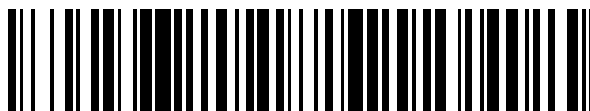


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 056**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08021887 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2199077**

54 Título: **Estratificado de envasado, método de fabricación del estratificado de envasado y recipiente de envasado producido a partir de éste**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.
(100.0%)
AVENUE GÉNÉRAL-GUISAN 70
1009 PULLY, CH**

72 Inventor/es:

**TOFT, NILS;
JOHANSSON, HANS O.;
BERGHOLTZ, LARS;
BERLIN, MIKAEL y
BENTMAR, MATS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 628 056 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

Estratificado de envasado, método de fabricación del estratificado de envasado y recipiente de envasado producido a partir de éste

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un estratificado de envasado sin láminas para envasado aséptico a largo plazo de alimento líquido, que comprende una capa de núcleo de papel o cartón, capas más exteriores de poliolefina estancas a los líquidos, que se pueden sellar térmicamente y, directamente aplicadas sobre el lado interior de la capa de papel o de cartón, una capa de barrera contra el oxígeno formada por un revestimiento de película líquida de una composición de barrera líquida contra los gases y secado posterior, conteniendo la composición líquida un aglutinante polímero, 10 seleccionado del grupo que consiste de alcohol de polivinilo (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH) que se pueden dispersar en agua, almidón, derivados del almidón y combinaciones de dos o más de los mismos, dispersados o disueltos en un medio acuoso o a base de disolvente. La invención también se refiere a un método para fabricar el estratificado de envasado y a un recipiente de envasado que está hecho a partir del estratificado de envasado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Los recipientes de envasado del tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos son producidos a menudo a partir de estratificado de envasado basado en cartón o cartulina. Uno de tales recipientes de envasado que se encuentra comúnmente es comercializado bajo la marca registrada Tetra Brik Aseptic® y es empleado principalmente para envasado aséptico de alimentos líquidos tales como leche, zumos de frutas, etc., vendidos para almacenamiento ambiente a largo plazo. El material de envasado en este recipiente de envasado conocido es típicamente un estratificado 20 que comprende una capa de núcleo a granel de papel o cartón y capas exteriores de termoplástico, estancas a los líquidos. Para hacer el recipiente de envasado hermético a los gases, en particular hermético al oxígeno gaseoso, por ejemplo con el propósito de envasado aséptico y envasado de leche o zumo de fruta, el estratificado en estos recipientes de envasado comprende normalmente al menos una capa adicional, muy comúnmente una lámina de aluminio.

- 25 En el interior del estratificado, es decir el lado destinado a enfrentarse al contenido alimenticio relleno de un recipiente producido a partir del estratificado, hay una capa más interior, aplicada sobre la lámina de aluminio, cuya capa interior, más interior puede estar compuesta de una o varias capas parciales, que comprenden polímeros y/o poliolefinas adhesivos que se pueden sellar por calor. También en el exterior de la capa de núcleo, hay una capa de polímero que se puede sellar térmicamente más exterior.

- 30 Los recipientes de envasado son producidos generalmente por medio de modernas máquinas de envasado de alta velocidad del tipo que forman, rellenan y sellan envases a partir de una banda o a partir de piezas elementales prefabricadas de material de envasado. Los recipientes de envasado pueden así ser producidos volviendo a conformar una banda del material de envasado estratificado en un tubo siendo unidos los dos bordes longitudinales de la banda entre sí en una junta de solapamiento. Las capas más interior y más exterior de polímero termoplástico que se puede sellar térmicamente dentro de la junta de solapamiento son soldadas juntas aplicando calor. El tubo es relleno con el producto alimenticio líquido pretendido y después de ello es dividido en envases individuales mediante sellados 35 transversales repetidos del tubo a una distancia predeterminada uno de otro por debajo del nivel del contenido en el tubo. Los envases son separados del tubo mediante incisiones a lo largo de los sellados transversales y se les da la configuración geométrica deseada, normalmente de un paralelepípedo, mediante formación por plegado a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material de envasado.

- 40 Una capa de una lámina de aluminio en el estratificado de envasado proporciona propiedades de barrera contra los gases muy superiores a la mayor parte de los materiales polímeros de barrera contra los gases. El estratificado de envasado convencional a base de lámina de aluminio para envasado aséptico de alimentos líquidos es el material de envasado más rentable, a su nivel de comportamiento, disponible en el mercado hoy día. Cualquier otro material para competir debe ser más rentable con relación a las materias primas, tener propiedades de preservación de alimentos comparables y tener una complejidad relativamente baja en la conversión a un estratificado de envasado acabado. 45

- Hasta la fecha, hay envases a base papel o de cartón aséptico para almacenamiento ambiente a largo plazo del anterior tipo descrito disponibles en el mercado, desde un estratificado de envasado rentable, sin lámina, en comparación a estratificados de lámina de aluminio, que tienen un nivel fiable de propiedades de barrera y propiedades de preservación de alimentos durante más de 3 meses. Hay algunos materiales polímeros que proporcionan buenas propiedades de barrera, pero o bien tienen las propiedades mecánicas erróneas en el estratificado o son difíciles de procesar en la conversión a delgadas capas en estratificados, por ejemplo requiriendo capas de unión co-extruidas caras, o, pueden, además, ser considerablemente más caros a grosores factibles que el aluminio y por ello, no son rentables para envasado por ejemplo leche o zumos. 50

- Hay un tipo de capas de polímero de barrera de gas que podrían ser muy rentables, es decir polímeros de barrera que son revestidos en forma de una dispersión o solución en un líquido o disolvente, sobre un sustrato, y secados a continuación en delgados revestimientos de barrera. Es, sin embargo, muy importante que la dispersión o solución sea 55

homogénea y estable, para dar como resultado un revestimiento uniforme con propiedades de barrera uniformes. Ejemplos de polímeros adecuados para composiciones acuosas son alcoholes polivinílicos (PVOH), de etilen-vinil-alcohol (EVOH) que se pueden dispensar en agua o polímeros que se pueden dispersar en agua o solubles a base de polisacáridos. Tales capas revestidas por dispersión o así llamadas revestidas con película líquida (LFC) pueden hacerse muy delgadas, hasta décimas de gramo por m², y pueden proporcionar capas homogéneas, de alta calidad siempre que la dispersión o solución sea homogénea y estable, es decir bien preparada y mezclada. Se ha sabido durante muchos años que por ejemplo el PVOH tiene excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno en condiciones secas. El PVOH también proporciona muy buenas propiedades de barrera contra el olor, es decir capacidad para impedir que sustancias olorosas entren en el recipiente de envasado desde el entorno circundante, por ejemplo, en un refrigerador o sala de almacenamiento, cuya capacidad resulta importante en el almacenamiento a largo plazo de envases. Además, tales capas de polímero revestidas con película líquida a partir de polímeros que se pueden dispersar o disolver en agua a menudo proporcionan buena adhesión interna a capas adyacentes, lo que contribuye a una buena integridad del recipiente de envasado final. Por integridad de envasado se quiere decir en general la durabilidad del envase, es decir la resistencia a fugas de un recipiente de envasado. Tales polímeros de barrera que se pueden dispersar en agua tienen un inconveniente principal, sin embargo, porque son generalmente sensibles a la humedad y porque las propiedades de barrera contra el oxígeno gaseoso se deterioran rápidamente con un contenido de humedad relativa elevado en el estratificado de envasado. Consecuentemente, una delgada capa revestida por dispersión de PVOH o EVOH o de un polímero similar, puede ser adecuada para envasar productos secos en un entorno seco, pero mucho menos adecuada para el envasado de productos líquidos y húmedos para un almacenamiento a largo plazo.

Se ha intentado previamente, por ello, dotar a la capa de polímero sensible a la humedad con mejores propiedades iniciales de barrera contra el oxígeno, así como hacerla más resistente a la humedad, modificando el polímero o incluyendo otras sustancias en la composición del polímero, por ejemplo reticulando el polímero. Tales modificaciones y adición de sustancias, sin embargo, a menudo hacen el proceso de revestimiento con película líquida más difícil de controlar y, lo que es más importante, más caras. Tales sustancias pueden también necesitar una selección cuidadosa con vistas a las legislaciones de seguridad alimentaria existentes para el envasado de alimentos. Se ha intentado también, por ejemplo, curar por calor una capa de PVOH revestida por dispersión en conexión con el secado de la misma, calentándola hasta por encima de 100 °C. Sin embargo, la exposición al calor puede dañar el sustrato de cartón revestido e influir negativamente en la calidad del revestimiento, por ejemplo induciendo defectos, tales como ampollas y grietas en el revestimiento de barrera contra el oxígeno. Además, se ha comprobado que tales intentos solos no proporcionan suficiente resistencia a la humedad y robustez para mantener un nivel suficiente de barrera contra el oxígeno a lo largo de toda la vida del envase aséptico.

Se esperaba así, que con el fin de alcanzar el nivel requerido de propiedades de barrera contra el oxígeno en un recipiente de envasado final para almacenamiento aséptico, a largo plazo, el aglutinante del polímero de la barrera de las que se puede revestir con película líquida, por ejemplo PVOH, tendría que ser mejorado por nuevos medios o al menos por algunos de los métodos de modificación conocidos caros, es decir la adición de una sustancia de reticulación.

Además, un estratificado de envasado para utilizar en recipientes de envasado para almacenamiento aséptico, a largo plazo, necesita tener en sí mismo propiedades de barrera contra el vapor de agua, es decir, para la protección del producto alimenticio envasado.

Es importante saber que hay una diferencia entre la barrera contra el vapor de agua y la resistencia de una capa al vapor de agua. Con la resistencia al vapor de agua o a la humedad se quiere indicar la capacidad de una capa de barrera para mantener sus propiedades de barrera también cuando esté expuesta a la humedad, es decir resistir la influencia negativa de la humedad sobre las propiedades del polímero.

Con propiedades de barrera contra el vapor de agua se quiere indicar la barrera contra la migración lenta de moléculas de vapor de agua a través del material, es decir no la capacidad para resistir el agua o la humedad con el fin de conservar las propiedades del material y no las propiedades de barrera a los líquidos inmediatas, que son impedir que el material resulte humedecido en una perspectiva a corto plazo, es decir, inmediatamente o casi inmediatamente. Como ejemplo, las poliolefinas que se pueden sellar térmicamente, tales como los polietilenos (LDPE o LLDPE) preferidos, son barreras de líquidos y son adecuados como capas más exteriores para proteger el cartón dentro de un estratificado contra el producto líquido relleno o contra condiciones de humedad exteriores al envase, tales como en el almacenamiento con elevada humedad o refrigerado. El polietileno de baja densidad tiene, sin embargo, propiedades de barrera contra el vapor de agua relativamente bajas, es decir realmente una capacidad muy baja a grosores razonables, para resistir la migración lenta, a largo plazo de vapor de agua a través del estratificado durante el transporte y el almacenamiento.

Las propiedades de barrera contra el vapor de agua son importantes durante el almacenamiento a largo plazo, también porque impiden que la humedad procedente de un producto alimenticio líquido envasado escape fuera del recipiente de envasado, lo que podría dar como resultado un contenido inferior de producto alimenticio líquido del esperado en cada recipiente de envasado, cuando finalmente es abierto por el consumidor. Posiblemente, también la composición y el sabor del producto podrían ser alterados resultando más concentrado. Además, impidiendo que el vapor de agua migre y escape fuera del producto alimenticio envasado a la capa de papel o de cartón, el estratificado de envasado será capaz de mantener sus propiedades de rigidez durante un tiempo más largo. Así, es importante que el material de envasado

tenga suficientes propiedades de barrera contra el vapor de agua para ser adecuado para un envasado aséptico a largo plazo de productos líquidos.

