polímero que presente un coste más eficaz y un perfil medioambiental positivo, la capa de recubrimiento de barrera a los gases se forma de una composición que comprende principalmente PVOH, EVOH dispersible en agua o almidón. Un EVOH dispersible en agua presenta una mayor

cantidad de unidades alcohol vinílico comparado con EVOH tratable fundido y son más similares por naturaleza a PVOH que a EVOH. El PVOH puro y los polímeros a base de almidón pueden ser más o menos biológicamente degradables, debido a que dichos polímeros pueden ser más deseables para algunas aplicaciones de embalaje.

5 En comparación con hoja fina de aluminio, el PVOH como polímero de barrera de recubrimiento de película líquida tiene muchas propiedades deseables, con el resultado de que es el material de barrera más preferido en muchos contextos. Entre éstos, se deben mencionar las buenas propiedades de formación de película, compatibilidad con alimentos y valor económico, junto con sus altas propiedades de barrera al gas oxígeno. En particular, el PVOH proporciona un material laminado de embalaje con altas propiedades de barrera a olores y sabores, que es especialmente importante para el envasado de leche y zumo respectivamente, pero también para otros productos
10 que se tienen que almacenar en el envase durante un tiempo prolongado.

Como muchos otros polímeros de barrera concebibles tales como, por ejemplo, almidón o derivados de almidón, se aplica convenientemente alcohol polivinílico por medio de un procedimiento de recubrimiento de película líquida, es decir, en la forma de una dispersión o disolución acuosa o a base de disolvente que, en su aplicación, se extiende en una capa uniforme, delgada, sobre el sustrato y se seca después. Hemos encontrado que una desventaja en este
15 procedimiento es, sin embargo, que la dispersión polimérica o disolución polimérica, líquida, que se aplica sobre una capa de papel o cartoncillo puede penetrar en las fibras que absorben líquido de la capa de núcleo. Hay un riesgo de que se formen orificios, dependiendo de las características del cartoncillo, si la capa aplicada es demasiado delgada, junto con la eliminación de agua o disolvente por secado de la capa de barrera aplicada.

Los sistemas acuosos presentan en general ciertas ventajas medioambientales. Preferiblemente, la composición de barrera a los gases, líquida, tiene base acuosa, debido a que dicha composición normalmente presenta una mejor compatibilidad trabajo y medio ambiente que los sistemas a base de disolvente, también.

Como se mencionó brevemente anteriormente, se sabe incluir un polímero o compuesto con grupos ácido carboxílico funcionales, para mejorar las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno de un recubrimiento de PVOH. Convenientemente, el polímero con grupos ácido carboxílico funcionales se selecciona de entre copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA, por sus siglas en inglés) y copolímeros de etileno y ácido metacrílico (EMAA, por sus siglas en inglés) o mezclas de los mismos. Una mezcla de capa de barrera particularmente preferida, conocida, consta de PVOH, EAA y un compuesto laminar inorgánico. El copolímero de EAA se incluye después en la capa de barrera en una cantidad de aproximadamente 1-20% en peso, basado en el peso de recubrimiento seco.

30 Se cree que las propiedades de barrera al oxígeno y al agua mejoradas resultan de una reacción de esterificación entre el PVOH y el EAA a una temperatura de secado mejorada, según lo cual el PVOH se reticula por cadenas poliméricas de EAA hidrófobo, que se construyen de ese modo en la estructura del PVOH. Dicha mezcla es, sin embargo, considerablemente más cara debido al coste de los aditivos. Además, secar y curar a elevadas temperaturas no es preferido debido al riesgo de formación de grietas y ampollas en un recubrimiento de barrera
35 sobre un sustrato de cartoncillo. La reticulación también se puede inducir por la presencia de compuestos polivalentes, por ejemplo, compuestos de metal tales como óxidos de metal. Sin embargo, dichas capas de barrera a los gases recubiertas de película líquida, mejoradas, aún no pueden proporcionar por sí mismas un recipiente de envasado de coste eficaz y bien formado con suficientes propiedades de barrera al oxígeno para un envasado aséptico a largo plazo, fiable, en almacenamiento ambiental.

40 Se han desarrollado recientemente tipos especiales de polímero de etileno y alcohol vinílico dispersible en agua (EVOH) y puede ser concebible para una composición de recubrimiento líquida de barrera al oxígeno, según la invención. Los polímeros de EVOH convencionales, sin embargo, no se destinan normalmente a extrusión y no es posible dispersarlos/disolverlos en un medio acuoso para producir una película de barrera recubierta de película líquida delgada de 5 g/m² o por debajo, preferiblemente 3,5 g/m² o por debajo. Se cree que el EVOH debería comprender una cantidad bastante alta de unidades de monómero de alcohol vinílico que fueran dispersibles o capaces de disolverse en agua y que las propiedades deberían ser tan próximas a las de las calidades de recubrimiento de película líquida de PVOH como fuera posible. Una capa de EVOH extruida no es una alternativa a EVOH recubierto de película líquida, debido a que presenta inherentemente propiedades menos similares a PVOH que las calidades de EVOH para recubrimiento por extrusión y debido a que no se puede aplicar en una cantidad de coste eficaz por debajo de 5 g/m² como una capa única por recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión,
45 es decir, requiere capas de ligadura coextruidas, que son generalmente polímeros muy caros. Además, las capas extruidas muy delgadas se enfrían demasiado rápidamente y no contienen suficiente energía térmica para sostener suficiente unión de laminación a las capas adyacentes.

Otros ejemplos de aglutinantes poliméricos que proporcionan propiedades de barrera al oxígeno, adecuados para recubrimiento de película líquida, son los polisacáridos, en particular almidón o derivados de almidón, tales como preferiblemente almidón oxidado, almidón catiónico y almidón hidroxipropilado. Ejemplos de tales almidones modificados son almidón de patata oxidado por hipoclorito (Raisamyl 306 de Raisio), almidón de maíz hidroxipropilado (Cerestar 05773) etc. Sin embargo, también se conocen otras formas de almidón y derivados para proporcionar propiedades de barrera a los gases al mismo nivel.

Más ejemplos de aglutinantes poliméricos son recubrimientos de barrera a los gases que comprenden mezclas de polímeros que contienen ácido carboxílico, tales como polímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico y polímeros polialcohólicos, tales como PVOH o almidón, que se describen por ejemplo en las patentes europeas EP-A- 608808, EP-A-1086981 y la patente internacional WO 2005/037535. Se prefiere una reacción de reticulación de estos aglutinantes poliméricos, como se mencionó anteriormente, para resistencia a alta humedad.

También las mezclas con sólo una relación de mezcla minoritaria de uno de los componentes e incluso composiciones del único de estos componentes proporcionan propiedades de barrera al oxígeno en una composición de recubrimiento acuosa.

Lo más preferiblemente, sin embargo, el polímero de barrera a los gases es PVOH, debido a que presenta todas las buenas propiedades mencionadas anteriormente, es decir, propiedades de formación de película, propiedades de barrera a los gases, eficacia de costes, compatibilidad de alimentos, propiedades de barrera a olores y sabores.

Una composición de barrera a los gases a base de PVOH realiza mejor cuando el PVOH presenta un grado de saponificación de al menos 98%, preferiblemente al menos 99%, aunque también el PVOH con grados inferiores de saponificación proporcionará propiedades de barrera al oxígeno.

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

El material aglutinante polimérico se puede mezclar preferiblemente, por ejemplo, con un compuesto inorgánico que sea laminar en conformación, o en forma de escamas. Por la disposición estratificada de las partículas inorgánicas con forma de escamas, una molécula de gas oxígeno tiene que migrar un camino más largo, por una ruta tortuosa, por la capa de barrera al oxígeno, que la ruta directa normal por una capa de barrera.

Cuando se emplean partículas laminares inorgánicas, puede ser posible alternativamente usar un aglutinante polimérico que tenga propiedades de barrera al oxígeno muy bajas o insignificantes. Ejemplos de tales otros aglutinantes no barrera son otros polímeros de unión de hidrógeno con una alta cantidad de grupos de enlace de hidrógeno como: grupos hidroxilo, grupos amino, grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, grupos carboxilato, grupos ión sulfonato, grupos amonio y similares. Ejemplos específicos de dichos aglutinantes poliméricos no de barrera son, es decir, derivados de celulosa tales como hidroximetil (o etil)celulosa, amilopectina y otros derivados de polisacáridos, polietilenimina, polialilamina, etc.

Preferiblemente, el compuesto laminar inorgánico es un denominado compuesto de nanopartículas dispersado a un estado exfoliado, es decir, las laminillas del compuesto inorgánico estratificado se separan entre sí mediante un medio líquido. Así, el compuesto estratificado preferiblemente puede ser hinchado o descompuesto por la dispersión o disolución polimérica, que en la dispersión ha penetrado en la estructura estratificada del material inorgánico. También fue hinchado por un disolvente antes de añadirse a una disolución polimérica o dispersión polimérica. Así, el compuesto laminar inorgánico se dispersa a un estado deslaminado en la composición de barrera a los gases, líquida, y en la capa de barrera seca. El término minerales de arcilla incluye minerales del tipo caolinita, antigorita, esmectita, vermiculita, bentonita o mica, respectivamente. Específicamente, se pueden mencionar laponita, caolinita, dickita, nacrita, halloysita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, hectorita, saponita, sauconita, mica tetrasilícica sódica, taeniolita de sodio, mica común, margarita, vermiculita, flogopita, xantofilita y similares, como minerales de arcilla adecuados. Nanopartículas especialmente preferidas son aquellas de montmorillonita, lo más preferido montmorillonita purificada o montmorillonita de intercambio de sodio (Na-MMT). El compuesto laminar inorgánico o arcilla mineral nano-dimensionada tiene preferiblemente una relación de aspecto de 50-5.000 y un tamaño de partícula de hasta aproximadamente 5 µm en el estado exfoliado.

Preferiblemente, las partículas inorgánicas constan principalmente de dichas partículas de bentonita laminares con una relación de aspecto de desde 50 a 5.000.

Preferiblemente, la capa de barrera a los gases incluye de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 40% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en peso, de tales compuestos laminares inorgánicos basado en peso de recubrimiento seco. Si la cantidad es demasiado baja, no se obtendrán los efectos de barrera sinérgicos. Si la cantidad es demasiado alta, la composición líquida será más difícil de aplicar como un recubrimiento y más difícil de manipular en tanques de almacenamiento y conductos del sistema aplicador. Preferiblemente, la capa de barrera incluye de aproximadamente 99 a aproximadamente 60% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 99 a aproximadamente 70% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 95 a aproximadamente 80% en peso del polímero basado en el peso de recubrimiento seco. Un aditivo, tal como un estabilizador de dispersión o similar, se puede incluir en la composición de barrera a los gases, preferiblemente en una cantidad no mayor que aproximadamente 1% en peso basado en el recubrimiento seco.

Según otra realización, las partículas inorgánicas constan principalmente de partículas de talco laminares con una relación de aspecto de 10 a 500. Dicha composición de barrera a los gases comprende una cantidad de 10 a 60%

en peso, más preferiblemente de 20 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 30-50% en peso de las partículas de talco, basado en peso seco. Por debajo de 20% en peso, apenas hay aumento significativo en propiedades de barrera a los gases, mientras por encima de 50% en peso, la capa recubierta puede ser menos flexible y coherente. El aglutinante polimérico parece estar entonces en una cantidad demasiado baja para rodear y dispersar las partículas y laminarlas entre sí dentro de la capa.

También es sabido a partir de la patente internacional WO 03/031720 incorporada por la presente como referencia, que se pueden conseguir sorprendentemente buenas propiedades de barrera al oxígeno cuando se hace uso de partículas de sílice coloidal, presentando un tamaño de partícula de 3-150 nm, preferiblemente 4-100 nm e incluso más preferido 5-70 nm, cuyas partículas son preferiblemente amorfas o esféricas. El uso de partículas de sílice coloidal además presenta la ventaja que se puede aplicar la composición de barrera a los líquidos en un contenido seco de 15-40% en peso, preferiblemente 20-35% en peso e incluso más preferido 24-31% en peso, según lo cual disminuye la demanda en secado forzoso.

Las alternativas de partículas inorgánicas según la invención son partículas de caolín, mica, carbonato de calcio, etc.

El aglutinante polimérico preferido, también cuando se emplean partículas inorgánicas para proporcionar propiedades de barrera al oxígeno, es PVOH, parcialmente debido a sus propiedades ventajosas mencionadas anteriormente. Además, el PVOH es ventajoso desde un punto de vista de mezcla, 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 recubierta con una composición y morfología homogéneas.

En una realización de la invención, cuando la capa de barrera al vapor de agua es una capa depositada en fase de vapor, delgada, preferiblemente una capa metalizada, se aplica la capa de barrera al gas oxígeno sobre el lado interno de la primera capa de papel, a una cantidad total de 2 a 5 g/m², preferiblemente de 2 a 4 g/m², más preferiblemente de 2,5 a 3,5 g/m², de peso seco. Por debajo de 2 g/m², se conseguirán propiedades de barrera a los gases demasiado bajas, mientras que por encima de 5 g/m², la capa recubierta será de coste menos eficaz, debido al alto coste de los polímeros de barrera en general y debido al alto coste de energía para separar por evaporación el líquido. Un nivel reconocible de la barrera al oxígeno se consigue por supuesto mediante PVOH a 0,5 g/m² y por encima, pero se consigue un buen equilibrio entre propiedades de barrera y costes entre 2 y 5 g/m².

Para propiedades de barrera optimizadas en relación con eficacia de coste, se aplica la capa de barrera al gas oxígeno en dos etapas consecutivas con secado intermedio, como capas de dos partes. Cuando se aplica como capas de dos partes, cada capa se aplica convenientemente en cantidades de 1 a 2,5 g/m², preferiblemente de 1 a 2 g/m² y permite una capa total de calidad superior a partir de una cantidad inferior de composición de barrera a los gases, líquida. Más preferiblemente, se aplican las capas de dos partes en una cantidad de 1,5 a 2 g/m² cada una.

Además, la capa recubierta puede llegar a ser demasiado frágil a un espesor mayor que 6 g/m².

Por razones de eficacia de coste de la operación de recubrimiento de película líquida y de materias primas, la primera capa de papel interna presenta un peso superficial de 20 a 100 g/m², preferiblemente de 20 a 70 g/m², más preferiblemente de 20-50 g/m².

Para proporcionar un recipiente de envasado dimensionalmente estable, se lamina la primera capa de papel a una segunda capa de papel, segunda capa de papel que es una capa de cartoncillo de núcleo que proporciona el envase final con estabilidad dimensional de formación de pliegues por medio de sus propiedades de rigidez significativamente mayores. Un ejemplo común son los recipientes de envasado de líquidos con forma de cubos.

Una capa de núcleo de cartoncillo para uso en la invención como la segunda capa de papel, normalmente presenta un espesor de aproximadamente 100 µm hasta aproximadamente 600 µm y un peso superficial de aproximadamente 100-500 g/m², preferiblemente aproximadamente 200-300 g/m² y puede ser un papel o cartoncillo convencional de calidad de embalaje adecuada.

