



**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

**PATENTE DE INVENCION**

PCT  
05-129491

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

Laminado Plastico de  
empaque con barrera  
de gas.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B32B7/02; 27/08; B65C9/25

71. SOLICITANTE

Tetra Laval Holdings - l  
Finance S.A

DOMICILIO

Pully

74. APODERADO

Patricia Campos Jaramillo

22. BOGOTÁ, D. C.,

Dic 23/05.

# PETITORIO

**Industria y Comercio**  
SUPERINTENDENCIA

## FORMULARIO ÚNICO DE S PC

### ENTRADA EN FASE NACIONAL

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05129491 00000000

Folios: 68

Fecha (IMP): 2005-12-23 12:53:00

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411-PATENTE/

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO (COPIA)

Folios: 68

Radicación : 05129491 00000000

Fecha (IMP): 2005-12-23 12:53:00

Tramite : 011 PCI-PATENTE 3/0 FASE NACI 42: PRESENTE

Dependencia: 002 DIVISION DE MARCAS Y DISEÑOS

①

#### SOLICITUD DE :

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

②

**SOLICITANTE**  
(71)

Nombre: **TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.**

Dirección: **Avenue General-Guisan 70 CH-1009**

Nacionalidad o Domicilio: **FULLY**  
Lugar de Constitución:

Teléfono:

Fax:

E-mail:

#### IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

③

**REPRESENTANTE**  
**O APODERADO**

Nombre: **PATRICIA CAMPO JARAMILLO**

Dirección: **Cl. 114 no. 9-01 T.A. Ofc 508**

Teléfono: **6291770**

Fax: **6291805**

E-mail:

#### IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número **35462711** TP **41788**

④

**INVENTOR (ES)**  
(72)

Nombre:

Dirección: **(VER HOJA ANEXA)**

Nacionalidad o Domicilio

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/US2004/022124**

Fecha **Julio 12 2004**

Publicación Internacional No. **NO 2005/007518 A2**

Fecha **Enero 27 2005**

⑥ Título (54)

**LAMINADO PLASTICO DE EMPAQUE CON BARRERA DE GAS**

⑦ Clasificación Internacional (51)

**B32B3/02; 27/08; B65C9/25.**

⑧ Prioridad

SI ☒

NO ☐

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

US

18 07 2003

60/487.946

US

18 12 2003

60/530.231

⑨ Comprobante de pago No.

**97.480**

Fecha **Diciem 23/05**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
27 January 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 2005/007518 A2

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: B65D

(21) International Application Number:  
PCT/US2004/022124

(22) International Filing Date: 12 July 2004 (12.07.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60487,946 18 July 2003 (18.07.2003) US  
60530,231 18 December 2003 (18.12.2003) US

(71) Applicants (for all designated States except US): TETRA  
LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A. [CH/CH]; Av-  
enue Général-Guisan 70, CH-1009 Pully (CH). TETRA  
PAK INC. [US/US]; 33 West Wacker Drive, 15th Floor,  
Chicago, Illinois 60606 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BÜRKL, Monika

[CH/CH]; Petite Route 2, CH-1061 Villars-Mendraz  
(CH). CHIQUET, André [CH/CH]; Route des Dailles  
41, CH-1752 Villars-sur-Glane (CH). GOLAY, Richard  
[CH/CH]; Avenue du Lavaux 10, CH-1009 Pully (CH).

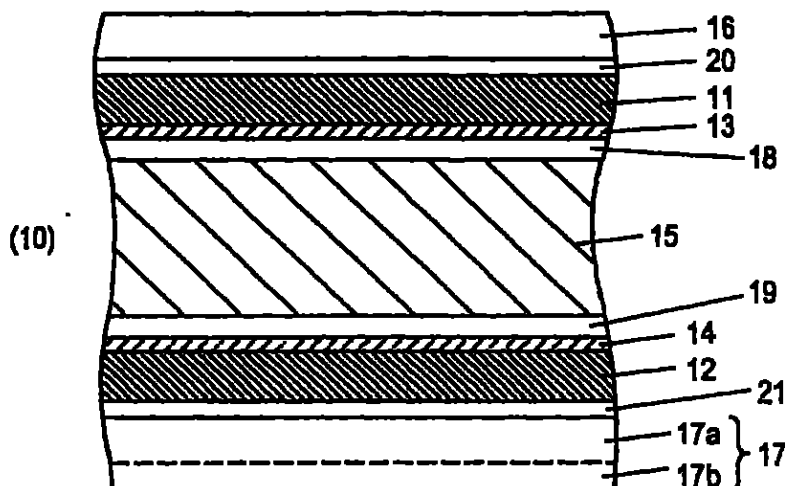
(74) Agents: SWECKER, Robert, S. et al.; Burns, Doane,  
Swacker & Mathis, LLP, P. O. Box 1404, Alexandria, Vir-  
ginia 22313-1404 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

(54) Title: PLASTIC GAS BARRIER PACKAGING LAMINATE



(57) Abstract: The invention relates to a gas barrier packaging laminate (10) having durability to stress crack formation and yet a bending stiffness and good integrity between the laminate layers, comprising outer layers of heat-sealable polyolefin (16, 17), two polymer carrier layers (11, 12) each being coated with a SiO<sub>x</sub> gas barrier layer (13, 14), wherein the two polymer carrier layers with SiO<sub>x</sub> layers are laminated to each other by means of an intermediate polymer layer (15), which includes a thermoplastic polymer having high elastomeric properties. The required stiffness of the packaging laminate is obtained by forming a structural sandwich construction with two stiff carrier layers separated by a relatively thick lower density intermediate layer. Preferably, the thickness of the intermediate polymer layer (15) constitutes from about 30 to about 55% of the total thickness of the packaging laminate (10). The invention also relates to a packaging container such as a pouch or similar manufactured from the packaging laminate and to a method of manufacturing of the packaging laminate.



European (AT, BB, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

**Published:**

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

## PLASTIC GAS BARRIER PACKAGING LAMINATE

### TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a gas barrier packaging laminate having  
5 durability to stress crack formation and yet a bending stiffness and good integrity  
between the laminate layers, comprising outside layers of heat-sealable olefin  
polymer, a first gas barrier layer of SiO<sub>x</sub>, coated onto a first polymer carrier layer  
and a second gas barrier layer of SiO<sub>x</sub>, coated onto a second polymer carrier layer,  
and an intermediate polymer layer laminated between the first and the second gas  
10 barrier coated polymer carrier layers. The invention also relates to a method of  
manufacturing the packaging laminate and to packaging containers produced from  
the packaging laminate.

### BACKGROUND OF THE INVENTION

15 On the market today, there is an increasing demand for packages for  
beverage and liquid food of the type that are single-use disposable plastic pouches,  
preferably at least partly, at some portion of the package, transparent to display the  
contents to the consumer when exposed on the shelf, e.g. in the food store. Most  
commonly such packages are provided with a straw for direct drinking or a pull-tab  
20 for opening and pouring of the contents. Such packages do not have the advantage  
of having the dimension and grip stability of the more common paperboard  
packaging laminate drink packages of the Tetra Brik® - type. However, they have  
the image of a more positive environmental profile in many countries, with the  
argument that the amount of used packaging material as well as the volume of the  
25 emptied package is very small and because it may be recyclable with other similar  
flexible plastic items. Furthermore, the traditional Tetra Brik-type packages have an  
oxygen barrier layer of aluminium foil, which in some countries is less desirable and  
which also makes a transparent package impossible.

In the high-speed, continuous packaging processes well known for the  
30 paperboard packages of the Tetra Brik® -type, a web of the packaging laminate is  
continuously formed into a tube, filled with contents and sealed off to pillow-shaped  
packaging containers by a simultaneous heat sealing and cutting operation. The

- 2 -

pillow-shaped packaging container is then normally foldformed into a parallelepipedic packaging container. The main advantage of this continuous tube-forming, filling and sealing packaging process concept is that the web may be sterilized continuously just before tube-forming, thus providing for the possibility of an aseptic packaging process, i.e. a process wherein the liquid content to be filled as well as the packaging material itself are reduced from bacteria and the filled packaging container is produced under clean circumstances such that the filled package may be stored for a long time even at ambient temperature, without the risk of growth of microorganisms in the filled product. An important factor for long-term storage is of course also the gas barrier properties of the filled and sealed packaging container, which in turn is highly dependent on the gas barrier properties of the packaging laminate itself but also on the qualities of the seals and of the opening arrangement of the final package. Another important advantage of the Tetra Brik® -type packaging process is, as stated above, the possibility of continuous high-speed packaging, which has considerable impact on cost efficiency. The pouch-type drink packages available today on the market, are however, typically manufactured by other non-aseptic, more complex and expensive processes of less continuous character.

In the prior art it is also known to apply gas barrier coatings of SiOx onto a substrate by means of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The advantages with a SiOx gas barrier layer compared to other gas barrier materials are firstly that it has a positive environmental profile, secondly, that it is not affected, i.e. the barrier properties remain intact, when in contact with surrounding moisture or liquid, it is transparent and since it is applied in very thin layers, also flexible and resistant to cracking when bent or folded.

It is known from EP-A-385054 to laminate two gas barrier layers of a silicon compound, such as silicon dioxide, facing each other, by means of an intermediate adhesive layer. This document, however, is silent on the resistance to stress crack formation and the laminate layer integrity at mechanical stress and the stiffness properties of the laminate and does not describe an intermediate layer providing a shock absorbing but yet stiffening effect to the laminate. Moreover, the silicon

dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) layers described are very different from the PECVD-coated layers of  $\text{SiO}_x$  intended according to this invention.

There is thus a need for a thin, gas-tight, metalfoil-free packaging laminate having suitable properties for an aseptic, continuous high-speed packaging process similar to the Tetra Brik Aseptic® packaging process. Important factors in such a process are the stiffness, elasticity and integrity of the packaging laminate. If the laminate web is too flexible and easy to displace in the high-speed tube-forming operation, the process will not be able to run safely and continuously. On the other hand, if the packaging laminate is too thick in order to obtain the required stiffness and durability, it may be difficult to manage in the fold-forming operation, and if it is not elastic and having shock absorbing properties during transport and handling, it will be prone to cracking and lose its integrity due to mechanical stress. Moreover and naturally, the cost-efficiency of the material itself will be reduced with increasing thickness. The pouch-type drink packages available today on the market often have a laminated structure including a single gas barrier layer of, for example, an ethylene vinyl alcohol polymer (EVOH), and do not have the requirements on stiffness properties according to the present invention.

It is therefore an object of the present invention to provide a packaging laminate that alleviates the above discussed disadvantages and problems.

It is an object of the present invention to provide a non-foil packaging laminate, having gas barrier properties suitable for aseptic packaging and long-term storage, as well as sufficient bending stiffness and integrity and resistance to stress crack formation at mechanical stress to be suitable for continuous, high speed packaging of liquid foods by means of a continuous tube-forming process and to provide packages durable to repetitive stress during transport and handling.