5 Los polímeros de barrera que se pueden dispersar o disolver en agua adecuados para el revestimiento con película líquida o revestimiento por dispersión, tienen generalmente una baja resistencia al agua y a la humedad. Pierden fácilmente sus propiedades de barrera contra el oxígeno cuando son expuestos a humedad. No se sabe que tengan resistencia al vapor de agua, a menos que estén reticulados o modificados de algún modo. Cuando son modificados para obtener resistencia a la humedad con el fin de mantener sus propiedades de barrera contra los gases, normalmente aún no obtienen ninguna propiedad de barrera contra el vapor de agua notable.

10 La lámina de aluminio convencional utilizada hoy en día en los recipientes de envasado comerciales para alimento líquido, aséptico, tienen tanto propiedades de barrera contra el vapor de agua como propiedades de barrera contra el oxígeno. Es muy difícil cualesquiera alternativas de material rentable, adecuadas, que proporcionen tanto una barrera contra el oxígeno fiable como una barrera contra el vapor de agua comparable con la lámina de aluminio. La lámina de aluminio de hecho, impide de manera efectiva que cualesquiera moléculas existentes en el entorno alrededor del envase o en el producto envasado migren en cualquier dirección a través de la lámina, en tanto en cuanto la capa de lámina de aluminio esté intacta y sin dañar.

15 Existe una necesidad, sin embargo, de un material de envasado a base de lámina que no sea de aluminio, rentable y robusto, es decir fiable también a variaciones moderadas en las condiciones de fabricación y manipulación para el envasado aséptico de alimento líquido, por ejemplo de leche o de otra bebida, cuyo material proporcione propiedades de barrera totales suficientes en recipientes de envasado para almacenamiento aséptico a largo plazo, en condiciones
20 ambientes. Con el término "almacenamiento a largo plazo" en conexión con la presente invención, se quiere indicar que el recipiente de envasado debería ser capaz de preservar las cualidades producto alimenticio envasado, es decir valor nutricional, seguridad higiénica y sabor, en condiciones ambientes durante al menos 3 meses, preferiblemente durante más tiempo.

25 El documento WO00/76862 describe una estructura de estratificado de envasado que tiene buenas propiedades de barrera contra el oxígeno y de aroma que comprende una capa de papel y una capa compuesta de poliamida/nano-arcilla. Se ha establecido generalmente que las capas más interior y/o mas exterior que se pueden sellar térmicamente del estratificado pueden también comprender nano-arcilla, y en una indicación general separada que también la capa de retención del aroma puede ser un compuesto del polímero/nano-arcilla. El propósito de la capa de retención del aroma es
30 minimizar las actividades de cobertura del aroma de la capa de sellado por calor de poliolefinas, y debería ser así colocada inmediatamente a continuación de la capa de poliolefinas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Es, por ello, un objeto de la presente invención resolver o aliviar los problemas antes descritos produciendo un estratificado de envasado de papel o de cartón sin lámina para el envasado aséptico a largo plazo de alimento líquido o húmedo.

35 Es un objeto de la invención proporcionar un estratificado de envasado a base de papel o de cartón sin lámina, rentable que tenga buenas propiedades de barrera de los gases, buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna con el propósito de fabricar recipientes de envasado asépticos herméticos a los gases y estancos al vapor de agua, que tenga una buena integridad de envasado. Con rentable se quiere significar, desde luego con relación a estratificados de envasado a base de papel, que tienen una capa barrera de lámina de aluminio, pero también a otros intentos conocidos de proporcionar estratificados de envasado sin lámina.
40

Es otro objeto de la invención proporcionar un estratificado de envasado a base de papel, cartón, sin lámina, rentable y robusto y que se puede sellar térmicamente, que tenga buenas propiedades de barrera de los gases, buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua y buenas propiedades de adhesión interna con el propósito de fabricar recipientes de envasado asépticos para almacenamiento a largo plazo de alimentos líquidos con calidad nutricional mantenida bajo condiciones ambientes.
45

Un objeto más específico, de acuerdo con algunas de las realizaciones de la invención, es proporcionar un recipiente de envasado de líquidos a base de papel o de cartón, sin lámina, rentable que tenga buenas propiedades de barrera de los gases y de vapor de agua, buenas propiedades de barrera contra el olor, y buena integridad para el envasado aséptico de leche, en almacenamiento a largo plazo bajo condiciones ambientes.

50 Estos objetos se consiguen así de acuerdo con la presente invención por el material de envasado estratificado, el recipiente de envasado y el método de fabricar el material de envasado, según se ha definido en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, los objetos generales son conseguidos mediante un estratificado de envasado sin lámina que comprende una capa de núcleo de papel o cartón, una primera capa mas exterior de poliolefina que se puede sellar térmicamente, estanca a los líquidos, una segunda capa más interior de poliolefina que se puede sellar térmicamente, estanca a los líquidos y, directamente aplicada sobre el lado interno de la capa de papel o cartón,
55

- una capa de barrera contra el oxígeno gaseoso mediante revestimiento por película líquida de una composición de barrera líquida contra los gases y un subsiguiente secado, cuya composición de barrera líquida contra los gases comprende un aglutinante de polímero, seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH) que se puede dispersar en agua y polisacáridos, por ejemplo almidón o derivados del almidón, dispersados o disueltos en un medio acuoso o a base de disolvente en el que también hay dispersadas partículas inorgánicas laminares en el mismo medio, y en el que el estratificado de envasado comprende además una capa de barrera contra el vapor de agua, dispuesta entre la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso aplicada y la capa más interior de poliolefina que se puede sellar térmicamente, cuya capa de barrera contra el vapor de agua comprende una matriz de polímero a base de poliolefina con partículas de carga inorgánicas distribuidas en ella.
- 5 El aglutinante de polímero que se puede dispersar o disolver que ha de ser utilizado en la barrera revestida con película líquida de acuerdo con la invención, es así un polímero que proporciona propiedades de barrera contra los gases cuando es formado en una capa revestida y secada homogéneamente.
- 10 El aglutinante polímero que se puede dispersar o disolver es seleccionado del grupo que consiste de PVOH, EVOH que se puede dispersar en agua, y polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados del almidón o combinaciones de dos o más de ellos.
- 15 Mas preferiblemente, el aglutinante de polímero es seleccionado del grupo que consiste de PVOH, EVOH que se puede dispersar en agua, almidón o derivados del almidón o combinaciones de dos o más de ellos.
- 20 En comparación con la lámina de aluminio, el PVOH como un polímero de barrera de revestimiento con película líquida disfruta de muchas propiedades deseables, con el resultado de que es el material de barrera más preferido en muchos contextos. Entre otras cosas, podrían mencionarse las buenas propiedades de formación de película, compatibilidad con alimentos y valor económico, junto con sus elevadas propiedades de barrera contra el oxígeno gaseoso. En particular, el PVOH proporciona un estratificado de envasado con elevadas propiedades de barrera contra el olor, lo que es especialmente importante para el envasado de leche.
- 25 Como muchos otros polímeros de barrera que se puede concebir tales como, por ejemplo, almidón o derivados de almidón, el alcohol polivinílico es aplicado de manera adecuada por medio de un proceso de revestimiento con película líquida, es decir en forma de una dispersión o solución acuosa o a base de disolvente que, a su aplicación, es dispersada en una delgada capa, uniforme sobre el sustrato y después de ello secada. Se ha encontrado que un inconveniente en este proceso es, sin embargo, que la dispersión de polímero o la solución de polímero líquida que es aplicada sobre una capa núcleo de papel o cartón puede penetrar en las figuras que absorben líquido de la capa de núcleo. Hay un riesgo de que se formen pequeñas perforaciones, dependiendo de las características del cartón, si la capa aplicada es demasiado delgada, en conexión con la eliminación de agua o disolvente para secar la capa de barrera aplicada.
- 30 Los sistemas acuosos generalmente tienen ciertas ventajas medioambientales. Preferiblemente, la composición de barrera líquida contra los gases es a base de agua, debido a que tal composición usualmente tiene un mejor comportamiento con el ambiente de trabajo en los sistemas a base de disolventes, también.
- 35 Como se ha mencionado brevemente, es conocido incluir un polímero o compuesto con grupos de ácido carboxílico funcional, con el fin de mejorar las propiedades de resistencia al agua y barrera contra el oxígeno de un revestimiento de PVOH. De manera adecuada, el polímero con grupos de ácido carboxílico funcional es seleccionado de entre copolímero de ácido etilen-acrílico (EAA) y copolímeros de ácido etilen-metacrílico (EMAA) o mezclas de los mismos. Un copolímero de EAA puede estar incluido en la capa de barrera contra el oxígeno en una cantidad de aproximadamente 1-20 % en peso, basado en peso de revestimiento en seco.
- 40 Se cree que las propiedades de resistencia al oxígeno y al agua mejoradas resultan de una reacción de esterificación entre el PVOH y el EAA a una temperatura de secado incrementada, por lo que el PVOH es reticulado por cadenas de polímeros de EAA hidrófobos, que por ello son construidas en la estructura del PVOH. Tal mezcla es, sin embargo, considerablemente más cara debido al coste de los aditivos. Además, no se prefiere el secado y el curado a elevadas temperaturas debido al riesgo de formación de grietas y ampollas en un revestimiento de barrera sobre un sustrato de cartón. La reticulación puede también ser inducida por la presencia de compuestos polivalentes, por ejemplo compuestos metálicos tales como óxidos metálicos. Sin embargo, tales capas de barrera contra los gases revestidas con película líquida mejoradas no son capaces por sí mismas de proporcionar un recipiente de envasado rentable y bien formado con suficientes propiedades de barrera para un envasado aséptico a largo plazo, fiable, en almacenamiento ambiente.
- 45 Alternativamente, se han desarrollado posteriormente tipos especiales de polímeros de etilen-vinil-alcohol que se pueden dispersar en agua (EVOH) y pueden ser concebidos para una composición de revestimiento líquida de barrera contra el oxígeno, de acuerdo con la invención. Los polímeros de EVOH convencionales, sin embargo, están destinados normalmente a extrusión y no es posible dispersarlos/disolverlos en un medio acuoso con el fin de producir una película de barrera revestida con película líquida delgada de 6 g/m² o inferior, preferiblemente de 4 g/m² o inferior. Se cree que el EVOH debería comprender una cantidad bastante elevada de unidades de monómero de alcohol de vinilo para poder ser dispersado o soluble en agua y que las propiedades deberían ser tan próximas a las de los grados de revestimiento con película líquida de PVOH como sea posible. Una capa de EVOH extruido no es una alternativa al EVOH revestido con
- 55

película líquida, debido a que inherentemente tiene menos propiedades similares al PVOH que los grados de EVOH destinados al revestimiento por extrusión, y debido a que no puede ser aplicado en una cantidad rentable por debajo de 5 g/m² una única capa por revestimiento por extrusión o estratificado por extrusión, es decir refiere capas de unión co-extruidas, que generalmente son polímeros muy caros. Además, las capas extruidas muy delgadas se enfrían demasiado rápidamente y no contienen suficiente energía térmica para sostener una unión de estratificado suficiente a las capas adyacentes.

Otros ejemplos de aglutinantes de polímero que proporcionan propiedades de barreras de oxígeno, adecuadas para el revestimiento con película líquida, son los polisacáridos, en particular del almidón o los derivados del almidón, tales como almidón preferiblemente oxidado, almidón catiónico y almidón hidroxipropilado. Ejemplos de tales almidones modificados son el almidón de patata oxidado con hipoclorito (Raysamyl 306 de Ralsio), almidón de maíz hidroxipropilado (Cerestar 05773), etc. Sin embargo, también se conocen otras formas y derivados del almidón para proporcionar propiedades de barrera contra los gases en algún nivel.

Otros ejemplos de aglutinantes polímeros son revestimientos de barrera contra los gases que comprende mezclas de polímeros que contienen ácido carboxílico, tales como polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, y polímeros de polialcoholes, tales como PVOH o almidón, que están descritos por ejemplo en los documentos EP-A-608808, EP-A-1086981 y WO2005/037535. Se prefiere una reacción de reticulación de estos aglutinantes polímeros, como se ha mencionado anteriormente, para resistencia a la humedad elevada.