Para envasado a largo plazo, aséptico, de bajo coste, de alimento líquido, se puede usar un material laminado de embalaje más delgado, con capas de papel más delgadas. Los recipientes de envasado fabricados a partir de tales materiales laminados de embalaje no están formando pliegues y son más similares a bolsitas flexibles con forma de almohada. Una segunda capa de papel adecuada para dichos envases de bolsita normalmente presenta un peso superficial de aproximadamente 20 a aproximadamente 140 g/m², preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 g/m², más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 g/m², más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 g/m².

Las dos capas de papel se unen preferiblemente entre sí por medio de una capa de polímero termoplástico laminada por extrusión, para proporcionar una construcción de tipo sándwich de papel con rigidez aumentada, gracias a las propiedades de falta de flexibilidad inherentes de las capas de papel en interacción con la capa espaciadora de polímero intermedia o capa de distanciamento. Ejemplos que se desarrollan bien de dicho polímero termoplástico son LDPE y otros grados basados en polietilenos de baja densidad. Se prefiere LDPE para mejor eficacia de coste posible en relación a un efecto de falta de flexibilidad de sándwich.

- Se prefiere según la invención que la capa de barrera al gas oxígeno se recubra directamente sobre, y preferiblemente adyacente, contigua a, la segunda capa de papel o cartoncillo. La capa de papel asegura que la humedad que migra hacia el exterior por el material de embalaje laminado y no es atrapada en la capa de barrera al gas oxígeno recubierta de película líquida sensible a la humedad, sino transportada más por la capa de papel hacia el exterior del recipiente de envasado. La capa de papel inhala la humedad de la capa de barrera adyacente y mantiene el contenido en humedad dentro de la capa de barrera a un nivel bajo casi constante durante un tiempo más prolongado.
- Para satisfacer los requerimientos sobre mayores propiedades de barrera a los gases, se puede recubrir una capa de recubrimiento de barrera a los gases adicional sobre el lado externo de la primera capa de papel.
- Alternativamente, o además, se puede recubrir una capa de recubrimiento de barrera a los gases también sobre el lado interno de la segunda capa de papel.
- Los termoplásticos adecuados para las capas impermeables a los líquidos, termosellables, más externa y más interna, son las poliolefinas, preferiblemente polietilenos y lo más preferiblemente polietilenos de baja densidad tales como, por ejemplo LDPE, LDPE linear (LLDPE, por sus siglas en inglés) o polietilenos de metaloceno de catalizador de un solo sitio (m-LLDPE) o copolímeros o mezclas de los mismos. El espesor de la capa de poliolefina termosellable más interna es convenientemente 10 a 30 μm , preferiblemente de 10 a 20 μm , más preferiblemente de 12 a 15 μm .
- La capa de poliolefina termosellable más interna puede estar unida al papel recubierto de barrera mediante una capa de ligadura intermedia o capa de unión de un adhesivo polimérico tal como una poliolefina modificada, preferiblemente un polietileno modificado. Dicha capa de ligadura o capa de polímero adhesivo puede ser muy delgada, de 3-6 g/m^2 y puede ayudar a mantener la buena adhesión entre la capa de barrera al vapor de agua de poliolefina cargada y la capa más interna o en particular entre la capa de barrera depositada en fase de vapor y las capas termosellables más internas.
- Los ejemplos de dichas poliolefinas adhesivas modificadas, adecuadas para la capa de ligadura, se basan en copolímeros LDPE o LLDPE o, preferiblemente, copolímeros de injerto con unidades monoméricas que contienen grupo funcional, tales como grupos funcionales carboxílico o glicídico, por ejemplo (por sus siglas en inglés) monómeros de ácido (met)acrílico o monómeros de anhídrido maleico (MAH), (es decir, copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) o copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA)), copolímero de etileno y (met)acrilato de glicidilo (EG(M)A) o polietileno injertado de MAH (MAH-g-PE). Otro ejemplo de dichos polímeros o polímeros adhesivos modificados son los denominados ionómeros o polímeros ionoméricos. Preferiblemente, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) o un copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA).
- Las capas de barrera adecuadas al vapor de agua, que se tienen que laminar y unir al interior de la primera capa de papel recubierta de barrera a los gases, son así, por ejemplo, recubrimientos por deposición de vapor y capas de poliolefina cargadas.
- Se aplica una capa de barrera depositada en fase de vapor por medio de deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD) (ambas por sus siglas en inglés) sobre una película de sustrato polimérica.
- Las capas depositadas en fase vapor, delgadas, según la invención, son de nanómetros de espesor, es decir, presentan un espesor que se cuenta lo más convenientemente en nanómetros, por ejemplo de 5 a 500 nm (50 a 5.000 Å), preferiblemente de 5 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm y lo más preferiblemente de 5 a 50 nm.
- En general por debajo de 5 nm las propiedades de barrera pueden ser demasiado bajas para ser útiles y por encima de 200 nm, el recubrimiento es menos flexible y, así, más susceptible de agrietamiento cuando se aplica sobre un sustrato flexible.
- Comúnmente, dicho recubrimiento por deposición de vapor con propiedades de barrera se realiza de un compuesto de metal o un compuesto de metal inorgánico. Hay también recubrimientos de barrera depositados en fase de vapor orgánicos, tales como recubrimientos por deposición de vapor a base de carbono, por ejemplo, capas de carbono amorfo o los denominados recubrimientos de carbono de tipo diamante, que pueden ser ventajosos para materiales laminados de embalaje y recipientes de envasado según la invención.
- Preferiblemente, la capa depositada en fase de vapor, delgada, consta sustancialmente de metal aluminio. Dicha capa depositada en fase vapor, delgada, metálica, presenta preferiblemente un espesor de 5 a 50 nm, más preferiblemente de 5-30 nm, que corresponde a menos de 1% del material de metal aluminio presente en una hoja fina de aluminio de espesor convencional, es decir, 6,3 μm .
- En algunos casos, se puede llevar a cabo una etapa de tratamiento superficial de la película de sustrato antes del recubrimiento por deposición de vapor, especialmente metalización, de la película de sustrato, para asegurar suficiente adhesión del recubrimiento a la película de sustrato.
- Preferiblemente, la capa metalizada presenta una densidad óptica (DO) 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 pueden ser demasiado bajas. Por encima de 3,0, por otra parte, la capa de metalización llega a ser frágil y la termoestabilidad durante el procedimiento de metalización será demasiado baja debido a mayor carga térmica cuando se metaliza la película de sustrato durante un tiempo más prolongado. La calidad del recubrimiento y la adhesión se verán afectados entonces claramente negativamente. Se ha encontrado, así, un óptimo entre estos valores, preferiblemente entre 2,0 y 2,7.
- Un recubrimiento preferible más es un recubrimiento de óxido de aluminio que tiene la fórmula AlO_x en la que x varía de 1,0 a 1,5, preferiblemente de Al_2O_3 . Preferiblemente, el espesor de dicho recubrimiento es de 5 a 300 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm y lo más preferiblemente de 5 a 50 nm.
- Normalmente, una capa metalizada de aluminio presenta inherentemente una porción de superficie delgada que consta de un óxido de aluminio debido a la naturaleza del procedimiento de recubrimiento por metalización usado.
- Se aplica preferiblemente una capa delgada de metalización por recubrimiento o una capa de un compuesto de metal inorgánico, por medio de deposición de vapor a vacío, pero se aplica menos preferiblemente también por otros métodos conocidos en general en la técnica con una menor productividad, tal como electrodeposición o pulverización. El metal más preferido según la presente invención es aluminio, aunque se puede usar cualquier otro metal capaz de ser depositado a vacío, electrodepositado o pulverizado según la invención. Así, son posibles también metales menos preferidos y menos comunes tales como Au, Ag, Cr, Zn, Ti o Cu. En general, los recubrimientos delgados de metal o una mezcla de metal y óxido de metal proporcionan propiedades de barrera contra el vapor de agua y se usan cuando la función deseada es evitar que migre vapor de agua a y a través de la película multicapa o el material laminado de embalaje. Lo más preferiblemente, el metal en un recubrimiento por metalización o de metal inorgánico es aluminio (Al). Más ejemplos de compuestos inorgánicos de aluminio son óxido de aluminio, nitruro y carburo de aluminio o una mezcla de éstos.
- Aunque las capas de metal aluminio o de óxido de aluminio o mezclas de los mismos son preferidas según la invención, pueden ser adecuadas también otras capas de compuesto de metal inorgánico depositado en fase de vapor para llevar a cabo la invención. También pueden ser adecuados compuestos similares a partir de semi-metales tales como silicio para la invención y se incluyen por el término compuestos de metal inorgánico, siempre que sean de coste eficaz y presenten al menos algún nivel bajo de propiedades de barrera al oxígeno.
- Algunos de estos recubrimientos inorgánicos se pueden aplicar mediante el método de deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), en el que se deposita vapor de metal o de compuesto de metal sobre el sustrato bajo circunstancias más o menos oxidantes. Los recubrimientos de óxido de silicio se pueden aplicar, por ejemplo, por un procedimiento PECVD.
- Según otra realización preferida, según la invención, el recubrimiento por deposición de vapor puede ser una capa delgada de barrera a base de carbono. Dichas capas a base de carbono se pueden recubrir mediante un procedimiento de recubrimiento por plasma, dando como resultado un recubrimiento de polímero hidrocarbonado, referido como recubrimientos de carbono amorfo o de carbono de tipo diamante (DLC, por sus siglas en inglés).
- La película polimérica de sustrato puede comprender cualquier película de polímero de cualquier polímero adecuado para recubrimiento por deposición de vapor y de cualquier espesor siempre que proporcione un recipiente de envasado que tenga buenas propiedades de barrera y propiedades de integridad en la manipulación y distribución. La elección de película de sustrato afecta sin embargo al coste del material de embalaje y los recipientes de embalaje resultantes en gran extensión, ya que se prefieren las películas de sustrato a base de polietileno. Sin embargo, también son posibles películas incluyendo por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamida (PA) u otros polímeros termoplásticos dentro del alcance de la invención, dependiendo del precio. Dichas películas comercialmente disponibles están orientadas con frecuencia de manera biaxial. Tales películas constituyen una alternativa más cara, también debido al hecho de que no son de por sí termosellables, sino que requieren una capa de termosellado adicional aplicada a un lado, aplicada comúnmente mediante recubrimiento por extrusión cuando se lamina en un material laminar de embalaje. La película de sustrato puede ser orientada o no orientada dependiendo de la elección de polímero y se puede producir mediante métodos de fabricación de película por extrusión-soplado o por medio de métodos de fabricación de película por extrusión-fusión.
- Según una realización preferida de la invención, la capa de barrera recubierta por deposición de vapor se aplica sobre una película de polímero de sustrato incluyendo dicha capa de polímero termosellable más interna.
- Preferiblemente, la película de polímero de sustrato es a base de poliolefina. Preferiblemente, la capa de polímero termosellable más interna consta principalmente de un polietileno de baja densidad, preferiblemente polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).
- Según una realización, la película de polímero de sustrato es una película mono-orientada que comprende dicho polímero termosellable más interno. Mono-orientando la película, se obtiene un módulo de Young aumentado así como elongación disminuida en la rotura en la película. Esto hará posible recubrir por deposición de vapor incluso una película muy delgada y manipularla en un procedimiento de laminación. Además, dicha película puede contribuir también a la rigidez en el material laminado final, a pesar de ser muy delgada.

Incluso más preferiblemente, la película mono-orientada comprende en su mayoría varios tipos de polietilenos de baja densidad, preferiblemente polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Preferiblemente, la película presenta un espesor de 20 μm o inferior, más preferiblemente 15 μm o inferior.

5 Se lleva a cabo una etapa de orientación mono-axial de la película de sustrato polimérico mediante un método de orientación y relajación combinado que implica al menos 10 líneas de contacto entre rodillos de orientación, de las cuales la primera y la última línea de contacto entre rodillos incluyen rodillos conductores y los rodillos allí en medio son rodillos libres, no conductores. Por este método, tiene lugar estiramiento y relajación durante el procedimiento en el que las tensiones dentro de la película lo permiten y lo requieren, sin que se rompa la banda, por ayuda de los rodillos de estiramiento que funcionan libres. Por este método, la velocidad del procedimiento de orientación también puede aumentar para aumentar además la eficacia del coste del sustrato de película mono-orientada.

10 Preferiblemente, la película de sustrato polimérico puede estar orientada en una relación de 2-7, preferiblemente de 2-4, más preferiblemente de 2-3 y, preferiblemente, la película de sustrato polimérico logra después una elongación en la rotura menor que 400%, preferiblemente menor que 300%, más preferiblemente menor que 200%.

15 Así, el módulo de Young puede variar de aproximadamente 250-300 MPa en una relación de orientación de 2, a hasta 700-800 MPa para una relación de orientación de aproximadamente 6-7.

20 En general, el Módulo de Young aumenta con la relación de orientación, mientras que la elongación en la rotura disminuye con la relación de orientación. Una buena película se ha desarrollado en una relación de orientación de aproximadamente 3, dando como resultado una película que proporciona buena elasticidad, resistencia e integridad en un recipiente de envasado fabricado a partir de un material laminado de embalaje que comprende la película en su lado más interno. Usando otros tipos y calidades de polietilenos de baja densidad, se pueden preferir alternativamente relaciones de orientación mayores.

25 Según una realización más, la película comprende una capa de revestimiento para recibir el metal de una poliolefina modificada, o denominado polímero adhesivo, sobre cuya capa de revestimiento se deposita en fase de vapor la capa de barrera recubierta por deposición de vapor de compuesto de metal, compuesto de metal inorgánico o compuesto a base de carbono.

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

35 Sin embargo, también son posibles otras capas de revestimiento para recibir un recubrimiento por deposición de vapor y proporcionar buena adhesión entre el recubrimiento y la película.

40 Los polímeros de matriz a base de poliolefina adecuados para la capa de barrera al vapor de agua según la invención son los basados en, comprendiendo o constando preferiblemente de polietileno de baja densidad (HDPE). Las propiedades de barrera al vapor de agua óptimas junto con otras propiedades del embalaje requeridas se obtienen cuando se usa una composición de matriz que consiste en HDPE y partículas de carga inorgánica dispersadas de manera homogénea en el polímero de matriz. Sin embargo, también otras poliolefinas tales como polietileno (LDPE, MDPE) y polipropileno (PP) y copolímeros o mezclas de los mismos, son posibles polímeros de matriz dentro del alcance de la invención. Se prefiere, sin embargo, según la invención que el polímero de matriz comprenda principalmente HDPE o esté basado en HDPE. Lo más preferiblemente, el polímero de matriz consta de HDPE.

