

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 192**

51 Int. Cl.:

**B32B 37/15** (2006.01)  
**B32B 37/12** (2006.01)  
**B32B 7/12** (2006.01)  
**B32B 27/10** (2006.01)  
**B65D 75/26** (2006.01)  
**B32B 15/08** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B65D 5/06** (2006.01)  
**B65D 85/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014 PCT/EP2014/052287**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14124858**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014 E 14705725 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2956303**

54 Título: **Laminado de envasado, método para producirlo y recipiente de envasado producido con el laminado de envasado**

30 Prioridad:

**18.02.2013 EP 13155645**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JOHANSSON, HANS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 658 192 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Laminado de envasado, método para producirlo y recipiente de envasado producido con el laminado de envasado.

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un método para producir un laminado de envasado que comprende una capa de papel o cartón y una capa que sirve como barrera antigás, cuyas capas están pegadas una a otra por una capa de laminación, en cuyo método se junta una banda de un material con propiedades de barrera antigás a una banda de papel o cartón y se guían las bandas juntadas a través de la línea de agarre entre dos cilindros rotativos, mientras que al mismo tiempo se aplica un material de laminación entre las bandas para ligarlas permanentemente una a otra.

10 La invención se refiere también a un laminado de envasado que comprende una capa de papel o cartón y una capa que sirve como barrera antigás, cuyas capas están pegadas una a otra por una capa de laminación.

Además, la invención se refiere a un recipiente de envasado para alimentos, cuyo recipiente de envasado se ha producido plegando el laminado de envasado.

**Antecedentes de la invención**

15 Un laminado de envasado conocido del tipo descrito anteriormente tiene en general una capa de papel o cartón y un revestimiento exterior estanco a líquido de polietileno (PE), preferiblemente polietileno de baja densidad (LDPE). Para conferir al laminado de envasado propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, el laminado de envasado tiene, además, al menos una capa adicional de un material que proporciona tales propiedades de barrera y que se pega a la capa de papel o cartón por una capa de laminación, preferiblemente polietileno de baja densidad (LDPE). Ejemplos de materiales para una capa adicional de esta clase pueden ser una capa o película que contenga un polímero con propiedades de barrera inherentes, por ejemplo un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o una poliamida (PA), o una película prefabricada revestida con una capa aplicada como película de líquido o depositada en vacío o depositada en fase de vapor con propiedades de barrera correspondientes principalmente contra gases, pero también contra agentes saborizantes y vapor de agua. Un ejemplo común de películas prefabricadas revestidas de esta clase es el de las películas orientadas de poliéster, por ejemplo politereftalato de etileno (PET) o polipropileno (PP), con una capa metalizada o una capa aplicada por deposición en vapor asistida por plasma. Se usa generalmente una lámina de aluminio que, además de tener excelentes propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, tiene también la ventajosa propiedad de permitir que se termoselle el laminado de envasado mediante sellado por inducción, que es una técnica de termosellado rápida, sencilla y efectiva.

30 El laminado de envasado conocido se produce convencionalmente a partir de una banda de papel o cartón que se desenrolla de un carrete de almacenamiento, mientras que al mismo tiempo se desenrolla una banda de aluminio de un carrete de almacenamiento correspondiente. Las dos bandas desenrolladas se juntan una con otra y se guían ambas a través de la línea de agarre entre dos cilindros rotativos adyacentes, mientras que al mismo tiempo se aplica un material de laminación, usualmente polietileno de baja densidad (LDPE), entre las bandas a fin de ligar permanentemente la banda de aluminio a la banda de cartón o papel. Seguidamente, la banda de papel o cartón es provista, en ambos lados, de revestimientos estancos a líquido de polietileno, normalmente polietileno de baja densidad (LDPE), y luego es enrollada sobre carretes de envasado acabados para su ulterior transporte y manipulación.

40 Se producen recipientes de envasado dimensionalmente estables del tipo de un solo uso a partir del laminado de envasado con ayuda de máquinas de envasado altamente eficientes del tipo que conforma, llena y sella envases acabados derivados de una banda o de preformas prefabricadas de laminado de envasado.

45 Por ejemplo, se producen recipientes de envasado a partir de una banda del laminado de envasado por un procedimiento en el que se transforma primeramente la banda en un tubo por medio de una unión permanente de ambos bordes longitudinales de la banda uno a otro en una costura de solapamiento fundiendo conjuntamente las caras de plástico mutuamente enfrentadas de la banda. Se llena el tubo con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo leche o zumo, y se le divide en unidades de envasado contiguas de forma de cojín mediante un prensado mutuo y termosellado repetidos del tubo transversalmente con respecto a la dirección longitudinal de dicho tubo, por debajo del nivel de producto del mismo. Las unidades de envasado de forma de cojín se separan una de otra por medio de cortes hechos en las zonas de sellado transversales y reciben finalmente la forma geométrica deseada, usualmente una forma semejante a un ladrillo, por medio de al menos una operación adicional de conformación y termosellado.

55 Un laminado de envasado del tipo conocido, tal como el del documento WO 2009/101158 A1, permite la producción de recipientes de envasado dimensionalmente estables que son compatibles con el producto y amigables para el consumidor y que contienen un alimento líquido sensible al oxígeno, por ejemplo leche, zumo, vino y aceite de cocina, pero que, no obstante, están asociados con desventajas en términos tanto del medioambiente como también

de la tecnología de procesamiento.

5 Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE) utilizado para ligar la lámina de aluminio a la capa de papel o de cartón es un polímero no polar que carece en sí de sitios de ligadura naturales para ligarse a sitios de ligadura correspondientes en la superficie de la lámina de aluminio. Por tanto, en el método conocido se tienen que crear  
 10 sintéticamente sitios de ligadura funcionales. En la práctica, esto se hace por un proceso en el que se aplica polietileno de baja densidad (LDPE) entre la banda de papel o cartón y la banda de aluminio por extrusión a una temperatura más alta (en este caso a aproximadamente 330°C) que la temperatura (aproximadamente 300°C) que se utiliza normalmente para el revestimiento por extrusión de polietileno de baja densidad, mientras que al mismo tiempo se añade ozono para iniciar una reacción de oxidación y formar grupos polares, incluyendo grupos de ácido  
 15 carboxílico libres, a través de los cuales se puede ligar el polietileno de baja densidad (LDPE) a sitios de ligadura activos en la superficie de la lámina de aluminio. Una extrusión a temperatura elevada (aproximadamente 330°C) entraña un consumo incrementado de energía y, en consecuencia, una emisión incrementada de gases de invernadero ambientalmente perjudiciales (“huella de carbono”).

15 Una extrusión de polietileno de baja densidad (LDPE) a temperatura elevada (aproximadamente 330°C), como en el método conocido, provoca reacciones de degradación de la molécula de polietileno por escisión de cadena y reacciones de reticulación. Una vez que éstas se han iniciado realmente, dichas reacciones de degradación pueden proseguir hasta tal punto que se pierda la capacidad deseada del polímero para mantener una resistencia de ligadura permanente entre la lámina de aluminio y la capa de papel o cartón, y se pierde así también la resistencia mecánica.

20 El ozono, que utiliza generalmente como agente para promover oxidación y adherencia, es de por sí un gas que es perjudicial para la salud y el medioambiente, y tiene que ser manipulado con el máximo cuidado a fin de impedir el escape de gas.

Por tanto, hay necesidad de proporcionar un laminado de envasado del tipo mencionado al principio sin los problemas y desventajas del tipo asociado con la técnica conocida descrita anteriormente.

25 Por consiguiente, un objeto de la invención es satisfacer esta necesidad.

Otro objeto es proporcionar un método que sea del tipo descrito al principio, pero que, en contraste con el método conocido, pueda realizarse sin un consumo innecesariamente excesivo de energía y sin el uso de sustancias que sean perjudiciales para la salud y para el medioambiente, a fin de conseguir y mantener una ligadura funcional permanente entre la capa de barrera antigás y la capa de papel o cartón del laminado de envasado.

30 Un objeto más es proporcionar un laminado de envasado para un recipiente de envasado destinado a un alimento líquido sensible al oxígeno del tipo producido plegando y termosellando el laminado de envasado.

Aún otro objeto es proporcionar un recipiente de envasado que se utilice para un alimento líquido sensible al oxígeno y que se produzca plegando y termosellando el laminado de envasado.

### Descripción de la invención

35 En un aspecto la invención proporciona así un método para producir un laminado de envasado que comprende una capa de papel o cartón y una capa que sirve como barrera antigás, estando pegada esta última a la capa de papel o cartón por una capa de laminación, en cuyo método se junta una banda de un material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, a una banda de papel o cartón, y se guían las bandas juntadas a través de una  
 40 línea de agarre entre dos cilindros rotativos adyacentes, mientras que al mismo tiempo se aplica un material de laminación entre las bandas a fin de ligarlas permanentemente una con otra. El método se caracteriza por que el material de laminación comprende una capa de polímero central que, en una superficie, tiene una primera capa exterior de un primer polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la banda de papel o cartón y, en su otra superficie, tiene una segunda capa exterior de un segundo polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la banda de material que sirve como barrera antigás, y por que el material de laminación se aplica con su primera capa de polímero adhesivo en contacto con la banda de papel o cartón y con su segunda capa de polímero adhesivo en  
 45 contacto con la banda de material como barrera antigás.

50 En virtud del hecho de que en el método según la invención el material de laminación que sirve como capa de laminación comprende capas exteriores de polímeros adhesivos que tienen desde el principio unos sitios de ligadura activos a sus respectivas bandas adyacentes, no hay necesidad de medidas o aditivos adicionales de ninguna clase para conseguir la ligadura deseada entre estas capas. El método según la invención puede así realizarse sin una elevada temperatura y sin un consumo excesivo de energía durante la aplicación del material de laminación, y sin el uso de métodos o sustancias que sean perjudiciales para la salud y para el medioambiente, tal como un tratamiento con ozono.

El material de laminación que sirve como capa de laminación se aplica por un proceso de extrusión utilizando un

equipo de extrusión comercialmente disponible, con cuya ayuda las capas incluidas en la capa de laminación se extruyen una junta a otra por coextrusión. El método según la invención hace posible también mejorar las propiedades mecánicas del laminado de envasado utilizando un material de laminación en la capa central sin mayor resistencia mecánica conforme a varios aspectos, y optimizarlas con respecto al espesor de capa de los materiales incluidos en el material de laminación. Se pueden conseguir solamente capas delgadas de polímeros, por ejemplo 2-6 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo 2-5 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo 3 a 4 g/m<sup>2</sup>, en un método de revestimiento robusto en el que las capas fundidas se extruyan juntas y no como capas individualmente extruidas.

