



INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1232060 E**

(51) Classificação Internacional:  
**B32B 27/18** (2006.01) **B32B 37/16** (2006.01)  
**B65D 65/40** (2006.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2000.09.06**

(30) Prioridade(s): **1999.09.07 SE 9903175**

(43) Data de publicação do pedido: **2002.08.21**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.02.21**  
**003/2007**

(73) Titular(es):

**TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.**  
**AVENUE GÉNÉRAL-GUISAN 70 1009 PULLY CH**

(72) Inventor(es):

**MIKAEL BERLIN** SE  
**MATS BENTMAR** SE  
**KATARINA FLEMMER-KARLSSON** SE  
**LARS BERTILSSON** DE

(74) Mandatário:

**ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA**  
**R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA** PT

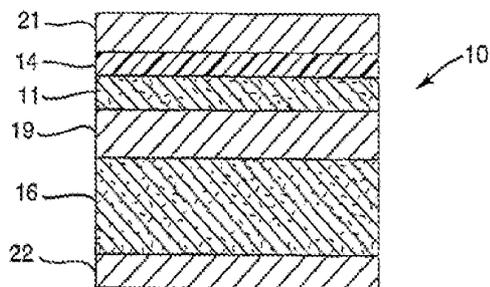
(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM MATERIAL DE EMBALAGEM LAMINADO**

(57) Resumo:

RESUMO

**"Processo para produção de um material de embalagem laminado"**

A invenção refere-se a um processo para produção de um material de embalagem laminado (10) que inclui uma camada de núcleo (16) de papel ou cartão e uma camada barreira (14) aplicada sobre um dos lados da camada de núcleo. A invenção refere-se também a um material de embalagem laminado (10) produzido de acordo com o processo, assim como a um recipiente de embalagem (50) que é produzido a partir do material de embalagem laminado (10).



## DESCRIÇÃO

### **"Processo para produção de um material de embalagem laminado"**

#### Campo técnico

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de um material de embalagem laminado que compreende uma camada de núcleo de papel ou de cartão e uma camada barreira aplicada sobre um dos lados da camada de núcleo.

A presente invenção possibilita a produção de um material de embalagem laminado, assim como de recipientes de embalagem que são produzidos a partir do material de embalagem laminado. São proporcionados laminados para embalagem particularmente vantajosos, nos quais é utilizado poli(álcool vinílico) ou amido em combinação com nanopartículas como material da camada barreira.

#### Arte anterior

É bem conhecido na indústria de embalagem o emprego de material de embalagem laminado de uma natureza de utilização única, para a embalagem e transporte de alimentos líquidos. Normalmente, esses materiais de embalagem laminados são desenvolvidos a partir de uma camada de núcleo configuracionalmente rígida mas dobrável constituída por, por exemplo, papel ou cartão, de modo a alcançar uma boa estabilidade mecânica configuracional. São aplicados revestimentos plásticos impermeáveis a líquidos em ambos os lados da camada de núcleo e estes protegem eficazmente a camada de núcleo de fibras absorventes de líquido contra a penetração de humidade. Estas camadas exteriores consistem normalmente num termoplástico, preferivelmente polietileno, que além do mais confere ao material de embalagem propriedades termoselantes superiores, pelo que o material de embalagem pode ser convertido em embalagens finais com a configuração geométrica desejada.

No entanto, o material de embalagem laminado constituído apenas por papel ou cartão e plástico impermeável a líquidos é deficiente em propriedades de impermeabilidade face a

gases, em particular face ao oxigénio gasoso. Esta é uma das principais desvantagens na embalagem de muitos alimentos cuja vida em prateleira se deteriora dramaticamente quando em contacto com oxigénio gasoso, como por exemplo, sumos de fruta. De forma a suplementar o material de embalagem com uma barreira contra gases, especialmente contra o oxigénio gasoso, é conhecida na arte a aplicação de uma barreira que possui propriedades superiores de impermeabilidade ao oxigénio gasoso, por exemplo, folha de alumínio ou poli(álcool vinílico) sobre o lado da camada de núcleo cuja face se pretenda que fique voltada para o interior da embalagem.

Em comparação com a folha de alumínio, o poli(álcool vinílico) goza de muitas propriedades desejáveis com o resultado de que é preferido como material barreira em muitos contextos. Entre estes, pode-se fazer menção às propriedades superiores de resistência do poli(álcool vinílico), à compatibilidade com alimentos e ao valor económico, em conjunto com as suas excelentes propriedades de barreira ao oxigénio. Além disso, foi considerado como sendo conveniente em certos casos do ponto de vista do ambiente e reciclagem, para substituir a folha de alumínio como material de barreira a gases em embalagens de produtos alimentares.

Tal como muitos outros polímeros barreira ou adesivos concebíveis, tais como por exemplo, álcool etilenvinílico, derivado de amido, carboximetilcelulose e outros derivados de celulose ou suas misturas, o poli(álcool vinílico) é aplicado de forma adequada por meio de um processo de revestimento, isto é, na forma de uma dispersão ou solução aquosa que, ao ser aplicada é espalhada numa camada fina uniforme sobre o substrato e em seguida é seca. A Requerente verificou que uma desvantagem deste processo, no entanto, é que uma dispersão aquosa de polímero ou uma solução de polímero de, por exemplo, poli(álcool vinílico) com uma adição de EAA que é aplicada sobre uma camada de núcleo de papel ou cartão, penetra para o seio das fibras absorvedoras de líquido da camada de núcleo. Em ligação com a remoção de água para secagem e possivelmente para cura da camada barreira aplicada, a camada barreira é também sujeita a temperaturas elevadas para secagem e, como resultado, o risco de formação

indesejável de fendas na camada de cartão ou papel, respectivamente, aumenta como resultado do teor de humidade que é difícil de ajustar e da secagem que tem lugar nesta camada.

A Patente Sueca N° 440519 propõe a inclusão de um agente de espessamento tal como alginato, para reduzir a penetração de água no cartão. A utilização de PVOH como material barreira aplicado sobre uma camada de polímero para prevenir a formação de fendas e para alisamento da superfície do cartão foi revelada em WO97/13639.

Uma desvantagem é que o poli(álcool vinílico) é sensível à humidade e perde rapidamente as suas propriedades barreira quando é exposto a um ambiente húmido. Este inconveniente foi obviado previamente de acordo com WO97/22536 por combinação do poli(álcool vinílico) com um ou mais polímeros aprovados para produtos alimentares, conhecidos per se, por exemplo, copolímero de etileno e ácido acrílico (EAA) ou copolímero de estireno e butadieno. Estes formam, vantajosamente, em combinação com o poli(álcool vinílico) uma camada coerente, bem integrada que possui propriedades superiores de barreira a gases, em particular propriedades de barreira ao oxigénio gasoso, ao mesmo tempo que as propriedades superiores de barreira a gases do poli(álcool vinílico) desejadas são mantidas, mesmo num ambiente húmido.

Em WO97/22536 revela-se que o poli(álcool vinílico) misturado com copolímero de etileno-EAA ou com um material semelhante pode ser revestido sob a forma de uma dispersão sobre um cartão previamente revestido com um polímero e em seguida pode ser seco e curado a temperaturas de até 170°C para formar um material de embalagem laminado com muito boas propriedades barreira.

Sem ficar restringido a qualquer teoria em particular, é sugerido que as propriedades melhoradas de barreira ao oxigénio e à água resultam de uma reacção de esterificação entre o PVOH e o EAA à temperatura de cura aumentada, à qual o PVOH é reticulado por cadeias poliméricas hidrófobas de EAA que são assim construídas no seio da estrutura do PVOH.

Outra desvantagem no emprego de, por exemplo, poli(álcool vinílico) como camada barreira em vez de folha de alumínio, é que na armazenagem de alimentos sensíveis à luz, é necessário em muitos casos incorporar também no material de embalagem uma barreira para a luz de algum tipo. De forma segura, uma camada de núcleo de papel ou cartão não permite (para o olho nu) a passagem de nenhuma luz, mas a luz nas gamas de comprimento de onda invisível penetra mesmo assim desde o exterior de um recipiente de embalagem para o produto alimentar embalado e pode ter um efeito negativo sobre este do ponto de vista da vida em prateleira. O emprego da folha de alumínio no material de embalagem goza da vantagem da folha de alumínio, por si própria constituir uma boa barreira contra gases e contra a luz. Por outro lado, o poli(álcool vinílico) é tão bom como completamente transparente, mesmo em misturas com um polímero hidrófobo tal como o copolímero de etileno e ácido acrílico ou o copolímero de estireno e butadieno. A mistura de barreiras convencionais para a luz, tais como negro de carvão e dióxido de titânio em qualquer uma das camadas de plástico incluídas no material de embalagem laminado de acordo com WO97/22536 é possível per se, mas implica uma aparência esteticamente não atractiva para a embalagem.

Ainda outra desvantagem inerente no material de embalagem laminado que inclui camadas barreira de, por exemplo, poli(álcool vinílico) possivelmente em conjunto com outro polímero, é que o material de embalagem não pode ser produzido empregando o mesmo equipamento de produção que o utilizado na produção de material de embalagem utilizando folha de alumínio como camada barreira, o que envolve custos de investimento de capital para novo equipamento de produção.

Tal como indicado acima, o PVOH tem benefícios ambientais como material barreira. Adicionalmente a esses materiais sintéticos, foi investigada a possibilidade de utilização de polímeros naturais e biodegradáveis (biopolímeros) tal como amido e derivados de amido, como materiais de barreira a gases.

É conhecido previamente que o amido possui algumas propriedades barreira a gases quando empregue em camadas

relativamente espessas, tal como em filmes que possuam uma espessura de cerca de 20 a 30  $\mu\text{m}$ . Essas camadas espessas de material à base de amido não são adequadas, no entanto, para utilização em laminados para embalagem, uma vez que se tornam frágeis e propensas à formação de fendas e rasgões durante o manuseamento, por exemplo, no processo de laminação e durante a dobração do laminado para formação das embalagens. Para além de não serem flexíveis no manuseamento durante a manufactura e distribuição, os laminados que incluem essas camadas espessas de amido podem também absorver humidade e provocar a deslaminação entre a camada de amido e as camadas adjacentes.

A partir de WO97/16312 é conhecido que camadas muito finas de amido aplicadas sobre uma camada de núcleo podem proporcionar algumas propriedades de barreira contra gases, pelo menos quando empregues em conjunto com camadas adjacentes de plásticos que tenham sido unidas com a camada barreira de amido por revestimento por extrusão do material plástico. Duas camadas muito finas de amido, aplicadas numa quantidade de 0,5 e 1  $\text{g}/\text{m}^2$ , respectivamente, peso seco, sobre lados opostos de uma camada de núcleo de cartão e cada uma revestida por extrusão com uma camada de plástico, proporcionam uma barreira contra o oxigénio de 289  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ , por 24 h a 1 atm. Do mesmo modo, duas camadas de amido aplicadas numa quantidade de 1 e 1,5  $\text{g}/\text{m}^2$ , respectivamente, proporcionaram uma barreira contra o oxigénio de 141  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ , por 24 h a 1 atm. Os resultados obtidos foram assim comparáveis com as propriedades de barreira a gases de, por exemplo, um filme de 12  $\mu\text{m}$  de espessura de PET orientado, representando assim um material de "barreira de desempenho médio".