45 La carga inorgánica usada según la invención es preferiblemente laminar en forma y configuración, para proporcionar las mejores propiedades de barrera al vapor de agua posibles. Ejemplos de tales partículas de carga laminares son talco, mica y partículas de arcilla nanométricas, por ej., montmorillonita, esmectita, bentonita, etc. Lo más preferido son partículas de talco laminares. Sin embargo, también pueden actuar suficientemente bien otras partículas de carga inorgánica, tales como caolín, carbonato de calcio, dolomita y otras, cuando se usan en altas cantidades (preferiblemente más de 50% en peso).

50 La capa de barrera al vapor de agua presenta ventajosamente un espesor de 15 a 50 μm , preferiblemente de 15 a 30 μm , lo más preferiblemente de 15 a 25 μm .

55 Según una realización alternativa de la invención, la capa de barrera al vapor de agua, que comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de carga inorgánica, se coextruye mediante tecnología de co-extrusión de micro-multicapa, con un polímero más resistente o más amortiguador, relativo a la poliolefina cargada, de manera que la capa de barrera al vapor de agua consta de varias capas alternas delgadas de poliolefina cargada y polímero

- resistente o amortiguador. De esta manera, se mantienen ambas propiedades de barrera al vapor de agua de las capas de poliolefina cargada, mientras que las capas alternas amortiguadoras también proporcionan algo de resistencia a la película coextruida. La fragilidad inherente de las capas de poliolefina cargadas se compensa así con las propiedades amortiguadoras proporcionadas por las capas alternas de polímeros amortiguadores. Dichos polímeros más resistentes pueden encontrarse entre los polímeros LLDPE y los polímeros amortiguadores se seleccionan de un grupo que consiste en (todos por sus siglas en inglés) m-LLDPE (Polietileno de Baja Densidad Lineal polimerizado con catalizador de metaloceno), VLDPE (Polietileno de Densidad Muy Baja), ULDPE (Polietileno de Densidad Ultra Baja) y grados extruibles fundidos de elastómeros, plastómeros y TPE (Elastómeros Termoplásticos).
- 5
- 10 En tecnología de co-extrusión micro-multicapa, se utiliza un denominado bloque de alimentación multiplicador, que divide los flujos de los dos diferentes polímeros en múltiples capas alternas, delgadas micrométricas, formando así una película de capas de polímero alternas delgadas. Haciendo eso, se puede adaptar una película que comprende dos diferentes polímeros y optimizar considerando los espesores de capa y las propiedades deseadas. Convenientemente, la película de barrera al vapor de agua coextruida de micro-multicapa tiene un espesor de 10 a 15 23 μm .
- Para aumentar la barrera a la luz de tal material laminar de embalaje, si es necesario, se pueden mezclar pigmentos absorbedores de luz, negros, a uno de los polímeros, mientras se mezclan pigmentos que reflejen la luz, blancos, en los otros polímeros de las capas coextruidas de micro-multicapa. La película de micro-multicapa prefabricada obtiene así un aspecto grisáceo.
- 20 Preferiblemente, la capa de barrera al vapor de agua se une a la primera capa de papel interna por una segunda capa de polímero intermedia, preferiblemente una capa de polímero termoplástico y más preferiblemente se selecciona de poliolefinas y copolímeros a base de poliolefina, conocidos con frecuencia como polímeros adhesivos, especialmente LDPE o polímeros o copolímeros a base de polietileno o polímeros adhesivos. El espesor de la capa de unión termoplástica intermedia puede ser por ejemplo de 10 a 20 μm , más preferido de 12 a 15 μm .
- 25 Para mejorar más la barrera a la luz de un material laminar de embalaje según la invención, se pueden mezclar partículas o pigmentos absorbedores de luz en la segunda y/o primera capa de unión termoplástica intermedia. Un ejemplo de dichas partículas absorbedoras de luz es negro de carbón. El color negro de la capa de unión intermedia se oculta después ventajosamente hacia el exterior por la capa o las capas de papel, y hacia el lado interno del material laminado, por la capa de barrera al vapor de agua, por ejemplo una capa de aluminio metalizada.
- 30 Alternativamente, o adicionalmente, la capa de unión termoplástica intermedia comprende pigmentos blancos, que reflejan la luz, para mejorar las propiedades de barrera a la luz del material laminado.
- Para materiales laminados de embalaje de segmentos de bajo coste, más delgados, que presenten capa o capas de papel más delgadas, la capa de unión termoplástica intermedia puede comprender además partículas inorgánicas en la forma de pigmentos blancos, que reflejen la luz, para mejorar las propiedades de barrera a la luz del material laminado de embalaje. Adicionalmente, o alternativamente, la película polimérica de sustrato para deposición de vapor comprende además partículas inorgánicas en la forma de pigmentos negros, absorbedores de luz para mejorar las propiedades de barrera a la luz del material laminado de embalaje, preferiblemente negro de carbón. El color negro de la película absorbidora de luz más interna, se oculta entonces ventajosamente hacia el exterior por una capa metalizada y/o la capa de unión intermedia de pigmento blanco.
- 35
- 40 Para materiales laminados de embalaje de mayor realización, por ejemplo, requiriendo una vida útil aséptica más prolongada para productos más sensibles, es posible por supuesto añadir capas de barrera adicionales. Una manera de aumentar más las propiedades de barrera al oxígeno del material laminado de embalaje puede ser usar una capa de unión termoplástica incluyendo una capa de capa de barrera extruible fundida, para la unión de la película dentro recubierta por deposición de vapor al cartoncillo recubierto de barrera de película de líquido entre sí. De esta manera, lo único que se tiene que cambiar para producir un material laminado de embalaje de mayor realización, sería incluir capa o capas de polímero de extrusión de masa fundida adicionales en el procedimiento de conversión en la fase de laminación (por ejemplo, una capa de barrera adicional y posiblemente una o dos capas de ligadura de co-extrusión fundidas). Alternativamente, dicho polímero de barrera a los gases también puede ser posible para recubrir por (co)extrusión o laminar en las capas sobre el lado interno de la capa de barrera al vapor de agua.
- 45
- 50 Según una realización preferida, se pueden conseguir propiedades de barrera a los gases superiores por recubrimiento de película líquida de una capa de barrera a los gases adicional también sobre el lado exterior de la primera capa de papel. Además, la transferencia posterior de polvo de papel en la posterior manipulación de las bandas de papel recubiertas sobre bobinas se puede prevenir mediante dicho recubrimiento en la parte de atrás.
- Alternativamente, o además, una capa de recubrimiento de barrera a los gases se puede recubrir también en el lado interno de la segunda capa de papel.
- 55
- Según un aspecto más de la invención, se proporciona un recipiente de envasado fabricado del material laminado de embalaje de la invención, con propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua altas, buena integridad del embalaje y adhesión interna entre capas de material laminado, propiedades que son a la par de los recipientes de

envasado de hoja fina de aluminio convencionales, comercialmente disponibles hoy en día para envasado de alimentos líquidos.

Según aún un aspecto más de la invención, se proporciona un método para fabricar el material laminado de embalaje como se define en la reivindicación 13 independiente.

5 Así, el método comprende las etapas de: proporcionar una primera capa interna de papel, proporcionar una composición de barrera a los gases, líquida, conteniendo un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio líquido a base de agua o disolvente, formar una capa de barrera al gas oxígeno, delgada, comprendiendo dicho aglutinante polimérico por recubrimiento de la composición líquida sobre un primer lado interno de dicha capa de papel y secar con posterioridad para evaporar el líquido, proporcionando una película de sustrato polimérico, depositando el vapor una capa de barrera sobre la película de polímero de sustrato, laminar la película depositada en fase vapor en el lado interno de la capa de barrera al gas oxígeno mediante una segunda capa de unión de polímero intermedia, proporcionando una segunda capa externa de papel, laminar la primera y la segunda capas de papel entre sí mediante una primera capa de unión intermedia de polímero termoplástico, proporcionando una capa más interna de un polímero termosellable en el interior de la capa depositada por vapor y en cualquier fase del método, proporcionar una capa más externa de un material de polímero termoplástico termosellable fuera de la segunda capa de papel sobre el lado opuesto, más externo, del material laminado de embalaje.

Alternativamente, el método comprende las etapas de: proporcionar una primera capa de papel interna, proporcionar una composición de barrera a los gases, líquida, conteniendo un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio líquido a base de agua o de disolvente, formar una capa de barrera al gas oxígeno, delgada, que comprende dicho aglutinante polimérico por recubrimiento de la composición líquida sobre un primer lado interno de dicha capa de papel y secar con posterioridad para evaporar el líquido, proporcionando una composición polimérica tratable fundida que comprende una matriz de polímero a base de poliolefina y partículas de carga inorgánica distribuidas en la misma, proporcionar una capa de barrera al vapor de agua de la composición polimérica tratable fundida por un método de extrusión de masa fundida, laminar la capa de barrera al vapor de agua extruida en el lado interno de la capa de barrera al gas oxígeno, laminar la capa de barrera al vapor de agua en el lado interno de la capa de barrera al gas oxígeno mediante una segunda capa de unión polimérica intermedia, proporcionando una segunda capa externa de papel, laminar la primera y la segunda capas de papel entre sí mediante una primera capa de unión intermedia de polímero termoplástico, proporcionando una capa más interna de un polímero termosellable en el interior de la capa de barrera al vapor de agua y en cualquier fase del método, proporcionar una capa más externa de un material polimérico termoplástico termosellable fuera de la segunda capa de papel en el lado opuesto, más externo, del material laminado de embalaje.

Para el embalaje de alta barrera, la segunda capa de papel es una capa de núcleo que proporciona el embalaje final con estabilidad dimensional formadora de pliegues mediante sus propiedades de rigidez significativamente superiores, debido a que las capas de barrera se pueden conservar mejor en un recipiente de envasado dimensionalmente estable, que en un material de flexión, tal como en un paquete de tipo bolsita.

Según una realización preferida, el polímero de barrera al gas oxígeno contenido en la composición líquida se selecciona del grupo que consiste en: PVOH, EVOH dispersible en agua, polímeros de ácido acrílico o metacrílico, polisacáridos, derivados de polisacáridos y combinaciones de dos o más de los mismos y la capa de barrera al vapor de agua es una capa de deposición de vapor de metal.

40 En un método preferido de la invención, la composición de barrera a los gases, líquida, se recubre directamente sobre el lado interno de la capa de papel o cartoncillo. Debido a que el producto alimenticio envasado es, o contiene, un líquido, hay un transporte constante de vapor de agua a través del material laminado desde el interior al exterior, lo que es mejor para permitir que el vapor de agua escape hacia afuera por la capa recubierta de película líquida y continúe hacia fuera bastante rápidamente por la capa de papel. Si la capa de papel se recubre mediante una capa de polímero, el vapor de agua se mantiene y se atrapa durante un tiempo más prolongado en el interior de la capa de papel y elevando la humedad relativa en la capa de barrera recubierta de película líquida. Se prefiere así que la capa recubierta de película líquida esté directamente adyacente y contigua a la capa de papel.

Preferiblemente, la capa de barrera al gas oxígeno se aplica como capas de dos partes en dos etapas posteriores con secado intermedio. Cuando se aplica como capas de dos partes, cada capa se aplica en cantidades de 1 a 2,5 g/m², preferiblemente de 1 a 2 g/m².

En general, la película de sustrato de polímero para deposición 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 de recubrimiento por deposición de vapor es una película que incluye la capa termosellable más interna y más preferido, la película consiste principalmente en capas termosellables. La película según la invención se fabrica preferiblemente por soplado de película por extrusión, debido a la fiabilidad y eficacia de coste en ese procedimiento. Sin embargo, las películas fabricadas por fusión de película también se encuentran dentro del alcance de la invención.

Según una realización más del método de la invención, el método comprende además la etapa de mono-orientar una película de sustrato polimérico para recubrimiento por deposición de vapor de un compuesto de metal, comprendiendo la película de sustrato polimérico en su mayoría polietilenos de baja densidad.

5 Preferiblemente, la película de sustrato polimérico, que comprende en su mayoría polietilenos de baja densidad, tiene un espesor de 20 μm o menos, más preferiblemente 15 μm o menos.

10 Según una realización, la película de sustrato polimérico comprende una capa superficial de poliolefina modificada con grupo carboxílico, tal como un copolímero de etileno, o copolímero de injerto, con unidades monoméricas de ácido acrílico o ácido metacrílico, sobre cuya capa superficial se deposita en fase de vapor el metal o compuesto de metal inorgánico. Preferiblemente, la poliolefina modificada es un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) y la capa superficial puede ser muy delgada, es decir, de 0,5 a 5 μm , más preferiblemente de 1 a 3 μm . También son posibles otros polímeros para la capa superficial.

Preferiblemente, la capa del compuesto depositado en fase de vapor tiene un espesor de 5 a 500 nm (de 50 a 5.000 Å).

15 Según una realización, el método de la invención comprende además la etapa de laminar la película de sustrato polimérico depositada en fase vapor en el lado interno de la capa de barrera al gas oxígeno, mediante una capa de unión de polímero intermedia, preferiblemente una capa de unión de polímero termoplástico. La realización de barrera al oxígeno de la capa de barrera al oxígeno recubierta de película líquida mejora significativamente cuando se recubre o se lamina a una capa adyacente de, preferiblemente polímero termoplástico, y dicha capa también contribuye a una resistencia al maltrato total aumentada del material laminado de embalaje. En el caso de almacenamiento a largo plazo y transporte de embalaje aséptico, es muy importante que el recipiente de envasado tenga suficiente resistencia y resistencia al maltrato para las circunstancias de transporte y manipulación. Preferiblemente, dichas 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 recubierto de metal aluminio o de óxido de aluminio, la capa de unión intermedia es ventajosamente un LDPE convencional. La capa de unión intermedia también proporciona una contribución importante al volumen termoconformable interior de los materiales poliméricos termosellables, que a su vez contribuye a buena calidad de los cierres en un recipiente de envasado. Se ha encontrado que una cantidad preferible de la capa de unión de polímero intermedia es de 7 a 20, preferiblemente de 10 a 18 μm .

30 Según una realización alternativa, el método a su vez comprende las etapas adicionales de recubrir de película líquida una capa de unión de polímero intermedia, preferiblemente termoplástica, sobre la capa de barrera al gas oxígeno aplicada, una etapa de secado y etapas posteriores de laminación por calor-presión de la película de sustrato polimérico recubierta con el compuesto de metal depositado en fase de vapor a la capa de unión de polímero intermedia. Para dicha laminación por calor-presión, la capa de unión recubierta de 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 espesor de la capa de unión polimérica intermedia puede ser menor y en el caso de que los requerimientos sobre resistencia al maltrato no sean tan altos, por ejemplo, preferiblemente de 0,5 a 5 μm , preferiblemente de 0,5 a 3 μm .

40 En una realización cuando la capa de barrera al vapor de agua es una capa de poliolefina cargada, se puede proporcionar una capa de barrera al vapor de agua de una composición polimérica tratable fundida y laminar en el lado interno de la capa de barrera al gas oxígeno mediante recubrimiento por extrusión por recubrimiento por coextrusión sobre la primera capa de papel recubierta.