It is a further object of the invention to provide a packaging laminate film having such required stiffness and durability but being sufficiently thin for foldforming of the package at at least one end of the package.

It is a still further object of the invention to provide a packaging laminate film having the above properties but also being transparent for attractive appearance of a package produced from the laminate.

- 4 -

The invention is also directed to a packaging container filled with beverage or liquid food produced from the packaging laminate of the invention as well as to a method of manufacturing of the laminated packaging material of the invention.

## 5 SUMMARY OF THE INVENTION

The above mentioned object is achieved by means of an intermediate polymer layer laminated between the first and the second gas barrier coated polymer carrier layers. The intermediate polymer layer includes a thermoplastic polymer with high elastomeric properties and having a relatively fair bending stiffness. The  
10 whole packaging structure combines both advantages of a structural sandwich construction and of a shock absorber to obtain a film with good bending stiffness and keeping its integrity in aggressive transport conditions.

The facings of a sandwich panel, here represented by the two polymer carrier layer films, act similarly to the flanges of an I-beam, resisting the bending loads and increasing the bending stiffness of the structure, by being distanced from each other  
15 by an intermediate layer. However, unlike an I-beam structure, the lower density core in addition gives continuous support to the flanges or facings.

It has been observed, that the elastomeric property of the intermediate layer increases the resistance of the package to crack formation during cyclic loading, i.e. exposure to repeated stresses or vibrations such as might be the case during  
20 transport, by absorbing the mechanical stresses with elastical, reversible deformations.

The solution to the above mentioned problem and need, is thus to provide a thin, packaging laminate with good gas barrier properties by means of laminating the  
25 two polymer carrier layer films, coated with the SiO<sub>x</sub> gas barrier layers, into a construction with an intermediate, distancing layer including a thermoplastic polymer with high elastomeric properties and having a relatively fair bending stiffness, the laminate further having outer heat sealable layers of thermoplastic polymer.

30 Preferably, the polymer carrier layers comprise polyester, polyamide or polypropylene materials and therefore have a certain degree of inherent stiffness, however, other relatively stiff polymers may also be employed for the carrier layers

according to the invention. More preferably, they are oriented films and thus have a higher degree of crystallinity than non-oriented polymer films. The structural sandwich construction of two relatively stiff carrier layers laminated to each side of such an intermediate polymer layer comprising a thermoplastic polymer with high elastomeric properties provides for a laminate having good resistance to cracking during repeated mechanical stress and surprisingly good bending stiffness in relation to its thickness. In addition, the arrangement of the two PECVD-deposited SiO<sub>x</sub>-layers has proved to result in a much more than two-fold increased gas barrier, compared to a laminate or film containing merely one SiO<sub>x</sub>-layer. Thus, the construction having a distancing intermediate layer also acting as a "buffer" for penetration of gas, in particular oxygen gas, provides for surprisingly improved gas barrier properties, which prove a synergistic effect resulting from this particular construction. Thus, the laminate has excellent gas barrier properties and is both economical and easy to handle in a high speed, continuous packaging process.

15. Preferably, the thickness of the intermediate layer does not constitute more than from about 30 to about 55 % of the total thickness of the packaging laminate; more preferably from about 35 to about 50 %.

Preferably, the thickness of the carrier layers constitutes from about 5 to about 20, more preferably from about 5 to about 16 % of the total packaging laminate. The carrier layers do not contribute to the total bending stiffness of the packaging laminate only by their mere thickness, but also by their interaction with the relatively thicker distancing intermediate layer.

Preferably, the carrier layer of oriented polymer is a premanufactured film of polyester, polyamide (PA) or polypropylene (PP), such as a cast or co-extrusion cast film or more preferably a mono- or biaxially oriented polyethyleneterephthalate (PET), polyethylenenaphthenate (PEN), polyamide (PA), polypropylene (PP) polymer film or a multilayer film comprising a substrate surface layer of such a polymer or a multilayer film comprising at least one such mono- or biaxially oriented layer. By using premanufactured oriented polymer films as the carrier layers, it is ensured that they have some inherent bending stiffness relative to other layers in the laminate that are extrusion or coextrusion laminated, also at lower thicknesses.

- 6 -

Also preferably, the polymer of the intermediate layer is a very low density polyethylene (VLDPE), ultra low density polyethylene (ULDPE), ethylene-based co-polymer or terpolymer, polyolefin-based elastomer or plastomer. More preferably, the polymer of the intermediate layer is a polyethylene copolymer or is  
5 VLDPE or ULDPE either alone or in a blend with another olefin polymer component, such as high density polyethylene (HDPE), medium density polyethylene (MDPE), polypropylene (PP) or copolymers of polypropylene. The other polyolefin component of the blend may be included by up to 35 weight %. A particularly well functioning example of a shock absorbing polymer is "Attane ®"  
10 VLDPE from Dow.

Thus, preferably, the polymer of the intermediate layer is a thermoplastic polymer with high elastomeric properties and ability to provide a relatively fair bending stiffness to the laminate, which imparts to the pouch or walls of the packaging laminate flexibility enough to absorb and dampen energy of impacts,  
15 without leading to ruptures and leaking along sealing areas, e.g., the transversal top sealing of a wedge-like pouch, and the polymer of the carrier layer is an oriented polypropylene, or preferably, an oriented polyester or polyamide.

Comparative simulation transport tests (more severe, however, than normal reality transport conditions) were carried out on packages made from laminate  
20 structures according to the invention having exactly the same outermost sealing layers, two SiOx-coated carrier layers of the same thickness and type and an intermediate layer having the same thickness in all tests. The packages were all produced in the same way. The only difference between the packages tested was that the intermediate layer of the laminate structures was made of VLDPE in some  
25 cases, compared to LDPE in some other cases and HDPE in still some other cases. Leakages occurred both among the packages having LDPE and HDPE intermediate layers, while there were practically no leakages from the packages having VLDPE as the intermediate layer. Out of 20 packages tested, i.e., placed on a shaking table and exposed to repetitive vibrations during 30 minutes, having 100 % HDPE in the  
30 intermediate layer, there were about 16-19 leaking packages. Out of 20 packages tested having 100% VLDPE in the intermediate layer, there were 0-1 leakages.

- 7 -

Experiments showed also that inclusion of up to 35% HDPE, for example, in a VLDPE intermediate layer, still resulted in significantly improved transport simulation test results.

According to a most preferred embodiment of the invention, the gas barrier layers of SiOx are positioned in the laminate such that they are facing each other, with the intermediate polymer layer between them. In this way, optimal gas barrier layers may be obtained and the layers of SiOx will be protected in the best way. However, also embodiments where one or both of the SiOx layers are facing outwards in the laminate structure are conceivable.

The SiOx layer is preferably deposited by PECVD technique, wherein  $x=1.7$  to 2.0, at a thickness of from about 50 to about 500 angstrom (Å), preferably from about 80 to about 300 Å. There exist alternative methods of depositing inorganic layers, such as SiOx, onto polymer films, which however, generally result in thicker and less flexible layers of the SiOx. This in turn, due to the formation of cracks in the SiOx layer, generally results in laminates of lower quality with regard to oxygen barrier properties. It is thus preferred according to the invention that the SiOx gas barrier layers are applied by means of the continuous method of plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD, of SiOx from a plasma of an organic silicon compound, such as hexadimethylsiloxane (HDMSO).

Preferably, the thickness of the carrier polymer layer is from about 7 to about 30 microns ( $\mu\text{m}$ ), more preferably from about 8 to about 20, most preferably from about 8 to about 15  $\mu\text{m}$ , and according to a preferred embodiment, the two carrier polymer films have about the same or exactly the same thickness. It is known that the PECVD process works optimally with the above thickness of the carrier layer, which is also preferred from the economical point of view. In order to ensure a symmetrical and reliable behavior in the filling and packaging operation, it is best to employ carrier layers, i.e., the outer layers of the sandwich construction, that have about the same or exactly the same thickness, although it may be possible for certain desired properties to use carrier layers of different thickness or bending stiffness.

Preferably, the thickness of the intermediate layer is from about 30 to about 80  $\mu\text{m}$ , more preferably from about 35 to about 65  $\mu\text{m}$ , most preferably from about 40 to about 65  $\mu\text{m}$  and preferably, while the total thickness of the packaging

laminate is from about 100 to about 180  $\mu\text{m}$ , most preferably from about 100 to about 150  $\mu\text{m}$ .

For the optimal shock-absorbing effect, the thickness of the intermediate layer should be from about 40 to about 65  $\mu\text{m}$ , when the intermediate layer comprises a polymer, such as for example VLDPE or VLDPE blended with another polymer, such as HDPE. For other alternative intermediate layer polymers, it may be feasible to use thicker intermediate layers such as up to 80  $\mu\text{m}$ , in particular if the total thickness of the packaging laminate is desired to be from about above 150 to about 180  $\mu\text{m}$ .

Thus, preferably, the thickness of the intermediate layer (15) is from 35 to 65  $\mu\text{m}$ , the thickness of the polymer carrier layer (11,12) is from 8 to 15  $\mu\text{m}$ , the thickness of the outside layers of heat-sealable olefin polymer (16,17) is from 10 to 25  $\mu\text{m}$  and from 18 to 30  $\mu\text{m}$ , respectively, and the total thickness of the packaging laminate is from 100-150  $\mu\text{m}$ .

More preferably, the thickness of the intermediate layer (15) is from 40 to 65  $\mu\text{m}$ , the thickness of the polymer carrier layer (11,12) is from 12 to 15  $\mu\text{m}$ , the thickness of the outside layers of heat-sealable olefin polymer (16,17) is from 10 to 25  $\mu\text{m}$  and from 18 to 30  $\mu\text{m}$ , respectively, and the total thickness of the packaging laminate is from 100 to 150  $\mu\text{m}$ .

According to another preferred embodiment, the thickness of the intermediate layer (15) is from 40 to 65  $\mu\text{m}$ , the thickness of the polymer carrier layer (11,12) is from 8 to 12  $\mu\text{m}$ , the thickness of the outside layers of heat-sealable olefin polymer (16,17) is from 10 to 25  $\mu\text{m}$  and from 18 to 30  $\mu\text{m}$ , respectively, and the total thickness of the packaging laminate is from 100 to 150  $\mu\text{m}$ .

Preferably, for an optimal bending stiffness and elastic properties, the ratio between the thickness of the intermediate layer and the carrier layer is from 2 to 8.5 and the ratio of the total thickness of the packaging laminate to the thickness of the intermediate layer is from 1.5 to 5 when the total thickness is from 100 to 150  $\mu\text{m}$ , or, the ratio between the thickness of the intermediate layer and the carrier layer is from 4 to 10 and the ratio of the total thickness of the packaging laminate to the thickness of the intermediate layer is from 1.7 to 3 when the total thickness is from 150 to 180  $\mu\text{m}$ .

- 9 -

A further preferred important advantage is that such a packaging laminate may be transparent to provide packages having at least a portion that is transparent to make the filled contents visible.