También mezclas con solamente una relación de mezclado menor de uno de los componentes y composiciones uniformes a partir del único de estos componentes proporcionan propiedades de barrera contra el oxígeno en una composición de revestimiento acuosa.

Más preferiblemente, sin embargo, el polímero de barrera contra los gases es el PVOH, debido a que tiene todas las propiedades buenas mencionadas anteriormente, es decir propiedades de formación de película, propiedades de barrera contra los gases, rentabilidad, compatibilidad con los alimentos también, y de manera muy importante para el envasado de leche, propiedades de barrera contra el olor.

Una composición de barrera contra los gases a base de PVOH se obtiene mejor cuando el PVOH tiene un grado de saponificación de al menos 98%, preferiblemente de al menos 99%, aunque también el PVOH con grados de saponificación menores proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno.

Podría esperarse que, componiendo cargas minerales en las capas de polímero termoplástico procesadas por fusión, por ejemplo de polímeros a base de poliolefinas normalmente resistentes al agua, la lenta migración de las moléculas de vapor de agua a través de la capa puede ser reducida considerablemente. Sin embargo, las cargas minerales convencionales, tales como por ejemplo el talco o el carbonato de calcio, no proporcionan ninguna propiedad de barrera contra el oxígeno significativa a tal capa.

Cuando se ha intentado proteger una delgada capa de barrera revestida con película líquida de por ejemplo PVOH, estratificando con una capa de poliolefina extruida por fusión que tiene partículas inorgánicas distribuidas homogéneamente en ella, se había visto que no podrían ser mantenidos niveles suficientes de barrera contra el oxígeno durante las condiciones de almacenamiento a largo plazo a grosores de capas razonables, aunque la capa de PVOH proporciona inicialmente muy buenas propiedades de barrera contra el oxígeno a un estratificado. Por consiguiente, se ha concluido que ni las propiedades de barrera contra el oxígeno ni las propiedades de barrera contra el vapor de agua eran suficientes y que serían necesarias otras capas y materiales en la estructura del estratificado, lo que a su vez conduciría a un estratificado más caro de lo que sería factible para competir con estratificados de envasado a base de láminas de aluminio correspondientes.

Muy sorprendentemente, sin embargo, cuando se producen recipientes de envasado estratificando una capa obtenida a partir de una composición de barrera de PVOH revestida con película líquida que también contiene partículas inorgánicas, con otra capa obtenida a partir del procesamiento por fusión de una matriz de polímero a base de poliolefinas con partículas inorgánicas, se ha encontrado que no solamente se consiguieron propiedades de barrera contra el oxígeno suficientes, sino que también las propiedades de barrera contra el vapor de agua del estratificado de envasado acabado e, incluso, del envase final se mejoraban sorprendentemente y estaban muy por encima de las suficientes. De hecho, se obtuvieron propiedades de barrera contra el vapor de agua sinérgicas y sorprendentemente mejoradas incluyendo cargas en ambas capas. Aunque se obtuvo alguna contribución a partir de la inclusión de una capa de poliolefina cargada sola a la barrera contra el vapor de agua total de un estratificado de envasado acabado, no se obtuvieron propiedades de barrera contra el vapor de agua suficientes y fiables hasta que también, sorprendentemente, la capa de PVOH comprendía partículas inorgánicas. Entonces, de manera muy inesperada, la barrera contra el vapor de agua fue mejorada adicionalmente en un 40% sobre lo que se había obtenido a partir de la capa de poliolefina cargada sola.

La contribución de la capa de poliolefina cargada a las propiedades totales de barrera contra el oxígeno del estratificado de envasado acabado deberían haber sido cero, pero la transmisión de oxígeno total a largo plazo del estratificado se mejoró también de forma inesperada comparada con los valores completamente insuficientes de transmisión de oxígeno

obtenidos y medidos sobre el material correspondiente que no comprendía partículas inorgánicas en la capa de barrera contra el oxígeno, revestida con película líquida.

- 5 Este efecto, sinérgico inesperado es necesario para ser capaz de confiar en tal estratificado de envasado también en condiciones extremas, tales como en un clima muy seco, debido a que la migración de humedad a través de la pared del recipiente de envasado desde el producto envasado interior 100% húmedo hacia el exterior de la pared del recipiente de envasado, será mayor de la que hay en clima seco en el exterior del envase. Debido a la mayor diferencia en la humedad relativa (RH), las fuerzas de accionamiento para el transporte de humedad a través del material de la pared del recipiente de envasado serán mucho más elevadas en condiciones climatológicas desérticas secas y por ello las propiedades totales de barrera contra el vapor de agua del material de envasado necesitan ser más elevadas.
- 10 Así, de acuerdo con la invención, un estratificado rentable que tiene todas las propiedades de preservación de alimentos requeridas para el envasado aséptico a largo plazo de leche por ejemplo, se consigue combinando cartón con una capa de barrera contra el oxígeno revestida con película líquida y una capa a base de poliolefina cargada separada en el interior de la misma, en donde la composición de barrera líquida comprende también adicionalmente partículas inorgánicas.
- 15 El material aglutinante de polímero de la dispersión o solución que ha de ser revestido como una película líquida, es mezclado con un compuesto inorgánico que preferiblemente es de forma laminar, o en forma de laminillas. Mediante la disposición en capas de las partículas inorgánicas en forma de laminillas, una molécula de oxígeno gaseoso ha de migrar un camino más largo, a través de un trayecto tortuoso, a través de la capa de barrera contra el oxígeno, que el trayecto recto normal a través de una capa de barrera.
- 20 Preferiblemente, el compuesto laminar inorgánico es un compuesto así llamado de nanopartículas o nano-arcilla dispersado a un estado exfoliado, es decir las laminillas del compuesto inorgánico en capas están separadas unas de otras mediante un medio líquido. Así el compuesto en capas preferiblemente puede ser hinchado o hendido por la dispersión o solución de polímero, que en dispersión ha penetrado en la estructura de capas del material inorgánico. Puede también ser hinchado por un disolvente antes de ser añadido a la solución de polímero o dispersión de polímero.
- 25 Así, el compuesto laminar inorgánico es dispersado en un estado desestratificado en la composición de barrera líquida contra los gases y en la capa de barrera seca. El término minerales de arcilla incluye minerales del tipo de caolín, antigorita, esmectita, vermiculita, bentonita o mica, respectivamente. Específicamente, laponita, caolín, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisolita, pirofillita, montmorillonita, hectorita, saponita, sauconita, mica tetrasilícica de sodio, taeniolita de sodio, mica común, margarita, vermiculita, flogopita, xantofilita y similares puede ser mencionadas como minerales de arcilla adecuados. Especialmente las nanopartículas preferidas son las de montmorillonita, más preferida la montmorillonita purificada o la montmorillonita intercambiada con sodio (Na-MMT). El compuesto laminar inorgánico o mineral de arcilla de nano-tamaño tiene preferiblemente una relación de aspecto de 50-5000 y un tamaño de partícula de hasta aproximadamente 5 µm en el estado exfoliado.
- 30 Preferiblemente, las partículas inorgánicas consisten fundamentalmente de tales partículas de bentonita laminar que tiene una relación de aspecto de desde 50 a 5000.
- 35 Preferiblemente, la capa de barrera contra el oxígeno revestida con película líquida incluye desde aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso y más preferiblemente desde aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso, del compuesto laminar inorgánico basado en el peso del revestimiento en seco. Si la cantidad es demasiado baja, las propiedades de barrera de la capa de barrera revestida y seca no serán mejoradas de forma marcada comparadas a cuando se ha utilizado compuesto laminar inorgánico. Si la cantidad es demasiado elevada, la composición líquida resultará más difícil de aplicar como revestimiento y más difícil de manejar en depósitos de almacenamiento y conductos del sistema de aplicación. Preferiblemente, la capa de barrera incluye desde aproximadamente 99 a aproximadamente 60% en peso, mas preferiblemente desde aproximadamente 99 a aproximadamente 70% en peso y más preferiblemente desde aproximadamente 95 a aproximadamente 80% en peso del polímero basado en el peso de revestimiento en seco. Un aditivo, tal como un estabilizador de dispersión o similar, puede ser incluido en la composición de barrera contra los gases, preferiblemente en una cantidad no mayor de aproximadamente 1% en peso basado en el revestimiento en seco. El contenido en seco total de la composición es preferiblemente desde 5 a 15% en peso, más preferiblemente desde 7 a 12% en peso.
- 40 De acuerdo con una realización preferida alternativamente, las partículas inorgánicas consisten fundamentalmente de partículas de talco laminar que tienen una relación de aspecto de desde 10 a 500. Preferiblemente, la composición comprende una cantidad de desde 10 a 70% en peso, mas preferiblemente desde 20 a 60% en peso, mas preferiblemente desde 30-50% en peso, de las partículas de talco, basado en peso en seco. Por debajo del 20% en peso, no hay un incremento significativo en las propiedades de barrera contra los gases, mientras que por encima del
- 45 70% en peso la capa revestida puede ser más quebradiza y frágil debido a que hay menos cohesión interna entre las partículas en la capa. El aglutinante de polímero parece estar en una cantidad demasiado baja para rodear y dispersar las partículas y estratificarlas entre sí dentro de la capa. El contenido en seco total de tal composición de barrera de líquidos a partir de PVOH y de partículas de talco puede ser de entre 5 y 25% en peso.
- 50
- 55

El aglutinante de polímero preferido, también cuando se emplean partículas inorgánicas para proporcionar propiedades de barrera contra el oxígeno, es el PVOH, debido parcialmente a sus ventajosas propiedades mencionadas anteriormente. Además, el PVOH es ventajoso desde un punto de vista de mezclado, es decir, que es generalmente fácil dispersar o exfoliar partículas inorgánicas en una solución acuosa de PVOH para formar una mezcla estable de PVOH y de partículas, permitiendo así una buena película revestida con una composición y morfología homogéneas.

Preferiblemente, de acuerdo con la invención, dicha capa de barreras de oxígeno gaseoso es aplicada en una cantidad total de desde 0,5 a 6 g/m², preferiblemente desde 3 a 5 g/m², más preferiblemente desde 3 a 4 g/m², de peso en seco. Por debajo de 1 g/m², se conseguirán propiedades de barrera contra los gases demasiado bajas, mientras que por encima de 6 g/m², la capa revestida no aportará rentabilidad al estratificado de envasado, debido al elevado coste de los polímeros de barrera en general y debido al elevado coste de energía para evaporar el líquido. Además, la capa revestida puede resultar demasiado quebradiza a un grosor mayor de 6 g/m², dependiendo de cuántas de las partículas inorgánicas están incluidas en la composición de barrera contra los gases. Un nivel más preferido de barrera contra el oxígeno es conseguido a desde 3 a 5 g/m² y un equilibrio más preferido entre propiedades de barrera y costes es conseguido entre 3 y 4 g/m².

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso es aplicada en dos operaciones consecutivas con un secado intermedio, como dos capas parciales. Cuando se aplica como dos capas parciales, cada capa es aplicada de manera adecuada en cantidades desde 1,0 a 3,0 g/m², preferiblemente desde 1,5 a 2,0 g/m², y también una capa de mayor calidad total a partir de una cantidad inferior de composición de barrera líquida contra los gases.

Se prefiere de acuerdo con la invención que la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso sea revestida y aplicada directamente sobre y junto a, es decir contigua a, la capa de núcleo de papel o cartón. La capa de papel asegura que la unidad que migra hacia fuera a través del material envasado estratificado no queda atrapada en la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso revestida con película líquida sensible a la humedad, sino que además es transportada a través de la capa de papel hacia el exterior del recipiente de envasado. La capa de papel respira lejos la humedad de la capa de barrera adyacente y mantiene el contenido de humedad dentro de la capa de barrera en un nivel bajo casi constante durante un largo período de tiempo.

Una capa de núcleo de papel o cartón para utilizar en la invención usualmente tiene un grosor de desde aproximadamente 100 μm hasta aproximadamente 600 μm, y un peso superficial de aproximadamente 100-500 g/m², preferiblemente de aproximadamente 200-300 g/m², y puede ser un papel o cartón convencional de calidad de envasado adecuada.