O laminado de embalagem da WO97/16312, no entanto, é meramente um material de barreira a gases de desempenho médio. Isto significa que apenas pode ser utilizado para a embalagem de produtos alimentares líquidos durante curtos períodos de tempo de armazenagem no frio. Não é conhecido até agora na arte anterior, um modo de produção de laminados de embalagem que possuam propriedades de barreira a gases de elevado desempenho, a partir de amido ou de materiais de barreira derivados de amido. Seria muito mais desejável

conseguir proporcionar material de embalagem com propriedades barreira suficientes para a armazenagem prolongada de produtos alimentares líquidos, isto é, para uma vida em prateleira prolongada (ESL) em condições de armazenagem em frio ou mesmo para armazenagem asséptica. Essas propriedades de barreira ao oxigénio gasoso de desempenho elevado, desejáveis são da ordem de cerca de  $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2$  a 24 h, 1 atm ( $23^\circ\text{C}$ , HR 50%) ou, melhor, de por exemplo, até  $30 \text{ cm}^3/\text{m}^2$  a 24 h, 1 atm, isto é, propriedades de barreira ao oxigénio gasoso comparáveis às de, por exemplo, PVOH, EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico) ou poliamidas (PA), quando empregues numa espessura da ordem de cerca de  $5 \mu\text{m}$ .

Em FR-A-2684922 revela-se o revestimento de um filme de polímero tal como poliéster com uma dispersão de um tensioactivo que contenha amido de amilose e a secagem do amido a uma temperatura de até  $130^\circ\text{C}$ . São obtidas boas propriedades de barreira a gases a níveis de revestimento de, por exemplo,  $0,7 \text{ g (seco)}/\text{m}^2$ . No entanto, não há indicação de que possam ser obtidas propriedades semelhantes num material de embalagem laminado que tenha um núcleo de papel ou cartão.

No entanto, apesar dos materiais poliméricos de barreira a gases referidos acima serem capazes de proporcionar boas propriedades de barreira num laminado de embalagem, continuam a ser permeáveis ao oxigénio até certo ponto, enquanto um material de metal ou vidro a ser utilizado na formação de latas ou vasilhame tem uma permeabilidade ao oxigénio de substancialmente zero. Para melhorar ainda mais as propriedades de barreira ao oxigénio, o material polimérico de barreira a gases pode ser misturado com um composto inorgânico laminar. Uma composição de resina de barreira a gases desse tipo é, por exemplo, descrita em EP-A-590263, onde são obtidas excelentes propriedades de barreira de nível elevado a gases e à humidade. Em EP-A-590263 revela-se um processo para a produção de uma composição de resina de barreira a gases ou do seu artigo moldado que inclui um filme, a composição compreendendo uma resina e um composto inorgânico laminar que tem um tamanho de partícula de  $5 \text{ m}$  ou menos e uma razão de aspecto de 50 a 5000, o processo compreendendo a dispersão do composto inorgânico laminar numa resina ou solução de resina no estado em que o composto

inorgânico laminar é aumentado ou dividido em dois com um solvente/dispersante, e a remoção do solvente da dispersão, se necessário na forma de um filme, enquanto o composto laminar é mantido no estado aumentado.

Em US-A-5766751 revelam-se laminados com, por exemplo, uma base de papel ou resina, à qual está ligada uma camada de resina que contém compostos inorgânicos laminares e camadas de resina ou de barreira a gases.

Em WO-A-9901504 revela-se um laminado de um núcleo de papel (cartão) com camadas de termoplástico, adesivo e poliolefina/argila de nanopartículas e um recipiente formado a partir deste material.

Em WO-A-9809812 revela-se o revestimento de uma camada de barreira a líquidos com uma camada de barreira ao oxigénio (PVOH ou amido) e a laminação desta combinação a uma camada de núcleo de papel (cartão) utilizando um adesivo.

#### Objectos da invenção

A Requerente verificou agora que um material de embalagem laminado possuindo excelentes propriedades de barreira, em particular contra gases, pode ser produzido utilizando um processo que se proporciona a ser realizado utilizando equipamento de produção convencional do tipo empregue na produção de materiais de embalagem com folha de alumínio como camada barreira.

A Requerente estabeleceu também agora que é possível num laminado de embalagem de cartão para embalagem de produtos alimentares líquidos, obter excelentes propriedades de barreira ao oxigénio de elevada eficiência, a partir da utilização de uma composição de barreira a gases que compreende um polímero dispersável ou solúvel e um composto inorgânico laminar.

Além disso, ao evitar o revestimento da composição líquida de barreira a gases sobre a camada de núcleo em ligação com a laminação do material de embalagem, a Requerente eliminou o risco de absorção excessiva de água

para a camada de núcleo e a conseqüente formação de fendas durante a secagem da camada de núcleo de papel ou cartão revestida.

De acordo com um primeiro aspecto da invenção, é agora proporcionado um processo de produção de um material de embalagem laminado que compreende uma camada de núcleo de papel ou cartão e uma camada barreira aplicada num dos lados da camada de núcleo, caracterizado por uma composição líquida de resina de barreira a gases, que inclui uma dispersão ou solução de um polímero e um composto inorgânico laminar, ser aplicada como camada barreira sobre pelo menos um dos lados de uma camada veículo, o referido pelo menos um lado da camada veículo possuindo uma lisura de até 200 Bendtsen, e ser seca durante o aquecimento para remoção do dispersante ou solvente, após o que a camada veículo com a camada barreira aplicada seca é combinada e unida de forma permanente com um dos lados da camada de núcleo.

Preferivelmente, o composto inorgânico laminar ou o denominado composto de nanopartículas é disperso até um estado exfoliado, isto é, as lamelas do composto inorgânico disposto em camadas são separadas umas das outras por intermédio de um meio líquido. Assim, o composto em camadas preferivelmente pode ser inchado ou dividido pela dispersão ou solução de polímero, que em dispersão penetrou na estrutura em camadas do material inorgânico. Pode também ser inchado por um solvente antes de ser adicionado à solução de polímero ou dispersão de polímero. Assim, o composto inorgânico laminar é disperso num estado deslaminado na composição líquida de barreira a gases e na camada barreira seca.

O termo minerais argilosos inclui minerais do tipo caulinite, antigorite, esmectite, vermiculite ou mica, respectivamente. Especificamente, laponite, caulinite, dickite, nacrite, halloysite, antigorite, crisotile, pirofilite, montmorilonite, hectorite, mica tetrassílica sódica, taeniolite, mica comum, margarite, vermiculite, flogopite, xantofilite e semelhantes, podem ser mencionados como minerais argilosos adequados.

O composto inorgânico laminar ou mineral argiloso preferivelmente tem uma razão de aspecto de 50-5000 e um tamanho de partículas de até 5 µm no estado exfoliado.

Preferivelmente, a camada barreira é aplicada por meio de revestimento de um filme líquido com uma composição aquosa de uma dispersão ou solução de um polímero barreira incluindo ainda o composto inorgânico laminar. Por exemplo, PVOH, ou PVOH e EAA podem ser aplicados no estado de uma solução aquosa em mistura com um composto inorgânico laminar, enquanto o amido pode ser aplicado num estado parcialmente disperso e/ou parcialmente dissolvido em meio aquoso em mistura com o composto inorgânico laminar.

Preferivelmente, a camada barreira inclui desde cerca de 1 a cerca de 40% em peso, mais preferivelmente desde cerca de 1 a cerca de 30% em peso e muito preferivelmente desde cerca de 5 a cerca de 20% em peso do composto orgânico laminar com base no peso de revestimento seco. Se a quantidade for demasiado baixa, as propriedades de barreira a gases da camada barreira revestida e seca não serão marcadamente melhoradas, em comparação com a situação em que não é utilizado composto inorgânico laminar. Se a quantidade for demasiado elevada, a composição líquida tornar-se-á mais difícil de aplicar como revestimento e mais difícil de manipular em tanques de armazenagem e condutas do sistema aplicador.

Preferivelmente, a camada barreira inclui desde cerca de 99 a cerca de 60% em peso, mais preferivelmente desde cerca de 99 a cerca de 70% em peso e muito preferivelmente desde cerca de 95 a cerca de 80% em peso do polímero com base no peso do revestimento seco.

Um aditivo, tal como um estabilizador de dispersão ou semelhante, pode ser incluído na composição de barreira a gases, preferivelmente numa quantidade de não mais do que cerca de 1% em peso, com base no revestimento seco.

A camada barreira é preferivelmente aplicada sobre a camada veículo numa quantidade, dependendo do tipo de polímero, de cerca de 0,5 a 20 g/m<sup>2</sup>, mais preferivelmente

cerca de 1-10 g/m<sup>2</sup> com base no peso seco. Se a quantidade revestida for demasiado baixa, as propriedades de barreira a gases podem ser inferiores, enquanto se a quantidade for muito elevada, existe um risco de formação de uma camada barreira inflexível e de formação de fendas na mesma.

O polímero preferivelmente é um polímero de ligações de hidrogénio elevadas, possuindo grupos de ligação de hidrogénio ou grupos iónicos numa extensão de 20% em peso, e acima, da molécula de polímero. Mais preferivelmente, o polímero tem grupos hidroxilo funcionais e pode, por exemplo, ser seleccionado de entre poli(álcool vinílico) (PVOH) álcool etilenoalcoólico (EVOH), polissacáridos tais como amido, derivados de amido, carboximetilcelulose e outros derivados de celulose ou uma mistura de dois ou mais destes. Também podem ser empregues polímeros que tenham grupos que contenham azoto. Muito preferivelmente, o polímero é um polímero que possui, ele próprio, propriedades de barreira a gases, especificamente poli(álcool vinílico), amido ou derivado de amido.

A referida dispersão aquosa de polímero ou solução de polímero aplicada como camada barreira pode ser seca e opcionalmente curada a uma temperatura na superfície da teia de cerca de 80 a 200°C. Para materiais não curáveis é preferido operar a uma temperatura de cerca de 80 a 130°C.

Muito preferivelmente, os materiais que incluem PVOH e composto inorgânico laminar são preferivelmente secos primeiro a temperaturas de teia de 80 a 160°C (preferivelmente 140 a 160°C) num primeiro passo e são curados a temperaturas de teia de 170 a 230°C num segundo estágio, resultando numa barreira melhorada contra gases a 80% de HR. Opcionalmente, o material veículo e de barreira pode ser arrefecido entre os dois passos.

Pode também ser incluído um polímero com grupos funcionais ácido carboxílico. Estes podem reagir com o polímero com grupos funcionais hidroxilo durante o processo de secagem/cura.