According to another aspect of the invention, there is provided a packaging  
5 container filled with beverage or liquid food, preferably an aseptic packaging container, produced from the packaging laminate of the invention.

The packaging container according to the invention is a pouch or stand-up pouch or similar and is durable at handling and distribution and resistant to moisture and oxygen gas during long term storage, due to the high quality packaging  
10 laminate, which in turn also provides for high seal quality and excellent gas barrier properties. A further important advantage of packaging containers produced from the packaging laminate according to the invention is that they are durable to microwave cooking or thawing, as well as retorting.

According to a further aspect of the invention, there is provided a method of  
15 manufacturing of the laminated packaging material of the invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING FIGURES

Further advantages and favorable characterizing features of the present invention will be apparent from the following detailed description, with reference to  
20 the appended figures, in which:

Figure 1 is a cross-sectional view of a preferred laminated packaging material according to the present invention.

Figure 2 shows a preferred example of a packaging container produced from the packaging laminate according to the invention.

25 Figures 3a, 3b, and 3c show alternative preferred embodiments of methods of manufacturing of the packaging laminate.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Figure 1 thus shows a packaging laminate 10, comprising a first and second  
30 carrier layer 11,12 being a film of a preferably oriented polyester, such as for example polyethyleneterephthalate (PET, OPET or BOPET), or a film of a preferably oriented polyamide (PA), onto which are coated thin gas barrier layers of SiOx

- 10 -

13;14 by means of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The two SiOx layers are preferably directed towards the interior of the laminate, thus facing each other. Between the two carrier layers coated with gas barrier layers, is laminated an intermediate layer 15 including a thermoplastic, preferably polyolefin-based, polymer having high elastomeric properties, such as for example very low density polyethylene (VLDPE), ultra low density polyethylene (ULDPE), polyethylene-based copolymers or terpolymers, polyolefin-based elastomers or plastomers. The intermediate layer is thicker than any of the surrounding layers in the packaging laminate, and provides as such a distancing element between the two carrier layer films of oriented polymer.

The preferred oriented polymer films have a certain degree of inherent stiffness in that they are oriented and thus may have a relatively higher degree of crystallinity than non-oriented polymer films. The sandwich construction of two relatively stiff carrier layers laminated on each side of a thicker and relatively soft and/or elastomeric intermediate polymer layer provides for a laminate having surprisingly good bending stiffness in relation to its thickness. For example, two BOPET films of 12  $\mu\text{m}$  thickness were laminated close together by merely a thin lamination layer in between of about 10  $\text{g/m}^2$  of polyolefin-based polymer, e.g., VLDPE. The stiffness value measured on this laminate was 0.6 mNm. Further polyolefin-based outer layers did not alter this result significantly. However, if the same two BOPET films were laminated to each other by means of a thick lamination layer of about 55  $\text{g/m}^2$  of, e.g., VLDPE, the stiffness value measured was 2 mNm, i.e., significantly stiffer. The stiffness contribution of a 55  $\text{g/m}^2$  thick layer of VLDPE on the outside of the laminate (of the two BOPET layers), on the other hand, would not alter the stiffness value much from 0.6 mNm. In addition, the arrangement of the two PECVD-deposited SiOx-layers has proved to result in a much more than two-fold increased gas barrier, compared to a laminate or film containing merely one SiOx-layer. Thus, the arrangement of an intermediate layer also acting as a "buffer" for penetration of gas, in particular oxygen gas, provides for surprisingly improved gas barrier properties, which indicates a synergistic effect resulting from this particular arrangement. As an example, if two films of SiOx-coated BOPET, each having an OTR value of about 4  $\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at 23°C and 50%

- 11 -

RH are laminated to each other by a thin polyolefin-based layer, the OTR value of the total construction will be about  $2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH. When the same films are laminated together with at least one intermediate polyolefin-based polymer layer of a thickness of about  $55 \text{ g/m}^2$ , the OTR value is improved to about  
5  $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH. Similarly, if two films of SiOx-coated BOPET, each having an OTR value of about  $1.6 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH are laminated to each other by a thin polyolefin-based layer, the OTR value of the total construction will be about  $0.8 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH. When the same films are laminated together with at least one intermediate polyolefin-based  
10 polymer layer of a thickness of about  $55 \text{ g/m}^2$ , the OTR value is improved to about  $0.16 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{h}$  at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH. Thus, the improvement of the gas barrier by the "buffer effect" is at least four- to five-fold the improvement from using just double gas barrier films directly laminated to each other.

On the outside of the carrier layer 11, which will constitute the outside wall  
15 of a packaging container produced from the packaging laminate, is applied at least one layer 16 of a heat-sealable olefin polymer, preferably a low density polyethylene (LDPE) or a linear low density polyethylene (LLDPE), which include also so-called metallocene-catalysed LLDPE's (m-LLDPE), i.e., LLDPE polymers catalyzed by means of a single site catalyst. Other examples of alternative polymers for the  
20 outside packaging wall layer may be medium high density polyethylene (MDPE) or polypropylene (PP).

On the outside of the carrier layer 13, which will constitute the inside wall of a packaging container produced from the packaging laminate, is applied at least one layer 17 of a heat-sealable olefin polymer, preferably a layer of LDPE, more  
25 preferably a layer of LLDPE and most preferably a first part-layer 17a of LDPE and a second outermost part-layer 17b of LLDPE.

The outside layers 16, 17 are applied each in a quantity of from about 10 to about  $30 \text{ }\mu\text{m}$ , for optimal heat sealability properties in relation to cost efficiency.

For good adhesion between the various layers of the packaging laminate,  
30 there are preferably used binder layers of adhesive polymers, tie layers and primers, known in the art. Such binder layers and primers are adapted to the specific choices

- 12 -

of polymer in the various layers and may be selected from polyolefins and modified polyolefins, preferably polyethylene-based polymers, such as for example LDPE and modified LDPE.

Such examples of binder layers are LPDE homo- or copolymers or graft  
5 copolymers of polyethylene, grafted with monomers comprising carboxylic or glycidyl functional groups, such as acrylic monomers or maleic anhydride (MAH) monomers, for example ethylene (meth)acrylic acid copolymer (E(M)AA), ethylene-glycidyl(meth)acrylate copolymer (EG(M)A) or MAH-grafted polyethylene (MAH-g-PE).

10 Preferably, for optimal adhesion in the binder layers 18;19 between the layers of SiOx 13:14 and the intermediate polyolefin layer 15, there is used a polyethylene base polymer graft modified by an unsaturated alkoxysilane compound, such as described in US Patent No. 5,731,092, herein incorporated by reference. See especially column 1, line 39 to column 3, line 21 and Examples 1 and  
15 2.

Most preferably, the polyethylene base polymer graft modified by an unsaturated alkoxysilane compound is blended with a non-grafted polyethylene, such as preferably low density polyethylene (LDPE). Surprisingly, it has been found that the number of adhesion points between the grafted sites in the binder and  
20 the silicon oxide can be vastly increased if the grafted polyolefin is blended with a non-grafted polyolefin, i.e., the number of adhesion points increases despite less grafted sites in the binder polymer.

This most preferred embodiment is based on the insight that it is not only the number of grafted sites that affects the degree of adhesion, but also their ability to  
25 physically come in contact with the silicon oxide. It has been found that the grafting of polyolefin according to US 5,731,092 results in a cross-linking of the polyolefin, which makes the polyolefin less flexible than the non-grafted polyolefin. Due to the impaired flexibility of the grafted polyolefin, the number of contact points between the binding layer composed of the grafted polyolefin and the silicon oxide will be  
30 less than for a binding layer solely composed of a non-grafted polyolefin of the same type. However, in a binding layer solely composed of a non-grafted polyolefin, the adhesion in an individual adhesion point of the plurality of adhesion points will not

- 13 -

be as good as in an individual adhesion point of a binding layer composed solely of a grafted polyolefin.

The preferred embodiment in addition solves the problem related to these contradictory aspects of grafted and non-grafted polyolefin binders, by providing a binder that is a blend of a grafted polyolefin and a non-grafted polyolefin. Here, the improved flexibility that is achieved due to the presence of a non-grafted polyolefin provides for an increased number of adhesion points, while the grafted polyolefin provides for improved adhesion in those points, all in all resulting in adhesion properties that are better than the adhesion properties of a grafted polyolefin binder per se and a non-grafted polyolefin binder per se.

Whenever binder layers are used between the intermediate shock absorbing layers and the SiOx layers, the thickness referred to as the thickness of the intermediate layer also includes the thicknesses of such binder layers.

Any of the above discussed polymers may also be used in optional binder layers 20,21 between the outer heat-sealable polyolefin layers 16,17 and the polymer carrier layers 11,12.

Figure 2 shows a preferred example of a packaging container 20 produced from the packaging laminate 10 according to the invention. The packaging container is particularly suitable for small beverage packages for direct use by means of a drinking straw or the like. Typically, such a package has a volume of about 330 ml or less, preferably from about 100 to about 250 ml, for example about 125 ml, 200 ml or about 250 ml. It may be a pouch of any configuration, but is preferably shaped as a wedge 21, such that it is easy to handle and dimensionally stable when put on a shelf in the food store or on a table or the like. In order to obtain such a "wedge-shape", the bottom part 22 of the package is fold formed such that the transversal heat seal 24 of the bottom is hidden under the triangular corner flaps 23, which are folded and sealed against the bottom of the package.

The packaging container 20 is preferably transparent.

Figure 3a shows a preferred embodiment 30a of a method of producing the packaging laminate 10 according to the invention.

A first web 331 of a polymer carrier layer 332 coated with a SiOx gas barrier layer 333, and a second web 334 of a polymer carrier layer 335 coated with a SiOx

- 14 -

gas barrier layer 336, are advanced towards an extrusion station 337, the two SiOx layers 333 and 336 preferably facing each other, and laminated to each other by means of extruding an intermediate polymer layer 338 between them and pressing the two webs 331, 334 and the intermediate layer 338 together when passing a roller nip after the extrusion station 337. The intermediate polymer layer 338 may be coextruded together with adjacent layers of binder polymer 339 for improved bonding to the SiOx-layers on the two webs 331 and 334. The resulting laminated web 340 is advanced to an extrusion station 341, where an outside layer of a heat-sealable polyolefin 342 is extruded onto the outside of the polymer carrier layer 335. The thus resulting web 343 is further advanced to an extrusion station 344, where an outside layer of a heat-sealable polyolefin 345 is extruded onto the outside of the polymer carrier layer 332. The resulting packaging laminate 346 will then be wound up and stored onto a reel, not shown.

Figure 3b shows another preferred embodiment 30b of a method of producing the packaging laminate 10 according to the invention.