Mientras que la elección del material de laminación en el método conocido estaba limitada a polietileno de baja densidad (LDPE) por razones de economía y tecnología de procesamiento, el método según la invención permite una flexibilidad y libertad incrementadas en la elección de un material de laminación adecuado. Por ejemplo, la capa de polímero central en el material de laminación puede elegirse con independencia de su capacidad propia para ligarse a los materiales circundantes de papel o cartón y la barrera antigás, y, si así se desea, puede elegirse según otros parámetros del laminado de envasado acabado, tales como las propiedades mecánicas deseadas.

Según una realización de la invención, la capa de polímero central en el material de laminación comprende una poliolefina. Según una realización de la invención, la capa de polímero central en el material de laminación comprende un polietileno. Dentro del grupo de los polietilenos se pueden variar y ajustar a voluntad las propiedades de la capa central a fin de conseguir diversas propiedades finales en un laminado de envasado. Dependiendo de lo que se requiera para el laminado de envasado acabado en cuanto a diversas propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia al desgarre, resistencia a la perforación y durabilidad, es posible según la invención combinar y variar el material de laminación y el polímero adhesivo dentro del contexto de propiedades de procesamiento adecuadas en el revestimiento por extrusión y la laminación por extrusión. Por tanto, las variaciones del material de laminación para el tipo deseado de laminado de envasado para bebidas y líquidos se encuentran ampliamente dentro del grupo de polímeros de polietileno. Este grupo incluye así también copolímeros de etileno y otros monómeros de alfa-olefina que, por supuesto, incluyen, por ejemplo, polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE), también copolímeros de etileno y propileno en proporciones diferentes, por ejemplo los llamados plastómeros o elastómeros del tipo comercializado por Dow bajo los nombres "Engage" y "Affinity", y también terpolímeros de etileno, propileno y un monómero de alfa-olefina con propiedades semejantes a las del polietileno.

Ejemplos de polímeros que pueden ayudar a mejorar diversas propiedades mecánicas son los que se denominan polímeros lineales, tales como poliolefinas lineales, por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o con los llamados catalizadores de un solo sitio, o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), homocopolímero de polipropileno (PP) y copolímeros lineales de propileno con etileno. El polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y el polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE) son ejemplos de subcategorías dentro de la categoría de los polietilenos lineales de baja densidad. Los polímeros lineales se consideran como polímeros que tienen una estructura molecular más lineal que la del LDPE, es decir que tienen menos ramas de cadena larga. Dependiendo del tipo y la cantidad de comonómero, estos polímeros tienen generalmente mayor durabilidad en varios aspectos. Dependiendo de lo que se requiera del laminado de envasado acabado en cuanto a diversas propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia al desgarre, resistencia a la perforación y durabilidad, es posible según la invención combinar y variar el material de laminación y el polímero adhesivo dentro del contexto de propiedades de procesamiento adecuadas en el revestimiento por extrusión y la laminación por extrusión. Las variaciones del material de laminación para el tipo deseado de laminado de envasado para bebidas y líquidos se encuentran dentro del grupo de los polímeros de polietileno, por ejemplo polímeros escogidos del grupo que incluye polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o con los llamados catalizadores de un solo sitio, o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo el llamado metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros.

Según una realización de la invención, el polímero en el material de laminación del método según la invención es un polietileno de baja densidad (LDPE) que puede producirse por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave o por una reacción de polimerización en un reactor tubular. Según una realización de la invención, el material de laminación puede ser una mezcla de LDPE producido por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave y LDPE producido por una reacción de polimerización en un reactor tubular. En algunos casos, se prefiere un polietileno de baja densidad producido por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave para la producción de un material de envasado destinado a la producción subsiguiente de un recipiente de envasado. En algunos casos, se prefiere un polietileno de baja densidad producido por una reacción de polimerización en un reactor tubular para la producción de un material de envasado destinado a la producción subsiguiente de un recipiente de envasado. Un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un reactor de autoclave puede ser extruido de una manera convencional sin serios efectos de borde en forma de lo que se denomina estrechamiento, pero tiene peores propiedades de arrastre, es decir que, comparado con los otros

materiales de polietileno anteriormente mencionados, tiene una elasticidad más alta en fusión en las mismas condiciones de procesamiento. Típicamente, tiene una amplia distribución de peso molecular y muchas ramas de cadena larga en su estructura molecular.

5 El estrechamiento se considera como el remetido en los bordes de una cortina de masa fundida de polímero extruido que se produce entre la salida de la boquilla de extrusión y el primer punto de contacto de la cortina con la banda en movimiento de material que ha de revestirse con el polímero. La película fundida extruida caliente se contrae así de tal manera que su anchura disminuye en el camino entre la boquilla y la línea de agarre entre los cilindros de refrigeración. Al mismo tiempo, se engrosan las zonas de borde de la cortina de masa fundida. Para superar este problema se extruye frecuentemente la cortina caliente con mayor anchura que la banda que ha de revestirse a fin de reducir costes con respecto al material de sustrato no revestido, que con frecuencia es más costoso que el polímero extruido. El desperdicio de borde que se forma consiste así solamente en material extruido que puede ser recortado y reciclado. El fenómeno se muestra esquemáticamente en la figura 7, que muestra una cortina de masa fundida 71 que, a la salida 72 de la boquilla, tiene la misma anchura que la banda 73 a revestir, pero que luego se contrae en 74 de tal manera que las zonas de borde 75, 76 de la banda quedan sin revestir. La anchura de las zonas de borde constituye la medida del estrechamiento en milímetros y se indica usualmente como la anchura no revestida combinada de los dos bordes. El término arrastre se refiere a la capacidad de la cortina de masa fundida extruida para mantenerse junta y cohesionada sin interrupciones ni huecos en la cortina a medida que se arrastra la masa fundida con alta aceleración a lo largo de la banda en la línea de agarre desde la salida de la boquilla de extrusión. Estas propiedades de la masa fundida de polímero dependen de su equilibrio entre propiedades viscosas y elásticas y puede resumirse por el término de "elasticidad en fusión". Este equilibrio es el resultado de una serie de características del polímero, principalmente la distribución del peso molecular y la ramificación en cadenas largas.

Según una realización de la invención, el LDPE producido en un reactor de autoclave con un MFI de 4 a 10 g/10 min, medido según ISO1133 a 2,16 kg y 190°C, puede combinarse ventajosamente con capas adhesivas de un polímero adhesivo con un valor MFI de 4 a 10 g/10 min. Según una realización de la invención, el LDPE producido en un reactor de autoclave con un MFI de 4 a 10 g/10 min, medido según ISO1133 a 2,16 kg y 190°C, puede combinarse ventajosamente con capas adhesivas de un polímero adhesivo con un valor MFI de 10 a 20 g/10 min. Según una realización, el LDPE producido en un reactor de autoclave con un MFI de 10 a 20 g/10 min, medido según ISO1133 a 2,16 kg y 190°C, puede combinarse ventajosamente con capas adhesivas de un polímero adhesivo con un valor MFI de 4 a 10 g/10 min.

30 Por otra parte, un polipropileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un reactor tubular es mucho más sensible a efectos de borde negativos, en forma de un estrechamiento durante la extrusión convencional, que un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un reactor de autoclave y, por tanto, no puede extruirse sin un efecto de estrechamiento apreciable, lo que da como resultado desperdicio de material de los bordes de la banda y, en consecuencia, costes incrementados. Un LDPE producido en tubo tiene también ramas de cadena larga, pero carece de la alta proporción de moléculas de alto peso molecular que tiene un LDPE producido en autoclave y que puede verse como una "cola" o "cabeza extra" al final de una curva de distribución de peso molecular para LDPE producido en autoclave. Un LDPE producido en tubo tiene generalmente una mayor elasticidad en fusión que un LDPE producido en autoclave.

40 Con el método según la invención un LDPE producido en un reactor tubular puede aplicarse, a pesar de esto, a velocidades de extrusión relativamente altas, en parte en virtud de sus mejores propiedades de arrastre, incluso a temperaturas más bajas. Al mismo tiempo, la capa en el material de laminación con LDPE producido en un reactor tubular puede extruirse con mayor delgadez, y se reduce la cantidad total de material de laminación, se puede conseguir una mejor adherencia y se economiza energía. En virtud del método según la invención, un LDPE producido por polimerización en un reactor de autoclave puede extruirse también a velocidad relativamente alta y también a temperatura más baja, a pesar de sus peores propiedades de arrastre en comparación con un LDPE producido en un reactor tubular, mientras que al mismo tiempo las capas pueden extruirse con mayor delgadez, y se reduce la cantidad total de material de laminación, se puede conseguir una mejor adherencia y se economiza energía.

50 Gracias al método según la invención se pueden contrarrestar efectivamente e incluso eliminar las diferencias en el comportamiento de los dos tipos de polímero durante su extrusión mediante una elección adecuada de las capas adhesivas exteriores del material de laminación. Un material polímero adhesivo deberá ser de un tipo que esté destinado a una operación de revestimiento por extrusión o de laminación por extrusión. Por tanto, a una temperatura de extrusión más baja, y en el método según la invención, es posible, a pesar de todo, mantener la adherencia necesaria y evitar efectos de borde negativos, mientras que al mismo tiempo el proceso de extrusión es energéticamente más eficiente y evita el uso de sustancias y métodos que sean perjudiciales para la salud y el medioambiente. Adherencia suficiente significa una adherencia de al menos 100 N/m, medida utilizando un ensayo de pelado convencional (véase la descripción en los ejemplos adjuntos). Coextruyendo la capa central del material de laminación con las capas de adhesivo exteriores en ambos lados se obtiene una cortina de masa fundida de polímero más estable, es decir, una cortina de masa fundida con menos problemas de bordes ondulados, rápido moldeo de los bordes o resonancia de arrastre, y las propiedades de los diferentes materiales de laminación con

respecto a estrechamiento y arrastre pueden compensarse sinérgicamente una por otra incluso a temperaturas de extrusión más bajas, de tal manera que la laminación del material pueda tener lugar a una velocidad relativamente alta, mientras que al mismo tiempo se consigue una adherencia suficiente o mejorada, y se pueden aplicar capas delgadas de los respectivos polímeros sin defectos, de tal manera que se mantengan o incluso se reduzcan los costes totales para la materia prima y las operaciones de laminación durante la producción. Temperaturas de extrusión más bajas significa temperaturas que son más de 15 grados más bajas que la temperatura utilizada en una laminación por extrusión convencional con solamente LDPE como material de laminación, es decir, 325-330°C, por ejemplo 280-310°C, por ejemplo 290-310°C. La temperatura de extrusión se mide con un medidor de IR en la cortina de masa fundida inmediatamente por debajo de la salida de la boquilla. Velocidad de extrusión o laminación relativamente alta significa velocidades de aproximadamente 400 m/min y más, mientras que una velocidad más baja significa aproximadamente 100-300 m/min. Capas delgadas significa capas más delgadas que el espesor de 20 g/m<sup>2</sup> o menos, que se requiere normalmente en la laminación por extrusión convencional con solamente LDPE como material de laminación. La capa central del material de laminación según la invención puede tener un espesor de 10 a 14 g/m<sup>2</sup>, mientras que las capas de polímero adhesivo exteriores del material de laminación pueden tener cada una de ellas un espesor de 2 a 5 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo 3 a 4 g/m<sup>2</sup>.