Para el envasado aséptico de bajo coste, a largo plazo, de alimentos líquidos, puede utilizarse un estratificado de envasado más delgado, que tiene una capa de núcleo de papel más delgada. Los recipientes de envasado hechos a partir de tales estratificados de envasado no son formados por plegado y son más similares a las bolsas flexibles en forma de almohada. Un papel adecuado para tales envases-bolsas tiene un peso superficial de desde aproximadamente 50 a aproximadamente 140 g/m², preferiblemente desde aproximadamente 70 a aproximadamente 120 g/m², más preferiblemente de desde 70 a aproximadamente 110 g/m².

Polímeros de matriz a base de poliolefina adecuados para la capa de barrera contra el vapor de agua de acuerdo con la invención son los basados en, comprendiendo o preferiblemente consistiendo de polietileno de alta densidad (HDPE). Las propiedades de barrera contra el vapor de agua óptimas en combinación con otras propiedades de envasado requeridas se obtienen cuando se utiliza una composición de matriz que consiste de HDPE y partículas de carga inorgánicas dispersadas homogéneamente dentro del polímero de matriz. Sin embargo, también otras poliolefinas tales como polietileno (LDPE, MDPE) y polipropileno (PP), y copolímeros o mezcla de los mismos, son polímeros de matriz factibles dentro del marco de la invención. Se prefiere sin embargo, de acuerdo con la invención que el polímero de matriz comprenda principalmente HDPE o esté basado en HDPE. Más preferiblemente, el polímero de matriz consiste de HDPE.

La carga inorgánica utilizada de acuerdo con la invención es preferiblemente de forma y configuración laminares, con el fin de proporcionar las mejores propiedades de barrera posibles de vapor de agua. Ejemplos de tales partículas de carga laminares son el talco, la mica y las partículas de arcilla de nano-tamaño, por ejemplo montmorillonita, esmectita, bentonita, etc. Las más preferidas son las partículas de talco laminares. Sin embargo, también otras partículas de cargas inorgánicas, tales como caolín, carbonato de calcio, dolomita y otros, pueden trabajar suficientemente bien cuando son utilizadas en cantidades elevadas (preferiblemente más del 50% en peso).

La capa de barrera contra el vapor de agua ventajosamente tiene un grosor de desde 15 a 30 μm, preferiblemente desde 15 a 25 μm, más preferiblemente desde μm g/m².

De acuerdo con una realización alternativa de la invención, la capa de barrera contra el vapor de agua, que comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de carga inorgánicas, es co-extruida por medio de la tecnología de co-extrusión de micro multicapa, con un polímero más resistente o más absorbente de choques, con relación a la poliolefina cargada, tal que la capa de barrera contra el vapor de agua consiste de varias capas alternativas delgadas de

- poliolefina cargada y polímero resistente o absorbente de choques. De este modo, ambas propiedades de barrera contra el vapor de agua de las capas de poliolefina cargada son mantenidas, mientras que las capas alternativas que absorben choques también proporcionan alguna resistencia a la película co-extruida. La fragilidad inherente de las capas de poliolefina cargada es así compensada con las propiedades de absorción de choques proporcionadas por las capas alternativas de polímeros que absorben choques. Tales polímeros más resistentes pueden ser encontrados entre los polímeros de LLDPE y polímeros que absorben choques son seleccionados de un grupo que consiste de m-LLDPE (polietileno lineal de baja densidad con catalizador de metaloceno), VLDPE (polietileno de densidad muy baja), ULDPE (polietileno de densidad ultra baja) y de grados que se pueden extruir por fusión de elastómeros, plastómeros y TPE (Elastómeros termoplásticos).
- 5 En la tecnología de co-extrusión de micro-multicapa, se utiliza un así llamado bloque de alimentación multiplicador, que divide los flujos de los dos polímeros diferentes en múltiples capas alternativas de una delgadez de micra, formando así una película de polímero alternativas delgadas. Al hacerlo así, una película que comprende los polímeros diferentes puede ser hecha a medida y optimizada con relación a los grosores de capa y a las propiedades deseadas. De manera adecuada, la película de barrera contra el vapor de agua co-extruida de micro-multicapa tiene un grosor de desde 10 a 20 μm .
- 10 Con el fin de aumentar la barrera de luz del estratificado de envasado, si fuera necesario, pueden mezclarse pigmentos absorbentes de la luz, negros, en uno de los polímeros, mientras que se mezclan pigmentos reflectantes de la luz, blancos, en otros polímeros de las capas co-extruidas de micro-multicapa. La película de micro-multicapa previamente fabricada obtiene así una apariencia grisácea.
- 15 Termoplásticos adecuados para las capas más interior y más interior, estancas a los líquidos que se pueden sellar térmicamente son las poliolefinas, preferiblemente polietilenos y más preferiblemente polietileno de baja densidad tales como, por ejemplo LDPE, LDPE lineal (LLDPE) o polietileno de metaloceno catalizador de un único lugar (m-LLDPE), o copolímeros o mezclas de los mismos. El grosor de la capa más interior de poliolefina que se puede sellar térmicamente es desde 10 a 30 μm .
- 20 Preferiblemente, la capa de barrera contra el vapor de agua está unida a la capa de papel o cartón por una capa de polímero termoplástico intermedia seleccionada de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas, especialmente LDPE o un polímero adhesivo a base de polietileno. El grosor de la capa de unión de termoplástico intermedia es preferiblemente desde 10 a 20, preferiblemente desde 12 a 15 μm .
- 25 Con el fin de mejorar además la barrera de luz de un estratificado de envasado de acuerdo con la invención, si fuera necesario, pueden ser mezcladas partículas absorbentes de la luz o pigmentos en la capa de unión de termoplástico intermedia. Un ejemplo preferido de tales partículas absorbentes de la luz es el "negro de humo". El color negro de la capa de unión intermedia es entonces oculta ventajosamente hacia el exterior por la capa de cartón, y cubierta hacia el interior del estratificado, por la capa de barrera contra el vapor de agua.
- 30 De acuerdo con una realización alternativamente preferida, la capa de unión de termoplástico intermedia comprende en lugar de o adicionalmente partículas inorgánicas en forma de pigmentos blancos, que reflejan la luz, para mejorar las propiedades de la barrera de luz del estratificado de envasado.
- 35 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se ha proporcionado un recipiente de envasado adecuado para un envasado aséptico a largo plazo, fabricado a partir del estratificado de envasado de la invención, que tiene propiedades tales como tasas de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua bajas, integridad de envasado y adhesión interna entre capas de estratificado, cuyas propiedades son comparables a las de los recipientes de envasado de lámina de aluminio convencionales, comercialmente disponibles, como se ha descrito en la reivindicación 16 adjunta. De acuerdo aún con otro aspecto de la invención, se ha proporcionado un método para fabricar el estratificado de envasado como se ha definido en las reivindicaciones 9-15.
- 40 Así, el método comprende las operaciones de proporcionar una capa de papel o cartón, que proporciona una composición de barrera líquida contra los gases que contiene un aglutinante de polímero dispersado o disuelto en un medio líquido, acuoso o a base de disolvente, y que contiene además partículas inorgánicas laminares dispersadas en la composición, formando una delgada capa de barrera contra el oxígeno gaseoso que comprende dicho aglutinante de polímero y partículas inorgánicas por revestimiento de la composición líquida como una película sobre un primer lado de dicha capa de papel o cartón y secando subsiguientemente para evaporar el líquido, proporcionando una composición de polímero procesable por fusión que comprende una matriz de polímero a base de poliolefina y partículas de carga inorgánica laminares distribuidas en ella, proporcionando una capa de barrera contra el vapor de agua a partir de la composición de polímero procesable por fusión por un método de extrusión por fusión, estratificando la capa de barrera contra el vapor de agua extruida al lado interior de la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso, proporcionando una capa más interior de una poliolefina que se puede sellar térmicamente en el interior de la capa de barrera contra el vapor de agua y proporcionando una capa mas exterior de una poliolefina que se puede sellar térmicamente sobre el exterior de la capa de núcleo.
- 45 De acuerdo con el método de la invención, la composición de barrera de gas líquida es revestida directamente sobre el
- 50
- 55

5 lado interior de la capa de papel o de cartón. Debido a que el producto alimenticio envasado es, o contiene, un líquido, hay un transporte constante de vapor de agua a través del estratificado desde el interior al exterior, por lo que es mejor permitir que el vapor de agua escape hacia fuera a través de la capa revestida con película líquida y continúe hacia fuera más bien rápidamente a través de la capa de papel. Si la capa de papel está revestida con una capa de polímero, el vapor de agua es conservado y atrapado durante un tiempo más largo en el interior de la capa de papel y aumentando la humedad relativa en la capa de barrera revestida con película líquida. Así, la capa revestida con película líquida es directamente adyacente a la capa de papel.

10 De acuerdo con un método preferido de la invención, la capa de barrera contra el oxígeno es aplicada en la cantidad total de desde 0,5 a 6 g/m², preferiblemente de desde 3 a 5 g/m², más preferiblemente de desde 3 a 4 g/m², de peso en seco. De acuerdo con otro método preferido de la invención, la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso es aplicada como dos capas parciales en dos operaciones subsiguientes con un secado intermedio. Cuando es aplicada como dos capas parciales, cada capa es aplicada en cantidades de desde 1,0 a 3,0 g/m², preferiblemente de desde 1,5 a 2 g/m².

15 De acuerdo con una realización, la capa de barrera contra el vapor de agua de la composición de polímero procesable por fusión es proporcionada y estratificada al lado interior de la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso, por medio de revestimiento por extrusión o revestimiento por co-extrusión sobre el cartón revestido.

De acuerdo con una realización alternativa de la invención, la capa de barrera contra el vapor de agua de la composición de polímero procesable por fusión es proporcionada por colada o soplado por extrusión o co-extrusión de una película, que es estratificada posteriormente al lado interior de la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso, por medio de estratificado por extrusión con una capa de unión de termoplástico intermedia.

20 De acuerdo con otra realización alternativa de la invención, el método comprende además las operaciones de revestimiento con película líquida de una capa de unión de polímero intermedia sobre la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso aplicada y secada evaporando el líquido, proporcionando una película de barrera contra el vapor de agua a partir de la composición de polímero procesable por fusión por medio de colada o soplado por extrusión o co-extrusión y a continuación estratificando la película en el interior de la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso por medio de estratificado por calor-presión a la capa de unión de polímero intermedia. El polímero de la capa de unión intermedia puede ser un polímero de unión termoplástico o un polímero adhesivo de curado, por ejemplo un polímero adhesivo que se puede curar EB.

La película previamente fabricada puede ser producida alternativamente por medio de tecnología de co-extrusión de micro-multicapa, como se ha explicado anteriormente.

30 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la capa o capas más interiores de una poliolefina que se puede sellar térmicamente es proporcionada en el interior de la capa de barrera contra el vapor de agua por medio de revestimiento por co-extrusión. El material que se puede sellar térmicamente mas interior puede ser dividido en dos o más capas parciales, comprendiendo cada una la misma poliolefina o poliolefinas diferentes, preferiblemente polietileno de baja densidad, con el fin de adecuarse al proceso de sellado térmico pretendido. Alternativamente, la capa o capa más interiores de una poliolefina que se puede sellar térmicamente son proporcionadas en el interior de la capa de barrera contra el vapor de agua siendo formadas por co-extrusión en la misma operación y juntas con la capa de barrera contra el vapor de agua.

40 De acuerdo con una realización racional, alternativa, todas las capas interiores de termoplástico, incluyendo la capa de unión intermedia, la capa de barrera contra el vapor de agua y la capa o capas de sellado térmico más interiores, pueden ser revestidas por co-extrusión sobre el cartón revestido con película líquida.

Preferiblemente, la capa de barrera contra el vapor de agua es unida a la capa de papel o cartón revestida de barrera por una capa de polímero termoplástico intermedia seleccionada a partir de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas.