45 Alternativamente, se puede proporcionar una capa de barrera al vapor de agua de una composición polimérica tratable fundida por extrusión o coextrusión y fundido o soplado de una película, que se lamina con posterioridad en el lado interno de la primera capa de papel, por medio de laminación por extrusión con una capa de unión termoplástica intermedia.

Ejemplos y descripción detallada

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

50 La Fig. 1a a 1f muestran de manera esquemática, en sección transversal, diferentes realizaciones de un material laminado de embalaje producido según la invención,

La Fig. 2a muestra gramáticamente un método de recubrimiento de película líquida de una composición polimérica sobre una capa de sustrato de papel,

La Fig. 2b, 2c y 2d muestran esquemáticamente métodos de ejemplo de fabricación de los materiales laminados de embalaje descritos en las Figuras 1a-1f,

55 La Fig. 3 muestra una vista en diagrama de una planta para coextrusión y soplado y posterior mono-

orientación de una película polimérica de sustrato preferida según la invención,

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

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

La Fig. 6 muestra el principio de cómo se fabrican tales recipientes de envasado del material laminado de embalaje en un procedimiento de formación, llenado y sellado continuo y

10 La Fig.7 muestra cómo la transmisión de oxígeno de un material laminado de embalaje según la invención, con una película metalizada en el interior, varía para diferentes calidades de cartoncillo, frente a material laminado de embalaje sin la película metalizada depositada en fase de vapor en el interior.

Ejemplo 1

15 Se produjo un material laminado de envasado por recubrimiento de película líquida de 2 x 1 g/m² de una composición de barrera a los gases, acuosa, de PVOH disuelto o dispersado y 30% en peso de arcilla de bentonita, calculado sobre materia seca, en dos etapas consecutivas con secado en medio, sobre un papel de estaño con un peso superficial de aproximadamente 50 g/m².

20 Preparación de la composición de barrera a los gases, acuosa: Una dispersión acuosa de aproximadamente 1-5 % en peso de partículas de montmorillonita laminares, exfoliadas, (Kunipia F de Kunimine Kogyo Co.) con una relación de aspecto de aproximadamente 50-5.000, se mezcla con una disolución acuosa de aproximadamente 10% en peso de PVOH (Mowiol 15-99, con un grado de saponificación de más de 99%) a 60-90°C durante 1-8 horas. La dispersión de partículas minerales laminares exfoliadas se puede estabilizar mediante un aditivo estabilizante. Alternativamente, las partículas minerales laminares se exfolian directamente en la disolución de PVOH a 60-90°C durante 1-8 horas.

25 La mitad del material de la primera capa de papel con la barrera a los gases recubierta de película líquida se recubrió con un polietileno de baja densidad en el interior que constaba de 25 g/m² de LDPE y una capa más interna de 15 g/m² de m-LLDPE. La otra mitad del material se laminó con una película de LDPE mono-orientada, metalizada de aluminio, mediante una capa de laminación de LDPE extruida fundida. La película mono-orientada tenía un espesor de 18 µm. La capa de laminación de LDPE tenía aproximadamente 15 µm de espesor. La transmisión de oxígeno de la película mono-orientada metalizada se midió a aproximadamente 400 cc /m²/ día/ atm a 23°C, 80% de HR, que corresponde a aproximadamente 100 cc/m²/día/atm a 23°C, 50% de HR. Con posterioridad, este material prelaminado así obtenido se laminó a un cartoncillo y capas termosellables más externa y más interna.

30 Se midió la transmisión de oxígeno en un material de embalaje laminado plano y en un recipiente de envasado acabado del tipo Tetra Brik® (1 litro).

35 Las conclusiones son que la mejora entre los dos materiales laminados de embalaje es mayor de lo esperado. El nivel de barrera al oxígeno bastante bajo de la capa metalizada contribuye sorprendentemente tanto como la bastante mejor capa de barrera al oxígeno de PVOH. Ya en el material laminado de embalaje plano los resultados de barrera al oxígeno son así sorprendentemente buenos. La verdadera sorpresa llega, sin embargo, de los resultados sobre embalajes terminados. Mientras que el recipiente de envasado acabado del material laminado con una estructura interna de PE pierde propiedades de barrera al oxígeno considerablemente, los otros envases con una película de PE metalizada en el interior de la estructura sólo aumentan la transmisión de oxígeno a un valor controlable. Parece que la película metalizada en el interior ha reparado y reducido normalmente el impacto de los daños a la capa de barrera al oxígeno en el recipiente de envasado.

Se ha observado así un efecto sinérgico en las propiedades de barrera al oxígeno en el clima de ensayo estándar a 23°C y 50% de HR.

Ejemplo 2

45 En un experimento donde se recubrió una composición de barrera a los gases, líquida, similar, en calidades de cartoncillo diferentes, se observó además que se obtenían resultados enormemente variados en la transmisión de oxígeno. No se ha comprendido completamente por qué los diferentes cartoncillos dieron lugar a los diferentes resultados en barrera al oxígeno. Los diferentes cartoncillos se recubrieron como anteriormente por 2 x 1 g/m² de PVOH con montmorillonita y que se laminaron después además con un interior de PE o con una película de PE metalizada, respectivamente, como se describió anteriormente. La transmisión de oxígeno en el material laminado de envasado plano se midió a 23°C y 50% de HR. Se recubrieron los siguientes cartoncillos (enumerados de 1 a 8):

1. Frövi 260 mN

2. Frovi 320 mN

- 3. Korsnäs 260 mN
- 4. Korsnäs 150 mN
- 5. Korsnäs 80 mN
- 6. Stora Enso 260 mN
- 5 7. International Paper 260 mN
- 8. Klabin 260 mN

10 Como se puede observar en el diagrama de la Figura 7, las diferencias en los valores de transmisión de oxígeno (cc/m², día, atm 100% de oxígeno, 23°C, 50% de HR) se igualaron por la adición de la película metalizada al material laminado de embalaje (interior de Met-PE frente a interior de LDPE). Por consiguiente, parece que, la película, depositada en fase de vapor con un compuesto de metal, iguala y repara algún tipo de defectos en la barrera al oxígeno, que surge de algunas propiedades diferentes del cartoncillo.

En la Fig. 1a-1d, se muestran, en sección transversal, diferentes realizaciones de un material 10a laminado de embalaje para envasado aséptico y almacenaje a largo plazo en condiciones ambiente, producido de la primera capa de papel recubierta del Ejemplo 1 de la invención.

15 En la Fig. 1a, el material laminado comprende una primera capa 11 de papel con un peso superficial de aproximadamente 50 g/m², que se lamina a una segunda capa 12 de cartoncillo, que tiene una fuerza de flexión de 260 mN, mediante una primera capa 13 de unión intermedia. El material laminado comprende además una capa 14 de barrera al gas oxígeno, delgada, formada por recubrimiento de película líquida de una composición de barrera a los gases, líquida, y posterior secado, sobre el lado interno de la capa 11 de papel. La composición de barrera al gas oxígeno comprende una disolución acuosa de PVOH y una dispersión de partículas laminares inorgánicas, en particular arcilla de bentonita exfoliada a 30% en peso basado en peso seco, y después de secado, la capa recubierta así comprende PVOH con las partículas conformadas en escamas o laminares distribuidas de una manera estratificada dentro de la matriz de PVOH o fase continua. El material laminado de embalaje comprende además una película 17 de sustrato polimérico, recubierto con una capa depositada en fase de vapor, delgada, de metal 15 de aluminio a un espesor de 10 a 30 nm. La película 15-17 de polímero recubierta por deposición en fase de vapor se lamina a la primera capa 11-14 de papel recubierta de película líquida, por una segunda capa 16 de unión intermedia de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 16 de unión intermedia se forma preferiblemente mediante laminación por extrusión de la capa de papel recubierta de barrera al oxígeno y la película de sustrato depositada en fase de vapor entre sí. El espesor de la capa 16 de unión intermedia es preferiblemente entonces de 7 a 20 µm, más preferiblemente de 12-18 µm. Sin embargo, también son posibles otros métodos de laminación según la invención. Una capa 18 impermeable a los líquidos y termosellable externa de poliolefina se aplica en el exterior de la segunda capa 12 de cartoncillo de núcleo, cuyo lado se tiene que dirigir hacia el exterior de un recipiente de envasado producido del material laminado de embalaje. La poliolefina de la capa 18 externa es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de una calidad termosellable.

40 Alternativamente, una capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna se dispone en el interior de la capa 15 depositada en fase de vapor, que se tiene que dirigir al interior de un recipiente de envasado producido del material laminado de embalaje, según lo cual la capa 17 estará en contacto con el producto envasado. La capa termosellable más interna comprende polietileno de baja densidad (LDPE), preferiblemente incluyendo también un LLDPE producido por polimerización de un monómero de etileno con un monómero de alquileno de alfa-olefina C4-C8, más preferiblemente uno de C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, un denominado LLDPE de metaloceno (m-LLDPE).

45 La capa 17 termosellable más interna puede consistir en capas de dos o varias partes de la misma clase o diferentes de polietileno de baja densidad y puede constituir una película 17 de sustrato polimérico. Una película 17 de sustrato polimérico puede estar mono-orientada a un espesor de 20 µm o menos, preferiblemente de 15 µm a 20 µm y puede presentar una capa superficial receptora de metal de un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA). El espesor de la capa receptora de metal es de 1 a 3 µm. En casos especiales en los que se requiere una capa termosellable más gruesa, es posible por supuesto, aunque no es preferido desde una perspectiva del coste, aplicar una capa de polietileno termosellable más en el interior de la capa 17 más interna.

50 La Fig. 1b muestra el mismo material laminado de embalaje como se describe en la Fig. 1a, con la diferencia que la primera capa de papel se recubre con una capa 14a de barrera a los gases también en su otro lado exterior.

La Fig. 1c muestra el mismo material laminado de embalaje como se describe en la Fig. 1a, con la diferencia que la segunda capa de papel se recubre con una capa 14b de barrera a los gases más también en su lado interno.

55 La Fig. 1d muestra el mismo material laminado de embalaje como se describe en la Fig. 1a, con las diferencias que la primera capa de papel se recubre con una capa 14a de barrera a los gases también en su otro lado externo y la

segunda capa de papel se recubre con una capa 14b de barrera a los gases más aún también en su lado interno.

Las realizaciones de las figuras 1b, 1c y 1d se destinan todas a aumentar las propiedades de barrera al gas oxígeno más, proporcionando así un material laminado de alta barrera de una manera simple y de coste eficaz.

Ejemplo 3

5 Con este ejemplo se conoce el efecto de barrera al vapor de agua sinérgico de la combinación de una capa de barrera a los gases que comprende partículas inorgánicas, cuando se recubre sobre un único cartoncillo en un material laminado, con una capa de barrera al vapor de agua a base de poliolefinas dentro con partículas de carga inorgánica como capas separadas en un material laminado de embalaje.

10 Según la presente invención, la composición de barrera a los gases se recubre sobre la primera capa de papel. La preforma laminada en el interior con las capas de barrera al vapor de agua y en el interior se lamina a una segunda capa de cartoncillo en una etapa final. Los efectos de barrera del material laminado de la invención serán al menos tan buenos como, o probablemente incluso mejores, según el siguiente ejemplo.

15 Se produjo un material laminado de envasado por recubrimiento de película líquida de 2 x 1 g/m² de una composición de barrera a los gases, acuosa, de PVOH disuelto o dispersado y 30% en peso de arcilla de bentonita, calculado sobre materia seca, en dos etapas consecutivas con secado en medio, sobre un cartoncillo CLC/C de 320 mN de Frövi.

20 Preparación de la composición de barrera a los gases, acuosa: Una dispersión acuosa de aproximadamente 5-15 % en peso de partículas de montmorillonita laminares, exfoliadas, (Kunipia F de Kunimine Kogyo Co.) con una relación de aspecto de aproximadamente 50-5.000, se mezcla con una disolución acuosa de aproximadamente 30% en peso de PVOH (Mowiol 15-99, con un grado de saponificación de más de 99%) a 60-90°C durante 1-8 horas. La dispersión de partículas minerales laminares exfoliadas se puede estabilizar mediante un aditivo estabilizante. Alternativamente, las partículas minerales laminares se exfolian directamente en la disolución de PVOH a 60-90°C durante 1-8 horas.

25 En el interior de la capa de barrera a los gases así aplicada se lamina una capa de HDPE que comprende partículas de talco con una distribución de tamaño de partícula tal que 95% de las partículas son menores que 5,5 um, mientras el 50% de las partículas son menores que 2,2 um, en una cantidad de 30% en peso, siendo el espesor de la capa de HDPE aproximadamente 20 g/m². La capa de HDPE cargada se lamina al cartoncillo recubierto de barrera al oxígeno mediante coextrusión junto con una capa de laminación intermedia que consiste en LDPE convencional a un espesor de 15 g/m².

30 Para comparación, se prepara un correspondiente material laminado que no tiene capa de HDPE cargada, es decir, que sólo tiene dos capas de LDPE convencional a un espesor de 15 g/m², cada uno.

Para más comparación, los correspondientes materiales laminados que tienen las mismas capas en el interior de LDPE y HDPE cargado, respectivamente, pero no la capa de barrera al oxígeno recubierta de película líquida de PVOH.

35 Las propiedades de barrera al vapor de agua de cada material laminado respectivo, se determinaron midiendo la pérdida de peso en un dispositivo Gravitest 6300 (de GINTRONIC en Suiza), mediante un sistema de pesada automatizada. Las mediciones se realizaron a 23°C y 50% de HR (humedad relativa), según las normas DIN 53122 y ASTM E96/80, durante 6 semanas. Los valores obtenidos se expresan como g/m² día.

40 La razón para no medir por métodos de transmisión de vapor de agua convencionales, es que tales métodos no son suficientemente precisos y también, los materiales laminados con capas de cartoncillo no son adecuados para medición en equipo de medida WVTR y métodos convencionales, tales como Permatran. La migración de vapor de agua a través del material laminado tiene lugar en la dirección opuesta a través del material laminado y por lo tanto dicho método de medición no refleja bien la realidad de un material laminado usado en un recipiente de envasado.

45 De acuerdo con esto, las mediciones obtenidas por el método Gravitest 6300 eran más realistas y produjeron valores con una precisión de +/- 0,1 mg.

Muestra	Estructura del Material (g/m ²)	WL Gravitest
4512-4a-C92	/ LDPE 12/ cartoncillo/ PVOH+30%b / LDPE 15/ LDPE 15/	0,29
4512-4i	/ LDPE 12/ cartoncillo/ LDPE 15/ LDPE 15/	0,61
4512-4a-C92	/ LDPE 12/ cartoncillo/ PVOH+30%b / LDPE 10/ HDPE 20 cargado/	0,18

Muestra	Estructura del Material (g/m ²)	WL Gravitest
4512-4j	/ LDPE 12/ cartoncillo/ LDPE 10/ HDPE 20 cargado /	0,31

Cuando se calcula las propiedades de barrera de una estructura estratificada, laminada, la contribución de barrera por cada capa (Barr 1, Barr 2.... Barr i) al valor de barrera total (Barr Σ 1-i) del material laminado completo se relaciona según la siguiente fórmula:

5

$$1/\text{Barr } \Sigma 1-i = 1/\text{Barr } 1 + 1/\text{barr } 2 + \dots + 1/\text{Barr } i$$

De acuerdo con esto, insertando el valor de barrera al vapor de agua total para un material laminado con una estructura con una capa de LFC de PVOH y partículas inorgánicas de bentonita y una capa de LDPE convencional al interior y el valor de una estructura con la capa en el interior de LDPE sola, el resto del material laminado (es decir, la capa de PVOH) presenta un valor de barrera WV calculado de 0,66.