El método según la invención es especialmente ventajoso para polímeros LDPE que se hayan producido por polimerización en un reactor tubular a fin de superar las desventajas de los mismos en la forma de baja elasticidad en fusión y la tendencia al estrechamiento asociada, mientras que al mismo tiempo se obtienen otras ventajas generales, concretamente excelente adherencia, menor consumo de energía y ventajas en términos de salud y medioambiente.

El método según la invención es ventajoso de la misma manera para polímeros lineales, especialmente poliolefinas con una estructura molecular más o menos lineal, generalmente polímeros de polietileno lineales, ya que éstos tienen más o menos las mismas propiedades de procesamiento, durante el revestimiento por extrusión, que un LDPE que se haya producido por polimerización en un reactor tubular, y su característica común es que tienen baja elasticidad en fusión y, por tanto, una alta tendencia al estrechamiento en los bordes de la cortina de masa fundida en comparación con LDPE convencional producido en autoclave.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende así polietileno escogido en el grupo consistente en LDPE producido por polimerización en un reactor tubular, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales u otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros. Una característica común de todos estos tipos de polímeros es que tienen baja elasticidad en fusión con un MFI correspondiente, en materia de revestimiento por extrusión, en comparación con LDPE producido en autoclave, siendo la razón que tienen una distribución de peso molecular más estrecha y/o una menor proporción de ramas de cadena larga.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende polietileno escogido en el grupo consistente en LDPE producido por polimerización en un reactor tubular, polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales u otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros. Una característica común de todos estos tipos de polímeros es que tienen baja elasticidad en fusión con un MFI correspondiente, en materia de revestimiento por extrusión, en comparación con LDPE producido en autoclave, siendo la razón que tienen una distribución de peso molecular más estrecha y/o una menor proporción de ramas de cadena larga.

Los polímeros lineales proporcionan también un material de envasado laminado según la invención con mejores propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgarre y resistencia a la perforación mejoradas, y esto da como resultado recipientes de envasado con integridad mejorada, es decir, durabilidad mejorada frente a los esfuerzos de transporte.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende así polietileno escogido en el grupo consistente en polietileno de media densidad (MDPE) polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales, otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros.

Como se ha mencionado anteriormente, un polímero adhesivo de buen funcionamiento para uso en el material de laminación del método según la invención ha de tener desde el principio, y, por tanto, sin necesidad de medidas adicionales, sitios de ligadura activos en forma de grupos funcionales polares, según una realización de la invención grupos de ácido carboxílico, mediante los cuales se pueda ligar el material de laminación de manera efectiva y

permanente, por un lado, a la banda de papel o cartón y, por otro lado, a la banda de material que sirve como barrera antigás. El contenido de grupos de ligadura polares ha de ser lo bastante alto como para conseguir adherencia con la lámina de aluminio y la capa de cartón, pero no tan alto que el material adhesivo pierda compatibilidad con la capa central del material de laminación. Según una realización de la invención, la proporción de grupos de ligadura polares, especialmente grupos de ácido carboxílico, es de 1 a 10% en peso. Otro requisito de un polímero adhesivo de buen funcionamiento es que pueda ser extruido a una temperatura que sea lo suficientemente alta como para conseguir adherencia, pero sin iniciar reacciones de degradación incontroladas que perjudiquen la calidad. Para Primacor 3540, usado en los Ejemplos, la temperatura no deberá exceder preferiblemente de 290°C y en ningún caso de 300°C.

5 Ejemplos de adhesivos que satisfacen los requisitos anteriores son un copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y un copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA), los cuales incluyen grupos de ácido carboxílico libres mediante los cuales se pueden ligar estos polímeros a la respectiva banda en ambos lados del material de laminación. Un ejemplo práctico del primer tipo mencionado (EAA) está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Primacor en Dow Chemical Company, y un ejemplo correspondiente del último tipo (EMAA) puede obtenerse en  
 15 DuPont bajo el nombre comercial Nucrel. Otro ejemplo de un adhesivo utilizable es el vendido por ExxonMobil Chemicals bajo el nombre comercial Escor. Según la invención, es ventajoso, por razones de tecnología de procesamiento, utilizar el mismo adhesivo en la capa adhesiva sobre una superficie de la capa de polímero que en la capa adhesiva sobre la otra superficie de la capa de polímero, aunque las cantidades de adhesivo en las respectivas capas de adhesivo pueden diferir una de otra. Sin embargo, es posible utilizar adhesivos diferentes en las dos  
 20 capas, si así se desea, a fin de conseguir propiedades particulares. Según una realización de la invención, el polímero adhesivo tiene una viscosidad equivalente a la de un LDPE que se utiliza en la capa central del material de laminación, destinado a revestimiento por extrusión, y que, por tanto, tiene un índice de flujo en fusión (MFI) al mismo nivel que el de dicho polietileno. Según una realización de la invención, el polímero adhesivo tiene una viscosidad inferior a la de un LDPE que se utiliza en la capa central del material de laminación, destinado a revestimiento por extrusión, y que, por tanto, tiene un índice de flujo en fusión (MFI) más alto que el de dicho polietileno.

Una capa adhesiva que contiene grupos polares funcionales en forma de grupos de ácido carboxílico puede caracterizarse por métodos que incluye, por ejemplo, espectroscopia de infrarrojos (IR, FTIR). Un polímero adhesivo particular que tiene una composición monómera particular dará lugar a espectros de absorción característicos con  
 30 picos que representan grupos moleculares diferentes de los monómeros incluidos. En particular, los grupos carboxílicos darán lugar a un pico característico en el espectro FTIR que corresponde a la vibración por estiramiento del grupo de ácido carboxílico a entre 1710-1780 cm<sup>-1</sup>.

Los materiales que tienen propiedades de barrera antigás y que son utilizables en el método según la invención pueden ser tanto materiales orgánicos como también inorgánicos. Un ejemplo de materiales orgánicos que proporcionan una barrera antigás es el de copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y diversos tipos de poliamidas (PA). Los materiales de barrera orgánicos pueden ser capas de polímero aplicadas como revestimiento por extrusión, o pueden ser también películas de polímero prefabricadas. En el presente caso, una película prefabricada puede ser provista de capas de barrera de compuestos orgánicos o inorgánicos depositados en fase de vapor o capas de polímero revestidas de una película líquida con diferentes propiedades de barrera. Ejemplos de  
 40 materiales de barrera inorgánicos pueden ser una lámina de aluminio o un revestimiento de metal, óxido metálico u otro compuesto depositado en fase de vapor sobre una película polímera prefabricada, por ejemplo aluminio u óxido de aluminio u óxido de silicio (SiO<sub>x</sub>) depositado en fase de vapor. Según una realización de la invención, la capa de barrera se hace a base de una lámina de aluminio que, además de tener excelentes propiedades de barrera contra gases, permite también que el laminado de envasado sea sellado mediante sellado por inducción, que es una técnica de termosellado rápida, sencilla y efectiva. Como alternativa, se puede realizar el sellado utilizando una técnica de sellado ultrasónico, la cual es también una técnica de termosellado rápida, sencilla y efectiva.

En el método según la invención, al menos una de las capas exteriores de polímero estancas a líquido y termosellables pueden aplicarse mediante laminación de película, en la que se lamina una película prefabricada del polímero sobre una superficie de la banda con ayuda de un adhesivo adecuado que se aplica entre la banda y la  
 50 película. En un método según la invención se aplican dos capas exteriores estancas a líquido y termosellables mediante revestimiento por extrusión a ambos lados de la banda con ayuda de un equipo de extrusión convencional y ya instalado.

Ejemplos de polímeros utilizables para las capas exteriores estancas a líquido y termosellables del laminado de envasado según la invención son poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y homopolímeros o copolímeros de polipropileno (PP).

En un segundo aspecto la invención proporciona un laminado de envasado para un recipiente de envasado destinado a un alimento líquido sensible al oxígeno, tal como leche, zumo, vino o aceite de cocina, cuya laminado de envasado comprende una capa de papel o cartón y una capa que sirve como barrera antigás y está pegada a la

capa de papel o cartón por un material de laminación. El laminado de envasado se caracteriza por que el material de laminación comprende una capa de polímero central que, en una superficie, tiene una primera capa de un primer polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la capa de papel o cartón y, en su otra superficie, tiene una segunda capa de un segundo polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la capa que sirve como barrera antigás, por que la primera capa de adhesivo en una superficie de la capa de polímero está en contacto con la capa de papel o cartón y por que la segunda capa de adhesivo en la otra superficie de la capa de polímero está en contacto con la capa que sirve como barrera antigás.

Ejemplos de polímeros que pueden ayudar a mejorar las propiedades mecánicas del laminado de envasado acabado, cuando éstos se incluyen en una capa de laminación, son los llamados polímeros lineales, por ejemplo poliolefinas lineales, por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), homocopolímeros de polipropileno (PP) y copolímeros de polipropileno lineal con etileno. Dependiendo de lo que se requiera del laminado de envasado acabado en cuanto a diversas propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia al desgarre, resistencia a la perforación y durabilidad, es posible según la invención combinar y variar el material de laminación y el polímero adhesivo dentro del contexto de propiedades de procesamiento adecuadas en materia de revestimiento por extrusión y laminación por extrusión. Se consiguen propiedades mecánicas elásticas de esta clase con polietilenos de los tipos MDPE, LLDPE, polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) y m-LLDPE, mientras que el HDPE proporciona generalmente, por ejemplo, propiedades de barrera mejoradas con respecto a vapor de agua y también ciertas propiedades de barrera mejoradas contra oxígeno.

Las variaciones del material de laminación para el tipo deseado de laminado de envasado destinado a bebidas y líquidos se encuentran así dentro del grupo de polietilenos, es decir, polímeros escogidos en el grupo que incluye polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros. Según una realización de la invención, el polímero en el material de laminación del laminado de envasado según la invención es un polietileno de baja densidad (LDPE) que puede producirse por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave o por una reacción de polimerización en un reactor tubular. Un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un autoclave puede ser extruido de una manera convencional sin serios efectos de borde en forma de lo que se denomina estrechamiento, pero tiene propiedades de arrastre limitadas en comparación con LDPE producido en un reactor tubular, es decir que, en comparación con los otros materiales de polietileno anteriormente mencionados, tiene una mayor elasticidad en fusión, con un valor MFI correspondiente, en las mismas condiciones de procesamiento.