A first web 331 of a polymer carrier layer 332 coated with a SiOx gas barrier layer 333, and a second web 334 of a polymer carrier layer 335 coated with a SiOx gas barrier layer 336, are advanced towards an extrusion station 337, the two SiOx layers 333 and 336 preferably facing each other, and laminated to each other by means of extruding an intermediate polymer layer 338 between them and pressing the two webs 331, 334 and the intermediate layer 338 together when passing a roller nip after the extrusion station 337. The intermediate polymer layer 338 may be coextruded together with adjacent layers of binder polymer 339 for improved bonding to the SiOx layers on the two webs 331 and 334. The resulting laminated web 340 is advanced to a hot roller nip 341', where an outside layer of a premanufactured film comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin 342' is laminated to the outside of the polymer carrier layer 335, by means of application of heat and pressure in the hot roller nip 341'. The thus resulting web 343' is further advanced to a hot roller nip 344', where an outside layer of a heat-sealable polyolefin 345' is laminated to the outside of the polymer carrier layer 332, by application of heat and pressure in the hot roller nip 344'.

- 15 -

The resulting packaging laminate 346' will then be wound-up and stored onto a reel, not shown.

Figure 3c shows a further preferred embodiment 30c of a method of producing the packaging laminate 10 according to the invention.

5 A first web 331 of a polymer carrier layer 332 coated with a SiOx gas barrier layer 333, and a second web 334 of a polymer carrier layer 335 coated with a SiOx gas barrier layer 336, are advanced towards a hot roller nip 337', the two SiOx layers 333 and 336 preferably facing each other, at the same time as a web of a pre-manufactured film of an intermediate polymer layer 338' is advanced between the  
10 two webs 331, 334 towards the nip 337'. The three webs are laminated to each other by application of heat and pressure when passing the hot roller nip 337'. The intermediate polymer layer 338' may be a premanufactured film having outer layers of binder polymer 339 for improved bonding to the SiOx-layers on the webs 331,334. The resulting laminated web 340' is advanced to a hot roller nip 341',  
15 where an outside layer of a pre-manufactured film comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin 342' is laminated to the outside of the polymer carrier layer 335, by means of application of heat and pressure in the hot roller nip 341'. The thus resulting web 343" is further advanced to a hot roller nip 344', where an outside layer of a pre-manufactured film comprising at least one layer of a heat-sealable  
20 polyolefin 345' is laminated to the outside of the polymer carrier layer 332, by application of heat and pressure in the hot roller nip 344'.

The resulting packaging laminate 346" will then be wound up and stored onto a reel, not shown.

25 In the method 30a above, the extrusion stations 341 and 344 may be passed in the opposite order according to an alternative preferred embodiment.

In each of the methods 30b and 30c above, the lamination of the outside heat-sealable polyolefin films may be carried out in the opposite order, i.e. by first laminating the premanufactured film 345' to the outer side of the polymer carrier layer 332, in the hot roller nip 344', thus resulting in a web 347. The web 347 is  
30 further advanced to a hot roller nip 341', in which the outside heat-sealable pre-manufactured film 342' is then laminated to the outer side of the polymer carrier layer 335, thus resulting in the packaging laminate 346' or 346".

- 16 -

Other combinations of hot-nip lamination and extrusion lamination are conceivable within the concept of the invention, although not represented by separate drawings. For example, a method wherein the intermediate polymer layer 338' is a pre-manufactured film to be hot-nip laminated as described in Figure 3c, 5 may be combined with extrusion lamination of one or both of the outer heat-sealable layers 342 and 345, such as described in connection with Figure 3a.

According to other preferred embodiments of the methods 30a, 30b and 30c, the surface of the SiOx gas barrier layer 333, 336 is treated by a surface oxidation treatment such as corona treatment, in order to provide improved adhesion to the 10 intermediate polymer layer 338; 338' or the binder layers 339; 339'.

According to an alternative embodiment of the method of manufacturing the packaging laminate of the invention, the various pre-manufactured webs 331, 334, 338', 342' and 345' are laminated to each other by means of primer lamination, i.e. lamination by means of coating and drying a primer or anchoring agent onto one of 15 the webs and then laminating through a roller nip.

The packaging laminate 10 may be provided with a printed decor layer in order to render the packaging container more attractive and informative to consumers and to protect its contents against light, which printed decor may be applied onto the SiOx layer 333 or 336, which is directed towards the outside of a 20 package formed from the packaging laminate. Alternatively it may be applied onto the other side of the carrier layer 332 or onto the outside layer of heat-sealable polyolefin 342, 345; 342', 345'. In the latter case, the printed outside should preferably be covered by a thin, transparent protective polymer layer.

By way of conclusion it should be observed that the present invention which 25 has been described above with particular reference to the accompanying figures, is not restricted to these embodiments described and shown exclusively by way of example, and that modifications and alterations obvious to a person skilled in the art are possible without departing from the inventive concept as disclosed in the appended claims.

- 17 -

**Claims**

1. A gas barrier packaging laminate (10) having durability to stress crack formation and yet a bending stiffness and good integrity between the laminate  
5 layers, comprising:  
outside layers of heat-sealable olefin polymer (16, 17);  
a first gas barrier layer of SiOx (13) coated onto a first polymer carrier layer  
(11);  
a second gas barrier layer of SiOx (14) coated onto a second polymer carrier  
10 layer (12); and  
an intermediate polymer layer (15) laminated between the first and the  
second gas barrier coated polymer carrier layers,  
wherein the intermediate polymer layer includes a thermoplastic polymer  
with high elastomeric properties and wherein a stiffness of each of the first and  
15 second polymer carrier layers interacts with a thickness of the intermediate polymer  
as a shock absorbing, distancing layer in a structural sandwich construction, to  
provide the durability to stress-cracking, bending stiffness and good integrity  
between the layers.
2. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the  
20 durability to stress-cracking, bending stiffness and integrity between the layers  
renders the packaging laminate suitable for packaging of liquid foods and drinks by  
a high speed, continuous process.
3. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the  
25 thickness of the intermediate layer (15) is from 30 to 55% of a total thickness of the  
packaging laminate (10).
4. The gas barrier packaging laminate according to claim 3, wherein the  
30 thickness of the intermediate layer (15) is from 35 to 50% of the total thickness of  
the packaging laminate (10).

- 18 -

5. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein a thickness of the first polymer carrier layer (11) or a thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 5 to 20 % of a total thickness of the packaging laminate (10).

5

6. The gas barrier packaging laminate according to claim 5, wherein the thickness of the first polymer carrier layer (11) or the thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 5 to 15 % of the total thickness of the packaging laminate (10).

10

7. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the first polymer carrier layer (11) or the second polymer carrier layer (12) is a film of polyester, polyamide or polypropylene or a multilayer film comprising a substrate surface layer of one of said polymers.

15

8. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the first polymer carrier layer (11) or the second polymer carrier layer (12) is a film of a polymer selected from the group consisting of mono- or biaxially oriented polyethyleneterephthalate (PET), mono- or biaxially oriented polyethylenenaphthenate (PEN), mono- or biaxially oriented polyamide (PA) and mono- or biaxially oriented polypropylene or a multilayer film comprising at least one oriented layer of one of said polymers.

20

9. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the thermoplastic polymer with high elastomeric properties of the intermediate layer (15) is selected from the group consisting of very low density polyethylene, ultra low density polyethylene, polyethylene copolymers, polyethylene terpolymers, polyolefin-based elastomers and plastomers, and a blend of very low density polyethylene or ultra low density polyethylene with another polyolefin.

30

10. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the thermoplastic polymer with high elastomeric properties of the intermediate layer

- 19 -

(15) includes very low density polyethylene and a polymer of the first polymer carrier layer (11) and a polymer of the second polymer carrier layer (12) include an oriented polyester or polyamide.

5           11.     The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the first gas barrier layer of SiOx (13) and the second gas barrier layer of SiOx (14) are positioned in the laminate facing towards each other.

10           12.     The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the first gas barrier layer of SiOx (13) and the second gas barrier layer of SiOx (14) are deposited by PECVD technique at a thickness of from 50 to 500 Å, and wherein  $x=1.7-2.0$ .

15           13.     The gas barrier packaging laminate according to claim 12, wherein the thickness is from 80 to 300 Å.

20           14.     The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein a thickness of the first polymer carrier layer (11) or a thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 7 to 30 µm.

            15.     The gas barrier packaging laminate according to claim 14, wherein the thickness of the first polymer carrier layer (11) or the thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 8 to 20 µm.

25           16.     The gas barrier packaging laminate according to claim 15, wherein the thickness of the first polymer carrier layer (11) or the thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 8 to 15 µm.

30           17.     The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the first polymer carrier layer (11) and the second polymer carrier layer (12) have the same thickness.

- 20 -

18. The gas barrier packaging laminate according claim 1, wherein the thickness of the intermediate layer (15) is from 30 to 80  $\mu\text{m}$ .

19. The gas barrier packaging laminate according claim 18, wherein the  
5 thickness of the intermediate layer (15) is from 35 to 65  $\mu\text{m}$ .

20. The gas barrier packaging laminate according claim 19, wherein the thickness of the intermediate layer (15) is from 40 to 65  $\mu\text{m}$ .

10 21. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein a total thickness of the packaging laminate is from 100 to 180  $\mu\text{m}$ .

22. The gas barrier packaging laminate according to claim 21, wherein the total thickness of the packaging laminate is from 100 to 150  $\mu\text{m}$ .

15

23. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the thickness of the intermediate layer (15) is from 35 to 65  $\mu\text{m}$ , a thickness of the first polymer carrier layer (11) or a thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 8 to 15  $\mu\text{m}$ , a thickness of the outside layers of heat-sealable olefin polymer (16,17) is from 10 to 25  $\mu\text{m}$  and from 18 to 30  $\mu\text{m}$ , respectively, and a total  
20 thickness of the packaging laminate is from 100 to 150  $\mu\text{m}$ .

24. The gas barrier packaging laminate according to claim 23, wherein the thickness of the intermediate layer (15) is from 40 to 65  $\mu\text{m}$  and the thickness of  
25 the first polymer carrier layer (11) or the thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 12 to 15  $\mu\text{m}$ .

25. The gas barrier packaging laminate according to claim 23, wherein the thickness of the intermediate layer (15) is from 40 to 65  $\mu\text{m}$  and the thickness of  
30 the first polymer carrier layer (11) or the thickness of the second polymer carrier layer (12) is from 8 to 12  $\mu\text{m}$ .

- 21 -

26. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the intermediate polymer layer (15) is laminated to the adjacent layers of SiOx (13,14) by means of a binder layer (18,19).

5 27. The gas barrier packaging laminate according to claim 26, wherein the binder layer (18,19) comprises a blend of a graft copolymer of alkoxy silane and polyethylene with a non-grafted polyethylene.