45 Para el método alternativo que implica la estratificación por calor-presión, la capa de unión revestida con película líquida intermedia es ventajosamente un polímero adhesivo, tal como copolímeros a base de poliolefinas o copolímeros de injerto con unidades monómeras de ácido (meta)acrílico o de anhídrido maleico.

50 Así, preferiblemente, el método de la invención comprende además la operación de estratificado por extrusión de la capa de barrera contra el vapor de agua al lado interior de la capa de barrera contra el oxígeno gaseoso, por medio de una capa de unión de termoplástico intermedia. El comportamiento de la barrera contra el oxígeno de la capa de barrera contra el oxígeno revestida con película líquida es mejorado de manera significativa cuando es revestida o estratificada con una capa adyacente de polímero termoplástico, y tal capa también contribuye a una resistencia global al maltrato incrementado del estratificado de envasado. Preferiblemente, tales capas de unión de termoplástico intermedias son seleccionadas de entre poliolefinas y polímeros a base de poliolefinas. La capa de unión de termoplástico intermedia es ventajosamente un LDPE convencional.

55 EJEMPLOS Y DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

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

Las figs. 1a, 1b, 1c y 1d muestran esquemáticamente, en sección transversal, cuatro realizaciones alternativas de estratificado de envasado producidas de acuerdo con la invención.

5 Las figs. 2-1, 2a, 2b y 2c muestran métodos de fabricación de los estratificados de envasado descritos en las figs. 1a, 1b, 1c y 1d, respectivamente.

Las figs. 3a y 3b muestran ejemplos de recipientes de envasado producidos a partir del estratificado de envasado de acuerdo con la invención, y

La fig. 4 muestra el principio de cómo son fabricados tales recipientes de envasado a partir el estratificado de envasado en un proceso de forma continua, rellenados y sellados.

10 En la fig. 1a, se ha mostrado, en sección transversal, una primera realización de un estratificado de envasado 10a para envasado aséptico y almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientes, producido de acuerdo con la invención. El estratificado comprende una capa de núcleo 11 de cartón, que tiene una fuerza de plegado de 320 mN, y una delgada capa 12 de barrera contra el oxígeno gaseoso formada con un revestimiento de película líquida de una composición de barrera de gas líquida, y secado subsiguiente, sobre la capa 11 de cartón. La composición de barrera contra el oxígeno gaseoso comprende una solución acuosa de PVOH y una dispersión de partículas laminares inorgánicas, en particular arcilla de bentonita exfoliada al 30% en peso basado en peso en seco, y después de secado, la capa revestida comprende así PVOH con las partículas en forma de laminillas o laminares distribuidas en forma de capas dentro de la fase continua de PVOH. El estratificado de envasado comprende además una capa 14 de barrera contra el vapor de agua, dispuesta entre dicha capa 12 de barrera contra el oxígeno gaseoso y una capa más interior 15 de poliolefinas que se puede sellar térmicamente, cuya capa 14 de barrera contra el vapor de agua comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de carga inorgánicas distribuidas dentro del polímero de matriz. La capa 14 de barrera contra el vapor de agua está estratificada a la capa de núcleo 11-12 revestida con película líquida, mediante de revestimiento por extrusión o co-extrusión directa de la composición de la matriz de polímero a base de poliolefina, siendo una composición de polietileno de alta densidad (HDPE) con partículas de cargas inorgánicas. La capa 14 puede ser revestida por co-extrusión sobre la capa de núcleo junto con una capa de unión intermedia de un polímero adhesivo a base de poliolefina (no mostrado). Una capa exterior 16 de poliolefina, estanca a los líquidos y que se puede sellar térmicamente, es aplicada sobre el exterior de la capa de núcleo 11, cuyo lado ha de ser dirigido hacia el exterior de un recipiente de envasado producido a partir del estratificado de envasado. La poliolefina de la capa exterior 16 es un polietileno convencional de baja densidad (LDPE) de una calidad que se puede sellar térmicamente. Una capa más interior 15, estanca a los líquidos y que se puede sellar térmicamente es dispuesta en el interior de la capa 14 de barrera contra el vapor de agua, que ha de ser dirigida hacia el interior de un recipiente de envasado producido a partir el estratificado de envasado, y la capa 15 estará en contacto con el producto envasado. La capa más interior que se puede sellar térmicamente puede comprender LDPE y un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), preferiblemente siendo un LLDPE producido por polimerización de un monómero C4-C8 de etileno con un monómero de alqueno de alfa-olefina, más preferiblemente un C6-C8 en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir un así llamado LLDPE-metaloceno (m-LLDPE). La capa más interior 15 que se puede sellar térmicamente puede consistir de dos o varias capas parciales que comprende el mismo o diferentes tipos de LLDPE, (m-LLDPE) o mezclas de los mismos, y puede ser revestida por co-extrusión junto con la capa 14 de barrera contra el vapor de agua o revestida por extrusión sobre la capa 14 de barrera contra el vapor de agua en una operación de revestimiento por extrusión subsiguiente. El grosor en gramaje de la capa 15 que se puede sellar térmicamente es de aproximadamente 15 g/m². El grosor de la capa de barrera contra el vapor de agua es preferiblemente de aproximadamente 20 g/m². El grosor de la capa de unión intermedia es preferiblemente de desde 10 a 15 g/m².

La fig. 1b muestra un estratificado 10b de envasado similar al que se ha descrito en la fig. 1a, con la diferencia de que la capa 14 de barrera contra el vapor de agua, que comprende un polímero de matriz a base de poliolefinas y partículas de cargas inorgánicas distribuidas dentro del polímero de matriz, es parte de una película previamente fabricada, que ha sido estratificada a la capa de cartón revestida con barrera contra el oxígeno. La capa 14 de barrera contra el vapor de agua es prefabricada previamente junto con la capa más interior 15 que se puede sellar térmicamente, mediante un proceso de co-extrusión por fusión, tal como soplado de película de co-extrusión o colada de película de co-extrusión, dando como resultado una película 14-15 multicapa. La película 14-15 multicapa es a continuación estratificada a la capa 12 de barrera revestida con película líquida, mediante una capa intermedia 13 de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 13 de unión intermedia es así formada por extrusión estratificando la capa de núcleo 11-12 revestida con barrera contra el oxígeno y la película 14-15 de barrera contra el vapor de agua, que se puede sellar térmicamente, entre sí. El grosor de la capa de unión intermedia es preferiblemente de desde 10 a 20 μm y el grosor de la película que se puede sellar térmicamente de barrera contra el vapor de agua, es de desde 15 a 35 μm.

La fig. 1c muestra un estratificado 10c de envasado similar al que se ha descrito en la fig. 1b, es decir la capa 14 de barrera de vapor, que comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de cargas inorgánicas distribuidas dentro del polímero de matriz, es una película fabricada previamente, que es estratificada a la capa de cartón revestida con barrera contra el oxígeno. La diferencia comparada con la fig. 1b, es que la capa 14 de barrera contra el

vapor de agua es fabricada previamente como una película de una sola capa, por un proceso de extrusión por fusión, tal como soplado de película por extrusión o colada de película por extrusión, dando como resultado una película 14. La película 14 es estratificada a la capa 12 de barrera revestida con película líquida, por una capa intermedia 13 de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa de unión intermedia 13 es así formada estratificando por extrusión la capa de núcleo 11-12 revestida con barrera contra el oxígeno y la película 14 de barrera contra el vapor de agua entre sí. Una capa 15 de polímero que se puede sellar térmicamente es a continuación revestida por extrusión sobre el lado interior de la capa 14 de barrera contra el vapor de agua.

El grosor de gramaje de la capa 15 que se puede sellar térmicamente es de aproximadamente 15 g/m^2 . El grosor de la capa de barrera contra el vapor de agua es preferiblemente de aproximadamente 20 g/m^2 . El grosor de la capa de unión intermedia es preferiblemente de desde 10 a 15 g/m^2 .

La fig. 1d muestra un estratificado 10d de envasado similar al que se ha descrito en la fig. 1c, pero con la película 14 previamente fabricada de capa de barrera de vapor, comprendiendo múltiples capas alternativas de un espesor de micra, del polímero de matriz a base de poliolefina con cargas inorgánicas (14-1) y capas de un polímero más resistente o más absorbente de choques (14-2), tal como por ejemplo LLDPE, m-LLDPE, VLDPE o ULDPE. La película 14 de micro-multicapa es estratificada a la capa 12 de barrera revestida con película líquida, por una capa intermedia 13 de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE). La capa 13 de unión intermedia es así formada estratificando por extrusión la capa de núcleo 11-12 revestida con barrera contra el oxígeno y la película 14 de barrera contra el vapor de agua entre sí. En el interior de la película 14 de barrera contra el vapor de agua, es revestida por co-extrusión una capa más interior 15 de un polímero que se puede sellar térmicamente, preferiblemente LDPE.

En la fig. 2-1, se ha mostrado esquemáticamente el método de revestir con película líquida la composición de barrera contra el oxígeno líquido sobre la capa de papel o de cartón, como se ha mostrado con las capas 11 y 12 en los estratificados de envasado de las figs. 1a, 1b, 1c y 1d. La capa de papel 21a es alimentada desde un carrete de almacenamiento hacia un puesto 22a de revestimiento de película líquida, donde la composición de barrera de gas líquido es aplicada en una cantidad tal que la cantidad de capa revestida y secada es de aproximadamente $1-6 \text{ g/m}^2$, cuando el papel revestido ha pasado por el puesto de secado 22b. De acuerdo con una realización preferida, la operación de revestimiento de película líquida es realizada en dos pasos, es decir revistiendo en primer lugar $1,0 - 3,0 \text{ g/m}^2$, secando en un paso intermedio y a continuación revistiendo una segunda vez en $1,0 - 3,0 \text{ g/m}^2$ y finalmente secando la capa total revestida con película líquida para obtener una capa 21b de papel revestida con barrera contra el oxígeno.

En la fig. 2a, se ha mostrado el proceso de estratificación 20a, para la fabricación del estratificado de envasado 10a de la fig. 1a, en donde la capa 21b revestida con barrera contra el oxígeno es revestida por co-extrusión directamente por una película 24a fundida de múltiples capas, que comprende una capa de unión para unir a la capa 21b y una capa 14 de barrera contra el vapor de agua adyacentes entre sí, comprendiendo la capa 14 de barrera contra el vapor de agua un polímero de matriz a base de poliolefina, que es HDPE, y partículas de cargas inorgánicas, que es talco, distribuidas dentro del polímero de matriz. En un paso 26 de revestimiento por extrusión subsiguiente, se reviste por extrusión además una capa más interior 15 estanca a los líquidos y que se puede sellar térmicamente de polietileno de baja densidad sobre la capa 14 de barrera contra el vapor de agua. La capa o capas más interiores 15 son alimentadas a través de un bloque de alimentación 26-2 y aplicadas como una película 26-3 de cortina fundida sobre la capa 14 de barrera contra el vapor de agua en un puesto 26-1 de distancia de agarre de rodillos. Alternativamente el revestimiento por extrusión de la capa o capas más interiores que se pueden sellar térmicamente, es realizado junto con la capa 14 de barrera contra el vapor de agua, por lo que la película 24a fundida multicapa puede también comprender una capa 15 más interior estanca a los líquidos que se puede sellar térmicamente co-extruida sobre el lado interior de la capa 14 de barrera contra el vapor de agua. Así, el puesto 26-1 de revestimiento por extrusión mostrado puede ser omitido. Subsiguientemente, el papel y la película estratificados pasan a un segundo bloque de alimentación 27-2 de extrusor y una distancia de agarre 27-1 de estratificación, donde una capa más exterior 16 que se puede sellar térmicamente de LDPE es revestida sobre el lado exterior de la capa de papel. Finalmente, el estratificado 28a de envasado acabado es enrollado sobre un carrete de almacenamiento, no mostrado.