De forma adequada, o polímero com grupos funcionais ácido carboxílico é seleccionado de entre copolímero de etileno e acrílico e copolímeros de etileno e ácido metacrílico ou misturas destes.

Uma mistura de camada barreira particularmente preferida é constituída por poli(álcool vinílico), copolímero de etileno e ácido acrílico (EAA) e um composto inorgânico laminar. O copolímero EAA é preferivelmente incluído na camada barreira numa quantidade de cerca de 1-20% em peso, com base no peso do revestimento seco.

Outra mistura de camada barreira particularmente preferida é constituída por amido ou derivado de amido e um composto inorgânico laminar.

Opcionalmente, a camada barreira é primeiramente seca e é então aquecida a uma temperatura mais elevada, de tal forma que a camada barreira seca é curada a uma temperatura de até 230°C, preferivelmente, aproximadamente cerca de 170°C. A temperatura elevada de cura pode ser de curta duração, tal como a correspondente a velocidades de teia utilizadas normalmente na produção de laminado para embalagem.

A camada veículo pode consistir em papel ou plástico ou em papel revestido com plástico e os materiais preferidos são descritos abaixo. Quando é empregue papel este é preferivelmente fino. Numa opção, a camada veículo consiste preferivelmente em papel com uma gramagem de aproximadamente 5-35 g/m<sup>2</sup>, por exemplo, 7-25 g/m<sup>2</sup>, mais preferivelmente aproximadamente 10-20 g/m<sup>2</sup>.

A camada veículo que comporta o material de barreira e a camada de núcleo pode ser montada de diversas formas.

A camada veículo que comporta pelo menos uma dita camada barreira pode ser combinada e unida com a camada de núcleo por extrusão de uma camada de termoplástico entre as duas camadas.

Quando a dita camada veículo comporta uma dita camada barreira sobre um dos seus lados, pode portanto ser combinada

com a camada de núcleo por extrusão de uma camada de termoplástico entre a camada veículo e a camada de núcleo.

Uma camada exterior de termoplástico, preferivelmente polietileno, é então aplicada sobre a camada barreira por meio de extrusão.

Quando a camada veículo comporta uma dita camada barreira num ou em ambos os lados, pode ser combinada com a camada de núcleo por extrusão de uma camada de termoplástico entre a camada de núcleo e a dita camada barreira.

Se a dita camada veículo comporta uma dita camada barreira em ambos os seus lados, pode então ser aplicada uma camada de termoplástico à camada exterior do material de barreira por extrusão.

A camada de plástico aplicada entre a camada de núcleo e a camada veículo ou uma dita camada barreira pode incluir uma substância que actue como barreira à luz. Isto é especialmente preferido quando a camada barreira é de papel ou de outro material visualmente não transparente.

A Requerente estabeleceu também que é possível num laminado de embalagem obter propriedades de barreira ao oxigénio de elevada eficiência, a partir da utilização de uma composição de barreira a gases compreendendo uma dispersão de amido e materiais similares e um composto inorgânico laminar.

Uma camada de barreira a gases incluindo amido e um composto inorgânico laminar é aplicada preferivelmente a um peso de revestimento seco compreendido entre 0,5 e 5  $\text{gm}^{-2}$ , mais preferivelmente 0,5 a 3  $\text{gm}^{-2}$ , por exemplo, 1,5 a 2  $\text{gm}^{-2}$ .

É aceitável incluir quantidades mais pequenas de outros materiais poliméricos que não interfiram com as propriedades desejadas da composição de amido e composto inorgânico laminar. Por exemplo, a camada de barreira a gases pode ainda compreender uma quantidade mínima de polímeros solúveis em água ou dispersáveis em água que possuam grupos funcionais hidroxilo, por exemplo, poli(álcool vinílico) e poliolefinas contendo um grupo carboxilo, tais como etileno ácido

acrílico, ou uma mistura destes. A quantidade desses materiais pode variar entre 0 e 30%, por exemplo, 0 e 20% ou 0 e 10% em peso.

Preferivelmente, os laminados para embalagem que incluem amido na camada barreira compreendem uma camada polimérica de plástico, preferivelmente um termoplástico, por exemplo, polietileno, laminado directamente com a dita camada de barreira a gases. Muito preferivelmente, o dito polímero é LDPE. Outros termoplásticos que podem ser empregues incluem todos os outros tipos de polietileno (incluindo LLDPE, ULDPE, VLDPE, M-PE e HDPE), polipropileno e polietilenotereftalato.

A Requerente observou que quando o polietileno é aplicado a uma camada à base de amido a uma temperatura elevada, por exemplo acima de 200°C, as propriedades de barreira a gases são melhoradas e que sob as condições adequadas podem ser levadas a alcançar, ou incrementadas para, um nível de eficiência elevada. De acordo com a invenção, o processo preferido de obtenção de propriedades óptimas é a aplicação da composição de barreira à base de amido ou derivado de amido, não sobre uma camada de núcleo espessa tal como em WO97/16312, mas num veículo separado. De forma adequada, então, a camada de barreira a gases é transportada por uma camada veículo de papel ou plástico.

Quando é empregue papel este é preferivelmente fino, por exemplo, a dita camada veículo pode ser de papel que tenha um peso superficial de 5 a 35 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente de 10 a 25 g/m<sup>2</sup>. O papel pode também ser revestido previamente com uma camada de plástico.

Após a aplicação da composição líquida de amido e composto inorgânico laminar, o veículo pode ser combinado com um material de núcleo mais espesso, de tal forma que o laminado de embalagem compreende uma camada de núcleo que possui a dita camada veículo sobre um dos seus lados superficiais. Pode existir uma ou mais camadas incluindo uma camada de selagem térmica sobre o outro lado superficial da dita camada de núcleo.

A superfície da camada veículo à qual a composição de amido ou de derivado de amido é aplicada é preferivelmente substancialmente impermeável ao dito veículo líquido.

O grau em que a superfície é impermeável pode ser medido por medição da adsorção superficial, por exemplo, em unidades Cobb ("Cobb" = g (água)/m<sup>2</sup> adsorvidos sobre a superfície em 60 segundos de exposição a água líquida). A adsorção de outros líquidos pode ser medida por um método análogo. O método de medição da adsorção Cobb é definido em SCAN P12-64 e em TAPPI T441. A adsorção superficial dos plásticos é geralmente de cerca de 1 Cobb, enquanto a superfície de um papel macio terá geralmente uma adsorção de cerca de 20 a 30 Cobb. De forma adequada, para utilização na invenção, a superfície do substrato deve ter uma adsorção de 50 Cobb ou menos, preferivelmente uma adsorção de 30 Cobb ou menos, mais preferivelmente uma adsorção de menos do que 20 Cobb ou, muito preferivelmente, uma adsorção de 10 Cobb ou menos, por exemplo, menos do que 5 Cobb.

A superfície da camada veículo à qual a composição de polímero e composto inorgânico laminar é aplicada tem uma lisura de 200 Bendtsen ou melhor. O método de medição da lisura Bendtsen é definido em SCAN ("Scandinavian Pulp and Paper Norms") P21-67 e em TAPPI UM535.

Quando o substrato é de plástico ou tem uma superfície de plástico, essa suavidade desejada é usualmente obtida, tal como, por exemplo, num filme de plástico ou numa camada veículo de papel revestido com plástico.

Uma das razões por que uma propriedade de barreira de elevada eficiência não foi obtida em WO97/16312 pode ser o facto de a camada de núcleo de cartão não ter o grau necessário de impermeabilidade, pelo que a solução aquosa de amido que foi empregue poderá ter penetrado na superfície. Isto pode ter uma acção adversa numa série de sentidos. Pode não existir então uma superfície lisa e uniforme para a camada de amido devido a penetração, como tal para o cartão. Em alternativa, ou adicionalmente, a secagem do cartão para secar a camada de amido pode provocar deformação da superfície do cartão e, deste modo, a formação de fendas na

camada de amido. Estes problemas são obviados quando o amido é aplicado numa camada separada, lisa e impermeável que é subsequentemente laminada à camada de núcleo.

O cartão utilizado em WO97/16312 terá expectavelmente e tipicamente uma lisura superficial de 500-600 Bendtsen. Isto poderá em si ser suficiente para impedir a camada de amido de ser lisa e isenta de fendas ou de ter áreas finas que proporcionem uma via para a transmissão de oxigénio.

Para evitar fendas, punções ou deformações na camada de composição barreira de camada de amido ou derivado de amido e composto inorgânico laminar, a superfície sobre a qual é aplicada é lisa, por exemplo, a superfície do substrato tem uma lisura de 200 Bendtsen ou melhor (isto é, inferior), por exemplo de até 150 Bendtsen, muito preferivelmente de até cerca de 100 Bendtsen.

Os materiais descritos como veículo para utilização com amido podem também ser utilizados com os outros materiais de barreira utilizados de acordo com o primeiro aspecto da invenção. No entanto, em geral, é preferido um veículo de filme plástico ou um veículo de papel fino revestido com plástico quando se utiliza amido e a utilização de um papel fino ou de um veículo de papel fino revestido com plástico é preferida para materiais barreira tais como PVOH que podem ser aquecidos a temperaturas bem acima de 100°C para secagem e cura.

O amido para utilização na invenção pode ser de qualquer tipo convencional, apesar de certos amidos proporcionarem melhores resultados do que outros sob as condições que a Requerente utilizou. O amido de batata modificado é preferido, tal como Raisamyl 306 (Raisio) que é oxidado por hipoclorito. Outros amidos aceitáveis incluem amido de milho e derivados tais como Cerestar 05773, um amido de milho hidroxipropilado.

Os derivados de amido que são adequados para utilização na invenção incluem amido oxidado, amido catiónico e amido hidroxipropilado.

Será entendido que quando a propriedade de barreira a gases dos laminados de embalagem produzidos de acordo com a invenção é referida como tendo sido proporcionada por um material particular, por exemplo, uma composição de amido ou de um derivado de amido e um composto inorgânico laminar, isto não exclui o caso em que a propriedade de barreira a gases é o resultado de uma interação entre o material referido e uma camada adjacente no laminado, em vez de uma propriedade avulso do material estabelecido visto isoladamente.

Pode suceder que um mecanismo contributivo no melhoramento notado na propriedade barreira, quando o polietileno é aplicado a uma temperatura elevada a uma camada de amido, provenha da penetração de moléculas de polietileno no amido, substituindo a água nos cristais de amido. Podem ser utilizados outros polímeros que produzam um efeito similar.

A dita camada de plástico pode ser aplicada à referida composição de amido ou derivado de amido e composto inorgânico laminar por extrusão em fusão ou pode ser aplicada como um filme pré-formado por laminação por pressão a quente, por exemplo com um rolo aquecido. Geralmente, pode ser empregue qualquer técnica de acordo com esta concretização preferida que proporciona a modificação necessária da propriedade barreira do amido.

Preferivelmente, a dita camada de plástico é unida à camada de amido ou derivado de amido e composto inorgânico laminar a uma temperatura de pelo menos 200°C, preferivelmente entre 250 e 350°C, muito preferivelmente 250 a 330°C.