28. The gas barrier packaging laminate according to claim 1, wherein the  
10 laminate is transparent.

29. A packaging container manufactured from the packaging laminate according to claim 1.

15 30. A method of manufacturing of a packaging laminate including outside layers of heat-sealable olefin polymer (16, 17), a first gas barrier layer of SiOx (13) coated onto a first polymer carrier layer (11), a second gas barrier layer of SiOx (14) coated onto a second polymer carrier layer (12); and an intermediate polymer layer (15) of a thermoplastic polymer having high elastomeric properties  
20 laminated between the first and the second gas barrier coated polymer carrier layers, the method comprising the steps of:

advancing a first web (331) and a second web (334) towards each other and towards a first extrusion station (337), the first web (331) comprising a first polymer carrier layer (332) coated with a first SiOx gas barrier layer (333) and the second  
25 web (334) comprising a second polymer carrier layer (335) coated with a second SiOx gas barrier layer (336);

laminating the first web (331) and the second web (334) to each other by means of extruding an intermediate polymer layer (338), optionally together with a binder layer (339) on each side of the intermediate polymer layer (338), between the  
30 first web and the second web and pressing the first web and the second web together at the first extrusion station (337);

- 22 -

extruding a first outside layer (342) onto the outside of the first or second polymer carrier layer (332 or 335) at a second extrusion station 341, the first outside layer (342) comprising a heat-sealable polyolefin; and

5 extruding a second opposite outside layer (345) onto the outside of the other of the second or first polymer carrier layer (335 or 332) at a third extrusion station 344, the second opposite outside layer (345) comprising a heat-sealable polyolefin.

31. The method according to claim 30, wherein the first web (331) and the second web (334) are advanced towards each other such that the SiOx gas barrier layers (333, 336) are facing each other.

32. The method according to claim 30, wherein the first SiOx gas barrier layer (333) and the second SiOx gas barrier layer (336) are treated by a surface activation treatment before laminating.

15

33. The method according to claim 32, wherein the a surface activation treatment is corona treatment.

34. A method of manufacturing of a packaging laminate including  
20 outside layers of heat-sealable olefin polymer (16, 17), a first gas barrier layer of SiOx (13) coated onto a first polymer carrier layer (11), a second gas barrier layer of SiOx (14) coated onto a second polymer carrier layer (12); and an intermediate polymer layer (15) of a thermoplastic polymer having high elastomeric properties laminated between the first and the second gas barrier coated polymer carrier layers,  
25 the method comprising the steps of:

advancing a first web (331) and a second web (334) towards each other and towards a first extrusion station (337), the first web (331) comprising a first polymer carrier layer (332) coated with a first SiOx gas barrier layer (333) and the second web (334) comprising a second polymer carrier layer (335) coated with a second  
30 SiOx gas barrier layer (336);

laminating the first web (331) and the second web (334) to each other by means of extruding an intermediate polymer layer (338), optionally together with a

- 23 -

binder layer (339) on each side of the intermediate polymer layer (338), between the first web and the second web and pressing them together at the extrusion station (337);

5 laminating by application of heat and pressure at a first hot roller nip (341') a first premanufactured film (342') to the outside of the first or second polymer carrier layer (332 or 335), the first premanufactured film (342') comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin; and

10 laminating by application of heat and pressure at a second hot roller nip (344') a second premanufactured film (345') to the outside of the other of the second or first polymer carrier layer (335 or 332), the second premanufactured film (345') comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin.

35. The method according to claim 34, wherein the first web (331) and the second web (334) are advanced towards each other such that the SiOx gas barrier layers (333, 336) are facing each other.

36. The method according to claim 34, wherein the first SiOx gas barrier layer (333) and the second SiOx gas barrier layer (336) are treated by a surface activation treatment before laminating.

20

37. The method according to claim 36, wherein the surface activation treatment is corona treatment.

38. A method of manufacturing of a packaging laminate including  
25 outside layers of heat-sealable olefin polymer (16, 17), a first gas barrier layer of SiOx (13) coated onto a first polymer carrier layer (11), a second gas barrier layer of SiOx (14) coated onto a second polymer carrier layer (12); and an intermediate polymer layer (15) of a soft and/or elastomeric polymer laminated between the first and the second gas barrier coated polymer carrier layers, the method comprising the  
30 steps of:

advancing a first web (331) and a second web (334) towards each other and towards a first hot roller nip (337), the first web (331) comprising a first polymer

- 24 -

carrier layer (332) coated with a first SiOx gas barrier layer (333) and the second web (334) comprising a second polymer carrier layer (335) coated with a second SiOx gas barrier layer (336);

5 laminating the first web (331) and the second web (334) to an intermediate pre-manufactured web (338') by advancing the intermediate pre-manufactured web (338') between the first web (331) and second web (334) and applying heat and pressure in the first hot roller nip (337'), the intermediate pre-manufactured web (338') comprising an intermediate polymer layer (338') and, optionally, a binder layer (339') on each side of the intermediate polymer layer (338');

10 laminating by application of heat and pressure at a second hot roller nip (341') a first premanufactured film (342') to the outside of the first or second polymer carrier layer (332 or 335), the first premanufactured film (342') comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin; and

15 laminating by application of heat and pressure at a third hot roller nip (344') a second premanufactured film (345') to the outside of the other of the second or first polymer carrier layer (335 or 332), the second premanufactured film (345') comprising at least one layer of a heat-sealable polyolefin.

39. The method according to claim 38, wherein the first web (331) and  
20 the second web (334) are advanced towards each other such that the SiOx gas barrier layers (333, 336) are facing each other.

40. The method according to claim 38, wherein the first SiOx gas barrier  
layer (333) and the second SiOx gas barrier layer (336) are treated by a surface  
25 activation treatment before laminating