10

$$1/\text{WL Total} = 1/\text{PVOH} + b \text{ WL} + 1/2 \times \text{WL LDPE}$$

15 y

$$1/0,49 = 1/\text{PVOH}_{\text{LDPE}} + 1/1,88$$

$$\rightarrow \text{PVOH}_{\text{LDPE}} = 0,66$$

20

Cuando en vez de insertar el valor de barrera al vapor de agua total para un material laminado que tiene una estructura con una capa de LFC de PVOH y partículas inorgánicas de bentonita y una capa de HDPE cargada al interior, y el valor de una estructura que tiene la capa del interior de HDPE cargada sola, el resto del material laminado (es decir, la capa de PVOH) tiene un valor de barrera WV calculado de 0,39.

25

$$1/\text{WL Total} = 1/\text{PVOH} + b \text{ WL} + 1/\text{WL (LDPE + HDPE cargado)}$$

$$1/0,23 = 1/\text{PVOH}_{\text{f-HDPE}} + 1/0,55$$

$$\rightarrow \text{PVOH}_{\text{f-HDPE}} = 0,39$$

Este valor de barrera al vapor de agua es mucho menor de lo esperado y de hecho mejorado por 40% comparado con la estructura con la capa del interior de LDPE.

30

También sorprendentemente, las propiedades de barrera al oxígeno son mejoradas ahora a muy por encima de lo suficiente para almacenamiento a largo plazo de envases llenos de producto alimenticio líquido.

35

Es posible aumentar más las propiedades de barrera a los gases un poco por recubrimiento de capas más gruesas de la composición de barrera a los gases o para llenar la capa de PVOH con mayor cantidad de partículas inorgánicas. Hay, también, una ganancia más significativa en propiedades de barrera a olores y sabores por recubrimiento de una composición de capa de barrera a los gases más gruesa y más densamente cargada. Un ejemplo excelente de dicha composición de barrera comprende PVOH y entre 20 y 60% en peso, preferiblemente de 20 a 55% en peso, más preferiblemente de 30 a 50% en peso de partículas de talco.

40

En la Fig. 1e, se muestra, en sección transversal, otra realización de un material 10e laminado de embalaje para envasado aséptico y almacenamiento a largo plazo en condiciones ambiente, producido según la invención. El material laminado comprende una primera capa 11 de papel, que tiene un peso superficial de aproximadamente 50 g/m², laminado a una segunda capa 12 de cartoncillo, que tiene una fuerza de flexión de 260 mN, mediante una primera capa 13 de unión termoplástica intermedia de LDPE. Se forma una capa 14 de barrera al gas oxígeno

delgada por recubrimiento de película líquida de una composición de barrera a los gases, líquida, y posterior secado, sobre la primera capa 11 de papel. La composición de barrera al gas oxígeno comprende una disolución acuosa de PVOH y una dispersión de partículas laminares inorgánicas, en particular arcilla de bentonita exfoliada a 30% en peso basado en peso seco, y después de secado, la capa recubierta así comprende PVOH con las partículas en forma de escamas o laminares distribuidas de una manera estratificada dentro de la fase continua de PVOH. El material laminado de embalaje comprende además una capa 15 de barrera al vapor de agua, dispuesta entre dicha capa 14 de barrera al gas oxígeno aplicada y una capa 17 de poliolefina termosellable más interna, cuya capa 15 de barrera al vapor de agua comprende un polímero de matriz a base de poliolefinas y partículas de carga inorgánica distribuidas dentro del polímero de matriz. La capa 15 de barrera al vapor de agua se lamina a la capa 11-14 de núcleo recubierta de película líquida, por extrusión directa o recubrimiento por coextrusión de la composición de matriz polimérica a base de poliolefina, siendo una composición de polietileno de alta densidad (HDPE) con partículas de carga inorgánica. La capa 15 puede ser recubierta por coextrusión sobre la primera capa de papel junto con una capa de ligadura intermedia de un polímero a base de poliolefina adhesivo (no mostrado). Se aplica una capa 18 impermeable a los líquidos y termosellable externa en el exterior de la segunda capa 12 de papel, cuyo lado se tiene que dirigir hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del material laminado de embalaje. La poliolefina de la capa 18 externa es un polietileno de baja densidad (LDPE) convencional de una calidad termosellable. Se dispone una capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna en el interior de la capa 15 de barrera al vapor de agua, que se tiene que dirigir hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir del material laminado de embalaje, según lo cual la capa 17 estará en contacto con el producto envasado. La capa termosellable más interna puede comprender LDPE y un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), siendo preferiblemente un LLDPE producido por polimerización de un monómero de etileno con un monómero de alquileo y alfa-olefina de C4-C8, más preferiblemente uno C6-C8, en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, un denominado LLDPE de metaloceno (m-LLDPE). La capa 17 termosellable más interna puede consistir en capas de dos o varias partes que comprende la misma clase o diferentes de los LDPE, (m-)LLDPE o mezclas de los mismos y puede ser recubierta por coextrusión junto con la capa 15 de barrera al vapor de agua con una capa de ligadura intermedia de los tipos de poliolefina modificados mencionados previamente o recubierta por (co)extrusión sobre la capa 15 de barrera al vapor de agua en una posterior etapa de recubrimiento por (co)extrusión, incluyendo también las capas de co-extrusión una capa de ligadura. El espesor del gramaje de la capa 17 termosellable puede ser aproximadamente 15 g/m². El espesor de la capa de barrera al vapor de agua es preferiblemente aproximadamente 20 g/m². El espesor de la capa de unión intermedia es preferiblemente de 10 a 15 g/m².

La Fig. 1f muestra un material 10f laminado de embalaje similar como se describe en la Fig. 1e, con la diferencia que la capa 15 de barrera al vapor de agua que comprende un polímero de matriz a base de poliolefinas y partículas de carga inorgánica distribuidas dentro del polímero de matriz, es parte de una película prefabricada, que se lamina a la primera capa de papel recubierta de barrera al oxígeno. La capa 15 de barrera al vapor de agua se prefabricada como una película de una sola capa, por un procedimiento de extrusión fundido, tal como soplado de película de extrusión o fundido de película de extrusión, dando como resultado una película 15. La película 15 se lamina a la capa 14 de barrera recubierta de película líquida, por una segunda capa 16 de unión intermedia de un polímero a base de poliolefinas, preferiblemente una ligadura o adhesivo basado en polietileno de baja densidad. La segunda capa 16 de unión intermedia se forma así por laminación por extrusión de la primera capa 11-14 de papel recubierta de barrera al oxígeno y la película 15 de barrera al vapor de agua entre sí. Una capa 17 de polímero termosellable se recubre por extrusión con posterioridad sobre el lado interno de la capa 15 de barrera al vapor de agua.

El espesor del gramaje de la capa 17 termosellable puede ser aproximadamente 15 g/m². El espesor de la capa 15 de barrera al vapor de agua puede ser preferiblemente aproximadamente 30 g/m². El espesor de la segunda capa 16 de unión intermedia es preferiblemente de 10 a 15 g/m².

Alternativamente, la capa 15 de barrera al vapor de agua se prefabrica junto con la capa 17 termosellable más interna, por un procedimiento de coextrusión fundido, tal como soplado de película por coextrusión o fundición de película por coextrusión, dando como resultado una película 15-17 multicapa. La película 15-17 multicapa se lamina después a la capa 14 de barrera recubierta de película líquida, mediante una segunda capa 16 de unión intermedia de un polímero de ligadura a base de poliolefina, preferiblemente un copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA). La capa 16 de unión intermedia se forma así por laminación por extrusión de la primera capa 11-14 de papel recubierta de barrera al oxígeno y la película 15-17 termosellable de barrera al vapor de agua entre sí. El espesor de la capa 16 de unión intermedia es preferiblemente de 10 a 20 μm y el espesor de la película termosellable, de barrera al vapor de agua es de 15 a 35 μm.

En una realización alternativa, no mostrada, un material laminado de embalaje similar como se describe en la Fig. 1e pero con la película 15 prefabricada de capa de barrera al vapor, comprendiendo capas alternas, micrométricas, múltiples, del polímero de matriz a base de poliolefina con carga (15-1) inorgánica y capas de un polímero (15-2) más resistente o más amortiguador, tal como por ejemplo LLDPE, m-LLDPE, VLDPE o ULDPPE. La película 15 micromulticapa se lamina a la capa 11-14 de barrera recubierta de película líquida, por una capa 16 de unión intermedia de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 16 de unión intermedia se forma así por laminación por extrusión de la capa 11-14 de núcleo recubierta de barrera al oxígeno y la película 15 de barrera al vapor de agua entre sí. En el interior de la película 15 de barrera al vapor de

agua, hay recubierta por coextrusión una capa 17 más interna de polímero o polímeros termosellables, preferiblemente de polietileno o polietilenos de baja densidad.

En la Fig. 2a, el método de recubrimiento de película líquida de la composición de barrera al oxígeno líquida sobre la capa de papel o cartoncillo se muestra gramaticalmente. La capa 21a de papel se alimenta desde una bobina de almacenamiento hacia una estación 22a de recubrimiento de película líquida, donde se aplica la composición de barrera a los gases, líquida, en una cantidad tal que la cantidad de capa recubierta y seca es aproximadamente 2-5 g/m², cuando se hace pasar el papel recubierto por la estación 22b de secado. Preferiblemente, la operación de recubrimiento de película líquida se lleva a cabo en dos etapas, es decir, por recubrimiento primero de 1-2,5 g/m², secando en una etapa intermedia y recubriendo después una segunda vez a 1-2,5 g/m² y finalmente secando la capa recubierta de película líquida total para obtener una capa 21 b, 21c de papel recubierto de barrera al oxígeno.

En la Fig. 2b, se muestra el procedimiento 20b de laminación, en el que se lamina una primera capa 21b de papel recubierto de barrera al oxígeno a una película 23, 42, de polímero de sustrato depositado en fase de vapor con un recubrimiento 23a depositado en fase de vapor, delgado, en el lado que se enfrenta a la capa de papel, por extrusión de una primera capa de unión intermedia de LDPE 24 de una estación 24a de extrusión presionando junto en una ranura 25 entre rodillos. En el caso de un recubrimiento por deposición de vapor metalizado, la superficie de contacto de la película sustrato o la capa receptora, se trata previamente mediante un tratamiento superficial (no mostrado) antes de presionar las capas entre sí en la ranura. Con posterioridad, el papel laminado y la película se laminan a una segunda capa 26 de cartoncillo por extrusión de una segunda capa de unión intermedia de LDPE 26-1 de una estación 26-2 de extrusión y presionando junto en una ranura 26-3 entre rodillos. Finalmente, el papel y el material laminado de barrera pasan a un segundo extrusor 28-2 y ranura 28-3 de laminación, donde se recubre una capa termosellable más externa de LDPE 28-1 sobre el lado externo de la segunda capa de papel. Finalmente, el material 29b laminado de embalaje acabado, es decir, el material laminado de embalaje mostrado en la Fig. 1a, se enrolla en una bobina de almacenamiento, no mostrado. Los materiales laminados de embalaje en la Fig. 1b, 1c y 1d, se fabrican básicamente de la misma manera, excepto que se aplican recubrimientos de película líquida de barrera a los gases adicionales en el lado externo de la primera capa de papel y/o en el lado interno de la segunda capa de papel, en etapas de recubrimiento de película líquida adicionales, como se muestra en la Fig 2a.

Alternativamente, la capa termosellable más externa de LDPE puede ser recubierta en el lado externo de la segunda capa de papel, antes de laminación a una preforma en el interior de la primera capa de papel y las capas de barrera.

En la Fig. 2c, se muestra el procedimiento 20c de laminación, para la fabricación del material 10e laminado de embalaje de la Fig. 1e, en el que la capa 21c recubierta de barrera al oxígeno se recubre por coextrusión directamente por una película 24a fundida multicapa, que comprende una capa de ligadura para unión a la capa 21b y una capa 15 de barrera al vapor de agua adyacente entre sí, comprendiendo la capa 15 de barrera al vapor de agua un polímero de matriz a base de poliolefina, que es HDPE y partículas de carga inorgánica, que es talco, distribuidos dentro del polímero de matriz. Con posterioridad, el papel laminado y la película se laminan a una segunda capa 26 de cartoncillo por extrusión de una segunda capa de unión intermedia de LDPE 26-1 de una estación 26-2 de extrusión y presionando junto en una ranura 26-3 entre rodillos. En una etapa de recubrimiento por extrusión posterior, se recubre por extrusión además una capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna de polietileno de baja densidad sobre la capa 15 de barrera al vapor de agua. La capa o las capas 17 más internas se alimentan a través de un bloque 27-2 de alimentación y se aplica como una película 27-1 de cortina fundida sobre la capa 15 de barrera al vapor de agua en una estación 27-3 de ranuras entre rodillos. Alternativamente, se lleva a cabo recubrimiento por extrusión de la capa o las capas termosellables más internas junto con la capa 15 de barrera al vapor de agua, según lo cual la película 24c fundida multicapa puede comprender también una capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna coextruida en el lado interno de la capa 15 de barrera al vapor de agua. Así, se puede omitir la estación 27 de recubrimiento por extrusión mostrada. Finalmente, el papel laminado y la película pasan a un segundo bloque 28-2 de alimentación extrusor y ranura 28-3 de laminación, en el caso de una capa termosellable más externa de LDPE 18; 28-1 se recubre en el lado exterior de la segunda capa de papel. Finalmente, el material 29c laminado de embalaje, acabado, es decir, la estructura 10e del material laminado de embalaje se enrolla en una bobina de almacenamiento, no mostrado.

En la Fig. 2d, se muestra el procedimiento 20d de laminación, para la fabricación del material 10f laminado de embalaje de la Fig. 1f, en el que la capa 21c de núcleo recubierta de barrera al oxígeno se lamina a una película 23d polimérica multicapa prefabricada, que comprende una capa 15 de barrera al vapor de agua de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente HDPE, con partículas inorgánicas distribuidas en la misma, por extrusión de una capa de unión intermedia de LDPE 24d de una estación 24 de extrusión y presionando junto en una ranura 25d entre rodillos. La película 23d polimérica prefabricada comprende además una capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna dispuesta en el lado interno de la capa 15 de barrera al vapor de agua, que se tiene que dirigir hacia el interior de un recipiente de envasado acabado, habiendo sido tratadas fundidas por coextrusión las dos capas 15 y 17 juntas en un método de soplado de película por coextrusión o en un método de fundición de película por coextrusión. Con posterioridad, el primer papel laminado y la película pasan a un segundo bloque 26-2 de alimentación extrusor y se lamina a una segunda capa 26 de papel en una ranura 26-3 de laminación, donde una capa de unión intermedia de LDPE 16; 26-1 se lamina por extrusión entre las dos bandas que contienen papel. Finalmente, el núcleo 12-11-14 de papel laminado y la película 15-17 multicapa pasan a un segundo bloque 28-2 de

alimentación extrusor y una ranura 28-3 de laminación, en el caso de una capa termosellable más externa de polietileno de baja densidad 18; 28-1 se recubre en el lado exterior de la segunda capa de papel. Finalmente, el material 29d laminado de embalaje, acabado, 10f se enrolla en una bobina de almacenamiento, no mostrado.