Por aplicação, num estágio de produção separado, de uma composição líquida de uma dispersão de polímero ou solução de polímero e de um composto laminar inorgânico como camada barreira sobre pelo menos um lado de uma camada veículo e secagem da camada barreira durante o aquecimento para remoção do meio líquido, preferivelmente água, e, em seguida, por combinação e união de modo permanente da camada veículo com a camada barreira seca aplicada a um dos lados da camada de

núcleo, será realizado um material de embalagem laminado que possui propriedades barreira superiores.

Graças ao facto de a camada barreira não ser seca ou curada a temperatura elevada em relação com a laminação do material de embalagem, o risco de absorção excessiva de água para a camada de núcleo e de secagem da camada de núcleo de papel ou cartão - com o conseqüente risco de formação de fendas na camada de núcleo - é totalmente eliminado.

Uma vez que a camada de plástico aplicada entre a camada de núcleo e uma camada veículo de papel pode incluir uma substância que actue como barreira à luz, idealmente negro de carvão, será realizada uma barreira contra a luz cuja aparência negra não atractiva estará encerrada numa camada entre a camada de núcleo e uma camada fina de papel que comporta a camada barreira.

Uma vantagem importante do processo de acordo com o aspecto da presente invenção é que a camada barreira produzida num estágio separado pode ser empregue na produção de um material de embalagem separado de uma maneira correspondente e utilizando equipamento de produção correspondente tal como é empregue actualmente na produção de materiais de embalagem com folha de alumínio como barreira contra o oxigénio gasoso.

#### Descrição detalhada da invenção

A presente invenção será agora descrita em maior detalhe em seguida, com o auxílio de exemplos não restritivos de processos, assim como de laminados de embalagem obtíveis pelo processo de acordo com concretizações preferidas da presente invenção e com referência aos desenhos que a acompanham, nos quais:

A Fig. 1 ilustra esquematicamente um processo para a produção de uma camada veículo com uma camada barreira de acordo com a presente invenção aplicada sobre si;

A Fig. 2 ilustra esquematicamente um processo para a produção de um material de embalagem laminado produzido de

acordo com a presente invenção;

A Fig. 3 é uma vista em secção transversal através de um material de embalagem laminado produzido de acordo com a presente invenção;

A Fig. 4 é uma vista em perspectiva a partir de cima de um recipiente de embalagem configuracionalmente estável que é produzido a partir de um material de embalagem laminado produzido de acordo com a presente invenção;

A Fig. 5 (a, b, c, d) ilustra esquematicamente secções transversais de quatro laminados para embalagem diferentes, produzidos de acordo com concretizações específicas da invenção; e

A Fig. 6 (a, b, c, d) ilustra esquematicamente os processos de produção dos laminados de embalagem respectivos, tal como descrito na Figura 5.

Com referência aos desenhos, as Figuras 1 e 2 ilustram esquematicamente um processo de acordo com a presente invenção escolhido a título de exemplo para a produção de um material de embalagem laminado 10 apresentado na Fig. 3. Uma teia de uma camada veículo 11, por exemplo de papel fino, que pode preferivelmente ser revestido com uma camada fina de plástico, é desdobrada a partir de uma bobine de desenrolamento 12 e conduzida para além de um aplicador 13 (idealmente um dispositivo de revestimento de filme líquido) disposto adjacente à teia, por meio do qual pelo menos uma camada barreira 14 de uma composição aquosa que compreende uma dispersão ou solução de um polímero e um composto inorgânico laminar é aplicada sobre um dos lados da camada veículo 11, na forma de uma camada barreira substancialmente coesiva 14. No caso de uma camada veículo de papel revestida com plástico, a dispersão ou solução de polímero é aplicada preferivelmente ao lado revestido com plástico. A quantidade de solução aplicada pode variar mas é preferivelmente numa quantidade tal que se forma uma camada completamente integrada e substancialmente não quebrada após a secagem, por exemplo, aproximadamente 0,5-20 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente 1-10 g/m<sup>2</sup>, com base no peso seco.

Quando é utilizada uma composição de PVOH e composto inorgânico laminar, a camada veículo 11 consiste preferivelmente numa camada de papel fino com uma gramagem de aproximadamente 5-25 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente 7-25 g/m<sup>2</sup>, mais preferivelmente 10-20 g/m<sup>2</sup>, mas pode também ser um filme plástico. No entanto, o papel fino goza da vantagem de não alterar as dimensões em resultado dos aumentos de temperatura em ligação com a secagem e possível cura, o que não se aplica ao plástico. Em geral, quando o polímero aplicado tem de ser curado acima de cerca de 130°C, a utilização de filme plástico como camada veículo não é recomendada.

A camada barreira 14 é aplicada sobre a camada veículo 11 na forma de uma composição aquosa que compreende uma dispersão de polímero ou solução de polímero e um composto inorgânico laminar, a composição incluindo um polímero com as propriedades que são desejadas para serem adicionadas ao laminado para embalagem na forma de uma camada revestida, por exemplo, um polímero com grupos hidroxilo funcionais, por exemplo, poli(álcool vinílico), álcool etilenoivinílico, amido, derivados de amido, carboximetilcelulose e outros derivados de celulose ou misturas destes.

A camada barreira 14 pode também incluir um polímero hidrófobo tal como descrito em WO97/22536, por exemplo um copolímero de estireno e butadieno.

A camada barreira 14 pode também incluir um polímero com grupos funcionais que sejam reactivos com os grupos funcionais hidroxilo no polímero mencionado acima, para realizar uma camada barreira reticulada 14. Esses polímeros podem ser poliolefinas modificadas com grupos ácido carboxílico ou copolímeros de enxerto com monómeros que contêm grupos ácido carboxílico num homo- ou copolímero de olefina. Em alternativa, esses polímeros podem ser copolímeros seleccionados aleatoriamente de entre monómeros de olefinas e monómeros que contêm grupos funcionais ácido carboxílico, tais como ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos carboxílicos, sais metálicos de ácidos carboxílicos ou seus derivados. Exemplos específicos de poliolefinas funcionais adequadas incluem homo- ou copolímeros de polietileno e polipropileno enxertados com anidrido de ácido

maleico, copolímeros de etileno e ácido acrílico (EAA) ou etileno e ácido metacrílico (EMAA) ou copolímeros seleccionados aleatoriamente.

É particularmente preferido que a camada barreira 14 inclua uma mistura de poli(álcool vinílico), copolímero de etileno e ácido acrílico e um composto inorgânico laminar. A razão de mistura entre o poli(álcool vinílico) e o copolímero de etileno e ácido acrílico na camada barreira 14 deve ser tal que o poli(álcool vinílico) possa formar uma protecção de cobertura contra o transporte de gases no laminado de embalagem, ao mesmo tempo que a quantidade de copolímero de etileno e ácido acrílico deve ser suficiente para formar uma fase coesiva que protege parcialmente o poli(álcool vinílico) e parcialmente contraria ou evita eficazmente o transporte de líquido através do polímero da camada barreira 14.

De acordo com outra concretização preferida, a camada barreira 14 inclui uma mistura de amido e de um composto inorgânico laminar.

A teia da camada veículo 11 é conduzida, após o revestimento, para além de um dispositivo de secagem 15, por exemplo um secador de IV ou um secador de ar quente que actua sobre o lado revestido da camada veículo 11 para remoção da água e secagem da camada barreira aplicada 14, a uma temperatura de teia de aproximadamente 80-100°C, preferivelmente aproximadamente 90-95°C e, quando aplicável, uma temperatura de cura para reticulação de grupos funcionais incluídos na mistura de polímero revestida, uma temperatura de superfície da teia de até aproximadamente 190°C, preferivelmente 170°C.

Por fim, a camada veículo terminada 11 com a camada barreira aplicada 14 é enrolada e pode subsequentemente ser armazenada ou empregue directamente num processo de laminação convencional para a produção de um material de embalagem laminado 10 que possui propriedades superiores de barreira.

A camada veículo 11 com a camada barreira aplicada 14 pode idealmente ser empregue para a produção de material de

embalagem 10 de uma maneira correspondente e utilizando equipamento de produção correspondente ao empregue na produção de material de embalagem com folha de alumínio como camada barreira. A Fig. 2 mostra uma teia de uma camada de núcleo configuracionalmente rígida mas dobrável com uma gramagem de aproximadamente 100-500 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente aproximadamente 200-300 g/m<sup>2</sup> que pode ser uma camada convencional de fibras de papel ou cartão de qualidades adequadas para embalagem. A camada de núcleo é conduzida através do intervalo entre dois rolos rotativos 17 e é unida com uma teia de camada veículo 11 com a camada barreira seca ou curada 14 durante a aplicação - empregando uma extrusora 18 - de uma ou mais camadas de termoplástico extrudível 19, preferivelmente polietileno, entre a camada de núcleo 16 e a camada barreira 11. Como mostrado, o material de barreira 14 está preferivelmente sobre a face exterior da camada veículo mas pode, em alternativa estar sobre a face interna.

A teia assim laminada é finalmente conduzida através do intervalo entre dois rolos rotativos 20 sob a aplicação simultânea de camadas finas 21, 22 de termoplásticos extrudíveis, preferivelmente polietileno, contra ambos os lados exteriores da teia, empregando extrusoras 23, o material de embalagem laminado terminado 10 de acordo com a presente invenção obtendo a estrutura de secção transversal apresentada esquematicamente na Figura 3. Em alternativa, podem ser dispostas duas extrusoras 23 em sequência para a extrusão consecutiva de camadas finas 21 e 22 de termoplástico sobre os lados exteriores respectivos da teia laminada.

As duas camadas de plástico 21 e 22 têm por finalidade, por um lado, proteger o material de embalagem 10 da penetração de humidade e névoa do exterior e, também, a função crucial de tornar o material de embalagem selável pela denominada selagem térmica convencional, por meio da qual duas camadas de plástico em face uma da outra podem ser unidas sob o fornecimento de calor e pressão por fusão superficial. A operação de selagem térmica realiza juntas de ligação mecanicamente fortes, impermeáveis a líquidos, durante a conversão do material de embalagem em recipientes de embalagem acabados.

A camada de plástico exterior 22 que é aplicada sobre o material de embalagem 10 sobre o lado da camada de núcleo 16 que, no recipiente de embalagem acabado, se pretende que fique virada para o exterior, pode ser proporcionada com uma impressão adequada de natureza decorativa e/ou informativa para identificação de um produto embalado.

A partir do material de embalagem laminado produzido de acordo com a presente invenção, podem ser produzidas embalagens dimensionalmente estáveis impermeáveis que possuem propriedades superiores de barreira ao oxigénio gasoso, por emprego de máquinas de embalagem e enchimento conhecidas que, num processo contínuo, enchem e selam o material em embalagens acabadas 50. Um exemplo de um desses recipientes de embalagem convencionais 50 é apresentado na Fig. 4.