41. The method according to claim 40, wherein the surface activation  
treatment is corona treatment.

1/2

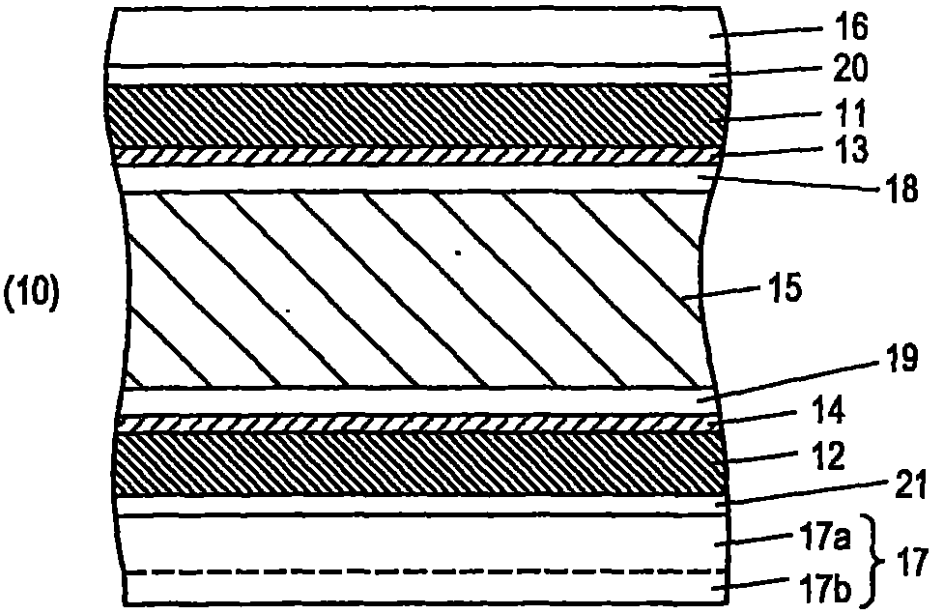


FIG. 1

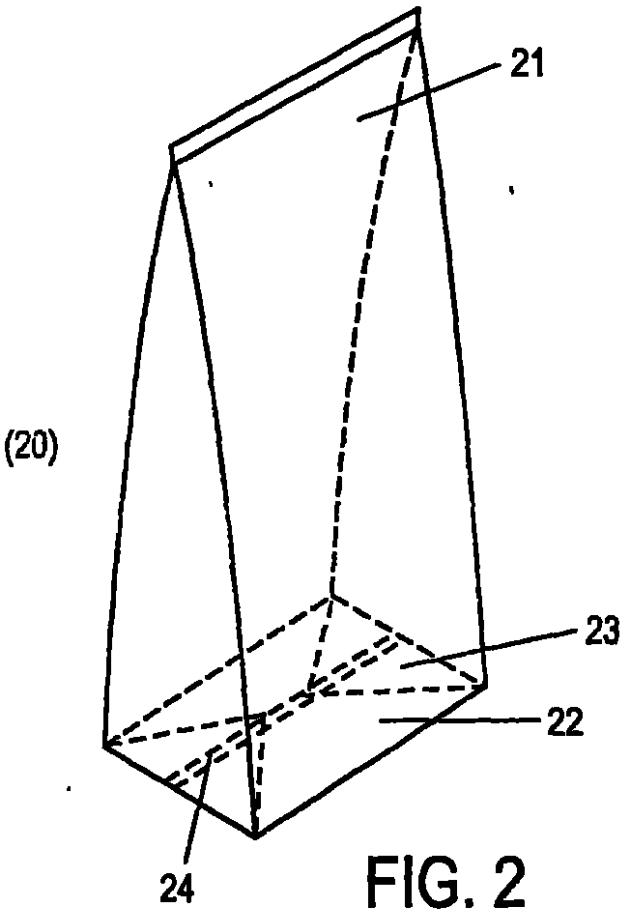


FIG. 2

2/2

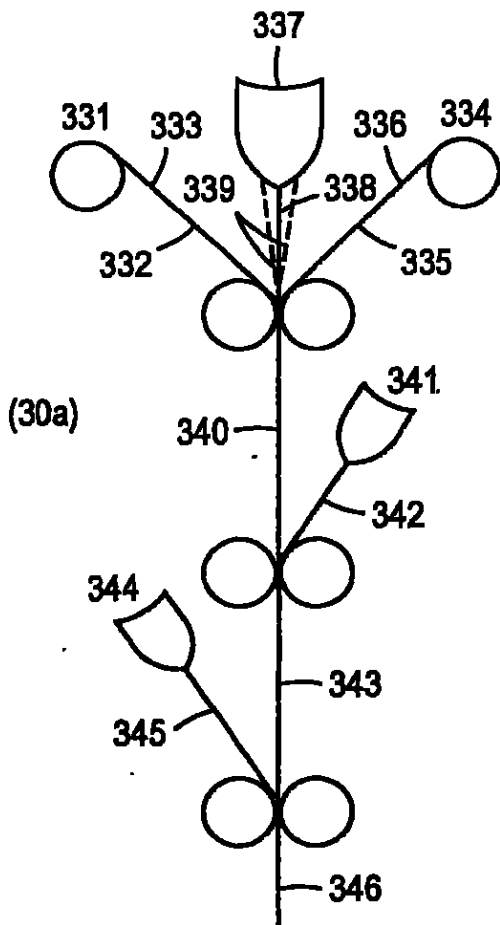


FIG. 3A

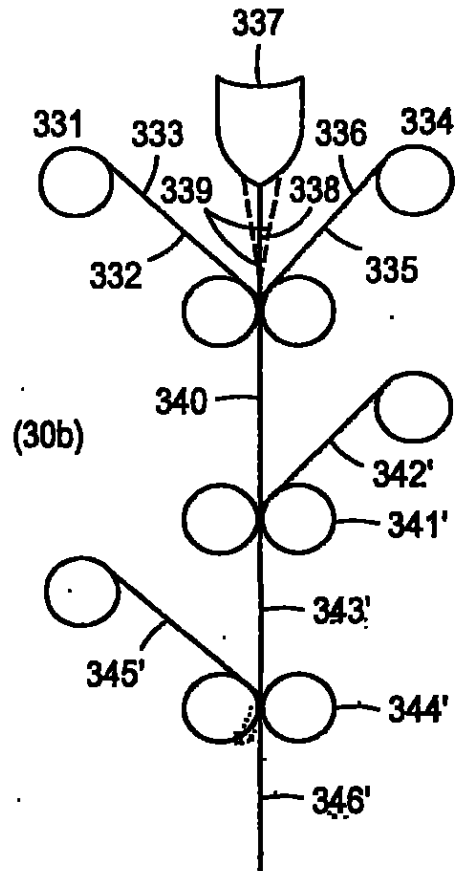


FIG. 3B

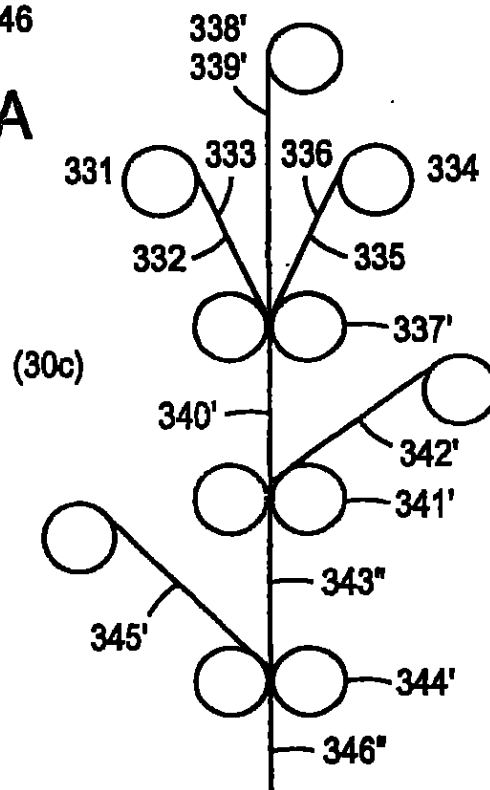


FIG. 3C

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)**

**(19) ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL  
DEPARTAMENTO INTERNACIONAL**

**(43) FECHA DE PUBLICACION INTERNACIONAL 27 DE ENERO DE 2005  
(27.01.2005)**

**(10) NÚMERO DE PUBLICACIÓN INTERNACIONAL WO 2005/007518 A2**

**(51) Clasificación de Patente Internacional<sup>7</sup>: B65D**

**(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US2004/022124**

**(22) Fecha de Registro Internacional: 12 de Julio, 2004 (12.07.2004)**

**(25) Idioma de Registro: Inglés**

**(26) Idioma de Publicación: Inglés**

**(30) Fecha de Prioridad: 60/487.946 18 de Julio, 2003 (18.07.2003) US**

**60/530.231 18 de Diciembre, 2003 (18.02.2003) US**

**(71) Solicitantes (para todos los estados designados, excepto U.S.A.) TETRA  
LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A. (CH-CH); Av. General-Guisan 70, 1009  
Pully (CH). TETRAPAK INC. [US/US]; 33 West Wacker Drive, 15th floor,  
Chicago, Illinois 60606 (US)**

**(72) Inventores; y**

**(75) Inventores/Solicitantes (para U.S.A. solamente): BURKI, Monika  
[CH/CH]; Petite Route 2, CH-1061 Villars-Mendraz (CH). CHIQUET, André**

[CH/CH]; Route des Dailles 41, CH-1752 Villars sur Glane (CH). G LAY, Richard [CH/CH]; Avenue du Lavaux 10, CH-1009 Pully (CH).

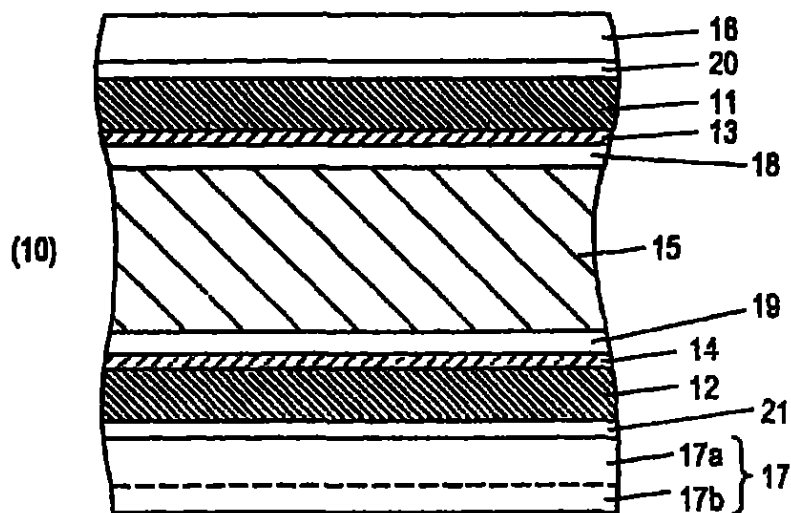
(74) **Agentes:** SWECKER, Robert, S.? et al.; Burns, Doane, Swecker & Mathis, LLP, P.O. Box 1404, Alexandria, Virginia 22313-1404 (US).

(81) **Estados Designados** (a menos que se indique de otra manera, protección disponible para clase de nacionalidad): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, BS, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TL, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** (a menos que se indique de otra manera, protección disponible para clase de nacionalidad) ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RW, TJ, TM), Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

sin reporte de búsqueda internacional y para ser re-publicada ante el recibo de tal reporte.

**(54) TITULO: LAMINADO PLASTICO DE EMPAQUE CON BARRERA DE GAS**

(57) resumen: La invención se relaciona con un laminado de empaque con barrera de gas (10) incluyendo estabilidad ante el agrietamiento por esfuerzo y además una rigidez a la flexión y buena integridad entre las capas laminadas; comprende las capas exteriores de poliolefina sellable al calor (16, 17), dos capas portadoras de polímero (11,12) cada una revestida con una barrera de gas óxido de silicona (13, 14), en donde las dos capas portadoras de polímero con las capas de óxido de silicona se laminan entre si por medio de una capa intermedia de polímero (15) la cual incluye un polímero termoplástico que contiene altas propiedades elastoméricas. La rigidez requerida del laminado de empaque se obtiene formando una construcción de sandwich con dos capas portadoras rígidas separadas por una capa intermedia relativamente gruesa, de más baja densidad. Preferentemente, el espesor de la capa intermedia del polímero (15) constituye desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 55% del espesor total del laminado de empaque (10). La invención también se relaciona con un recipiente de empaque tal como una bolsa o similar, fabricado a partir del laminado de empaque y con un método para fabricar el laminado de empaque.

WO 2005/007518

PCT/US2004/022124

**LAMINADO PLASTICO DE EMPAQUE CON BARRERA DE GAS****CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención se relaciona con un laminado de empaque con barrera de gas incluyendo estabilidad ante el agrietamiento por esfuerzo y demás de rigidez a la flexión y buena integridad entre las capas laminadas; comprende: capas exteriores de polímero de olefina sellable al calor, una primera capa barrera de gas óxido de silicona, revestido sobre una primera capa portadora de polímero y una segunda capa barrera de gas óxido de silicona, revestida sobre una segunda capa portadora de polímero, y una capa intermedia de polímero laminado entre la primera y la segunda barreras de gas revestidas de capas portadoras de polímero. La invención también se relaciona con un método para fabricar el laminado de empaque y con un recipiente de empaque fabricado a partir del laminado de empaque.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Hoy día existe en el comercio un incremento en la demanda para la obtención de empaques para las bebidas y comidas líquidas del tipo de bolsas de plástico de un solo uso, desechables, preferiblemente al menos en parte, en alguna porción del empaque, transparente para desplegar el contenido al consumidor cuando se exponen en el estante, por ejemplo en el supermercado. La mayoría de tales empaques se proporcionan normalmente con un pitillo para beber directamente o una perilla de halar para abrir y verter los contenidos. Sin embargo, tales empaques tienen la desventaja de carecer de la dimensión y la estabilidad para asimiento del laminado de empaque de cartón más común de empaques de bebidas del tipo Tetra Brik®. No obstante, en muchos países ellos tienen la imagen de un perfil medioambiental más positivo, con el argumento que la cantidad de material del empaque utilizado así como el volumen del empaque desocupado es muy pequeño y porque además puede ser reciclable con otros

artículos similares de plástico flexibles. Además, los empaques tradicionales tipo Tetra Brik, tienen una capa barrera de oxígeno de lámina de aluminio, lo cual en algunos países es poco deseable y lo cual también hace imposible un empaque transparente.

En los procesos de empaque continuo, a gran velocidad, bien conocido para los empaques de cartón del tipo Tetra Brik®, una membrana del laminado de empaque se forma continuamente en un tubo, se llena con los contenidos y se sella en recipientes de empaque en forma de almohada mediante una operación simultánea de sellado por calor y de corte. El empaque contenedor en forma de almohada es normalmente plegado para obtener un recipiente de empaque de forma paralelepípeda. La ventaja principal de este concepto de proceso de formación continua de tubo, llenado y sellado, es que la membrana puede esterilizarse continuamente justo antes de formar el tubo, manteniendo así la posibilidad de un proceso de empaque aséptico, es decir un proceso en donde el contenido líquido a ser llenado, así como también en el propio material de empaque, hay reducción de bacterias y el llenado de recipiente de empaque se produce bajo circunstancias de aseo de modo tal que el empaque lleno puede guardarse durante mucho tiempo incluso a la temperatura ambiente, sin el riesgo de crecimiento de microorganismos en el producto. Un factor importante para el almacenamiento a largo plazo es por supuesto las propiedades de la barrera de gas del recipiente de empaque lleno y sellado, lo cual a su vez es altamente dependiente de las propiedades de la barrera de gas del laminado de empaque, sino también de las calidades de los sellos y del método de apertura del empaque final. Otra de las ventajas importantes del proceso de empaque tipo TetraBrik® es, como se declaró anteriormente: la posibilidad de empaque continuo a gran velocidad, lo cual tiene un impacto considerable en el costo. Los empaques de bebidas tipo bolsa disponibles hoy en el mercado, son sin embargo, fabricados típicamente por otros procesos no-asepticos, más complejos y costosos, de carácter menos continuo.

En el arte anterior también es conocida la aplicación de capas de barrera de gas de óxido de silicona sobre un sustrato, por medio de la deposición de vapor químico de plasma reforzado (PECVD). Las ventajas con una capa barrera de gas de óxido de silicona comparada con otros materiales de barreras de gas, son primeramente que tienen un perfil medioambiental positivo; segundo, que no es afectado, es decir las propiedades de la barrera permanecen intactas, cuando en contacto con la humedad o el líquido circundante, es transparente y puesto que es aplicado en capas muy delgadas, es también flexible y resistente al agrietamiento cuando se dobla o se pliega.