Un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un reactor tubular tiene generalmente una menor elasticidad en fusión y, no obstante, es mucho más sensible a efectos de borde negativos, en forma de estrechamiento durante la extrusión convencional, que un polímero de baja densidad (LDPE) producido por polimerización en un reactor de autoclave, y, por tanto, no puede ser extruido sin un estrechamiento apreciable, lo que da como resultado un sustancial desperdicio de borde en la banda y, en consecuencia, unos costes incrementados. Con el método según la invención un LDPE producido en un reactor tubular puede aplicarse, a pesar de esto, a velocidades de extrusión relativamente altas, por ejemplo 400 m/min y superiores, en parte debido a sus mejores propiedades de arrastre, incluso a temperaturas más bajas, por ejemplo de 280 a 310, por ejemplo de 290 a 300°C. Al mismo tiempo, la capa en el material de laminación con LDPE producido en un reactor tubular puede ser extruida con mayor delgadez, en el método según la invención, que en el caso de una laminación convencional con solamente LDPE como material de laminación, y se puede reducir la cantidad total de material de laminación, se puede conseguir una adherencia suficiente o mejor y se ahorra energía. En virtud del método según la invención, un LDPE producido por polimerización en un reactor de autoclave puede ser extruido también a velocidad relativamente alta y también a temperatura más baja, a pesar de sus peores propiedades de arrastre, mientras que al mismo tiempo las capas pueden ser extruidas con mayor delgadez, y se reduce la cantidad total de la cantidad total de material de laminación, se puede conseguir mejor adherencia y se ahorra energía.

Por medio del método según la invención se pueden contrarrestar efectivamente e incluso eliminar las diferencias en el comportamiento de los dos tipos de polímeros durante la extrusión gracias a una elección adecuada de las capas adhesivas exteriores del material de laminación. Un material polímero adhesivo deberá ser de un tipo que esté destinado a revestimiento por extrusión o laminación por extrusión. Por tanto, a una temperatura de extrusión más baja en el método según la invención es posible mantener la adherencia necesaria y evitar efectos de borde negativos, mientras que al mismo tiempo el proceso de extrusión es energéticamente más eficiente y evita el uso de sustancias y métodos que sean perjudiciales para la salud y el medioambiente. Coextruyendo la capa central del material de laminación con las capas adhesivas exteriores en ambos lados se obtiene una cortina más estable de masa fundida de polímero, y las diversas propiedades de los materiales de laminación con respecto al

estrechamiento y al arrastre pueden compensarse una a otra a temperaturas de extrusión más bajas, y la laminación del material puede tener lugar a velocidad relativamente alta, mientras que al mismo tiempo se puede conseguir una adherencia buena o mejor, y se pueden aplicar capas delgadas de las respectivas capas de polímero sin defectos de tal manera que se mantengan o incluso se reduzcan los costes totales para la materia prima y las operaciones de laminación durante la producción. El método según la invención es especialmente ventajoso para polímeros LDPE producidos por polimerización en un reactor tubular a fin de superar las desventajas de los mismos en forma de tendencia al estrechamiento, mientras que al mismo tiempo se obtienen otras ventajas generales en la producción del laminado de envasado, concretamente excelente adherencia, menor consumo de energía, y ventajas en términos de la salud y el medioambiente.

El laminado de envasado según la invención es al mismo tiempo ventajoso por comprender polímeros lineales como material de laminación, especialmente poliolefinas con una estructura molecular lineal, en comparación con LDPE que se ha producido por polimerización en un reactor tubular, generalmente polímeros de polietileno, ya que éstos tienen más o menos las mismas propiedades de procesamiento en materia de revestimiento por extrusión y su característica común es que todos ellos tienen una baja elasticidad en fusión y, por tanto, una alta tendencia al estrechamiento en los bordes de la cortina de masa fundida en comparación con LDPE convencional producido en autoclave.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende así polietilenos escogidos en el grupo consistente en LDPE producido por polimerización en un reactor tubular, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales u otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros. Una característica común de todos estos tipos de polímeros es que tienen una menor elasticidad en fusión con un MFI correspondiente, en materia de revestimiento por extrusión, en comparación con LDPE producido en autoclave, siendo la razón que tienen una distribución de peso molecular más estrecha y/o una menor producción de ramas de cadena larga.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende polietilenos escogidos en el grupo consistente en LDPE producido por polimerización en un reactor tubular, polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales u otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros. Una característica común de todos estos tipos de polímeros es que tienen una menor elasticidad en fusión con un MFI correspondiente, en materia de revestimiento por extrusión, en comparación con LDPE producido en autoclave, siendo la razón que tienen una distribución de peso molecular más estrecha y/o una menor proporción de ramas de cadena larga. Los polímeros lineales proporcionan también un material de envasado laminado según la invención con mejores propiedades elásticas, tales como resistencia al desgarre y resistencia a la perforación mejoradas, y esto da como resultado materiales de envasado con una integridad mejorada, es decir, con una durabilidad mejorada frente a esfuerzos de transporte.

Según una realización de la invención, el material de laminación comprende así polietilenos escogidos en el grupo consistente en polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales, otros catalizadores o con los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno-LLDPE (m-LLDPE), y mezclas de dos o más de estos polímeros.

Ejemplos de polímeros utilizables para las capas exteriores estancas a líquido del laminado de envasado según la invención son poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y homopolímeros o copolímeros de polipropileno (PP).

En los casos en los que se hace la capa de barrera a base de una lámina de aluminio, la capa exterior en el interior del laminado de envasado, es decir, en el lado que debe quedar dirigido hacia el producto envasado en el recipiente de envasado, se pega ventajosamente a la lámina de aluminio por una capa de un polímero adhesivo que puede ser igual que los utilizados en la capa de laminación 13 o diferente de ellos. Esto da como resultado una adherencia aún mejor entre todas las capas del laminado de envasado y una buena durabilidad de los recipientes de envasado llenos, por ejemplo durante el transporte y la manipulación.

Como se ha mencionado antes, un adhesivo utilizable para el laminado de envasado según la invención debe tener desde el principio unos sitios de ligadura activos en forma de grupos funcionales polares, según una realización de la invención grupos de ácido carboxílico libres, mediante los cuales el material de laminación puede ligarse de manera efectiva y permanente, por un lado, a la banda de papel o cartón y, por otro lado, al material que sirve como

barrera antigás.

Como ya se ha mencionado, ejemplos de un adhesivo utilizable para el laminado de envasado según la invención pueden ser un copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y un copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA), los cuales incluyen grupos de ácido carboxílico libres mediante los cuales éstos pueden ligarse de manera efectiva y permanente a la respectiva capa adyacente del laminado de envasado. Un ejemplo práctico del tipo primeramente mencionado (EAA) está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Primacor en Dow Chemical Company, y un ejemplo correspondiente del último tipo (EMAA) puede obtenerse en DuPont bajo el nombre comercial Nucrel. Otro ejemplo de un adhesivo adecuado por el vendido por ExxonMobil Chemicals bajo el nombre comercial Escor. Según la invención, es preferible, por razones de tecnología de procesamiento, utilizar el mismo adhesivo en la capa adhesiva sobre una superficie de la capa de polímero que en la capa adhesiva sobre la otra superficie de la capa de polímero, aunque las cantidades de adhesivo en las respectivas capas adhesivas pueden diferir una de otra. Sin embargo, es posible utilizar adhesivos diferentes en dos capas, si así se desea, a fin de conseguir propiedades particulares.

Una capa adhesiva conteniendo grupos polares funcionales en forma de grupos de ácido carboxílico puede caracterizarse por métodos que incluyen, por ejemplo, espectroscopia de infrarrojos (IR, FTIR). Un polímero adhesivo particular con una composición monómera particular dará lugar a un espectro de absorción característico con picos que representan diferentes grupos moleculares de los monómeros incluidos. En particular, los grupos carboxílicos darán lugar a un pico característica en el espectro de FTIR que corresponde a la vibración por estiramiento del grupo ácido a entre 1710-1780  $\text{cm}^{-1}$ . Los materiales que tienen propiedades de barrera antigás, en particular contra oxígeno, y que se pueden utilizar para el laminado de envasado según la invención pueden ser materiales tanto orgánicos como también inorgánicos. Un ejemplo de materiales orgánicos es el de copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y diversos tipos de poliamidas (PA). Ejemplos de materiales inorgánicos pueden ser una lámina de aluminio o una película de polímero que, por un lado, tenga un revestimiento de metal, por ejemplo aluminio depositado en fase de vapor o un revestimiento de un óxido depositado en fase de vapor, por ejemplo de óxido de aluminio u óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ). Se elige preferiblemente una lámina de aluminio que, además de tener excelentes propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, permite también que se selle el material de envasado mediante sellado por inducción, que es una técnica de termosellado rápida, sencilla y efectiva.

En todavía otro aspecto de la invención se proporciona un recipiente de envasado para un alimento líquido sensible al oxígeno, por ejemplo leche, zumo, vino y aceite de cocina. El recipiente de envasado se caracteriza por que se le produce a partir del material de envasado según la invención por medio de plegado y termosellado.

Por ejemplo, el recipiente de envasado puede producirse a partir de una banda de laminado de envasado según la invención mediante un proceso en el que se transforma primero la banda en un tubo por medio de la unión mutua de ambos bordes longitudinales de la banda en una costura de solapamiento fundiendo conjuntamente las capas de plástico mutuamente opuestas, después de lo cual se llena el tubo con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo leche, zumo, vino o aceite de cocina, y se divide dicho tubo en unidades de envasado contiguas de forma de cojín por presionado mutuo y termosellado repetidos del tubo transversalmente con respecto a la dirección longitudinal de dicho tubo, por debajo del nivel de producto del mismo, cuyas unidades de envasado se separan una de otra y reciben finalmente la forma geométrica deseada, usualmente una forma semejante a un ladrillo, por medio de al menos una operación adicional de conformación y termosellado.

En una realización alternativa se puede producir el recipiente de envasado a partir de una preforma tubular de laminado de envasado según la invención que se pliega en forma plana, construyendo en primer lugar la preforma para producir una cápsula de recipiente tubular abierto, un extremo de la cual se cierra por medio de una operación de plegado y termosellado del panel extremo integral preparado, cuya cápsula de recipiente se llena con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo leche, zumo, vino o aceite de cocina, a través de su extremo abierto, el cual se cierra después por medio de al menos una operación adicional de plegado y termosellado de paneles extremos integrales preparados correspondientes.