En la fig. 2b, se ha mostrado el proceso 20b de estratificado, para la fabricación del estratificado de envasado 10b de la fig. 1b, en donde la capa de núcleo 21b revestida con barrera contra el oxígeno es estratificada a una película 23b de polímero multicapa fabricada previamente que comprende una capa 14 de barrera contra el vapor de agua de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente HDPE, con partículas inorgánicas distribuidas en él, extruyendo una capa de unión intermedia 24b de LDPE desde un puesto de extrusión 24 y presionando juntos en una distancia de agarre 25 de rodillo. La película 23b de polímero previamente fabricada comprende además una capa más interior 15, estanca los líquidos y que se puede sellar térmicamente dispuesta en el lado interior de la capa 14 de barrera contra el vapor de agua, para ser dirigida hacia el interior de un recipiente de envasado acabado, habiendo sido procesadas juntas fundidas por co-extrusión la dos capas 14 y 15 en un método de soplado de película por co-extrusión o en un método de colada de película por co-extrusión. Subsiguientemente, el núcleo de papel 11-12 y la película 14-15 multicapa estratificados pasan a un segundo bloque de alimentación 27-2 del extrusor y a una distancia de agarre 27-1 de estratificación, donde una capa más exterior 16 de LDPE que se puede sellar térmicamente; 27-3 es revestida sobre el lado exterior de la capa

de papel. Finalmente, el estratificado 28b de envasado acabado es enrollado sobre un carrete de almacenamiento, no mostrado.

5 En la fig. 2c, se ha mostrado el proceso 20c de estratificado, para la fabricación del estratificado de envasado 10c de la fig. 1bc, que es el mismo que el proceso de estratificado de la fig. 2b anterior, excepto en que la capa o capas más interiores 15, estancas a los líquidos y que se pueden sellar térmicamente son revestidas por co-extrusión sobre la película 23c de polímero previamente fabricada y estratificada en un paso separado. Por consiguiente, la capa 21b revestida con barrera contra el oxígeno es estratificada a una película de polímero 23c que comprende una capa de un polímero a base de poliolefina, preferiblemente HDPE, con partículas inorgánicas distribuidas en ella, extruyendo una capa de unión intermedia de LDPE 24b (o 24c) desde un puesto de extrusión 24 y presionando juntas en una distancia de agarre 25 de rodillo. Subsiguientemente, el papel y la película estratificados pasan a un segundo bloque de alimentación 26-2 del extrusor y a una distancia de agarre 26-1 de estratificación, donde una capa más interior 15 que se puede sellar térmicamente; 26-3 es revestida sobre el lado 23 de la película del estratificado. Finalmente, el papel y la película estratificados pasan a un tercer bloque de alimentación 27-2 del extrusor y a una distancia de agarre 27-1 de estratificación, donde una capa más exterior 16 de LDPE que se puede sellar térmicamente; 27-3 es revestida sobre el lado exterior de la capa de papel. El estratificado 28b de envasado acabado es enrollado finalmente sobre un carrete de almacenamiento, no mostrado.

Para la fabricación del estratificado de envasado 1d alternativo, se utiliza el mismo proceso de estratificado que se ha mostrado en la fig. 2c, siendo la diferencia que la película 14 fabricada previamente es una película hecha por tecnología de co-extrusión multicapa como se ha descrito anteriormente en conexión con la fig. 1d.

20 La fig. 3a muestra un ejemplo preferido de un recipiente de envasado 30a producido a partir del estratificado de envasado 10 (a,b,c) de acuerdo con la invención. El recipiente de envasado es particularmente adecuado para bebidas, salsas, sopas o similares. Típicamente, tal envase tiene un volumen de aproximadamente 100 a 1000 ml. Puede ser de cualquier configuración, pero preferiblemente tiene forma de "brik" (ladrillo), con cierres herméticos longitudinal y transversal 31 y 32, respectivamente, y opcionalmente un dispositivo de apertura 33. En otra realización, no mostrada, el recipiente de envasado puede estar conformado como una cuña. Con el fin de obtener una "forma de cuña", solamente la parte inferior del envase es plegada formada de tal manera que el sellado térmico transversal de la parte inferior queda oculto bajo las pestañas triangulares de esquina, que son plegadas y selladas contra la parte inferior del envase. El sellado transversal de la sección superior es dejado sin plegar. De este modo el recipiente de envasado plegado a medias es aún fácil de manejar y estable tridimensionalmente cuando es colocado en un estante en el almacén de alimentos o en una mesa o similar.

35 La fig. 3b muestra un ejemplo preferido, alternativo de un recipiente de envasado 30b producido a partir de un estratificado de envasado 10' (a,b,c) que tiene una capa de núcleo de papel más delgada y que es de acuerdo con la invención. Como el estratificado de envasado 10' es más delgado al tener una capa de núcleo de papel más delgada, no es lo bastante estable dimensionalmente para formar un recipiente de envasado paralelepípedo con forma de cuña, y no es conformado por plegado después de sellado transversal 32b. Permanecerá así como un recipiente a modo de bolsa en forma de almohada y distribuido y vendido como esto.

40 La fig. 4 muestra el principio como se ha descrito en la introducción de la presente solicitud, es decir una banda de material de envasado es conformada a un tubo 41 siendo unidos los bordes longitudinales 42, 42' de la banda entre sí en una junta 43 de solapamiento. El tubo es llenado 44 con el producto alimenticio líquido pretendido y es dividido en envases individuales mediante sellados transversales repetidos 45 del tubo a una distancia predeterminada uno del otro por debajo del nivel del contenido relleno en el tubo. Los envases 46 son separados por incisiones en los sellados transversales y se les da la configuración geométrica deseada por conformado por plegado a lo largo de líneas de pliegue preparadas en el material.

EJEMPLO 1

45 Se produjo un estratificado de envasado mediante revestimiento por película líquida de $2 \times 1 \text{ g/m}^2$ de una composición de barrera contra los gases acuosa de PVOH disuelto y dispersado y 30% en peso de arcilla de bentonita, calculada en materia en seco, en dos pasos consecutivos con secado entre ellos, sobre un cartón de 320 mN CLC/C de Frövi.

50 Preparación de la composición de barrera de gas acuosa: Una dispersión acuosa de desde aproximadamente 5-15% en peso de partículas de montmorillonita laminar exfoliadas (Kunipia F de Kunimine Kogyo C.) que tiene una relación de aspecto de aproximadamente 50-5000, es mezclada con una solución acuosa de aproximadamente 10% en peso de PVOH (Mowiol 15-99 que tiene un grado de saponificación por encima del 99%) a 60-90 °C durante 1-8 horas. La dispersión de las partículas minerales laminares exfoliadas puede ser estabilizada por medio de un aditivo estabilizador. Alternativamente, las partículas minerales laminares son exfoliadas directamente en la solución de PVOH a 60-90 °C durante 1-8 horas.

55 El revestimiento aplicado en húmedo es secado a continuación a una temperatura superficial de la banda de 100-150 °C.

En el interior de la capa de barrera contra los gases así aplicada es estratificada una capa de HDPE que comprende

partículas de talco que tienen una distribución de tamaño de partículas tal que el 95% de las partículas son menores de 5,5 m mientras que el 50% de las partículas son menores de 2,2 m, en una cantidad de 30% en peso, siendo el grosor de la capa de HDPE aproximadamente de 20 g/m². La capa de HDPE cargada es estratificada al cartón revestido con barrera contra el oxígeno por medio de co-extrusión junto con una capa de estratificado intermedia que consiste de LDPE convencional a un grosor de 15 g/m².

Por comparación, se preparó un estratificado correspondiente que no tiene capa de HDPE cargado, solamente con dos capas de LDPE convencional a un grosor de 15 g/m² cada una.

Para otra comparación, estratificados correspondientes con las mismas capas interiores de LDPE y HDPE cargado, respectivamente, pero sin la capa de barrera contra el oxígeno revestida con película líquida de PVOH.

Las propiedades de barrera contra el vapor de agua de cada estratificado respectivo, fueron determinadas midiendo la pérdida en peso en un dispositivo Gravitest 6300 (de GINTRONIC en Suiza), mediante un sistema de pesado automatizado. Las mediciones fueron realizadas a 23 °C y una RH (humedad relativa) del 50%, de acuerdo con las normas DIN 53122 y ASTM E96/80, durante 6 semanas. Los valores obtenidos están expresados en g/m² por día.

La razón para no medir mediante métodos de transmisión de vapor de agua convencionales, es que tales métodos no son suficientemente exactos y también, las muestras estratificadas tenía que ser puestas en la dirección errónea en un equipo Permatran WVTR. La migración de vapor de agua a través del estratificado tiene lugar en la dirección opuesta a través del estratificado, y por ello un método de medición no refleja bien la realidad de un estratificado utilizado en un recipiente de envasado.

Por consiguiente, las medidas obtenidas mediante el método Gravitest 6300 fueron más realistas y produjeron valores con una precisión de +/- 0,1 mg.

Muestra	Estructura material (g/m ²)	Gravitest WL
4512-4A-C92	/LDPE 12/cartón/PVOH+30 %b / LDPE 15/LDPE 15/	0,49
4512-41	/LDPE 12/cartón/LDPE 15/LDPE 15/	1,88
4512-4a-C92	/LDPE 12/cartón/PVOH+30 %b / LDPE 10/ HDPE 20 cargado /	0,23
4512-4j	/LDPE 12/cartón/LDPE 10/ HDPE 20 cargado/	0,55

Es sabido que cuando se calculan propiedades de barrera de una estructura estratificada, en capas, la contribución de barrera por cada capa (Barr 1, Barr 2,...Barr i) al valor de barrera total (Barr Σ 1-i) del estratificado completo está relacionada según la siguiente fórmula:

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

Por consiguiente insertando el valor de la barrera contra el vapor de agua total para un estratificado que tiene una estructura con una capa de LFC de PVOH y partículas inorgánicas de bentonita y una capa de LDPE convencional hacia el interior, y el valor de una estructura que tiene la capa interior de LDPE sola, el resto del estratificado (es decir la capa de PVOH) tiene un valor de barrera WV calculado de 0,66.

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

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

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

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

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

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

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

Este valor de barrera contra el vapor de agua es mucho menor del esperado, y de hecho es mejorado en un 40% comparado con la estructura con la capa interior de LDPE.

También, sorprendentemente, las propiedades de barrera contra el oxígeno son ahora mejoradas suficientemente bien por encima para el almacenamiento a largo plazo de envases llenados con producto alimenticio líquido.

Es posible aumentar además las propiedades de barrera contra los gases un poco revistiendo capas más gruesas de la composición de barrera contra los gases, o cargando la capa de PVOH con cantidades de partículas inorgánicas

mayores. Hay, también, una ganancia más significativa en las propiedades de barrera contra el olor, revistiendo una composición de capa de barrera contra los gases más gruesa y cargada más densamente. Un ejemplo excelente de la composición de barrera comprende PVOH y entre 10 y 60% en peso, preferiblemente desde 20 a 55% en peso, más preferiblemente desde 30 a 50% en peso de partículas de talco.

- 5 La invención no está limitada por las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, sino que puede ser variada dentro del marco de las reivindicaciones.

CLÁUSULAS

A) método para fabricar un estratificado de envasado (10a; 10b) según la invención, que comprende los pasos de

- proporcionar una capa (21a) de papel o cartón,
- 10 – proporcionar una composición de barrera de gas líquida que contiene un aglutinante de polímero dispersado o disuelto en un medio acuoso o líquido a base de disolvente y que contiene además partículas inorgánicas dispersadas en la composición,
- formar una delgada capa de barrera contra el oxígeno gaseoso que comprende dicho aglutinante de polímero y partículas inorgánicas revistiendo (22a) la composición nítida como una película sobre un primer lado de dicha
- 15 capa de papel o cartón y secando subsiguientemente (22b) para evaporar el líquido,
- proporcionar una composición de polímero procesable por fusión que comprende una matriz de polímero a base de poliolefina y partículas de carga inorgánicas distribuidas en ella,
- proporcionar una capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua a partir de la composición de polímero procesable por fusión por un método de extrusión por fusión,
- 20 – estratificar la capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua extruida a partir de la composición de polímero procesable por fusión al lado interior de la capa (21b) de barrera contra el oxígeno gaseoso,
- proporcionar una capa más inferior (15) de una poliolefina que se puede sellar térmicamente sobre el interior de la capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua, y
- 25 – proporcionar una capa más exterior (16) de una poliolefina que se puede sellar térmicamente sobre el exterior de la capa de núcleo (11).