5 Alternativamente, la capa 17 impermeable a los líquidos y termosellable más interna, que se tiene que dirigir al interior de un recipiente de envasado acabado, puede ser recubierta por extrusión sobre la película 15 de barrera al vapor de agua, laminada, en una etapa 27 de recubrimiento por extrusión separada.

10 La Fig. 3 es una vista en diagrama de una planta para soplado por (co)extrusión de una película intermedia, es decir, la película polimérica de sustrato antes de ser recubierta por deposición en fase de vapor por un metal o por un compuesto de metal inorgánico. Una o más capas de la película polimérica de sustrato son (co)extruidas desde el extrusor 30 y sopladadas 32, para formar una película 34 de espesor relativamente alto. Después, la película 34 es sometida a orientación 36 monoaxial entre rodillos, mientras está caliente, de manera que el espesor de la película se reduce 34a y la película polimérica de sustrato llega a estar mono-orientada y consigue un cierto grado de rigidez debido a un grado relativamente mayor de cristalinidad que las películas poliméricas no orientadas. La película intermedia resultante se estabiliza por calor opcionalmente después en una etapa de calentamiento adicional antes de que se enrolle en rodillo 38. El perfil de temperatura por la serie de rodillos se optimiza para orientar la estructura específica de la película para evitar el ondulado o la rotura de la banda. La película 34 presenta la forma de un tubo, cuando sale del sopladador 32 de extrusión, y puede ser abierta/cortada antes de ser orientada. Si es necesario, se pueden usar dos orientadores 36 paralelos en ese caso. También es posible realizar la operación de orientación fuera de línea del sopladador de película.

20 La Fig. 4, es una vista en diagrama de un ejemplo de una planta para recubrimiento por deposición de vapor de la película intermedia producida en la Fig. 3. La película 34a orientada de la Fig. 3 es sometida, en el lado receptor de recubrimiento, a deposición 40 por evaporación continua, de una capa metalizada de aluminio, posiblemente en una mezcla con óxido de aluminio y se proporciona el recubrimiento al espesor de 5-100 nm, preferiblemente 5-50 nm, de manera que se forme la película 42 recubierta de la invención. El vapor de aluminio sale de una fuente 41 de evaporación de trozos sólidos.

30 La Fig. 5a muestra un ejemplo preferido de un recipiente 50 de envasado producido a partir de cualquiera de los materiales 10 laminados de embalaje según la invención. El recipiente de envasado es particularmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Típicamente, dicho envase tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1.000 ml. Puede ser de cualquier configuración, pero preferiblemente tiene forma de cubo, con cierres 51 y 52 longitudinal y transversal, respectivamente y opcionalmente un dispositivo 53 de apertura. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede estar conformado como una cuña. Para obtener dicha "conformación de cuña", sólo la parte del fondo del envase se conforma plegada tal que el cierre térmico transversal del fondo se oculta bajo las solapas de esquina triangulares, que se pliegan y se sellan contra el fondo del envase. El cierre transversal de la sección superior se deja sin plegar. De esta manera, el recipiente de envasado medio plegado es aún fácil de manipular y dimensionalmente estable cuando se pone en una estantería en la tienda de comestibles o en una mesa o similar.

40 La Fig. 5b muestra un ejemplo preferido, alternativo, de un recipiente 50b de envasado producido a partir de los materiales 10 laminados de embalaje según la invención. Puesto que el material laminado de embalaje para este tipo de envase es más delgado teniendo una capa de núcleo de papel más delgada, no es suficientemente estable dimensionalmente para formar un recipiente de envasado en forma de paralelepípedo y no se conforma plegado después del cierre 52b transversal. Así queda un recipiente de tipo bolsita con forma de almohada y distribuido y vendido como esto.

45 La Fig. 6 muestra el principio como se describió en la introducción de la presente solicitud, es decir, una banda de material de embalaje se conforma en un tubo 61 por los bordes 62, 62' longitudinales de la banda que se unen entre sí en una junta 63 superpuesta. El tubo se llena 64 con el producto alimenticio líquido deseado y se divide en envases individuales por los cierres 65 transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada entre sí por debajo del nivel del contenido llenado en el tubo. Los envases 66 se separan por incisiones de los cierres transversales y se les proporciona la configuración geométrica deseada por formación de pliegues a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material.

50 La invención no está limitada por las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, pero se pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

Cláusulas:

55 A. Un material (10) laminado de embalaje no de hoja fina para envasado de alimento líquido o bebida, comprendiendo el material laminado de embalaje una primera capa de papel (11), cuya primera capa (11) de papel se sitúa hacia el lado interno del material de embalaje laminado y una segunda capa de papel (12) situada hacia el lado externo del material de embalaje laminado, siendo laminadas dichas primera y segunda capas de papel entre sí mediante una primera capa (13) de unión intermedia en una estructura de sándwich, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa (14) de recubrimiento de

- 5 barrera a los gases, recubierta sobre el lado interno de la primera capa de papel por recubrimiento de película líquida de una composición de barrera a los gases, líquida, sobre dicha primera capa de papel y posterior secado, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio acuoso o de disolvente y una capa de barrera adicional a vapor (15) de agua laminada y unida a la parte interior recubierta de barrera de la primera capa de papel mediante una segunda capa (16) de unión de polímero intermedia, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa más interna de material (17) polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos, aplicado sobre el lado interno de la capa (15) de barrera adicional y una capa más externa de material (18) polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos en el lado opuesto del material laminado de embalaje, aplicado sobre el lado externo de la segunda capa de papel de núcleo.
- 10 B. Material laminado de embalaje según la cláusula A, en el que dicha capa de barrera adicional a vapor (15) de agua comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de carga inorgánica distribuidas dentro del polímero de matriz.
- 15 C. Material laminado de embalaje para envasar alimento líquido según una cualquiera de las cláusulas A o B, en el que dicha capa o capas (14, 14', 14'') de recubrimiento de barrera a los gases se forma de una composición que comprende principalmente un polímero de barrera a los gases seleccionado del grupo que consiste en: alcohol polivinílico (PVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) dispersible en agua, alcohol etilenoivinílico (EVOH) dispersible en agua, polisacáridos, incluyendo almidón y derivados de almidón, poliamida (PA) dispersible en agua y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 20 D. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas A-C, en el que las partículas inorgánicas comprendidas en la composición de barrera a los gases, líquida, son de forma laminar o forma de escamas.
- 25 E. Material laminado de embalaje según la cláusula D, en el que las partículas inorgánicas comprendidas en la composición de barrera a los gases, líquida, consta principalmente de partículas de arcilla nanométricas laminares con una relación de aspecto de 50 a 5.000.
- F. Material laminado de embalaje según la cláusula D, en el que las partículas inorgánicas comprendidas en la composición de barrera a los gases, líquida, consta principalmente de partículas de talco laminares con una relación de aspecto de 10 a 500.
- 30 G. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la barrera al vapor de agua es una capa de poliolefina cargada y dicha capa (14) de barrera al gas oxígeno se aplica en una cantidad total de 1 a 6 g/m², preferiblemente de 3 a 5 g/m², más preferiblemente 3 a 4 g/m², peso seco.
- 35 H. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la capa (14) de barrera al gas oxígeno se aplica directamente adyacente sobre la capa de núcleo de papel o cartoncillo.
- I. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas B-H, en el que el polímero de matriz comprende principalmente polietileno de alta densidad (HDPE).
- 40 J. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, caracterizado por que las partículas de carga inorgánica comprendidas en el polímero de matriz a base de poliolefinas tienen forma de escamas o presentan una configuración laminar.
- K. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que las partículas de carga inorgánica comprendidas en el polímero de matriz a base de poliolefinas se seleccionan de talco, mica y partículas nanométricas exfoliadas.
- 45 L. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que dicha capa (15) de barrera al vapor de agua comprende múltiples capas delgadas micrométricas alternas de polímero de matriz a base de poliolefinas con partículas inorgánicas (15-1) y capas de un polímero (15-2) resistente, amortiguador seleccionado del grupo que consiste en: LLDPE, m-LLDPE, VLDPE, ULDPE, elastómeros y plastómeros.
- 50 M. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que dicha capa (15) de barrera al vapor de agua está unida a la capa de papel recubierta de barrera por una capa (16) de polímero termoplástico intermedia seleccionado de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas.
- N. Método para fabricar un material (10a; 10b) laminado de embalaje según una cualquiera de las cláusulas A-M, que comprende las etapas de:

- proporcionar una capa de papel o cartoncillo (21a),
 - proporcionar una composición de barrera a los gases líquida conteniendo un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio líquido a base de agua o de disolvente y conteniendo además partículas inorgánicas dispersadas en la composición,
- 5
- formar una capa de barrera al gas oxígeno, delgada, comprendiendo dicho aglutinante polimérico y partículas inorgánicas por recubrimiento (22a) de la composición líquida como una película sobre un primer lado de dicha capa de papel o cartoncillo y posterior secado (22b) para evaporar el líquido,
- 10
- proporcionar una composición de polímero tratable fundida comprendiendo una matriz de polímero a base de poliolefina y partículas de carga inorgánica distribuidas en la misma,
 - proporcionar una capa (24a; 23b; 23c) de barrera al vapor de agua de la composición de polímero tratable fundida por un método de extrusión de masa fundida,
 - laminar la capa (24a; 23b; 23c) de barrera al vapor de agua extruida de la composición de polímero tratable fundida al lado interno de la capa (21b) de barrera al gas oxígeno,
- 15
- proporcionar una capa (15) más interna de una poliolefina termosellable sobre el interior de la capa (24a; 23b; 23c) de barrera al vapor de agua y
 - proporcionar una capa (16) más externa de una poliolefina termosellable sobre el exterior de la capa (11) de núcleo.
- 20
- O. Método según la cláusula N, en el que la capa (12) de barrera al gas oxígeno se aplica en una cantidad total de 1 a 6 g/m², preferiblemente de 3 a 5 g/m², más preferiblemente de 3 a 4 g/m², peso seco.
- P. Método según una cualquiera de las cláusulas N-O, en el que la capa (24a) de barrera al vapor de agua de la composición de polímero tratable fundida se proporciona y se lamina en el lado interno de la capa (21b) de barrera al gas oxígeno mediante recubrimiento por extrusión o recubrimiento por coextrusión sobre el cartoncillo recubierto.
- 25
- Q. Método según una cualquiera de las cláusulas N-P, en el que la capa (23b; 23c) de barrera al vapor de agua de la composición de polímero tratable fundida se proporciona por fundición o soplado por extrusión o coextrusión de una película, que se lamina con posterioridad en el lado interno de la capa (21b) de barrera al gas oxígeno mediante laminación por extrusión con una capa (16; 24b; 24c) de unión termoplástica intermedia.
- 30
- R. Método según una cualquiera de las cláusulas P o Q, en el que se proporciona una capa o capas (17) más internas de una poliolefina termosellable en el interior de la capa (24a) de barrera al vapor de agua siendo formada por coextrusión en la misma etapa y junto con la capa (24a; 23b; 23c) de barrera a vapor de agua.
- 35
- S. Método según una cualquiera de las cláusulas N-R, caracterizado por que dicha capa (24a; 23b; 23c) de barrera al vapor de agua está unida a la capa de papel o cartoncillo recubierta de barrera por una capa (13) de polímero termoplástico intermedia seleccionada de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefina.
- 40
- T. Recipiente (50a; 50b) de envasado fabricado del material (10a; 10b; 10c) laminado de embalaje como se especifica en una cualquiera de las cláusulas A-M.