### Breve descripción de las figuras

Se describirá la invención con más detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista esquemática en corte transversal de un laminado de envasado según la invención;

La figura 2 ilustra esquemáticamente la producción del laminado de envasado de la figura 1 por el método según la invención;

La figura 2A es una vista ampliada del área A encerrada dentro de un círculo en la figura 2;

La figura 3 ilustra esquemáticamente un método para formar, llenar y sellar recipientes de envasado a partir de una banda enrollada sobre un carrete de material de envasado;

La figura 4 es una vista esquemática en perspectiva del recipiente de envasado del tipo Tetra Brik Aseptic fabricada a partir del laminado de envasado según la invención;

La figura 5 es una vista esquemática en perspectiva de un recipiente de envasado del tipo Tetra Fino Aseptic fabricado a partir del laminado de envasado según la invención;

- 5 La figura 6 es una vista esquemática en perspectiva de un recipiente de envasado del tipo de gablete superior, un llamado envase Tetra Rex, fabricado a partir del laminado de envasado según la invención;

La figura 7 ilustra esquemáticamente el efecto de estrechamiento durante la aplicación de un revestimiento por extrusión de un polímero sobre una banda en movimiento; y

- 10 La figura 8 muestra los resultados de mediciones del estrechamiento durante el revestimiento por extrusión según los ejemplos de extrusión 1-3.

### Descripción detallada de las figuras

- 15 La figura 1 muestra así esquemáticamente un corte transversal a través de un laminado de envasado general según una realización de la invención. El laminado de envasado, designado por el símbolo de referencia general 10, tiene una capa 11 de papel o cartón y una capa 12 que sirve como barrera antigás y que está pegada a la capa de papel o cartón 11 por una capa de laminación 13. En la realización mostrada el laminado de envasado 10 tiene también un revestimiento exterior 14, 15 estanco a líquido en ambos lados de la capa de papel o cartón 11.

- 20 La capa de laminación 13 tiene una capa central 13a, una superficie de la cual tiene una capa 13b de un adhesivo con capacidad para ligarse a la capa de papel o cartón 11, y la otra superficie de la cual tiene una capa 13c de un adhesivo con capacidad para ligarse a la capa 12 que sirve como barrera antigás. Como se muestra en la figura 1, la capa adhesiva 13b dispuesta en un lado de la capa central 13a está en contacto con la capa de papel o cartón 11, mientras que la capa adhesiva 13c dispuesta en el otro lado de la capa central 13a está en contacto con la capa 12 que sirve como barrera antigás.

- 25 En una realización ilustrativa según la invención la capa central 13a puede ser una capa de polímero de polietileno de baja densidad (LDPE) que puede producirse por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave o un reactor tubular. Como ya se ha mencionado, una capa de polímero de polietileno de baja densidad (LDPE) es preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE) producido en el último tipo de reactor, es decir, un reactor tubular, ya que un polietileno de baja densidad (LDPE) de esta clase permite la extrusión a una temperatura de extrusión más baja y a una velocidad (arrastre) más alta de la banda que en el caso de un polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un reactor de autoclave.

- 30 En otra realización ilustrativa la capa central 13a puede ser una capa de polímero hecha de un polímero lineal que ayuda a dar al laminado de envasado acabado 10 unas propiedades mecánicas mejoradas cuando éstas se deseen. Ejemplos de polímeros lineales que pueden utilizarse son polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o con los llamados catalizadores de un solo sitio.

- 35 Como ya se ha mencionado, un polímero adhesivo de buen funcionamiento para las capas adhesivas 13b y 13c tiene sitios de ligadura activos (grupos de ácido carboxílico libres) para permitir una ligadura efectiva y permanente a la capa de papel o cartón 11 y a la capa 12 que sirve como barrera antigás. Un requisito adicional de un polímero adhesivo de buen funcionamiento en el laminado de envasado 10 según la invención es que sea capaz de aplicarse a una temperatura suficientemente baja para evitar una pérdida de calidad como resultado de reacciones de degradación por contacto con el polímero más caliente de la capa central 13a de la capa de laminación 13. Ejemplos prácticos de adhesivos con sitios de ligadura activos (grupos ácidos) son copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA).

- 40 Las capas adhesivas 13b y 13c de la capa de laminación 13 pueden hacerse a base de polímeros adhesivos de composiciones químicas mutuamente diferentes y de espesores de capa mutuamente diferentes, pero se hacen preferiblemente a base de un mismo polímero adhesivo con un mismo espesor de capa.

- 45 Según la invención, el material de la capa 12 que sirve como barrera antigás puede ser de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. Ejemplos de materiales orgánicos son diversos tipos de poliamidas (PA) y un ejemplo de material inorgánico es una lámina de aluminio. Preferiblemente, la capa 12 que sirve como barrera antigás es una lámina de aluminio que, además de sus excelentes propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, hace también  
50 que el laminado de envasado 10 sea termosellable por medio de un sellado de inducción, que es una técnica de sellado rápida y también efectiva.

Los revestimientos exteriores 14 y 15 estancos a líquido del laminado de envasado 10 pueden ser revestimientos de una poliolefina, tal como homopolímeros o copolímeros de polietileno (PE) y polipropileno (PP). Ejemplos de un polietileno (PE) utilizable son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

5 producido con catalizadores convencionales o los llamados catalizadores de un solo sitio, y polietileno de alta densidad (HDPE). En el presente caso, un revestimiento exterior estanco a líquido, que esté destinado a quedar dirigido hacia un producto alimenticio envasado en un recipiente de envasado, puede pegarse a la capa de barrera por medio de una capa de un polímero adhesivo del mismo tipo que el de las capas adhesivas incluidas en el material de laminación 13 o de un tipo diferente del de dichas capas.

10 Según la invención, el laminado de envasado 10 en la figura 1 puede producirse de una manera mostrada esquemáticamente en la figura 2. Se desenrolla una banda 201 de papel o cartón de un carrete de almacenamiento 200 y se desenrolla de un carrete de almacenamiento 202 una banda correspondiente 203 de un material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno. Se juntan las dos bandas 201 y 203 una con otra y se las guía juntas a través de una línea de agarre entre dos cilindros rotativos adyacentes 204 y 205, mientras que al mismo tiempo se aplica un material de laminación 206 entre las bandas a fin de laminarlas una con otra y formar así una banda laminada duradera 208.

En el ejemplo mostrado el material de laminación 206 se aplica por coextrusión con ayuda de un extrusor 207 dispuesto por encima de la línea de agarre y será descrito con más detalle seguidamente.

15 Se transporta luego la banda laminada 208 por medio de rodillos de guía 209 y 210 hacia y a través de una línea de agarre entre otros dos cilindros rotativos adyacentes 211 y 212, mientras que al mismo tiempo una superficie de la banda 208 es provista de un revestimiento exterior 213 estanco a líquido de un polímero aplicado por extrusión. En una línea de agarre subsiguiente entre otros dos cilindros rotativos adyacentes 217 y 218 la otra superficie de la banda 208 es provista de un revestimiento exterior 214 estanco a líquido a base de polímero extruido. Estas dos operaciones de revestimiento por extrusión pueden realizarse en orden inverso y también, total o parcialmente, antes de la operación de laminación en la línea de agarre entre los cilindros 204 y 205.

20 En el ejemplo mostrado se aplica un revestimiento exterior 213 estanco a líquido a una superficie de la banda por extrusión con ayuda de un extrusor 215, y se aplica un revestimiento exterior 214 estanco a líquido a la otra superficie de la banda 208 por extrusión con ayuda de un extrusor correspondiente 216 dispuesto cerca de la banda 208.

Después de más operaciones mecánicas u otras operaciones de mecanización en la banda así revestida se enrolla esta última finalmente para su transporte hacia delante y su manipulación adicional en la que se la transforma en recipientes de envasado dimensionalmente estables para un alimento líquido sensible al oxígeno, por ejemplo leche, zumo, vino y aceite de cocina, como se describirá más adelante.

30 Según la invención, el material de laminación 206 mediante el cual la banda 203 del material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, es laminada con la banda de papel o cartón 201 es una estructura de tres capas, tal como se muestra a escala ampliada en la figura 2A. Esta estructura de tres capas tiene una capa central 206a de un polímero que, en una superficie, tiene una primera capa exterior 206b de un polímero adhesivo con capacidad para ligarse a papel o cartón y, en su otra superficie, tiene una segunda capa exterior 206c de un polímero adhesivo con capacidad para ligarse a dicho material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno. Según la invención, la estructura de tres capas que sirve como material de laminación se extruye por coextrusión de tal manera que la capa adhesiva exterior 206b sea puesta en contacto directo con la banda de papel o cartón 201, mientras que al mismo tiempo la capa adhesiva exterior 206c es puesta en contacto directo con la banda 203 del material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno.

40 Según la invención, y como ya se ha mencionado, el polímero para la capa central 206a del material de laminación 206 puede elegirse más o menos libremente y, por tanto, no está limitado a ningún tipo particular de polímero. Un ejemplo de un polímero utilizable para la capa central 206a del material de laminación 206 es un polietileno de baja densidad (LDPE) del tipo que se produce por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave, o un polietileno de baja densidad (LDPE) del tipo que se produce por una reacción de polimerización en un reactor tubular. En virtud del método según la invención, el polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un reactor de autoclave puede ser extruido, a pesar de sus peores propiedades de arrastre, a una velocidad relativamente alta e incluso a temperaturas más bajas, mientras que al mismo tiempo se pueden extruir las capas con mayor delgadez, se reduce la cantidad total de material de laminación, se puede conseguir una adherencia mejor y se ahorra energía.

50 El polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un reactor tubular permite un revestimiento por coextrusión a una velocidad de producción relativamente alta, por ejemplo alrededor de 400 m/min y más, en virtud de sus buenas propiedades de arrastre, en comparación con un LDPE producido en un reactor de autoclave. Tiene también la ventaja añadida de que puede ser coextruido y aplicado como revestimiento a una temperatura de extrusión más baja, por ejemplo 280 a 310°C, por ejemplo 290 a 300°C, que en el caso de un LDPE producido en un reactor de autoclave, y, por tanto, requiere menos energía que este último. A su vez, la extrusión de polietileno de baja densidad (LDPE) a una temperatura más baja tal como ésta reduce el riesgo de que se perjudique la calidad por efecto de reacciones de degradación, tal como ya se ha mencionado.

Otros ejemplos de polímeros utilizables para la capa central 206a del material de laminación 206 son los polímeros

lineales, que tienen la ventaja de ayudar a mejorar las propiedades mecánicas del laminado de envasado acabado. Ejemplos de polímeros lineales que pueden utilizarse en el método según la invención son polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE) producidos con catalizadores convencionales o los llamados catalizadores de un solo sitio o catalizadores de geometría constreñida, incluyendo los llamados catalizadores de metaloceno.

El requisito que deben satisfacer los polímeros adhesivos utilizables para ambas capas exteriores 206b y 206c del material de laminación 206 es, por supuesto, que éstos tienen que permitir una ligadura efectiva y permanente a la respectiva banda 201 y 203. Un requisito adicional es que éstos tienen que ser capaces también de ser extruidos a una temperatura suficientemente baja para evitar el riesgo de un aumento inadvertido de la temperatura de la capa de polímero 20 del material de laminación 206 de tal manera que ésta exceda de la temperatura crítica a la cual pueden iniciarse reacciones de degradación incontroladas que perjudican la calidad. Ejemplos de adhesivos que satisfacen estos dos requisitos son los que, en su estado natural, tienen grupos ácidos activos en su superficie, por ejemplo copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA). Este adhesivo está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Primacor en Dow Chemical Company, y otro adhesivo de esta clase puede obtenerse en DuPont bajo el nombre comercial Nucrel. Puede obtenerse otro ejemplo en ExxonMobil Chemicals bajo el nombre comercial Escor. Aunque pueden utilizarse adhesivos que sean diferentes uno de otro en las capas exteriores 206b y 206c del material de laminación 206, es ventajoso utilizar, por razones de tecnología de procesamiento, un adhesivo de la misma composición y la misma cantidad en cada una de las capas exteriores 206b y 206c.