Unindo em primeiro lugar os bordos longitudinais de um material de embalagem laminado com a forma de uma teia 10 num tudo que é cheio com os conteúdos contemplados, separam-se em seguida embalagens individuais 50 da teia por selagem transversal repetida do tubo por baixo do nível do conteúdo. As embalagens 50 são separadas umas das outras por incisões nas zonas de selagem transversal e obtêm a configuração geométrica desejada, normalmente paralelepipedica, por meio de uma operação final de dobragem e selagem.

Deverá notar-se que os vários laminados de embalagem produzidos de acordo com a invenção podem compreender um número múltiplo de camadas em adição às mostradas nos desenhos. Será então óbvio para um perito na arte que o número de camadas pode variar e que a descrição das concretizações ilustradas não deve, portanto, ser considerada como restritiva da presente invenção.

A Fig. 5 ilustra esquematicamente uma secção transversal de um laminado de embalagem produzido de acordo com uma concretização simples da invenção, comportando o numeral de referência genérico 10a, enquanto a Figura 6a ilustra esquematicamente o processo (denominado 20a) de manufactura da estrutura da camada veículo utilizada no laminado 10a. O laminado 10a compreende uma camada veículo 11, cuja superfície tem uma textura lisa essencialmente não

absorvente. A camada veículo 11 pode ser um filme de plástico ou um papel fino que possua as ditas qualidades superficiais. Um substrato de papel fino que possua um peso superficial de cerca de 5-35 g/m<sup>2</sup> não é capaz de absorver muita da composição líquida de barreira, tanto porque é muito fino como porque esses papéis finos disponíveis comercialmente têm usualmente superfícies duras muito lisas e brilhantes. Um papel particularmente adequado para este fim é o denominado papel glassine o qual, no entanto é muito dispendioso em comparação com outros papéis disponíveis comercialmente. De um modo adequado, o papel pode ser papel Kraft MG (Munksjö) de desde cerca de 5 a cerca de 35 g/m<sup>2</sup> de peso superficial, indicando MG que o papel é liso numa superfície que é aquela onde o amido deve ser aplicado preferivelmente. Quando a composição barreira inclui amido ou um derivado de amido, a camada veículo 11 é muito preferivelmente um filme plástico ou um veículo de papel fino revestido com plástico uma vez que tem as propriedades superficiais mais vantajosas.

Uma camada fina de uma solução aquosa que compreende uma solução ou dispersão de amido e de um composto inorgânico laminar, é aplicada sobre o lado superior de uma teia de camada de substrato 11 que é então conduzida na direcção da seta de uma bobine de desenrolamento (não apresentada) para uma estação de revestimento 13a. A composição aquosa é preferivelmente aplicada por meio de tecnologia de revestimento de filme líquido, também denominada "revestimento por dispersão" ou "revestimento húmido" que é bem conhecida na arte anterior de revestimento de soluções e dispersões aquosas, mas são também exequíveis outros processos de revestimento de acordo com a invenção, dependendo da viscosidade da composição. A composição aquosa que inclui amido é aplicada preferivelmente numa quantidade tal que a camada barreira aplicada e seca 14 tem uma espessura/peso superficial de desde cerca de 0,5 a 3 g/m<sup>2</sup>.

A teia revestida com solução aquosa é conduzida para uma estação de secagem 15a na qual a teia é seca com o auxílio de um dispositivo de secagem para remoção da água da solução aquosa de amido aplicada. A secagem pode ser realizada por qualquer dispositivo de secagem convencional tal como um secador de infra-vermelhos (IV) ou um secador de ar.

Preferivelmente, a secagem tem lugar a uma temperatura de cerca de 80-100°C.

Da estação de secagem, a teia seca, que possui uma camada superior 14 de amido e composto inorgânico laminar, é conduzida para uma estação de extrusão em 23a na qual a teia e a camada barreira são ainda laminadas a uma camada de plástico 21. A laminação da superfície de amido à camada de plástico é realizada por meio de fusão superficial entre a camada de plástico e a camada que inclui amido 14 que é obtida por aplicação simultânea de calor e do plástico. Preferivelmente, é extrudido polímero fundido sobre a camada de amido seca, ao mesmo tempo que a teia é conduzida através do intervalo entre dois rolos de arrefecimento rotativos 24a, formando assim um laminado de embalagem acabado proporcionando as três camadas superiores do laminado de embalagem 10a, como mostrado por uma vista em secção transversal na Figura 5a, possuindo uma camada exterior de plástico 21 laminada com a camada de amido 14. O material de plástico extrudido é (preferivelmente) um polímero termoplástico, preferivelmente um polietileno e muito preferivelmente LDPE que permite uma conversão eficiente do laminado de embalagem 10a em embalagens dimensionalmente estáveis, impermeáveis, por selagem térmica. A temperatura de extrusão deve ser de, pelo menos, 200°C, preferivelmente desde cerca de 250°C a cerca de 330°C.

Em alternativa, a dita fusão superficial entre a camada de amido 14 e a camada de plástico 21 pode ser obtida por laminação de um filme pré-fabricado de termoplástico à camada de amido seca 14, por meio de aplicação simultânea de calor e pressão, preferivelmente, por meio da condução do substrato revestido com amido e do filme plástico em conjunto através do intervalo entre rolos quentes, em que a temperatura fornecida pelos rolos quentes é de, pelo menos 200°C e de até cerca de 350°C, preferivelmente desde cerca de 250°C até cerca de 330°C.

As três camadas laminadas assim produzidas podem então ser laminadas a um núcleo de cartão 16, como mostrado na Figura 5a, por meio de laminação por extrusão com uma camada intermédia 19 de polímero termoplástico, preferivelmente

polietileno, para produzir o laminado de embalagem 10a.

A Figura 5b ilustra esquematicamente uma secção transversal de um laminado de embalagem 10b produzido de acordo com outra concretização da invenção e a Figura 6b ilustra esquematicamente o processo (denominado 20b) para a produção do laminado 10b.

De acordo com esta concretização, a camada substrato ou veículo 11 é revestida em ambos os lados por uma composição aquosa de barreira da mesma forma que a descrita na concretização das Figuras 5a e 6a.

Consequentemente, o laminado de embalagem 10b, que foi produzido pelo processo da Figura 6b, compreende uma camada veículo 11 como definido acima, uma camada fina de composição barreira (14, 14') aplicada sobre cada um dos lados da camada substrato 11 e as camadas exteriores de plástico (21, 21') laminadas nos lados exteriores da camada barreira respectiva. No caso de amido na camada barreira, as camadas exteriores de plástico são aplicadas por meio de fusão superficial com a camada barreira de amido obtida por aplicação simultânea de calor como descrito acima. Com uma estrutura de camadas deste tipo deve ser obtido um efeito duplo de barreira a gases.

Assim, com o processo da Figura 6b, é aplicada uma camada fina de uma composição barreira aquosa a cada um dos lados de uma teia de uma camada veículo 11 que é conduzida na direcção da seta a partir de uma bobine de desenrolamento (não apresentada) para uma estação de revestimento 13a. Uma composição aquosa incluindo amido e um composto inorgânico laminar é aplicada preferivelmente por meio de tecnologia de revestimento de dispersão, numa quantidade tal sobre cada lado da camada de substrato 11 que as camadas de amido aplicadas e secas 14, 14' têm, cada uma, uma espessura/peso superficial compreendido entre cerca de 0,5 e cerca de 3 g/m<sup>2</sup>.

Uma composição aquosa que inclua PVOH e um composto inorgânico laminar é aplicada preferivelmente numa quantidade tal que as camadas de amido aplicadas e secas 14, 14' têm, cada uma, uma espessura/peso superficial compreendido entre cerca de 1 e cerca de 10 g/m<sup>2</sup>.

A teia revestida com solução aquosa é conduzida para uma estação de secagem 15b na qual a teia é seca com o auxílio de um dispositivo de secagem para remoção da água das camadas aplicadas de solução aquosa de amido. Preferivelmente, a secagem tem lugar a uma temperatura de cerca de 80-100°C, como descrito acima. Opcionalmente, a camada barreira seca é então curada a uma temperatura mais elevada como descrito acima.

Da estação de secagem a teia seca, que possui uma camada barreira superior 14 e uma camada barreira inferior 14', é conduzida por meio de um rolo de viragem 25 para uma estação de extrusão em 23b, na qual a teia é ainda revestida com uma camada de plástico em cada um dos lados. Assim, as camadas de plástico 21 e 21' são aplicadas por meio das extrusoras respectivas 26, 27 que operam em cada um dos lados da teia. O polímero fundido é extrudido sobre as camadas barreira secas ao mesmo tempo que a teia é conduzida através do intervalo entre dois rolos de arrefecimento rotativos 24b, em princípio como descrito acima, formando assim um laminado de embalagem acabado 10b como mostrado por uma vista em secção transversal na Figura 5b. O laminado 10b é unido com uma camada de núcleo e formado numa embalagem acabada como mostrado na Figura 4.

A Figura 5c ilustra assim esquematicamente uma secção transversal de um laminado de embalagem 10c produzido de acordo com uma concretização alternativa da invenção, enquanto a Figura 6c ilustra esquematicamente o processo (denominado 20c) de produção do laminado 10c.

Uma camada de núcleo de papel ou cartão para utilização na invenção tem geralmente uma espessura de cerca de 100 µm a cerca de 400 µm e um peso superficial de aproximadamente 100-500 g/m<sup>2</sup>, preferivelmente cerca de 200-300 g/m<sup>2</sup>.

De acordo com o processo 20c, uma primeira teia da camada de núcleo 16 é conduzida na direcção da seta a partir de uma bobine de desenrolamento (não apresentada) para uma estação de laminação por extrusão 28, na qual uma segunda teia da camada de substrato que possui uma camada seca de composição barreira aplicada sobre cada um dos lados 14 e 14', é sobreposta e laminada com a camada de núcleo por meio

de uma camada de laminação extrudida em fusão 19 de um polímero termoplástico, preferivelmente um polietileno e, muito preferivelmente LDPE.

A teia de núcleo laminado, camadas barreira e veículo 16' é conduzida para uma estação de extrusão 29 na qual uma camada exterior de termoplástico 21,22 tal como preferivelmente LDPE, é ainda extrudida sobre cada um dos lados do laminado 16, de tal forma que a camada barreira no lado exterior da camada de substrato 11 que é oposto ao lado que é laminado à camada de núcleo, assim como o lado oposto da camada de núcleo 16, são ambos revestidos pelo termoplástico extrudido, formando assim as camadas 21 e 22.

Os termoplásticos adequados para a camada exterior 14 são poliolefinas, preferivelmente polietilenos e muito preferivelmente polietilenos de baixa densidade como, por exemplo, LDPE, LDPE linear (LLDPE) ou polietilenos metaloceno catalisador de sítio singular (m-PE). A camada exterior 22, que eventualmente forma o exterior do recipiente de embalagem fabricado a partir do laminado de embalagem pode, em alternativa, ser aplicado sobre a teia de núcleo 16 num passo antes dos passos de revestimento e secagem da composição barreira.