Es conocido de EP-A-385054, laminar dos capas barreras de gas de un compuesto de silicio, como el dióxido de silicio, enfrentándose entre sí por medio de una capa adhesiva intermedia. Este documento, sin embargo, se calla respecto a la formación de agrietamiento por esfuerzo y a la integridad de la capa laminada a la tensión mecánica y a las propiedades de rigidez del laminado y no describe una capa intermedia que proporcione un efecto absorbente de choque, aunque también un efecto de rigidez al laminado. Es más, las capas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) descritas, son muy diferentes de las capas PECVD revestidas de óxido de silicona previstas según esta invención.

Existe por lo tanto la necesidad de un laminado de empaque delgado, gas hermético, libre de lámina metálica, teniendo propiedades convenientes para un proceso aséptico, de empaque continuo a gran velocidad, similar al proceso de empaque Tetra Brik Aséptico®. Los factores importantes en tal proceso son la rigidez, la elasticidad y la integridad del laminado de empaque. Si la membrana laminada es demasiado flexible y fácil para desplazarse en la operación de formación de tubo a gran velocidad, el proceso no podrá funcionar segura y continuamente. Por otro lado, si el laminado de empaque es demasiado grueso para obtener la rigidez y durabilidad requeridas, podría ser difícil de manejar la operación en la formación de pliegues, y si no es elástico y no posee las propiedades absorbentes durante el transporte y manejo, será propenso

a agrietamiento y perderá su integridad debido a la tensión mecánica. Además y naturalmente, se reducirá el costo del material mismo, con el aumento del grosor. Los empaques para bebidas tipo bolsa, disponibles hoy en el mercado, a menudo tienen una estructura laminada incluyendo una sola capa de barrera de gas, por ejemplo, un polímero de etileno vinil alcohol (EVOH), y no poseen los requisitos sobre propiedades de rigidez conforme a la presente invención.

Es por consiguiente un objetivo de la presente invención proporcionar un laminado de empaque que alivie las desventajas y problemas discutidos anteriormente.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un laminado de empaque, no de papel aluminio, teniendo propiedades de barrera de gas convenientes para empaque aséptico y almacenamiento a largo plazo, así como también la suficiente rigidez a la flexión y la integridad y resistencia a la formación de grietas por esfuerzo ante tensiones mecánicas, siendo apropiado para empaque continuo y de alta velocidad, por medio de un proceso continuo de formación tubular y para proporcionar empaques estables a la tensión repetitiva durante el transporte y el manejo.

Es un objetivo adicional de la invención proporcionar una película laminada de empaque que contenga tal rigidez y durabilidad, pero siendo suficientemente delgada para el plegado del empaque hasta por lo menos un lado del empaque.

Es un todavía un objetivo adicional de la invención proporcionar una película laminada de empaque que contenga las propiedades anteriores, pero siendo también transparente, para la apariencia atractiva de un empaque producido del laminado.

La invención también está dirigida hacia un recipiente de empaque lleno de bebida o comida líquida, fabricado del laminado de empaque de la invención, así como también a un método para fabricar el material laminado del empaque de la invención.

## RESUMEN DE LA INVENCION

El objetivo antedicho se logra por medio de una capa intermedia de polímero laminada entre la primera y la segunda barreras de gas revestidas a las capas portadoras del polímero. La capa intermedia de polímero incluye un polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas y teniendo rigidez relativamente moderada a la flexión. La estructura completa del empaque combina ambas ventajas de una construcción de sándwich estructural y de un amortiguador para obtener una película con buena rigidez a la flexión y conservando su integridad en las condiciones agresivas de transporte.

Las caras de un panel sándwich, representadas aquí por las dos capas de película portadoras de polímero, actúan de una manera similar a los rebordes de una estructura viga I, resistiéndose al torcimiento de carga y aumentando la rigidez a la flexión de la estructura, al ser distanciadas entre si por una capa intermedia. Sin embargo, diferente de una estructura viga I, el núcleo de más baja densidad proporciona adicionalmente apoyo a los rebordes o caras.

Se ha observado, que la propiedad elastomérica de la capa intermedia aumenta la resistencia del empaque a la formación de grietas durante la carga cíclica, es decir: la exposición a tensiones o vibraciones repetidas, como podría ser el caso durante el transporte, absorbiendo las tensiones mecánicas con deformaciones elásticas, reversibles.

La solución al antedicho problema y necesidad, es por lo tanto proporcionar un laminado de empaque delgado con buenas propiedades de barrera de gas, por medio de la laminación de dos capas de película portadoras de polímero, revestidas con barreras de gas óxido de silicona, dentro de una construcción con una capa intermedia, distanciante; incluyendo, un polímero termoplástico con altas propiedad elastoméricas y teniendo una rigidez a la flexión relativamente moderada, el laminado teniendo adicionalmente capas exteriores de polímero termoplástico, sellables al calor. Preferentemente, las capas de portadoras de polímero consisten de materiales de poliéster, poliamida o materiales de polipropileno y por consiguiente tienen un cierto grado de

rigidez inherente; sin embargo, también pueden emplearse otros polímeros relativamente rígidos para las capas portadoras, según la invención.

Con más preferencia, ellas son películas orientadas y por lo tanto tienen un grado más alto de cristalinidad que las películas de polímero no orientadas. La construcción estructural sándwich de dos capas laminadas portadoras relativamente rígidas a cada lateral de una capa intermedia de polímero que comprende un polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas, proporciona una lamina de buena resistencia al agrietamiento durante la tensión mecánica repetida y sorprendentemente una buena rigidez a la flexión en relación con su espesor. Además, la disposición de las dos capas PECVD-depositadas de óxidos de silicona, han demostrado producir un incremento mucho más del doble en la barrera de gas, comparado con un laminado o película que contenga solamente una capa de óxido de silicona. Así, la construcción que tiene una capa intermedia distanciadora también actúa como un "buffer" para la penetración de gas, en particular el gas oxígeno, proporciona un incremento sorprendente en las propiedades de la barrera de gas, lo cual demuestra un efecto sinérgico que es el resultado de esta construcción particular. Así, el laminado tiene propiedades excelentes de barrera de gas y es barato y fácil de manejar en un proceso de empaque continuo a una alta velocidad.

Preferentemente, el espesor de la capa intermedia no constituye más de aproximadamente 30 a aproximadamente 55% del grosor total del laminado de empaque, con más preferencia de aproximadamente 35 a aproximadamente 50%.

Preferiblemente, el espesor de las capas portadoras constituye aproximadamente 5 a aproximadamente 20%, más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 16% del total del laminado de empaque. Las capas portadoras no contribuyen a la total rigidez a la flexión del laminado de empaque únicamente por su espesor, sino también por su interacción con la capa intermedia distanciadora, relativamente más espesa.

Con preferencia, la capa portadora de polímero orientado, es una película prefabricada de poliéster, poliamida (PA) o polipropileno (PP), tal como una película de fundición o de fundición por coextrusión o más preferiblemente un polietileno tereftalato mono o biaxialmente orientado (PET), polietileno naftaleno (PEN), poliamida (PA), polipropileno (PP) película polímero o una película multicapas que contenga una capa de superficie sustrata de tal polímero o una película multicapas que contenga por lo menos una de tales capas mono o biaxialmente orientadas. Mediante el uso de películas polímero orientadas prefabricadas como las capas portadoras, se asegura que ellas poseen alguna rigidez inherente a la flexión, en relación con otras capas en el laminado, que son laminadas mediante extrusión o coextrusión, también a más bajo espesor. También preferentemente, el polímero de la capa intermedia es un polietileno de densidad muy bajo (ULDPE), polietileno de densidad extremadamente baja (ULDPE), copolímero o terpolímero etileno-basado, elastómero o plastómero poliolefina-basado. Más preferentemente, el polímero de la capa intermedia es un copolímero de polietileno o es VLDPE o ULDPE, solo o en una mezcla con otro polímero componente de olefina, como el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de densidad media (MDPE), polipropileno (PP) o copolímeros de polipropileno. El otro componente de poliolefina de la mezcla puede ser incluido hasta por 35 % de peso. Un ejemplo de polímero amortiguador particularmente bien funcional es el "Altane®" VLDPE de Dow. Por lo tanto, preferiblemente, el polímero de la capa intermedia es un polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas y con la habilidad de proporcionar al laminado una rigidez a la flexión relativamente moderada, lo cual imparte a la bolsa o paredes del laminado de empaque bastante flexibilidad para absorber y amortiguar la energía de impactos, sin llevar a agrietamientos y escapes a lo largo de las áreas selladas, ejemplo: la tapa transversal sellante de una bolsa en forma de cuña, y el polímero de la capa portadora es un polipropileno orientado, o preferiblemente, un poliéster orientado o poliamida.

Pruebas comparativas de simulación de transporte (más severo, sin embargo, que las condiciones normal de transporte) fueron llevadas a cabo en empaques fabricados de estructuras laminadas según la invención, conteniendo exactamente las mismas capas sellantes exteriores, dos capas portadoras revestida de óxido de silicona del mismo espesor y tipo y una capa intermedia con el mismo espesor en todas las pruebas. Los empaques fueron todos fabricados de la misma manera. La única diferencia entre los empaques probados era que la capa intermedia de las estructuras laminadas fue hecha de VLDPE en algunos casos, comparada a LDPE en algunos otros casos y HDPE en todavía algunos otros casos.

Se presentaron escapes entre los empaques conteniendo capas intermedias LDPE y HDPE, mientras que prácticamente no se reportaron escapes de los empaques conteniendo VLDPE como la capa intermedia. Entre 20 empaques probados, es decir, colocados en una mesa vibratoria y expuesta a las vibraciones repetitivas durante 30 minutos, teniendo 100% HDPE en la capa intermedia, se presentaron aproximadamente 16-19 empaques con escapes. Entre 20 empaques probados teniendo 100% VLDPE en la capa intermedia, se presentaron de 0-1 escapes.

Los experimentos también demostraron que la inclusión de hasta 35% HDPE, por ejemplo, en una capa intermedia VLDPE, todavía produjo resultados significativamente mejorados en las pruebas de simulación de transporte.

Según una incorporación más preferida de la invención, las capas barreras de gas óxido de silicona son colocadas en el laminado de tal manera que se enfrenten entre si, con la capa polímero intermedia entre ellos. De esta manera, pueden obtenerse capas de barrera de gas óptimas y las capas de óxido de silicona se protegerán de una manera mejor. Sin embargo, también son concebibles las incorporaciones dónde una o las dos a capas de óxido de silicona se enfrentan hacia fuera, en la estructura laminada.