Los materiales que tienen propiedades de barrera antigás y que pueden utilizarse en el método según la invención pueden ser de naturaleza tanto orgánica como también inorgánica. Ejemplos de materiales orgánicos son copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y diversos tipos de poliamidas (PA). Ejemplos de materiales inorgánicos pueden ser una lámina de aluminio o una película de polímero que, en uno o ambos de sus lados, tenga un revestimiento de metal, por ejemplo aluminio depositado en fase de vapor o metalizado en vacío o un revestimiento de un óxido depositado en fase de vapor, por ejemplo de óxido de aluminio u óxido de silicio (SiO<sub>x</sub>). Se utiliza preferiblemente una lámina de aluminio que, además de tener excelentes propiedades de barrera contra gases, permite también que se selle el laminado de envasado por medio de un llamado sellado por inducción, que es una técnica de termosellado rápida, sencilla y efectiva.

Ejemplos de polímeros utilizables para las capas exteriores termosellables 213 y 214 estancas a líquido aplicadas a la banda 208 en el método según la invención son las poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y homopolímeros o copolímeros de polipropileno (PP).

Partiendo, por ejemplo, de una banda del laminado de envasado 10 de la figura 1, es posible, como ya se ha mencionado, producir recipientes de envasado dimensionalmente estables de un tipo desechable para alimentos líquidos sensibles al oxígeno, tales como leche, zumo, vino y aceite de cocina, mediante plegado y termosellado de una manera en sí conocida. Tales recipientes de envasado se producen hoy en día con ayuda de modernas máquinas de envasado del tipo en el que se forman, llenan y sellan envases acabados.

Una manera en la que pueden formarse, llenarse y sellarse recipientes de envasado hechos del laminado de envasado 10 de la figura 1 se ilustran en la figura 3. Los llamados envases de un solo uso se producen a partir de la banda transformando primeramente la última en un tubo 31, en el que se unen los bordes longitudinales 32, 32' de la banda uno con otro en una costura de solapamiento 33 fundiendo conjuntamente las superficies mutuamente opuestas de las capas de plástico 14 y 15. Se llena en 34 el tubo con el producto alimenticio en cuestión y se le divide en unidades de envasado contiguas 36 de forma de cojín mediante prensado conjunto y termosellado repetidos del tubo transversalmente con respecto a la dirección longitudinal 35 de dicho tubo, por debajo del nivel de producto del mismo, y se separan las unidades de envasado una de otra y finalmente reciben éstas la forma geométrica deseada, usualmente una forma paralelepípedica semejante a un ladrillo, por medio de al menos una operación adicional de plegado y termosellado.

Un ejemplo bien conocido de un envase de un solo uso de este tipo es el envase comercial vendido bajo el nombre Tetra Brik *aseptic*, que se muestra en la figura 4. Además de la forma exterior característica semejante a un ladrillo, una característica singular de este tipo comercial de envasado es que se produce más o menos completamente por plegado y termosellado 41, 42 del laminado de envasado de forma de banda, sin el uso de partes de envasado adicionales tales como cabezas y/o fondos separados. Tales recipientes de envasado 40 pueden estar provistos también de una disposición de apertura adecuada 43, por ejemplo una tapa roscada que, cuando se abre, atraviesa y retira el material de envasado y permite el vaciado del producto envasado. A este fin, el material de envasado laminado puede tener perforaciones en la capa de cartón que se ha laminado entre los polímeros y las capas de barrera del laminado. Como alternativa, se perfora un agujero en el material de envasado laminado inmediatamente antes del proceso de llenado, después de lo cual el agujero es provisto de una cinta o patilla de tracción en ambos lados del material de envasado. Después de que se ha llenado y sellado el recipiente de envasado, se puede aplicar

una disposición de apertura en forma de una tapa articulada o roscada encima del agujero cubierto. Como alternativa, se aplica una disposición de apertura que se moldea sobre un agujero perfilado directamente durante el proceso de llenado. No es necesario que el recipiente de envasado sea provisto de un dispositivo de apertura; este recipiente puede ser también desgarrado y abierto por medio de una perforación de desgarre o por corte.

- 5 Como alternativa, se pueden producir recipientes de envasado como antes, pero que tengan, como su forma final, la forma de cojín que se obtiene directamente después de que las unidades de envasado hayan sido separadas una de otra y que, por tanto, no se configura adicionalmente por plegado. Este envase se produce generalmente utilizando un material de cartón más delgado y, por tanto, entraña mayores demandas en materia de adherencia e integridad del material de envasado con respecto a las capas de laminación y también a las características de resistencia mecánica de las capas de polímero, en particular las características elásticas de éstas. Un ejemplo de un envase de esta clase se muestra en la figura 5.

Los recipientes de envasado para un alimento líquido sensible al oxígeno, por ejemplo zumo, pueden producirse también a partir de preformas laminares o preformas prefabricadas del laminado de envasado 10 de la figura 1. A partir de una preforma tubular del laminado de envasado 10 plegado en forma plana se producen envases confeccionando, en primer lugar, la preforma para obtener una cápsula de envase tubular abierto, un extremo abierto de la cual se cierra por medio de plegado y termosellado de paneles extremos integrales. La cápsula de recipiente así cerrada se llena con el producto alimenticio en cuestión, por ejemplo zumo, a través de su extremo abierto, el cual se cierra después por medio de un plegado y termosellado adicionales de paneles extremos integrales correspondientes. Un ejemplo de un recipiente de envasado producido a partir de preformas laminares y tubulares se muestra en la figura 6 y es un denominado envase 60 de gablete superior. Hay también envases de este tipo que tienen una cabeza moldeada y/o una tapa roscada hecha de plástico.

### Ejemplo 1

Se produjo un laminado de envasado 10 con la composición indicada en la Tabla siguiente:

Capa de laminado	Símbolo de referencia en las figuras	Cantidad de revestimiento, g/m <sup>2</sup> (ejemplo de referencia 1)	Cantidad de revestimiento, g/m <sup>2</sup> (Ejemplo 1 según la invención)
Polietileno de baja densidad (LDPE)	14	12	12
Cartón	11		
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	13b	---	3 (Primacor 3540 Dow; con aproximadamente 8% en peso de contenido de ácido acrílico)
Polietileno de baja densidad (LDPE)	13a	20 (Novex 19N730) (LDPE de autoclave)	10 (Novex 19N730)
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	13c	---	3 (Primacor 3540 Dow)
Lámina de aluminio	12	6,3 µm	6,3 µm
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	(no mostrado)	6	6
Mezcla de LDPE y m-LLDPE (relación en peso 30:70)	15	19	19

25 Se produjo el laminado de envasado 10 según la invención en el Ejemplo 1 por coextrusión de las capas de material 13a-13c como una estructura de tres capas, con las capas de material incluidas en la secuencia 13b/13a/13c. Esta coextrusión pudo realizarse generalmente a una velocidad de extrusión de 200 m/min y a una temperatura de extrusión de menos de 310°C y sin el uso de ozono u otros productos químicos adicionales para conseguir y mantener una ligadura permanente de la lámina de aluminio 12, que sirve como barrera antigás, a la capa de papel o cartón 11 del laminado de envasado. El material de cartón utilizado en todas partes fue el material CLC/C con una fuerza de flexión de 260 mN. Las tres capas fueron capaces de coextruirse a las temperaturas de 290 – 310 – 290°C y a una velocidad de la banda de 650 m/min, con una adherencia excelente (no mensurable, por encima del límite de detección) a la capa de cartón o la capa de barrera.

35 El laminado de envasado conocido que constituye el ejemplo de referencia 1 se produjo de una manera similar por extrusión de solamente la capa de material 13a, pero en este caso se necesitó una temperatura de extrusión del

orden de 325°C, junto con la adición de ozono, para conseguir una ligadura aceptable entre la lámina de aluminio 12 y la capa de papel o cartón 11. Un laminado de envasado producido por el método según la invención tiene así considerables ventajas ambientales y sanitarias en comparación con un laminado de envasado correspondiente producido de la manera conocida, es decir, sin el uso de adhesivo en contacto directo con la capa de papel o cartón y con la capa que sirve como barrera antigás, en este caso la lámina de aluminio. Se mejoró la adherencia obtenida en el ejemplo según la invención entre el material de laminación y la lámina de aluminio en un grado tal que las capas ya no pudieron ser separadas a lo largo de las interfaces entre estos dos materiales, es decir que la adherencia era superior al límite de detección en el ensayo de pelado, que es de aproximadamente 200 N/m. A modo de comparación, se obtuvo también una adherencia satisfactoria en el ejemplo de referencia por medio de una mayor temperatura de extrusión y también un tratamiento superficial con ozono, pero la adherencia no era tan grande que las capas no pudieran ser separadas (valor medio 105 N/m). Después de la transformación en recipientes de envasado, se obtuvo una integridad de envasado satisfactoria, es decir, durabilidad y estanqueidad tanto a líquido como a oxígeno, con los laminados de envasado de tanto el Ejemplo 1 como el ejemplo de referencia.

En un ensayo de pelado se cortan tiras de laminado de envasado con una medida de 15 mm de anchura y se separan/deslaminan las dos capas entre las cuales se ha de medir la adherencia. Las dos solapas de las tiras deslaminadas se sujetan en una máquina de ensayo de tracción, en donde se deslaminan aún más las tiras en condiciones controladas bajo un ángulo de deslaminación de 90°. Se mide la fuerza durante la deslaminación con una célula de carga, y se indica el valor del ensayo de pelado por la unidad N/m. El método es una variación de ASTM D903 – 98(2010) “Método de Ensayo Estándar para la Resistencia de Pelado o Despegado de Uniones Adhesivas”, con la diferencia de que la anchura de la muestra es de 15 mm en lugar de 25 mm y el ángulo de deslaminación es de 90° en lugar de 180°.

Además, con la finalidad de ensayar la capacidad del laminado de envasado para resistir impactos o percusiones, tal como cuando se cae un recipiente de envasado al suelo desde una cierta altura, las observaciones realizadas por un método de ensayo interno mostraron sorprendentemente una significativa mejora, hasta más de un 30%, de la durabilidad del laminado de envasado de la invención en comparación con el laminado de envasado del ejemplo de referencia 1.