A Figura 5d ilustra esquematicamente uma secção transversal de um laminado de embalagem 10d, produzido de acordo com outra concretização da invenção, enquanto a Figura 6d ilustra esquematicamente o processo (denominado 2d) de produção do laminado 10d. O laminado de embalagem 10d é fabricado por aplicação e secagem de uma camada fina de uma composição aquosa de barreira que compreende uma dispersão ou solução de um polímero e um composto inorgânico laminar 14 sobre o lado superior de uma camada veículo 11 que é constituída por um filme plástico, tal como descrito no processo 20a acima, num passo inicial.

De acordo com o processo 20d, uma primeira teia da camada de núcleo 16 é conduzida na direcção da seta de uma bobine de desenrolamento (não apresentada) para uma estação de extrusão 28' na qual uma segunda teia da camada veículo 11 que possui uma camada seca de composição barreira aplicada

sobre um dos lados, é sobreposta de tal forma que a camada barreira 14 é dirigida na direcção da camada de núcleo e laminada à camada de núcleo por meio de uma camada de laminação extrudida em fusão intermédia de um polímero termoplástico, preferivelmente um polietileno e, preferivelmente LDPE. A camada veículo 11, i.e. o filme plástico pode formar uma camada exterior do laminado de embalagem para ser dirigido para o interior num recipiente de embalagem produzido a partir dele, proporcionando assim uma camada interna do recipiente. Numa estação de extrusão final 29', a camada de termoplástico exterior 17 é aplicada por meio de revestimento por extrusão.

Um problema dos laminados descritos, por exemplo, em WO97/16312 é que a sua produção requererá maquinaria completamente diferente no processo de laminação e conversão, da utilizada nos laminados de cartão utilizando folha de alumínio como barreira contra gases que estão em utilização convencional. Esses laminados de embalagem são preparados por laminação por extrusão de um substrato de cartão à folha de barreira, utilizando polietileno. Em contraste, tal como pode ser visto do acima exposto, uma camada veículo de plástico ou papel fino comportando uma composição de barreira que compreende um polímero de ligação de hidrogénio e um revestimento de composto inorgânico laminar numa ou em ambas as faces, com ou sem plásticos já aplicados à camada de amido ou a uma ou ambas as faces, pode simplesmente substituir a folha de alumínio em maquinaria convencional com ajustamentos mínimos. A preparação do material veículo comportando uma barreira contra gases pode ser efectuada de forma completamente separada noutra instalação e se for necessário uma linha de conversão existente numa fábrica pode ser prontamente adaptada para utilização dos novos materiais.

Assim, uma vantagem importante de uma concretização preferida do processo ilustrado é que os passos de aplicação e secagem da composição líquida de barreira contra gases podem ser realizados fora da linha de processamento de laminação, evitando assim modificações dispendiosas e reconstrução do equipamento de laminação no fabrico de laminados de embalagem que possuam uma camada de núcleo. Aplicando a camada barreira sobre uma camada veículo fina tal

como um filme plástico ou um papel fino que possua uma superfície lisa essencialmente não absorvente, na laminação subsequente com mais camadas de plástico e uma camada de núcleo, a operação de laminação pode ser realizada utilizando o mesmo equipamento e processo que os utilizados actualmente, na laminação por exemplo de folha de alumínio e camadas internas.

A partir de brancos em forma de folha ou teia, preferivelmente pré-corrugados e decorados com cor do laminado de embalagem 10, são produzidas embalagens dimensionalmente estáveis impermeáveis a líquidos do tipo descartável após uma única utilização, de acordo com tecnologia convencional de formação, enchimento e selagem ("form-fill-seal"), de acordo com a qual as embalagens são formadas, cheias e seladas por meio de máquinas modernas e racionais de embalagem e enchimento. A partir de, por exemplo, uma teia do laminado de embalagem, são produzidas embalagens desse tipo em que a teia é primeiro reformada num tubo, sendo ambos os bordos longitudinais unidos um ao outro por selagem térmica numa junta de selagem térmica longitudinal sobreposta. O tubo é cheio com os conteúdos pertinentes, por exemplo alimento líquido e é dividido em embalagens individuais por selagens transversais repetidas do tubo, transversalmente ao longo do eixo longitudinal do tubo, por baixo do nível dos conteúdos no tubo. As embalagens são por fim separadas umas das outras por incisões transversais ao longo das selagens transversais, formando assim embalagens fechadas com a forma de almofadas. As embalagens com a forma de almofadas podem ser distribuídas tal qual ou podem receber primeiro uma determinada forma geométrica, normalmente uma forma paralelepipedica por uma operação adicional de formação e selagem térmica de uma maneira conhecida per se.

Utilizando os processos e materiais descritos acima por aplicação de uma composição de barreira aquosa que compreende uma dispersão/solução de amido ou de um derivado e um composto inorgânico laminar sobre uma camada de substrato para suporte da camada barreira que consiste num material escolhido especificamente em combinação com a secagem e laminação subsequentes a uma camada de plásticos por fusão térmica da superfície do plástico, são obtidas propriedades

de barreira ao oxigênio gasoso altamente melhoradas em laminados de embalagem em comparação com os de WO 97/16312. O melhoramento nas propriedades de barreira a gases da camada barreira laminada melhorou radicalmente para uma denominada barreira excelente de alta eficiência. Os melhores resultados de barreira para gases foram obtidos quando a camada de substrato consiste num polímero ou tem uma superfície revestida com polímero, mas também uma camada fina de papel que possui um peso superficial de aproximadamente 7-35 g/m<sup>2</sup> com superfícies suaves, essencialmente não absorventes proporcionará propriedades de barreira a gases melhoradas em comparação com as anteriormente conhecidas em ligação com composições que incluem amido.

As propriedades ótimas de barreira a gases no caso de uma composição barreira que compreende amido são obtidas quando se utiliza uma camada veículo de plástico ou que possui uma superfície de plástico, o que se crê ser pelo menos parcialmente o resultado da qualidade da superfície, i.e. lisura e repelência de líquidos. Apesar do mecanismo do efeito obtido utilizando uma interface ligada por fusão entre camadas de polímero, amido e plástico não estar completamente compreendido, as propriedades ótimas de barreira contra gases podem ser apenas parcialmente o resultado de existir uma tal interface formada em ambos os lados da camada que contém amido, uma vez que a camada barreira à qual a composição que contém amido é aplicada é uma camada de plástico e o mesmo tipo de fenómeno pode ocorrer nesta interface durante a aplicação de calor às camadas que contém amido e às camadas de plástico.

Uma camada barreira contra gases que contenha amido de acordo com a invenção é aplicada vantajosamente numa quantidade compreendida entre cerca de 0,5 e 5 g/m<sup>2</sup>, de peso seco. Em quantidades inferiores a 0,5 g/m<sup>2</sup>, as tolerâncias da espessura da camada, assim como as propriedades de barreira a gases tornar-se-ão menos fiáveis. Por outro lado, em quantidades que excedam cerca de 3 g/m<sup>2</sup>, os riscos de a camada barreira à base de amido se poder tornar frágil e inflexível aumentarão. No entanto, quantidades aplicadas de até cerca de 5 g/m<sup>2</sup>, peso seco, são possíveis e para alguns tipos de embalagens e utilizações podem mesmo ser aceitáveis

quantidades maiores. A propriedade de barreira a gases da camada de composição de amido melhora geralmente com o aumento da espessura. A quantidade aplicada de amido óptima e preferida varia entre cerca de 1,5 e cerca de 2 g/m<sup>2</sup>.

#### Exemplo de Preparação 1

Uma dispersão aquosa de cerca de 1-5% em peso de partículas minerais com a forma de flocos exfoliadas (naturais, por exemplo, Montmorilonite ou sintéticas, por exemplo, Laponite) tendo uma razão de aspecto de cerca de 50-5000, é misturada com uma solução aquosa de cerca de 5-30% em peso de PVOH (com um peso molecular de 16000-200000 g/mol e um grau de saponificação de 95-100%) a 60-90°C durante 2-8 horas. A dispersão de partículas minerais laminares exfoliadas pode ser estabilizada por meio de um aditivo estabilizador. Em alternativa, as partículas minerais laminares são exfoliadas na solução de PVOH a 60-90°C durante 2-8 horas. Adiciona-se dispersão aquosa de copolímero de ácido acrílico e etileno à mistura aquosa de PVOH e partículas minerais. A mistura resultante é revestida por dispersão entre desde cerca de 1 a cerca de 10 g/m<sup>2</sup>, com base no peso de revestimento seco, sobre uma camada veículo de papel revestido com um plástico fino. O revestimento húmido é aplicado como uma solução/dispersão em água e seco a uma temperatura da superfície da teia de 100-150°C, seguido por cura a 170-190°C.

#### Exemplo de Preparação 2

Na preparação do elemento de material barreira/material veículo, foi preparado amido para utilização em revestimento a partir de um estado de pó seco, por mistura de 10% em peso de amido com água à temperatura ambiente para formar uma pasta.

Uma dispersão aquosa de desde cerca de 1-5% em peso de partículas minerais com a forma de flocos exfoliadas (naturais, por exemplo, Montmorilonite ou sintéticas, por exemplo, Laponite) tendo uma razão de aspecto de cerca de 50-5000, é misturada com a solução/dispersão aquosa de amido a 60-90°C durante 2-8 horas. A dispersão de partículas

minerais laminares exfoliadas pode ser estabilizada por meio de um aditivo de estabilização. Em alternativa, as partículas minerais laminares são exfoliadas na pasta de amido a 60-90°C durante 2-8 horas.

A pasta resultante de amido e partículas minerais foi aquecida com mistura a uma temperatura entre 90 e 95°C e mantida a essa temperatura durante 30 minutos. Durante o aquecimento o amido aumentou de volume.

Se possível, por exemplo com Raisamyl 306 (Raisio), o amido foi arrefecido até à temperatura ambiente antes de ser utilizado no revestimento. No entanto, nos casos em que isto provocaria a gelificação do amido, por exemplo com CERESTAR, a composição de amido foi revestida a quente (60°).

Um peso húmido de aproximadamente dez vezes o peso de revestimento seco desejado foi aplicado à camada veículo na forma de teia por meio de um processo de revestimento de revestimento/dispersão de filme líquido.

Para a composição que contém amido foi utilizado um primeiro estágio de secagem utilizando aquecimento por IV até uma temperatura da superfície da teia de 80 a 100°C, para acelerar o processo de secagem seguido por um passo de secagem por ar quente, no qual o revestimento de amido foi seco com ar quente a uma velocidade de teia de 1 m/minuto a uma temperatura de 110°C. Em geral, uma temperatura da superfície da teia de 80 a 110°C é adequada, dependendo da velocidade da linha.