B) Método según la cláusula A, en donde la capa (12) de barrera contra el oxígeno es revestida directamente sobre el lado interior de la capa de núcleo (11) de papel o cartón.

- 30 C) Método según cualquiera de las cláusulas A o B, en donde el polímero de barrera contra el oxígeno gaseoso contenido en la composición líquida es seleccionado de un grupo que consiste de PVOH, EVOH que se puede dispersar en agua, almidón, derivados del almidón y combinaciones de dos o más de los mismos.

D) Método según cualquiera de las cláusulas A, B o C, en donde la capa (12) de barrera contra el oxígeno gaseoso es aplicada como dos o más capas parciales en dos o más pasos subsiguientes con un secado intermedio, en una cantidad de desde 1 a 3 g/m² cada una, preferiblemente de desde 1,5 a 2 g/m² cada una.

- 35 E) Método según cualquiera de las cláusulas A, B, C, o D, que comprende además los pasos de revestir con película líquida una capa (13') de unión de termoplástico intermedia sobre la capa (12) de barrera contra el oxígeno gaseoso aplicada y secarla evaporando el líquido, proporcionar una película (14, 14-15; 23b, 23c) de barrera contra el vapor de agua a partir de la composición de polímero procesable por fusión por medio de colada o soplado por extrusión o co-extrusión y estratificar la película al lado interior de la capa (21b) de barrera contra el oxígeno gaseoso por medio de estratificación por calor-presión a la capa (13') de unión de termoplástico intermedia.

- 40 F) Método según cualquiera de las cláusulas A, B, C, D, o E, en donde una capa o capas (15) más interiores de una poliolefina que se puede sellar térmicamente es proporcionada en el interior de la capa (24a; 23c) de barrera contra el vapor de agua por medio de revestimiento por co-extrusión.

REIVINDICACIONES

1. Estratificado de envasado (10a; 10b) sin láminas que tiene propiedades de barrera adecuadas para envasado aséptico a largo plazo de un producto alimenticio líquido, que comprende una capa (11, 11') de núcleo de papel o cartón, una primera capa más exterior (16) de poliolefina estanca a los líquidos, que se puede sellar térmicamente, una segunda capa más interior (15) de poliolefina estanca a los líquidos, que se puede sellar térmicamente y, aplicada directamente sobre el lado interior de la capa de papel o de cartón y contigua a la misma, una capa (12) de barrera contra el oxígeno formada por un revestimiento de película líquida de una composición de barrera de gas líquida y secado ulterior, conteniendo la composición líquida un aglutinante de polímero, que proporciona propiedades de barrera contra los gases, seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH) que se puede dispersar en agua, y polisacáridos tales como por ejemplo almidón o derivados de almidón, dispersados o disueltos en un medio acuoso o a base de disolvente, caracterizado por que también hay dispuestas partículas inorgánicas en el mismo medio, de tal modo que la capa (12) de barrera contra los gases contiene además por ello partículas inorgánicas laminares dispersadas dentro del aglutinante de polímero en combinación con las cuales el estratificado de envasado comprende además una capa (14) de barrera contra el vapor de agua, dispuesta entre dicha capa (12) de barrera contra el oxígeno gaseoso aplicada y dicha capa más interior (15) que se puede sellar térmicamente, cuya capa (14) de barrera contra el vapor de agua comprende un polímero de matriz a base de poliolefina y partículas de cargas inorgánicas laminares distribuidas dentro del polímero de matriz.
2. Estratificado de envasado según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas inorgánicas comprendidas en la composición de barrera de gas líquida consisten principalmente en partículas de arcilla de nano-tamaño laminares que tienen una relación de aspecto de desde 50 a 5000.
3. Estratificado de envasado según la reivindicación 1 caracterizado por que las partículas inorgánicas comprendidas en la composición de barrera de gas líquida consisten principalmente de partículas de talco laminares que tienen una relación de aspecto de desde 10 a 500.
4. Estratificado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que dicha capa (12) de barrera contra el oxígeno gaseoso es aplicada en una cantidad total de desde 0,5 a 6 g/m², preferiblemente de desde 3 a 5 g/m², más preferiblemente de desde 3 a 4 g/m², de peso en seco.
5. Estratificado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero de matriz comprende principalmente polietileno de alta densidad (HDPE).
6. Estratificado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas de cargas inorgánicas comprendidas en el polímero de matriz a base de poliolefina son seleccionadas del talco, mica y partículas de nano-tamaño exfoliadas.
7. Estratificado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha capa (14) de barrera contra el vapor de agua comprende múltiples capas delgadas alternativas del tamaño de una micra de polímero de matriz a base de poliolefina con partículas inorgánicas (14-1 y capas de un polímero resistente, absorbente de choques (14-2) seleccionado del grupo que consiste de LLDPE, m-LLDPE, VLDPE, ULDPE, elastómeros y plastómeros.
8. Estratificado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha capa (14) de barrera contra el vapor de agua es unida a la capa de papel o cartón revestida con barrera por una capa (13) de polímero termoplástico intermedia seleccionado de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas.
9. Método de fabricación de un estratificado de envasado (10a; 10b) según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende los pasos de
- proporcionar una capa (21a) de papel o cartón,
 - proporcionar una composición de barrera de gas líquida que contiene un aglutinante de polímero, seleccionado del grupo que consiste de alcohol polivinílico (PVOH), etilen-vinil-alcohol (EVOH) que se puede dispersar en agua, almidón, derivados del almidón y combinaciones de dos o más de ellos, dispersado o disueltos en un medio acuoso o líquido a base de disolvente y que contiene además partículas inorgánicas, laminares dispersadas en la composición,
 - formar una delgada capa de barrera contra el oxígeno gaseoso que comprende dicho aglutinante de polímero y partículas inorgánicas, revistiendo (22a) la composición líquida directamente sobre un primer lado de dicha capa de papel o cartón y secando subsiguientemente (22b) para evaporar el líquido,
 - proporcionar una composición de polímero procesable por fusión que comprende una matriz de polímero a base de poliolefina y partículas de carga inorgánicas distribuidas en ella,
 - proporcionar una capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua a partir de la composición de

polímero procesable por fusión por un método de extrusión por fusión,

- estratificar la capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua extruida a partir de la composición de polímero procesable por fusión al lado interior de la capa (21b) de barrera contra el oxígeno gaseoso,
- proporcionar una capa más interior (15) de una poliolefina que se puede sellar térmicamente sobre el interior de la capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua, y
- proporcionar una capa más exterior (16) de una poliolefina que se puede sellar térmicamente sobre el exterior de la capa de núcleo (11).

10. Método según la reivindicación 9, en donde la capa (12) de barrera contra el oxígeno es aplicada en una cantidad total de desde 0,5 a 6 g/m², preferiblemente de desde 3 a 5 g/m², más preferiblemente de desde 3 a 4 g/m², de peso en seco.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9-10 caracterizado por que la capa (24a) de barrera contra el vapor de agua de la composición de polímero procesable por fusión es proporcionada y estratificada a la capa (21b) de barrera contra el oxígeno gaseoso, por medio de revestimiento por extrusión o revestimiento por co-extrusión sobre el cartón revestido.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, caracterizado por que la capa (23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua de la composición de polímero procesable por fusión es proporcionada por colada o soplado por extrusión o co-extrusión de una película, que es estratificada posteriormente al lado interior de la capa (21b) de barrera contra el oxígeno gaseoso, por medio de estratificado por extrusión con una capa (13; 24b; 24c) de unión de termoplástico intermedia.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que una capa o capas más interiores (15) de una poliolefina que se puede sellar térmicamente es proporcionada en el interior de la capa (24a) de barrera contra el vapor de agua siendo formada por co-extrusión en el mismo paso y junto con la capa (24a; 23b; 23c) de barrera contra el vapor de agua.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9-13, caracterizado por que dicha capa de barrera contra el vapor de agua es unida a la capa (24a; 23b; 23c) de papel o cartón revestida con barrera por una capa (13) de polímero termoplástico intermedia seleccionada de poliolefinas y polímeros adhesivos a base de poliolefinas.

15. Recipiente de envasado (30a; 30b) fabricado a partir del estratificado de envasado (10a; 10b; 10c) como se ha especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1-8.