REIVINDICACIONES

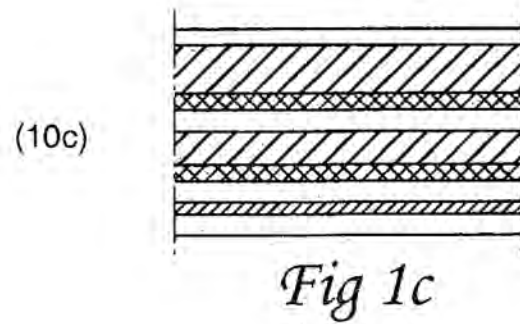
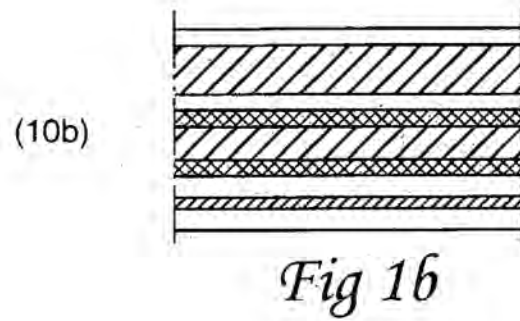
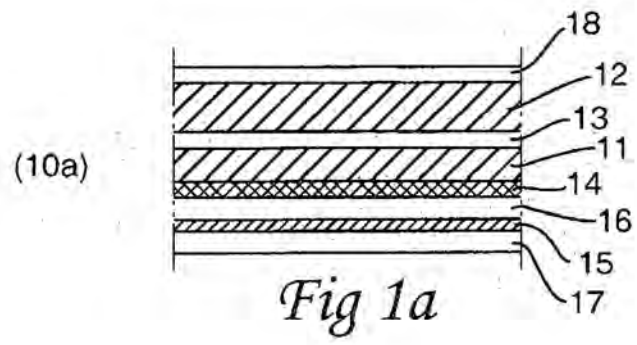
1. Un material (10) laminado de embalaje no de hoja fina para envasado de alimento líquido o bebida, comprendiendo el material laminado de embalaje una primera capa de papel (11), cuya primera capa (11) de papel se sitúa hacia el lado interno del material de embalaje laminado y una segunda capa de papel (12) se sitúa hacia el lado externo del material de embalaje laminado, siendo laminadas dichas primera y segunda capas de papel entre sí mediante una primera capa (13) de unión intermedia en una estructura de sándwich, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa (14) de recubrimiento de barrera a los gases, recubierta sobre el lado interno de la primera capa de papel por recubrimiento de película líquida de una composición de barrera a los gases, líquida, sobre dicha primera capa de papel y posterior secado, conteniendo la composición líquida un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio acuoso o de disolvente y una capa de barrera adicional a vapor (15) de agua laminada y unida al interior recubierto de barrera de la primera capa de papel mediante una segunda capa (16) de unión de polímero intermedia, comprendiendo además el material laminado de embalaje una capa más interna de material (17) polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos, aplicado sobre el lado interno de la capa (15) de barrera adicional y una capa más externa de material (18) polimérico termoplástico termosellable, impermeable a los líquidos en el lado opuesto del material laminado de embalaje, aplicado sobre el lado externo de la segunda capa de papel de núcleo.
2. Material laminado de embalaje según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda capa de papel es una capa de cartoncillo de núcleo que proporciona el envase final con estabilidad dimensional formadora de pliegues mediante sus propiedades de rigidez significativamente mayores.
3. Material laminado de embalaje según una cualquiera de la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que presenta una capa (14a) de recubrimiento de barrera a los gases adicional sobre el lado externo de la primera capa de papel.
4. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que presenta una capa (14b) de recubrimiento de barrera a los gases adicional recubierta sobre el lado interno de la segunda capa de papel.
5. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que la capa o las capas (14, 14a, 14b) de recubrimiento de barrera a los gases se forman a partir de una composición que comprende principalmente un polímero de barrera a los gases seleccionado del grupo que consiste en: alcohol polivinílico (PVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) dispersible en agua, alcohol etilenoalcohólico (EVOH) dispersible en agua, polisacáridos, incluyendo almidón y derivados de almidón, poliamida (PA) dispersible en agua y combinaciones de dos o más de los mismos.
6. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que dicha composición líquida comprende además partículas inorgánicas.
7. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que dicha capa (14) de barrera al gas oxígeno 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 3 g/m², peso seco.
8. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que dicha capa de barrera adicional a vapor (15) de agua es una capa de recubrimiento por deposición en fase vapor depositada sobre una película de sustrato polimérica.
9. Material laminado de embalaje según la reivindicación 8, caracterizado por que dicha capa de recubrimiento por deposición en fase de vapor se deposita sobre una película de sustrato polimérica, película de sustrato polimérica que incluye una capa (17) de material termoplástico, termosellable, más interna.
10. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, caracterizado por que la capa (15) de recubrimiento por deposición en fase de vapor es una capa que consiste sustancialmente en aluminio con una densidad óptica (DO) de 1 a 3, preferiblemente de 1,5 a 2,5.
11. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que dicha capa de barrera adicional a vapor (15) de agua comprende un polímero de matriz a base de poliolefinas y partículas de carga inorgánicas distribuidas dentro del polímero de matriz.
12. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la primera capa interna de papel (11) presenta un peso superficial de 10 a 100 g/m², preferiblemente de 20 a 70 g/m², más preferiblemente de 20-50 g/m².
13. Material laminado de embalaje según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la segunda capa (16) de unión intermedia es una capa de un polímero termoplástico laminado por extrusión.
14. Método para fabricar un material (10) laminado de embalaje no de hoja fina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende las etapas de:

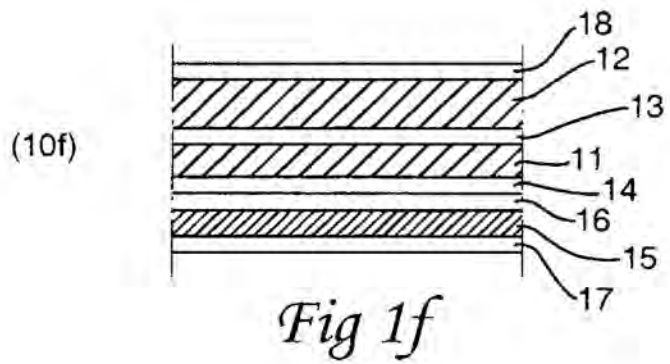
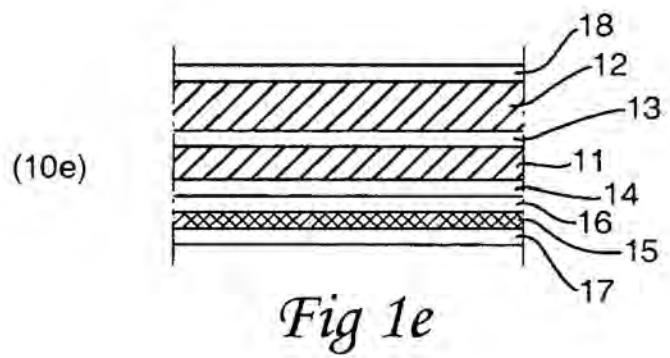
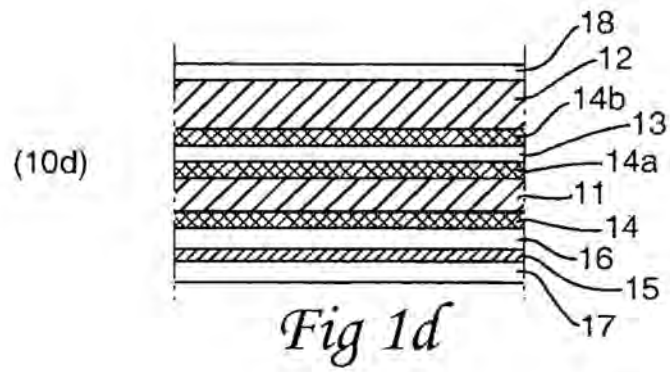
- proporcionar una primera capa interna de papel (21),
- proporcionar una composición de barrera a los gases líquida conteniendo un aglutinante polimérico dispersado o disuelto en un medio líquido a base de agua o de disolvente,
- 5 – formar una capa de barrera al gas oxígeno, delgada, comprendiendo dicho aglutinante polimérico por recubrimiento (22a) de la composición líquida sobre un primer lado interno de dicha capa de papel y posterior secado (22b) para evaporar el líquido,
- proporcionar una película (23) de sustrato polimérico,
- depositar en fase de vapor una capa (14; 23a) de barrera sobre la película polimérica de sustrato,
- 10 – laminar la película (23) depositada en fase de vapor al lado interno de la capa (21b) de barrera al gas oxígeno mediante una segunda capa (16) de unión de polímero intermedia,
- proporcionar una segunda capa externa de papel (12),
- laminar la primera y segunda capa de papel entre sí mediante una primera capa de unión intermedia de polímero (13) termoplástico
- 15 – proporcionar una capa (17) más interna de un polímero termosellable en el interior de la capa (15) depositada en fase de vapor y en cualquier fase del método
- proporcionar una capa (18) más externa de un material polimérico termoplástico termosellable fuera de la segunda capa (12) de papel sobre el lado opuesto, más externo, del material (10) laminado de embalaje.

20 15. Método para fabricar un material (10) laminado de embalaje no de hoja fina según la reivindicación 14, en el que la segunda capa de papel es una capa de núcleo que proporciona el envase final con estabilidad dimensional formadora de pliegues por medio de su espesor y propiedades de rigidez significativamente superiores, comparado con la primera capa de papel.

25 16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 14-15, en el que el polímero de barrera al gas oxígeno contenido en la composición líquida se selecciona de un grupo que consiste en: alcohol polivinílico (PVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) dispersible en agua, alcohol etilenoalcohólico (EVOH) dispersible en agua, polisacáridos, incluyendo almidón y derivados de almidón, poliamida (PA) dispersible en agua y combinaciones de dos o más de los mismos, y en el que la capa (15) de barrera a vapor de agua es una capa de deposición en fase de vapor de metal.

30 17. Recipiente (50a; 50b) de envasado fabricado del material (10a; 10b) laminado no de hoja fina como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-13.





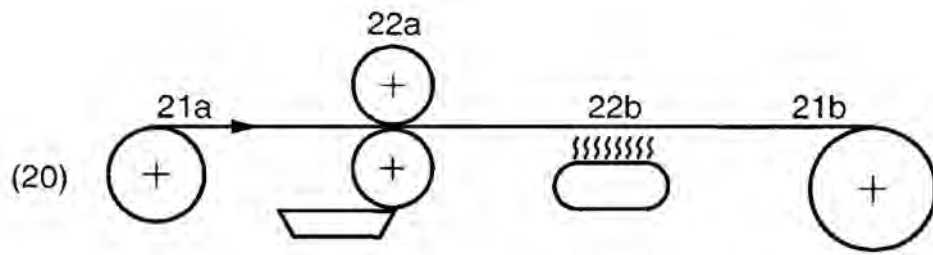


Fig 2a

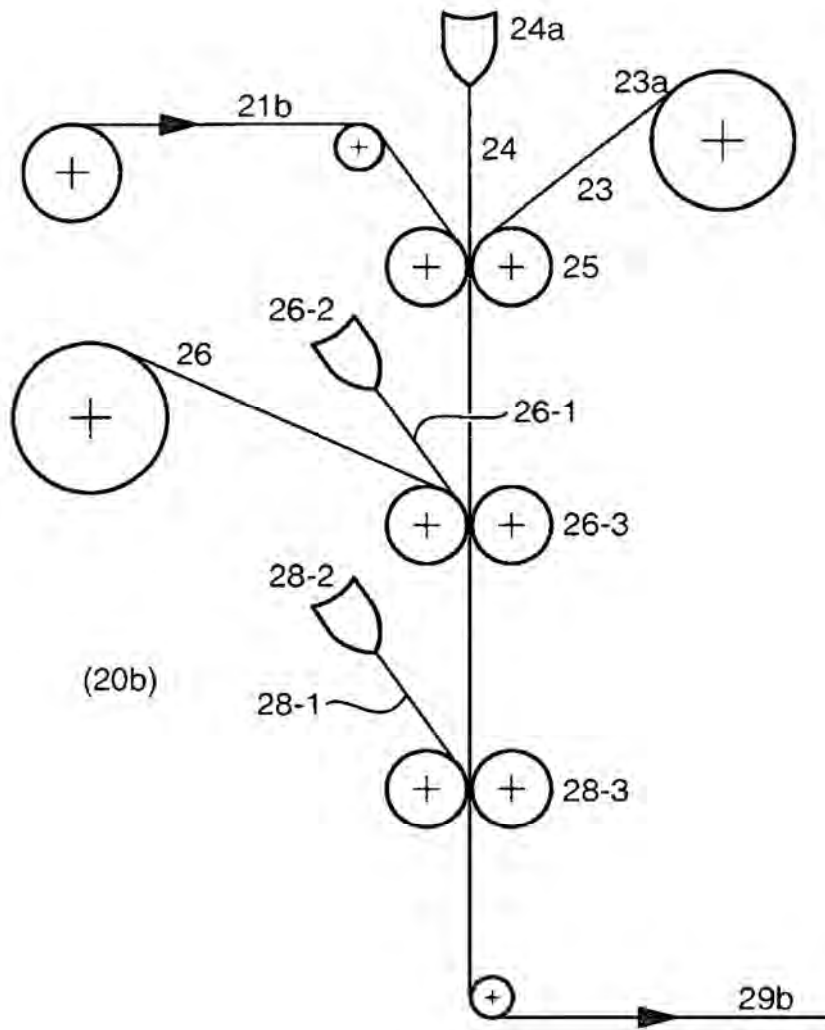
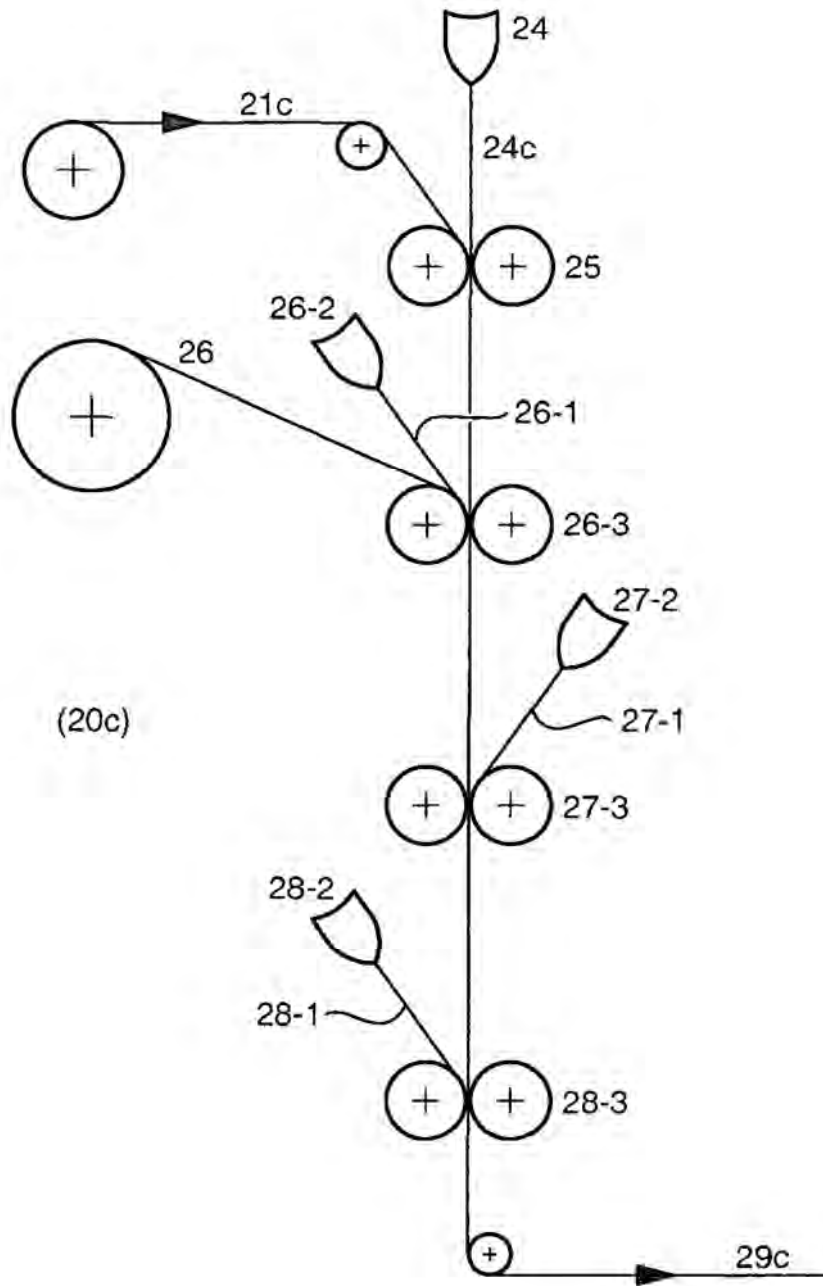


Fig 26



(20c)