Preferivelmente, a camada de amido seca foi revestida por extrusão com LDPE. Cerca de 25 g/m<sup>2</sup> de LDPE foram extrudidos sobre a camada de amido seco a cerca de 200 ml/minuto, 325°C, rolo de arrefecimento a 10-15°C, tal como acima. O LDPE extrudido atinge a teia imediatamente antes de entrar entre o rolo de arrefecimento e o rolo de contra-pressão.

Será óbvio para um perito na arte que a presente invenção não se restringe à concretização ilustrada, mas que podem ser efectuadas várias modificações e alterações sem

sair do âmbito do conceito inventivo, tal como este é definido nas reivindicações apensas. Por exemplo, as estruturas de material de embalagem ilustradas são naturalmente não restringidas ao número ilustrado de camadas, mas este número pode ser tanto maior como menor e pode também ser livremente variado em resposta ao campo de utilização desejado para o material de embalagem.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um material de embalagem laminado (10) que compreende uma camada de núcleo (16) de papel ou cartão e uma camada barreira (14) aplicada sobre um dos lados da camada de núcleo, caracterizado por uma composição líquida de barreira que inclui uma dispersão ou solução de um polímero e um composto inorgânico laminar ser aplicada como camada barreira (14) sobre pelo menos um lado de uma camada veículo (11), o referido pelo menos um lado da camada veículo tendo uma lisura de até 200 Bendtsen, e por ser seca durante o aquecimento para remoção do dispersante ou solvente, após o que a camada veículo (11) com a camada barreira seca (14) aplicada é combinada e unida permanentemente com um lado da camada de núcleo (16).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o dito composto inorgânico laminar ser disperso até um estado exfoliado e deslaminado na composição líquida de barreira e na camada barreira seca.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a dita camada barreira (14) ser aplicada por meio de revestimento de filme líquido com uma composição líquida de polímero de barreira, incluindo adicionalmente um composto inorgânico laminar.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado por a camada barreira (14) incluir de cerca de 1 a cerca de 30% em peso do composto inorgânico laminar, com base no peso de revestimento seco.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado por a camada barreira (14) incluir de cerca de 70 a cerca de 99% em peso de polímero, com base no peso de revestimento seco.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado por a quantidade de composição líquida de barreira a gases revestida sobre a camada veículo ser de cerca de 1 a cerca de 10 g/m<sup>2</sup>, com base no peso de revestimento seco.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, caracterizado por a composição líquida de barreira a gases aplicada como camada barreira (14) incluir um polímero com grupos funcionais hidroxilo.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o dito polímero com grupos funcionais hidroxilo ser seleccionado de entre poli(álcool vinílico) álcool etilenovinílico, amidos, derivados de amido, carboxilmetilcelulose e outros derivados de celulose, ou uma mistura de dois ou mais destes.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado por a dita composição líquida de barreira a gases aplicada como camada barreira (14) ser seca e curada opcionalmente, a uma temperatura de aproximadamente 80-230°C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado por a dita composição líquida de barreira a gases aplicada como camada barreira (14) incluir também um polímero com grupos funcionais ácido carboxílico.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o dito polímero com grupos funcionais ácido carboxílico ser seleccionado de entre copolímero de etileno e ácido acrílico e copolímero de etileno e ácido metacrílico ou misturas destes.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a dita camada barreira (14) consistir substancialmente numa mistura de poli(álcool vinílico), copolímero de etileno e ácido acrílico e o composto inorgânico laminar.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado por a camada barreira (14) consistir substancialmente numa mistura de amido ou derivado de amido e o composto inorgânico laminar.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a camada barreira seca (14) ser curada a uma temperatura da superfície da teia de até 190°C.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a composição líquida de barreira ser aplicada como uma camada barreira (14), ser seca a uma temperatura de superfície da teia de 140 a 160°C e ser curada a uma temperatura de superfície da teia de 170 a 190°C.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a dita camada veículo (11) consistir em papel.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a dita camada veículo (11) consistir em papel com uma gramagem de aproximadamente 5-35 g/m<sup>2</sup>.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a dita camada veículo (11) consistir em papel revestido com plástico.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a camada veículo (11) que comporta pelo menos uma camada barreira (14) ser combinada e unida com a camada de núcleo por extrusão de uma camada de termoplástico (19) entre ambas.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a camada veículo (11) comportar uma dita camada barreira (14) num dos seus lados e ser combinada com a camada de núcleo (16) por extrusão de uma camada de termoplástico entre a camada veículo e a camada de núcleo.

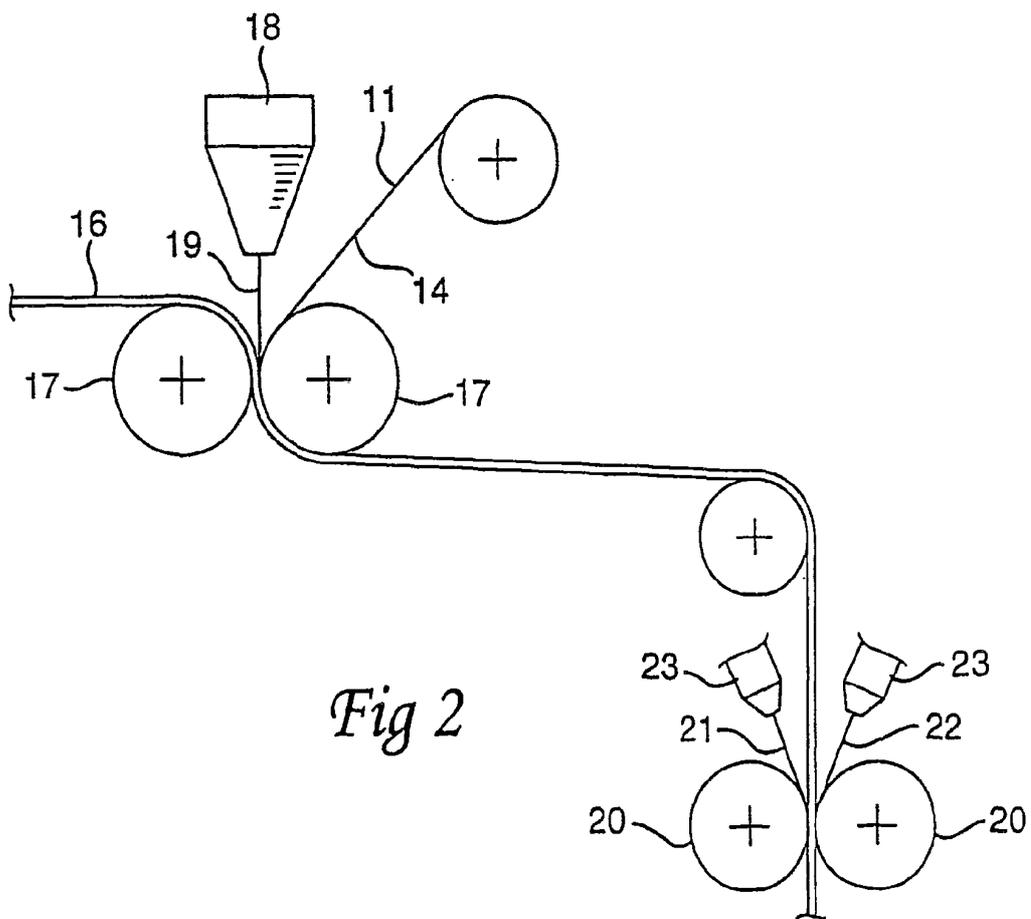
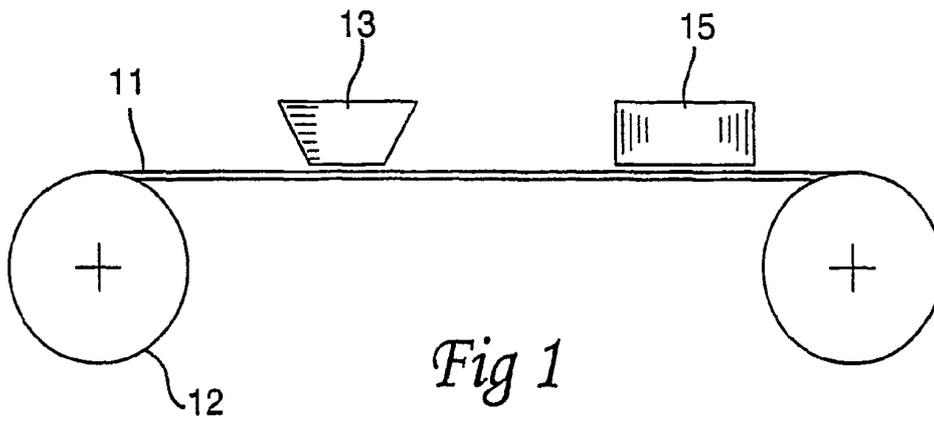
21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por ser aplicada uma camada exterior (21) de termoplástico sobre a camada barreira (14) por meio de extrusão.

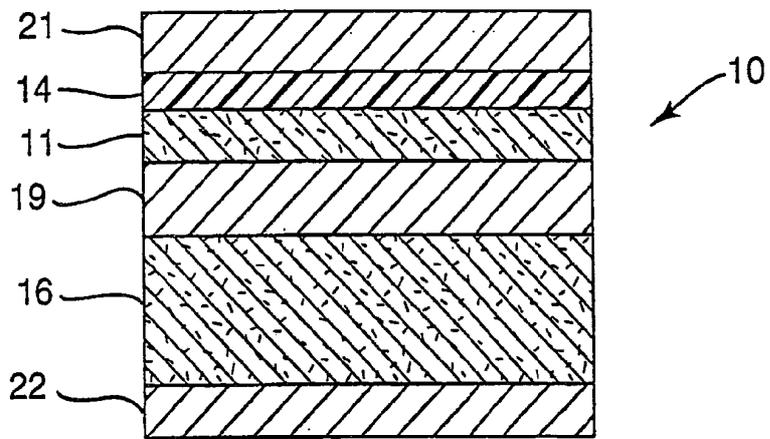
**22.** Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por a camada veículo (11) comportar uma dita camada barreira (14) num ou em ambos os lados e ser combinada com a camada de núcleo por extrusão de uma camada de termoplásticos (19) entre a camada de núcleo e a dita camada barreira.

**23.** Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a camada veículo comportar uma dita camada barreira em ambos os seus lados e por ser aplicada uma camada de termoplástico à camada exterior do material barreira por extrusão.

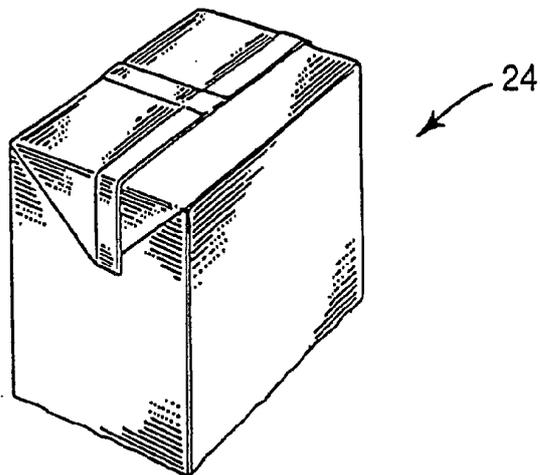
**24.** Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a camada (19) de plástico aplicada entre a camada de núcleo (16) e a camada veículo (11) ou uma dita camada barreira (14) incluir uma substância que actua como barreira à luz.