30

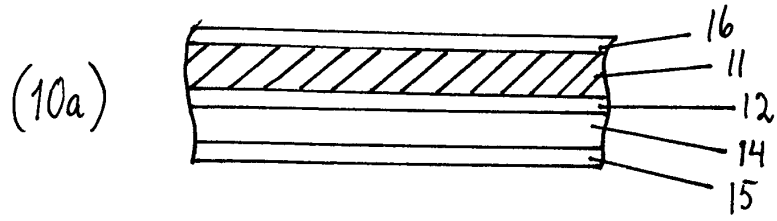


Fig. 1a

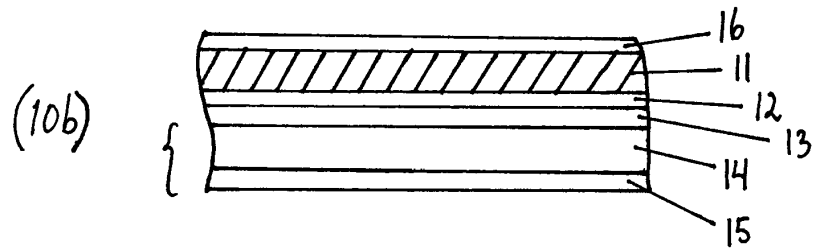


Fig. 1b

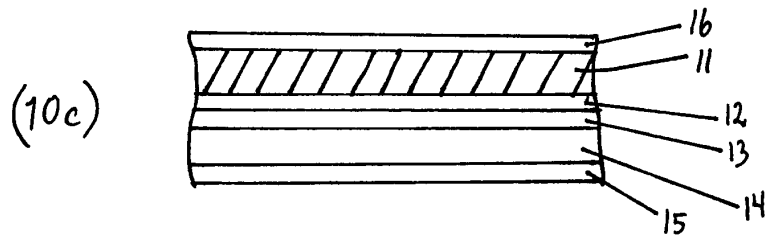


Fig. 1c

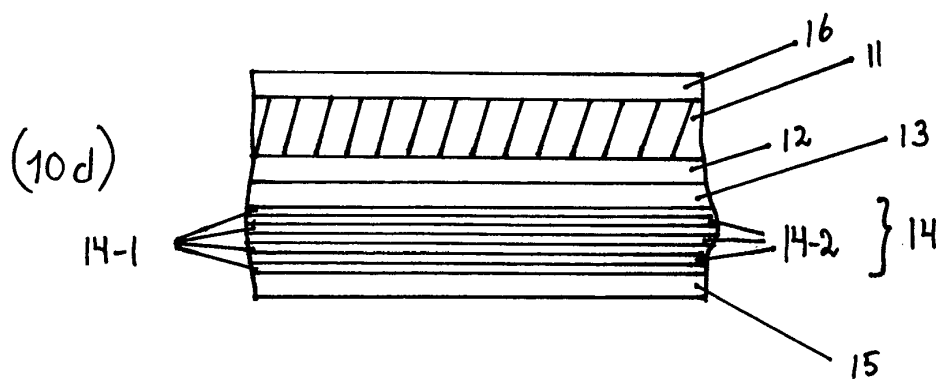


Fig. 1d

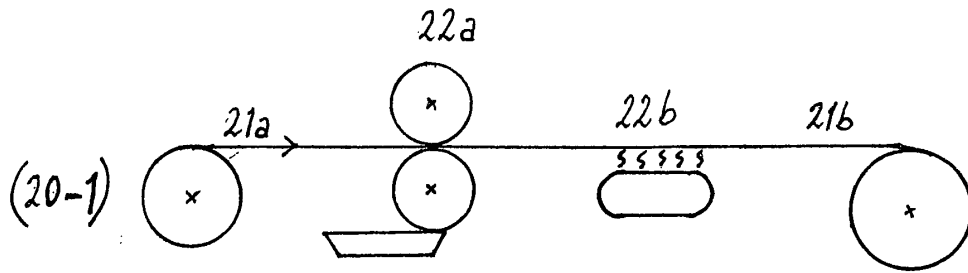


Fig. 2-1

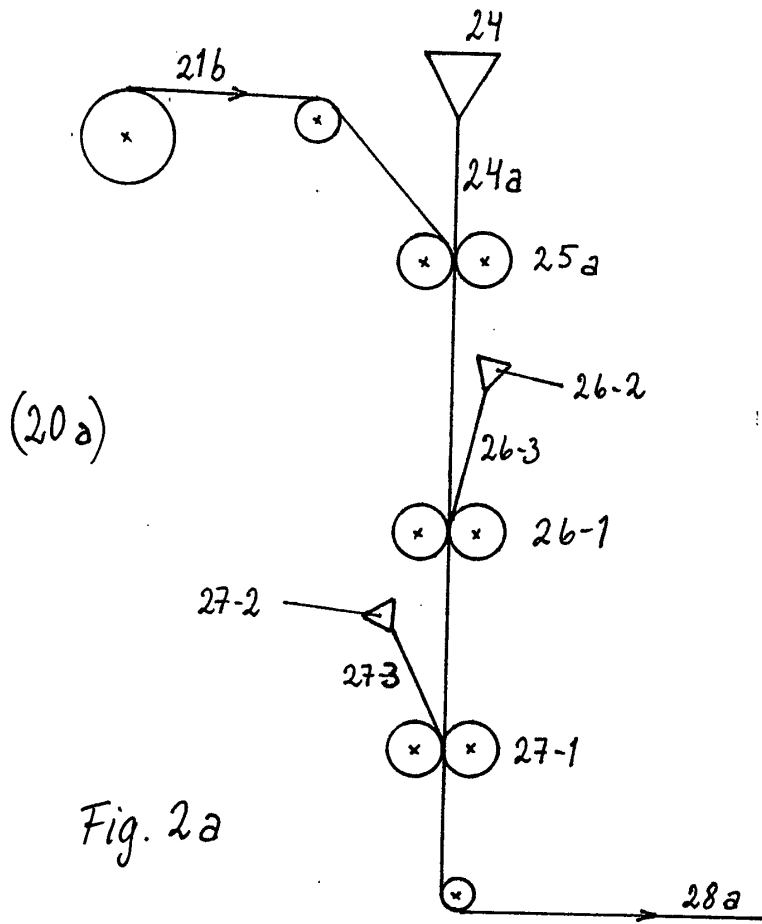
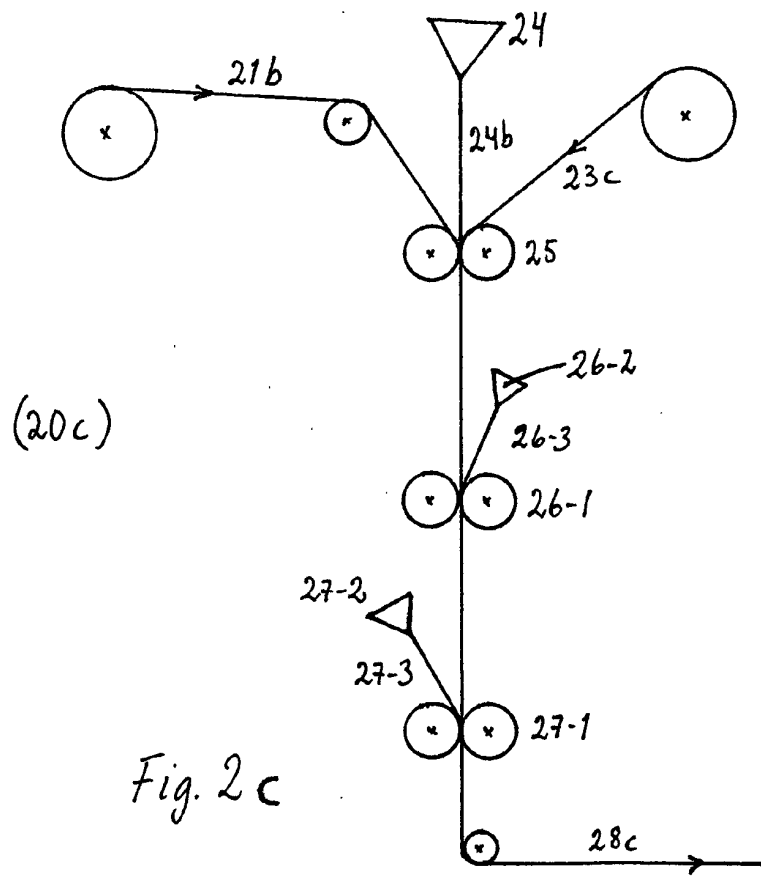
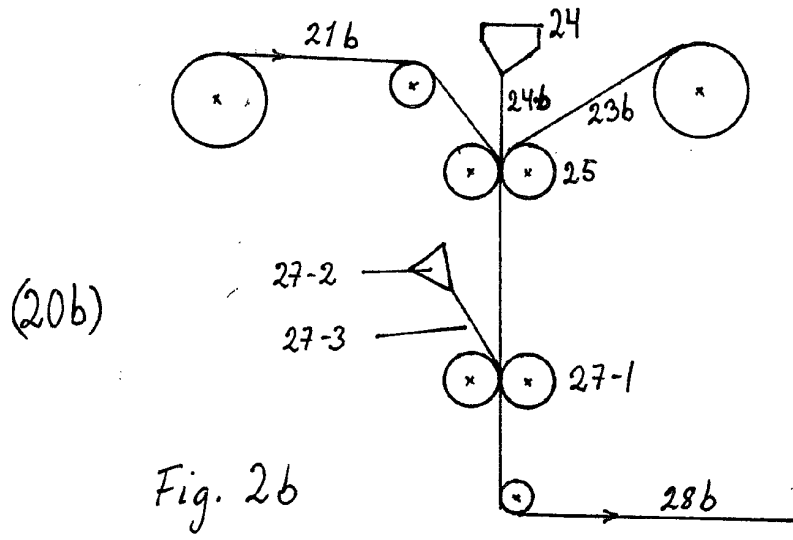


Fig. 2a



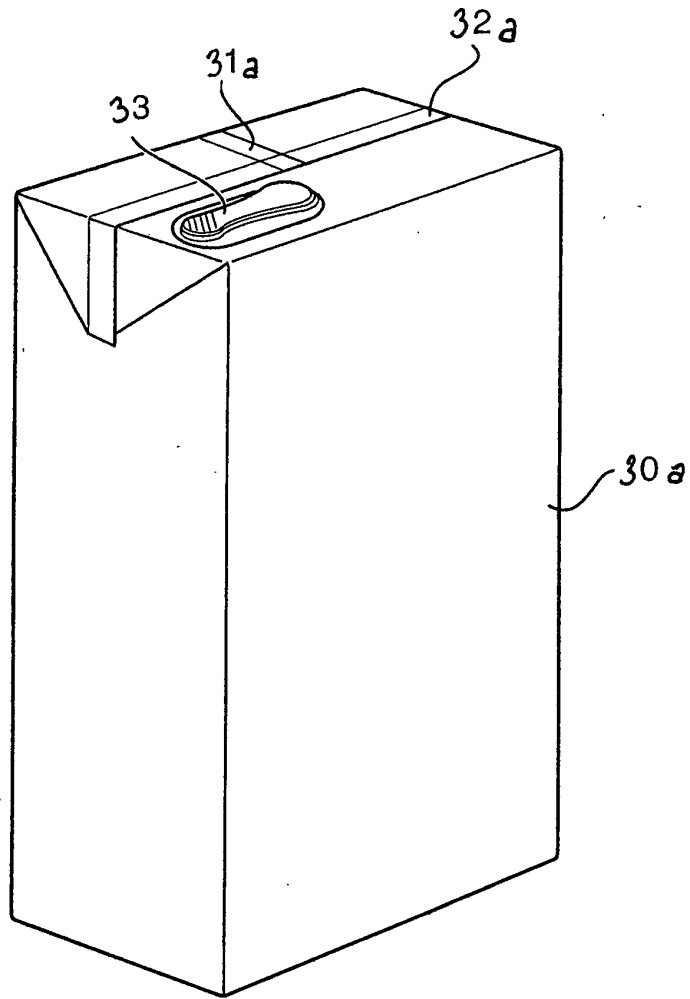
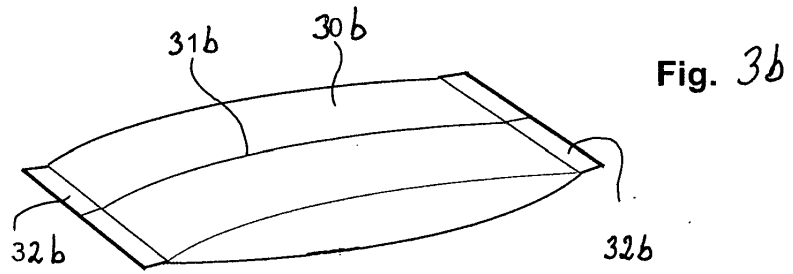


Fig 3a



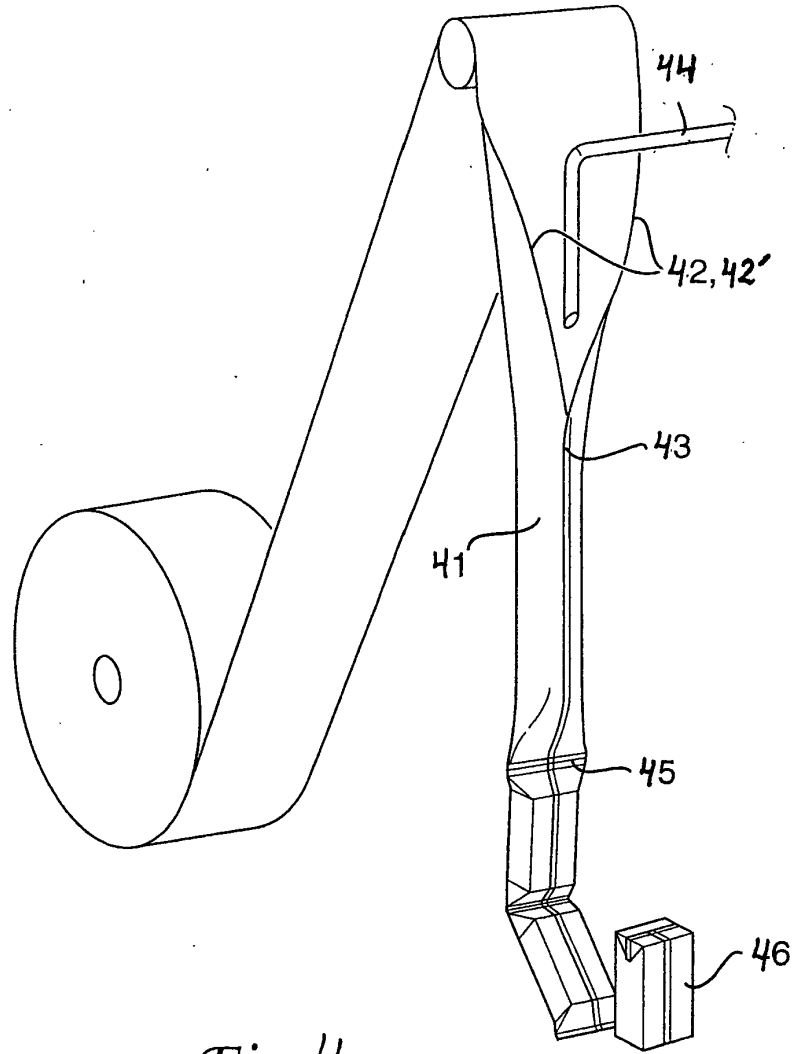


Fig 4