Fig 2c

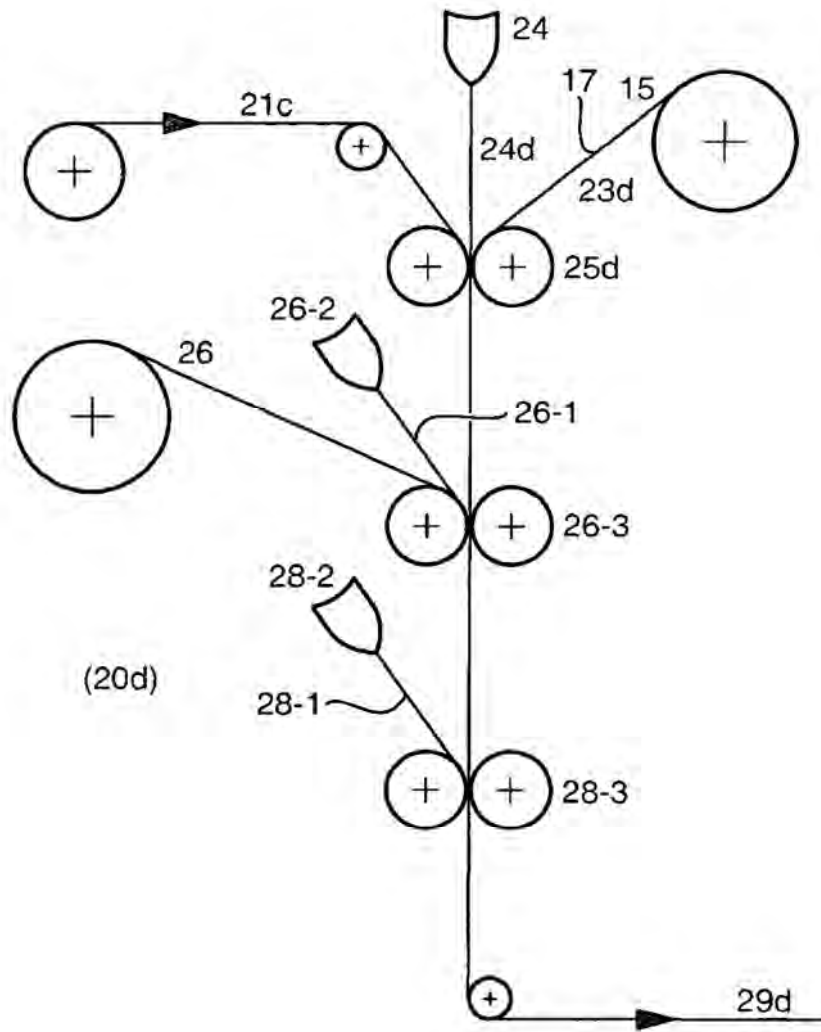


Fig 2d

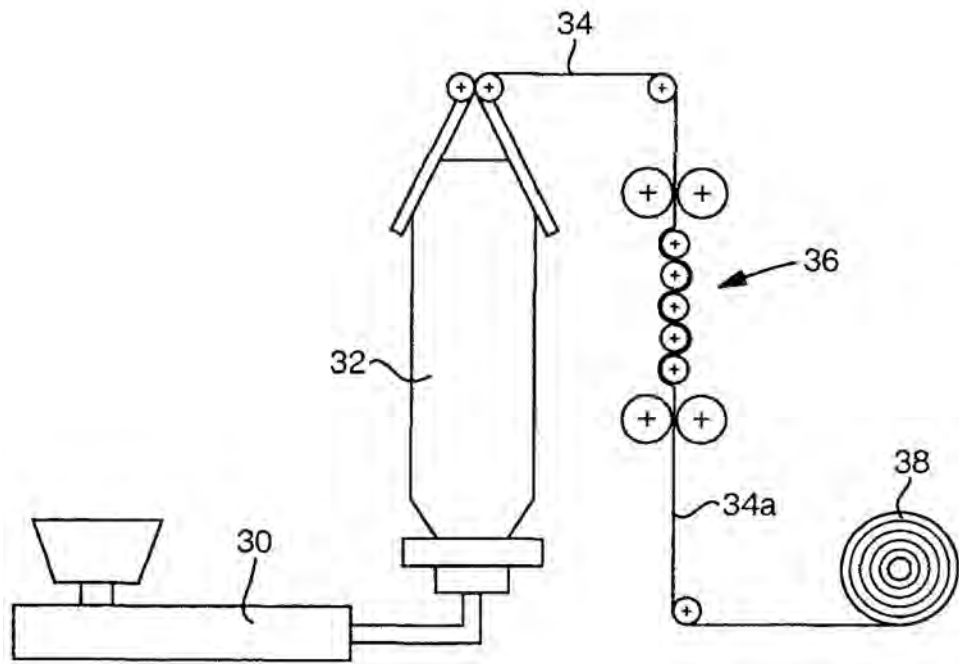


Fig 3

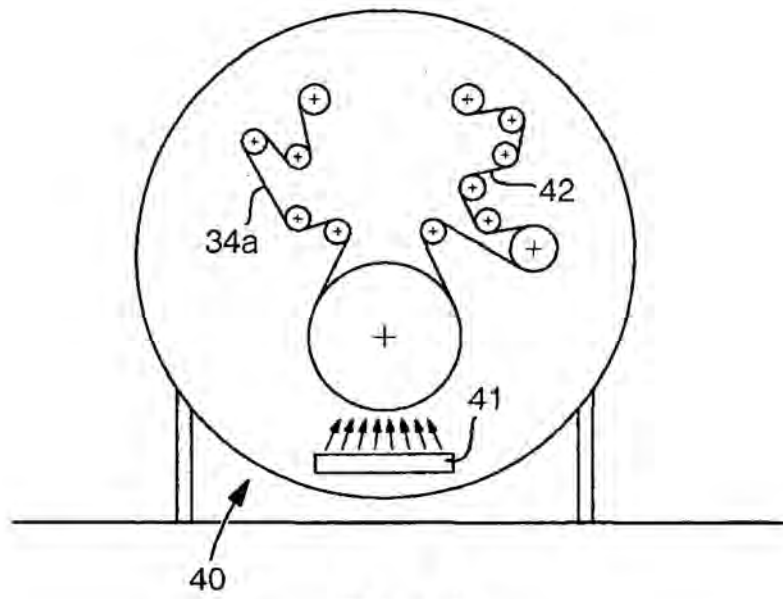


Fig 4

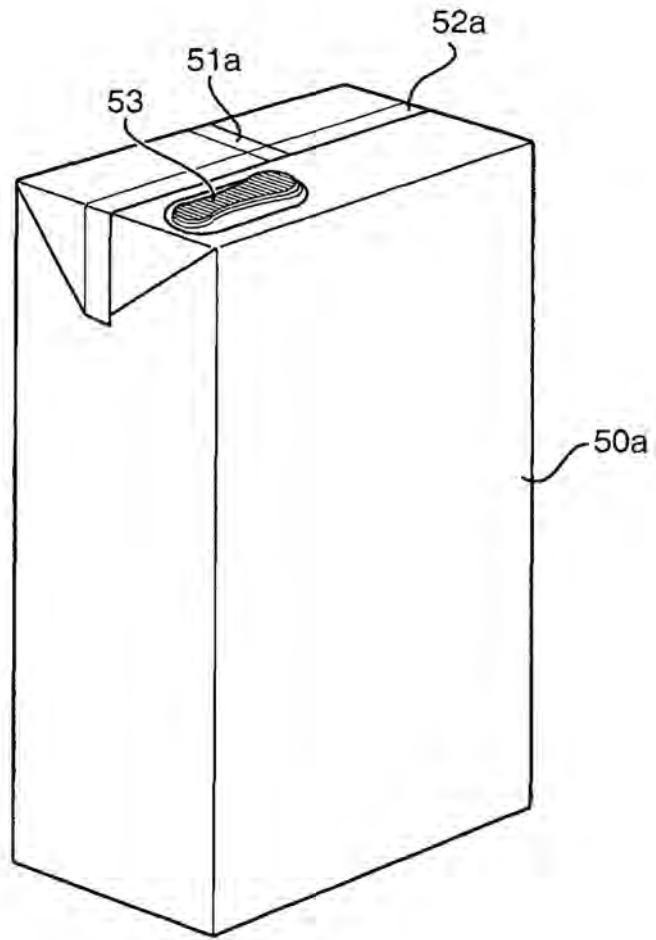


Fig 5a

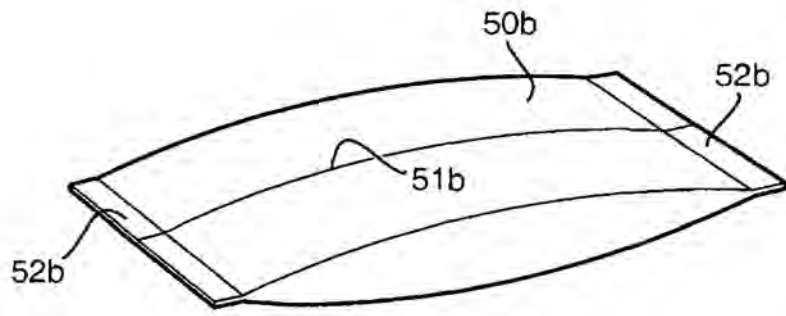


Fig 56

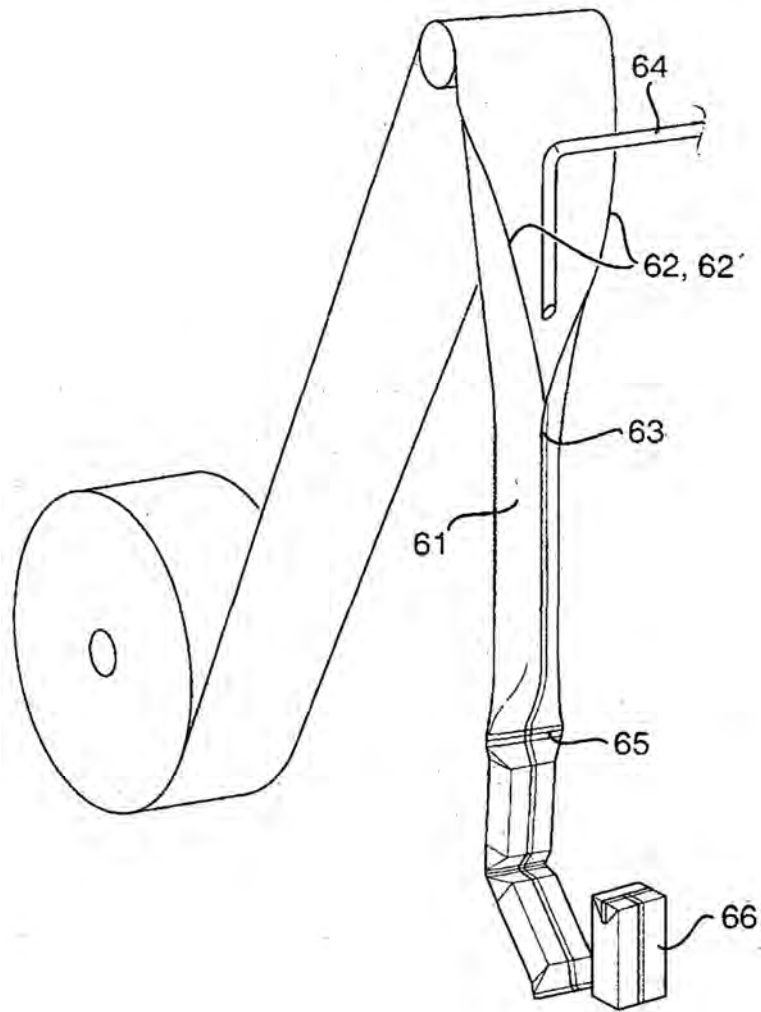


Fig 6

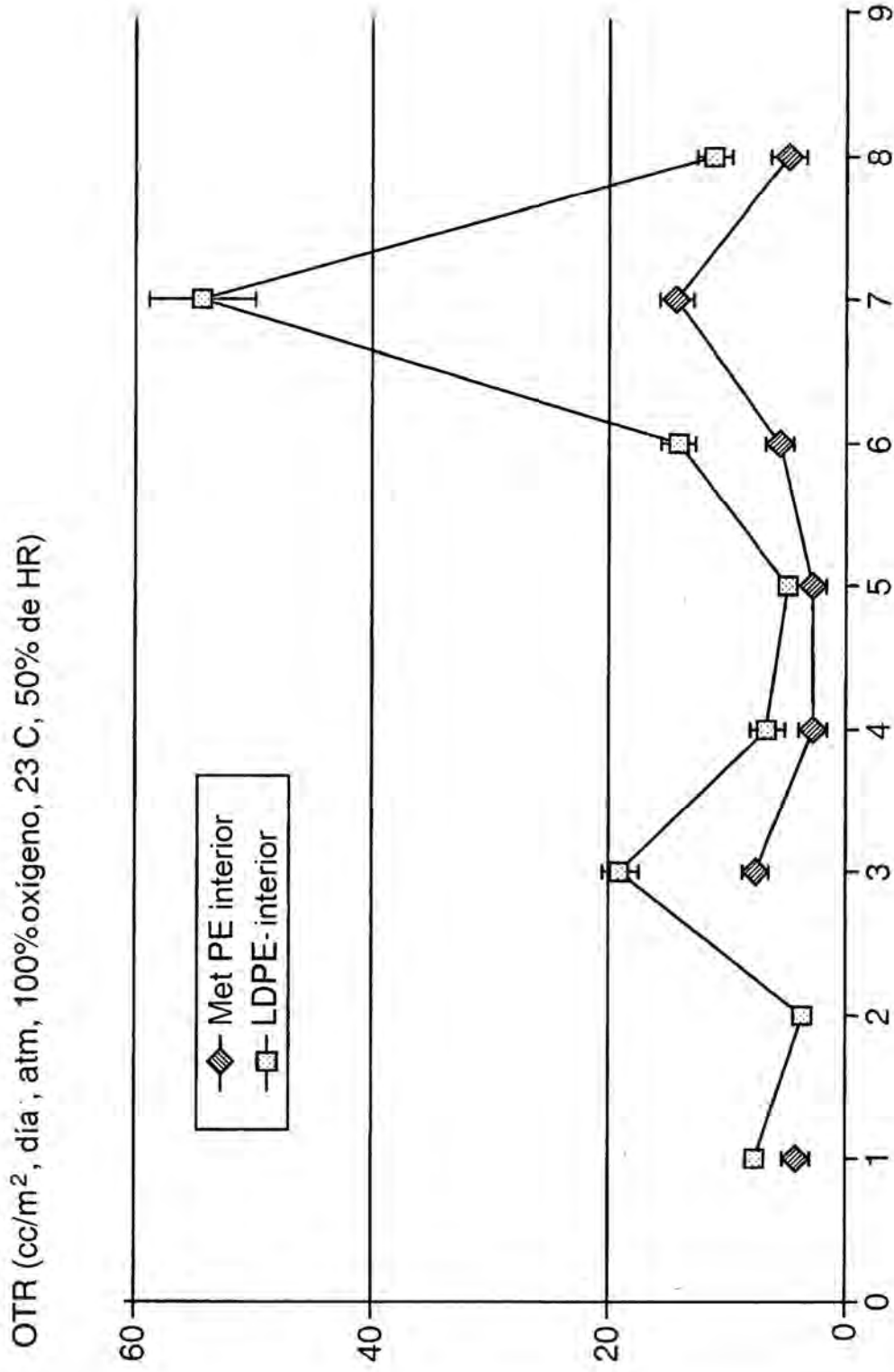


Fig 7