Lisboa,

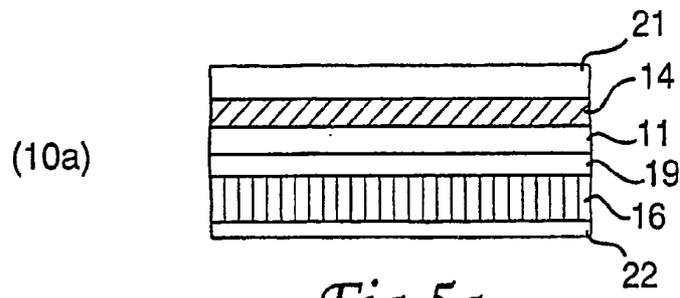




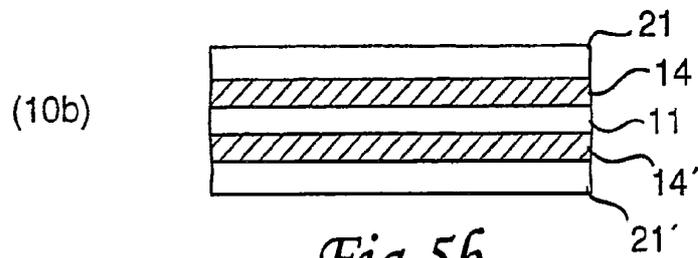
*Fig 3*



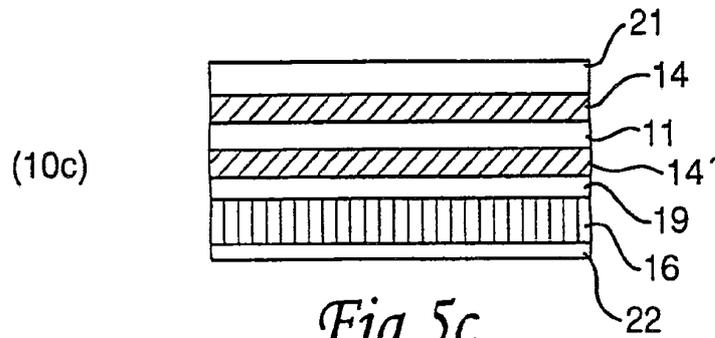
*Fig 4*



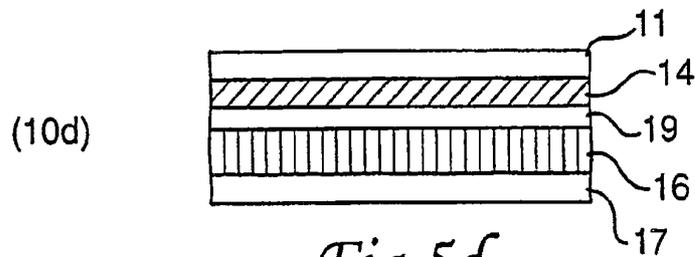
*Fig 5a*



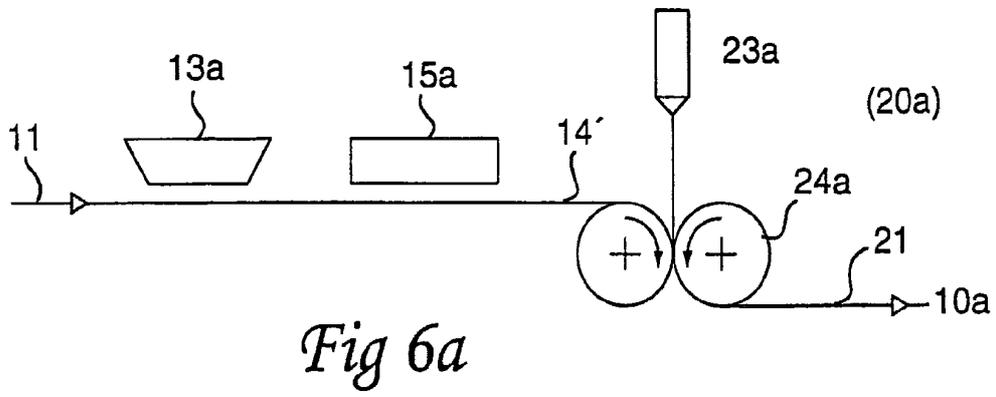
*Fig 5b*



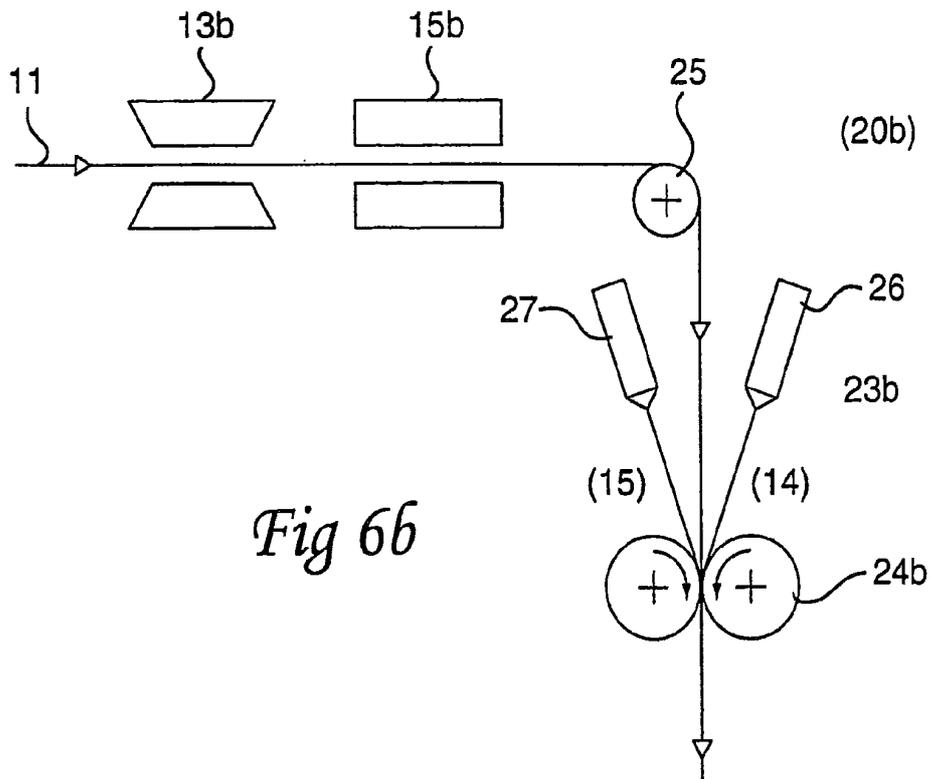
*Fig 5c*



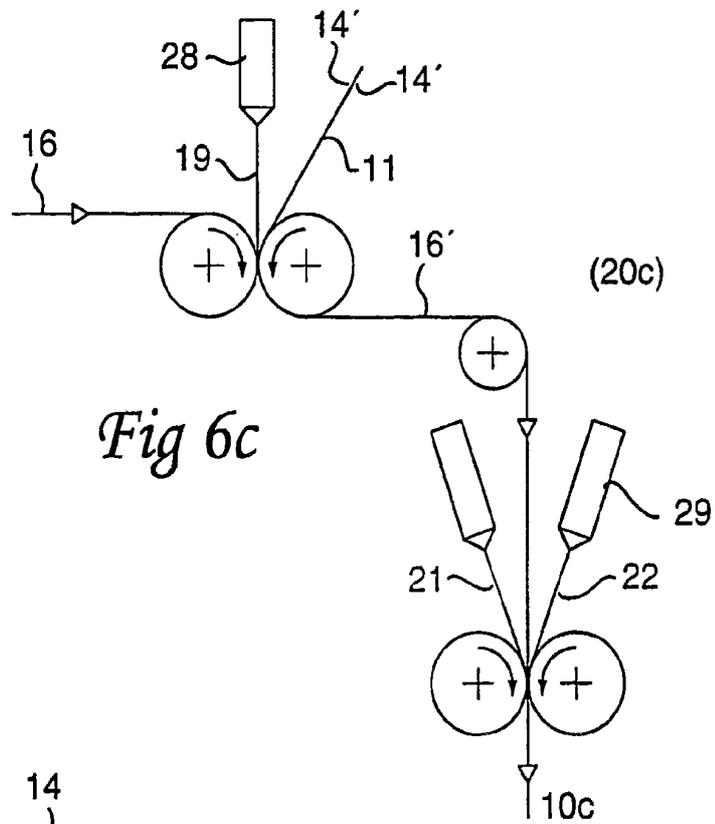
*Fig 5d*



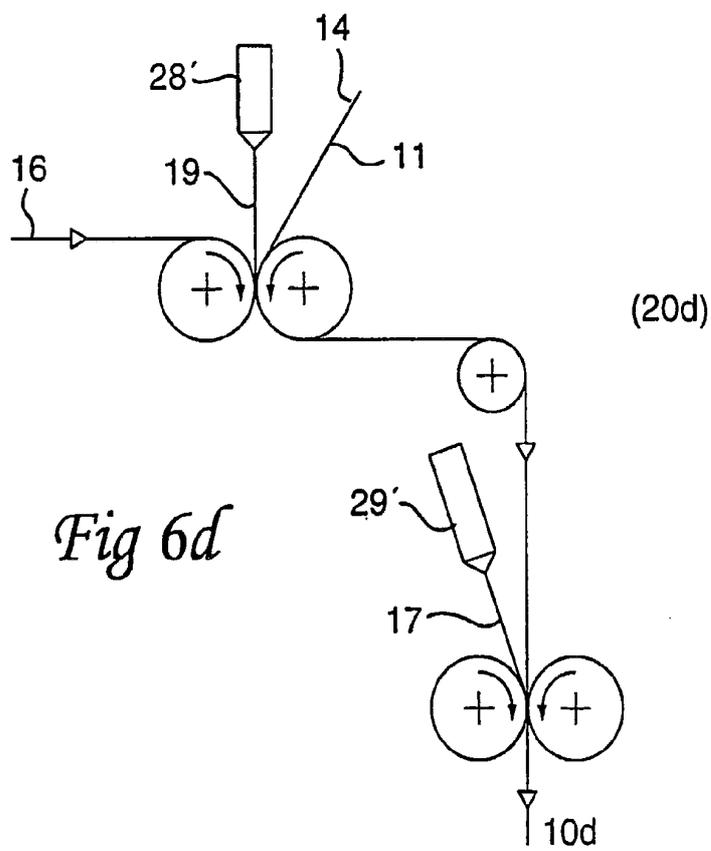
*Fig 6a*



*Fig 6b*



*Fig 6c*



*Fig 6d*