### Ejemplo 2

Se repitieron el Ejemplo 1 y el ejemplo de referencia 1 a una velocidad de la banda de 200 m/min y con dos espaciamentos diferentes entre la salida de la boquilla de extrusión y el punto de contacto de la cortina de masa fundida con la superficie de la banda, concretamente con espacios de aire de 195 mm y 310 mm. Además, se repitieron los ejemplos con la única diferencia de que se sustituyó el material de laminación en el ejemplo de referencia 1 por un polímero de ensayo de LDPE2 producido por polimerización en un reactor tubular, que tenía las malas propiedades de extrusión esperadas, en forma de un alto estrechamiento, tras la extrusión como una sola capa de material de laminación.

En el Ejemplo 2 se coextruyó un material de laminación con una capa central del mismo LDPE2 y con capas adhesivas exteriores del mismo polímero y el mismo espesor de capa que en el Ejemplo 1.

Se obtuvieron propiedades de envasado equivalentes a las del Ejemplo 1 (propiedades de barrera y adherencia) y también se obtuvo un proceso de extrusión considerablemente mejorado (estrechamiento reducido) en comparación con un ejemplo de referencia 2 utilizando una sola capa del mismo polímero LDPE2 como material de laminación. Los valores de estrechamiento indicados en la Tabla 3 son la anchura combinada en mm de la parte de la banda revestida por extrusión que no ha sido revestida con polímero extruido, es decir, la suma de las anchuras de las zonas de borde no revestidas de la banda.

Específicamente, las tres capas con LDPE2 como capa central fueron capaces de ser coextruidas a las temperaturas de 290 – 290 – 290°C y a una mayor velocidad de la banda de aproximadamente 500 m/min, con excelente adherencia a las capas de cartón y de barrera, de tal manera que las capas no pudieron ser separadas y, por tanto, la adherencia era demasiada alta para ser medida.

### Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo de referencia 2 con la sola diferencia de que se sustituyó el material de laminación por un polímero LDPE3 (Dow 750 E) que se produjo por polimerización en un reactor tubular y que, según todos los datos y recomendaciones disponibles, no es adecuado para una operación de revestimiento por extrusión y, en cambio, está previsto para moldeo por inyección y tiene un FMI del orden de 20 g/10 min a 2,16 kg, 190°C. Como era de esperar, no se pudo realizar una laminación por extrusión convencional con este polímero debido a un efecto de estrechamiento demasiado grande. En el Ejemplo 3 se extruyó, por el contrario, un material de laminación con una capa central del mismo LDPE3 y con capas adhesivas exteriores del mismo polímero y el mismo espesor de capa que en el Ejemplo 2.

Se obtuvieron propiedades de adherencia equivalentes y un proceso de extrusión considerablemente mejorado

(estrechamiento reducido), incluso mejor que lo esperado y equivalente a la laminación de referencia con una sola capa del LDPE polimerización en autoclave en el Ejemplo 1. Además, en todos los Ejemplos 1-3 se pudo reducir el espesor de la delgada de laminación según la invención desde 20 hasta 16 g/m<sup>2</sup> de material de laminación total, lo que entraña ahorros de costes y mejor economía de recursos en forma de materias primas.

5 Ejemplos 2 y 3 y ejemplos de referencia 2 y 3 (Tabla 2)

Capa de laminado	Fig.	g/m <sup>2</sup> Ej. Ref. 2	g/m <sup>2</sup> Ej. 2	g/m <sup>2</sup> Ej. Ref. 3	g/m <sup>2</sup> Ej. 3
(LDPE)	14	12	12	12	12
Papel	11	260 mN	260 mN	260 mN	260 mN
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	13b	---	3	---	3
Material de laminación/capa central	13a	20 LDPE2	10 LDPE2	20 LDPE3	10 LDPE3
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	13c	---	3	---	3
Lámina de aluminio	12	6,3 μm	6,3 μm	6,3 μm	6,3 μm
Copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA)	16	6	6	6	6
Mezcla de LDPE y m-LLDPE	15	19	19	19	19

Los resultados de los Ejemplos 1-3, en cuanto al efecto de estrechamiento reducido a una velocidad de extrusión de 200 m/min, se muestran en la Tabla 3 y en forma de gráfico en la figura 8.

Capa de laminado	LDPE1 Ej. Ref. 1	LDPE1 Ej. 1	LDPE2 Ej. Ref. 2	LDPE2 Ej. 2	LDPE3 Ej. Ref. 3	LDPE3 Ej. 3
Estrechamiento total (mm) (ambos bordes de la banda) Espacio de aire 195 mm	65	36	163	50	---	65
Estrechamiento total (mm) Espacio de aire 310 mm	148	90	326	140	---	150

10 **Ejemplo 4**

Se repitió el Ejemplo 1 con la sola diferencia de que se utilizó Primacor 3460 (MFI 20 g/10 min) como polímero adhesivo en ambas capas exteriores 13b y 13c del material de laminación. Se utilizó el LDPE de autoclave convencional Novex 19N 730 como capa central. Se coextruyeron las tres capas al ajuste de temperatura 290-290-290°C y éstas pudieron ser revestidas a una velocidad de la banda de 500 m/min.

15 **Ejemplos 5 y 6**

Como el Ejemplo 3, pero con una evaluación separada, estudiada en comparación con m-LLDPE y HDPE como material de laminación. Aunque no fue posible la extrusión de estos polímeros como el único material de laminación debido a los valores de estrechamiento excesivamente altos, incluso a bajas velocidades de extrusión, la coextrusión con capas adhesivas exteriores permitió un proceso de extrusión considerablemente mejorada de tal manera que la banda de papel y la lámina de aluminio pudieron ser laminadas una con otra con una adherencia satisfactoria.

20 **Aplicabilidad industrial**

En el método según la invención se produce un laminado de envasado para un recipiente de envasado destinados a un alimento líquido sensible al oxígeno tal como leche, zumo, vino y aceite de cocina, sin el uso de una operación de producción (extrusión) innecesariamente intensiva en energía y sin el uso de productos químicos ambientalmente peligrosos para proporcionar al laminado de envasado unas propiedades de integridad aceptables.

## REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un laminado de envasado (10) para un recipiente de envasado destinado a un alimento líquido sensible al oxígeno que comprende una capa de papel o cartón (11) y una capa (12) que sirve como barrera antigás, cuyas capas (11 y 12) están pegadas una a otra por una capa (13) de un material de laminación, en cuyo método se junta una banda (203) de un material con propiedades de barrera contra gases, en particular oxígeno, con una banda (201) de papel o cartón y se guían las bandas (203 y 201) juntadas a través de una línea de agarre entre dos cilindros rotativos adyacentes (204 y 205), mientras que al mismo tiempo se aplica un material de laminación (206) entre las bandas (201 y 203) a fin de ligarlas permanentemente una a otra, en el que el material de laminación (206) comprende una capa de polímero central (206a) que, en una superficie, tiene una primera capa exterior (206b) de un primer polímero adhesivo con capacidad para ligarse a papel o cartón y, en su otra superficie, tiene una segunda capa exterior (206c) de un segundo polímero adhesivo con capacidad para ligarse al material que sirve como barrera antigás, y en el que se aplica el material de laminación (206) con su primera capa adhesiva exterior (206b) en contacto con la banda de papel o cartón (201) y con su segunda capa adhesiva exterior (206c) en contacto con la banda (203) del material con propiedades de barrera antigás, y dicho material de laminación se aplica por coextrusión de la capa de polímero central (206a) y las dos capas exteriores citadas (206b y 206c) de polímero adhesivo, **caracterizado** por que los polímeros adhesivos en las dos capas exteriores (206b y 206c) tienen grupos polares funcionales a través de los cuales los adhesivos pueden ligarse a cada banda (201 y 203) a ambos lados de la capa de polímero (206a).
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la capa de polímero central (206a) en el material de laminación (206) comprende una poliolefina.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado** por que la capa de polímero central (206a) en el material de laminación (206) comprende un polietileno.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** por que la capa de polímero central (206a) en el material de laminación (206) comprende un polietileno escogido en un grupo consistente en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad que se ha producido con un denominado catalizador de un solo sitio, un catalizador de metaloceno o un llamado catalizador de geometría constreñida (m-LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).
5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** por que la capa de polímero central (206a) en el material de laminación (206) comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave o por una reacción de polimerización en un reactor tubular.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que los polímeros adhesivos en las dos capas exteriores (206b y 206c) del material de laminación (206) son idénticos uno a otro.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que los adhesivos en las dos capas exteriores (206b y 206c) se han escogido entre los materiales copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la capa de material que sirve como barrera antigás es de aluminio.
9. Laminado de envasado (10) para un recipiente de envasado destinado a un alimento líquido sensible al oxígeno, cuyo laminado de envasado comprende una capa (11) de papel o cartón y una capa (12) que sirve como barrera antigás, cuyas capas (11 y 12) están pegadas una a otra por un material de laminación (13), en el que el material de laminación (13) comprende una capa de polímero central (13a) que, en una superficie, tiene una primera capa (13b) de un primer polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la capa de papel o cartón (11) y, en su otra superficie, tiene una segunda capa (13c) de un segundo polímero adhesivo con capacidad para ligarse a la capa (12) que sirve como barrera antigás, y la capa adhesiva (13b) en una superficie de la capa de polímero (13a) está en contacto con la capa de papel o cartón (11) y la capa adhesiva (13c) en la otra superficie de la capa de polímero (13a) está en contacto con la capa (12) que sirve como barrera antigás, y en el que la capa central (13a) del material de laminación se coextruye juntamente con las capas adhesivas primera y segunda (13b y 13c) cuando se aplican para ligar la capa de papel o cartón (11) a la capa (12) que sirve como barrera antigás, **caracterizado** por que los adhesivos en las dos capas exteriores (13b y 13c) tienen grupos polares funcionales a través de los cuales las capas (13b y 13c) pueden ligarse a la capa de papel o cartón (11) y a la capa (12) que sirve como barrera antigás.
10. Laminado de envasado según la reivindicación 9, **caracterizado** por que la capa de polímero central (13a) comprende una poliolefina.
11. Laminado de envasado según la reivindicación 9, **caracterizado** por que la capa de polímero central (13a)

comprende un polietileno.

- 5 12. Laminado de envasado según la reivindicación 9, **caracterizado** por que la capa de polímero central (13a) comprende un polietileno escogido en un grupo consistente en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad que se ha producido con un denominado catalizador de un solo sitio, un catalizador de metalloceno o un llamado catalizador de geometría constreñida (m-LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).
- 10 13. Laminado de envasado según la reivindicación 9, **caracterizado** por que dicha capa de polímero central (13a) comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por una reacción de polimerización en un reactor de autoclave o por una reacción de polimerización en un reactor tubular.
- 15 14. Laminado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones 9-13, **caracterizado** por que los adhesivos en las dos capas exteriores (13b y 13c) del material de laminación son idénticos uno a otro.
- 15 15. Laminado de envasado según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado** por que los adhesivos en las dos capas exteriores (13b y 13c) se han escogido entre copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMAA).
- 16 16. Laminado de envasado según cualquiera de las reivindicaciones 9-15, **caracterizado** por que la capa (12) que sirve como barrera antigás es una lámina de aluminio.
- 20 17. Recipiente de envasado para un alimento líquido sensible al oxígeno, por ejemplo leche, zumo, vino, aceite de cocina, etc., **caracterizado** por que se le produce a partir de laminado de envasado (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 9-16.

Fig. 1

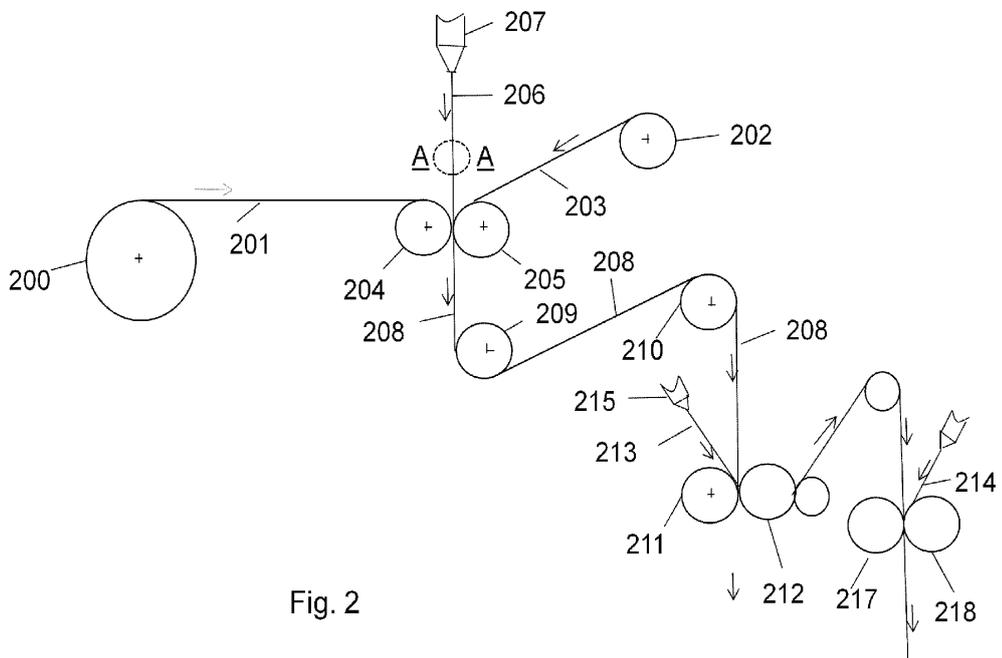
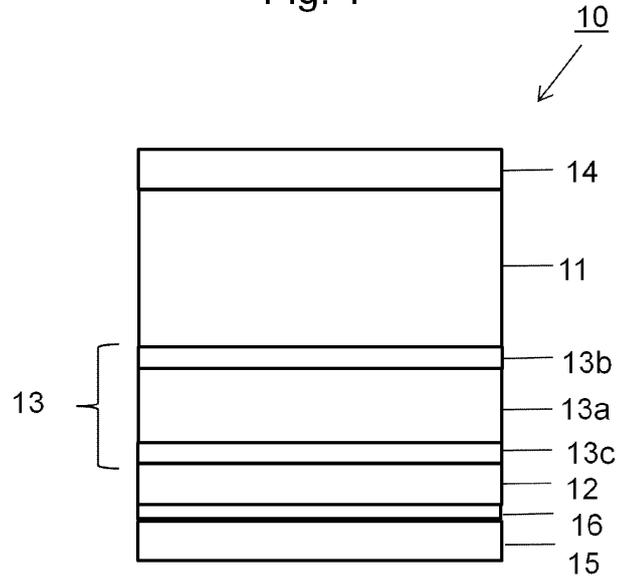


Fig. 2

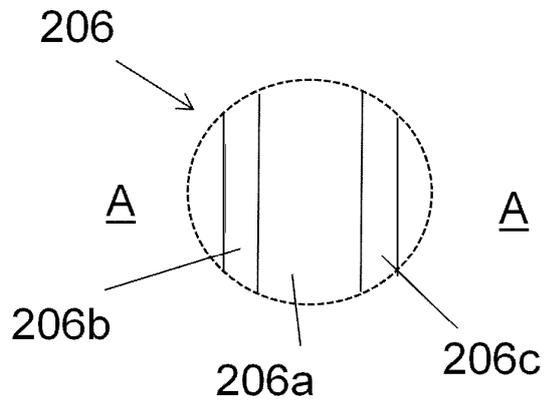


Fig. 2A

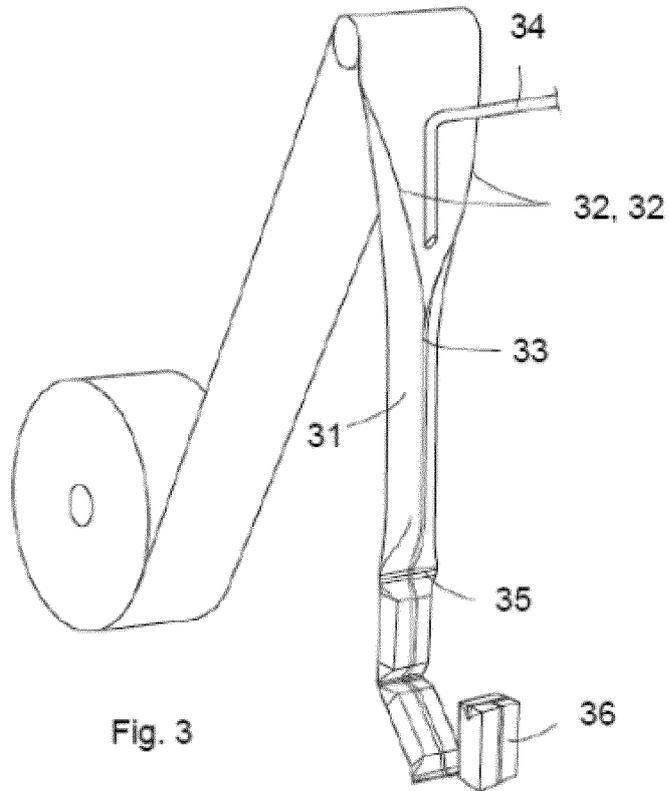


Fig. 3

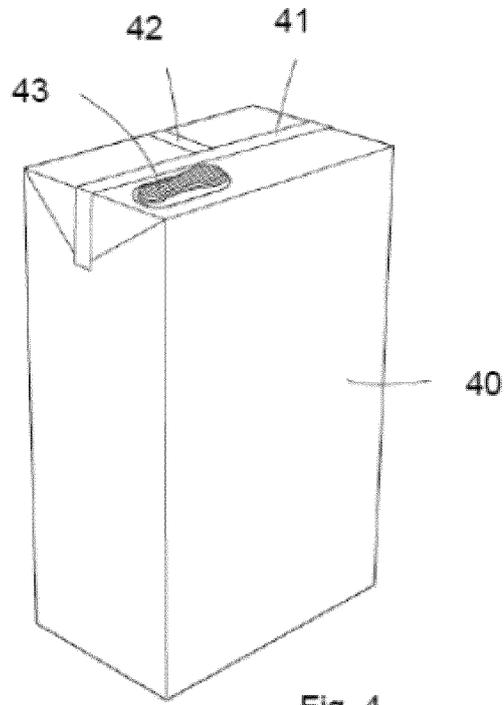


Fig. 4

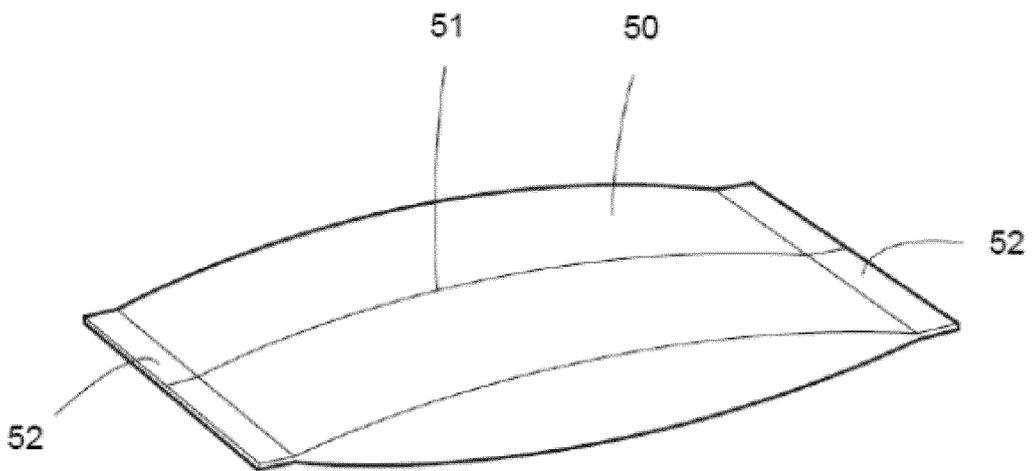


Fig. 5

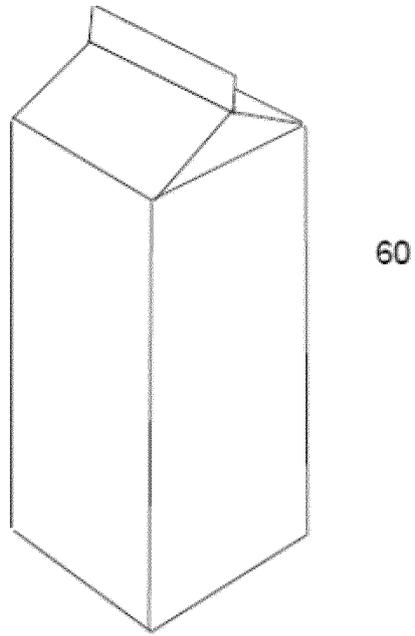


Fig. 6

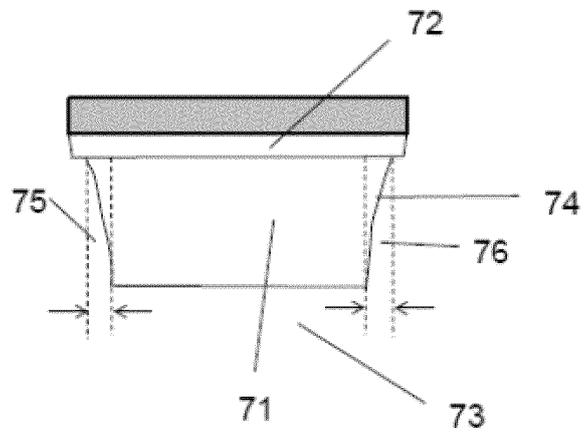


Fig. 7

Fig. 8