La capa de óxido de silicona se deposita preferentemente mediante la técnica PECVD, en donde  $x=1.7$  a  $2.0$ , a un espesor de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 500 angstrom (Å), preferiblemente desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 300 Å. Existen métodos alternos para depositar capas inorgánicas, como óxido de silicona, sobre las películas de polímero, lo cual sin embargo, generalmente resulta en capas más espesas y menos flexibles del óxido de silicona. Esto a su vez, debido a la formación de grietas en la capa de óxido de silicona, generalmente da como resultado laminas de más baja calidad con respecto a las propiedades de la barrera de oxígeno. Se prefiere por lo tanto, según la invención que las barreras de gas óxido de silicona sean aplicadas por medio del método continuo de deposición de vapor químico de plasma reforzado, PECVD, de óxido de silicona de un plasma de un compuesto orgánico de sílice, como el hexadimetilsiloxano (HDMSO).

Preferiblemente, el espesor de la capa portadora de polímero es de aproximadamente 7 a aproximadamente 30 micras ( $\mu\text{m}$ ), más preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 20, el más preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente  $15\mu\text{m}$ , y según una incorporación preferida, las dos películas portadoras de polímero tienen casi el mismo o exactamente el mismo espesor. Se sabe que el proceso PECVD trabaja óptimamente con la capa portadora del espesor anterior, lo cual también se prefiere desde el punto de vista económico. Para asegurar una conducta simétrica y fiable en la operación de llenado y empaque, es mejor emplear las capas portadoras, es decir, las capas exteriores de la construcción del sandwich que tienen casi el mismo o exactamente el mismo espesor, aunque puede ser posible para ciertas propiedades deseadas, utilizar capas portadoras de diferente espesor o de rigidez a la flexión.

Preferentemente, el espesor de la capa intermedia es de aproximadamente 30 a aproximadamente  $80\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 35 a aproximadamente  $65\mu\text{m}$ , aún más preferentemente de aproximadamente 40 a aproximadamente  $65\mu\text{m}$  y

preferentemente, mientras el espesor total del laminado de empaque es de aproximadamente 100 a aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ .

Para efecto amortiguante óptimo, el espesor de la capa intermedia debe ser de aproximadamente 40 a aproximadamente 65  $\mu\text{m}$ , cuando la capa intermedia comprende un polímero, como por ejemplo VLDPE o VLDPE mezclado con otro polímero, como HDPE. Para otra capa de polímeros alterna, puede ser factible usar capas intermedias más gruesas tal como hasta 80  $\mu\text{m}$ , en particular si el espesor total del laminado de empaque se desea ser sobre alrededor de 150 hasta aproximadamente 180  $\mu\text{m}$ .

Así, preferentemente, el espesor de la capa intermedia (15) es de 35 a 65  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa portadora de polímero (11,12) es de 8 a 15  $\mu\text{m}$ , el grosor de las capas exteriores del polímero de olefina sellable al calor (16,17) es de 10 a 25  $\mu\text{m}$  y de 18 a 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y el espesor total del laminado de empaque es de 100-150  $\mu\text{m}$ .

Más preferentemente, el espesor de la capa intermedia (15) es de 40 a 65  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa de portadora de polímero (11,12) es de 12 a 15  $\mu\text{m}$ , el espesor de las capas externas de polímero de olefina sellable al calor (16,17) es de 10 a 25  $\mu\text{m}$  y de 18 a 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y el espesor total del laminado de empaque es de 100 a 150  $\mu\text{m}$ .

Según otra incorporación preferida, el espesor de la capa intermedia (15) es de 40 a 65  $\mu\text{m}$ , el grosor de la capa portadora de polímero (11,12) es de 8 a 12  $\mu\text{m}$ , el grosor de las capas exteriores de polímero de olefina sellable al calor (16,17) es de 10 a 25  $\mu\text{m}$  y 18 a 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y el espesor total del laminado de empaque es de 100 a 150  $\mu\text{m}$ .

Preferentemente, para una rigidez óptima a la flexión y propiedades elásticas, la proporción entre el espesor de la capa intermedia y la capa portadora es de: 2 a 8.5 y la proporción del espesor total del laminado de empaque al espesor de la capa intermedia es de 1.5 a 5 cuando el espesor total es de 100 a 150  $\mu\text{m}$ , o, la proporción entre el espesor de la capa intermedia y la

capa portadora es de 4 a 10 y la proporción del espesor total del laminado de empaque al espesor de la capa intermedia es de 1.7 a 3 cuando el espesor total es de 150 a 180  $\mu\text{m}$ .

Una ventaja importante adicional es que tal laminado de empaque puede ser transparente para producir empaques teniendo por lo menos una porción que es transparente, para por lo menos hacer visible los contenidos de llenado.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un recipiente de empaque lleno con bebida o comida líquida, preferentemente un recipiente de empaque aséptico, producido del laminado de empaque de la invención.

El recipiente de empaque según la invención es una bolsa o bolsa de posición vertical o similar, y es durable al manejo y distribución y resistente a la humedad y al gas de oxígeno durante el periodo de almacenamiento largo, debido a la alta calidad del laminado de empaque, lo cual a su vez también provee alta calidad de sellado y excelentes propiedades de la barrera de gas. Una ventaja importante adicional de los recipientes de empaque producidos del laminado de empaque según la invención, es que ellos son durables al cocimiento en microondas o al descongelamiento, así como al calor por retorta.

Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método de fabricación del material de laminado de empaque de la invención.

#### **DESCRIPCION BREVE DE LOS DIBUJOS**

Las ventajas adicionales y los rasgos característicos favorables de la presente invención serán aparentes de la siguiente descripción detallada, con referencia a los dibujos anexos en los cuales:

La figura 1 es una vista de la sección transversal de un material de laminado de empaque preferido, según la presente invención.

La figura 2 muestra un ejemplo preferido de un recipiente de empaque producido del laminado de empaque, según la invención.

Las figuras 3a, 3b, y 3c muestran incorporaciones alternas preferidas de métodos de fabricación del laminado de empaque.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS INCORPORACIONES PREFERIDAS**

La figura 1 muestra por lo tanto, un laminado de empaque 10, que consiste de una primera y segunda capa portadoras 11,12 siendo una película de un poliéster preferentemente orientado, como por ejemplo polietilentereftalato (PET, OPET o BOPET), o una película de una poliamida preferentemente orientada (PA) sobre la cual son revestidas unas barreras delgadas de gas de óxido de silicón 13;14 por medio de la deposición química de vapor de plasma reforzado (PECVD). Las dos capas de óxido de silicón dirigidas preferentemente hacia el interior del laminado, enfrentándose entre sí. Entre las dos capas portadoras revestidas con capas de barrera de gas, es laminada una capa intermedia 15 incluyendo un termoplástico, preferentemente con base de poliolefina, polímero que tiene altas propiedades elastoméricas, como por ejemplo polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), copolímeros con base de polietileno o terpolímeros, elastómeros con base de poliolefina o plastómeros. La capa intermedia es más espesa que cualquiera de las capas circundantes en el laminado de empaque, y proporciona como tal un elemento de distanciamiento entre las dos capas portadoras de película polímero orientadas.

Las películas polímero orientadas preferidas tienen un cierto grado de rigidez inherente en que ellos son orientadas y por lo tanto pueden tener un grado relativamente más alto de cristalinidad que las películas de polímero non-orientado. La construcción del sándwich de dos capas portadoras laminadas relativamente rígidas en cada costado de una capa polímero intermedia más espesa y relativamente suave y/o la elastomérica, proporciona un laminado con

sorprendentemente buena rigidez a la flexión con relación a su espesor. Por ejemplo, dos películas BOPET de  $12\mu\text{m}$  de espesor fueron laminadas bastante juntas mediante solamente una capa delgada de laminación entre aproximadamente  $10\text{ g/m}^2$  de polímero poliolefina-basado, por ejemplo, VLDPE. El valor de rigidez medido en este laminado fue de  $0.6\text{ mNm}$ . Capas exteriores adicionales poliolefina-basadas no alteraron significativamente este resultado. Sin embargo, si las mismas dos películas de BOPET se laminaran entre sí por medio de una capa de la laminación espesa de aproximadamente  $55\text{ g/m}^2$  de, por ejemplo, VLDPE, el valor de rigidez medido sería de  $2\text{ mNm}$ , es decir, significativamente más rígido. La contribución de rigidez de una capa espesa de VLDPE  $55\text{ g/m}^2$  por fuera del laminado (de las dos capas BOPET), por otra parte, no alteraría mucho los valores de rigidez de  $0.6\text{ mNm}$ . Además, la disposición de las dos capas óxido de silicona PECVD-depositadas, ha demostrado producir una barrera de gas aumentada mucho más del doble, comparada con un laminado o película conteniendo solamente una capa de óxido de silicona. Así, la disposición de una capa intermedia actuando también como un "buffer" para la penetración de gas, en particular el gas de oxígeno, mantiene las propiedades de barrera de gas sorprendentemente mejoradas, lo cual indica un efecto sinérgico que es el resultado de esta disposición particular. Como un ejemplo, si dos películas de óxido de silicona BOPET recubiertas, cada una con un valor OTR de aproximadamente  $4\text{ cc/m}^2\cdot 24\text{h}$  a  $23^\circ\text{C}$  y  $50\%\text{ RH}$ , se laminan entre sí mediante una capa delgada poliolefina-basada, el valor OTR de la construcción total será aproximadamente  $2\text{ cc/m}^2\cdot 24\text{h}$  a  $23^\circ\text{C}$  y  $50\%\text{ RH}$ . Cuando las mismas películas son laminadas juntas con por lo menos una capa intermedia polímero poliolefina-basada de un grosor de aproximadamente  $55\text{ g/m}^2$ , el valor de OTR se mejora a aproximadamente  $0.2\text{ cc/m}^2\cdot 24\text{h}$  a  $23^\circ\text{C}$  y  $50\%\text{ RH}$ . De manera semejante, si dos películas BOPET revestidas de óxido de silicona, cada una teniendo un valor OTR de aproximadamente  $1.6\text{ cc/m}^2\cdot 24\text{h}$  a  $23^\circ\text{C}$  y  $50\%\text{ RH}$  son laminadas entre sí con por lo menos una capa delgada poliolefina basada, los valores OTR de la construcción total serán

aproximadamente 0.8 cc/m<sup>2</sup>\* 24h a 23°C y 50% RH. Cuando las mismas películas son laminadas juntas con por lo menos una capa intermedia del polímero poliolefina-basado, de un espesor de aproximadamente 55 g/m<sup>2</sup>, el valor de OTR se mejora a aproximadamente 0.16 cc/m<sup>2</sup>\*24h a 23°C y 50% RH. Así, el mejoramiento de la barrera de gas por el " efecto bufer " es de por lo menos cuatro a cinco veces el mejoramiento de usar simplemente doble películas de barrera de gas directamente laminadas entre sí.

En el exterior de la capa portadora 11 que constituirá la pared externa de un recipiente de empaque producto del laminado de empaque, es aplicada por lo menos una capa 16 de un polímero de olefina, sellable al calor, preferentemente un polietileno de baja densidad (LDPE) o un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), qué también incluye el llamado LLDPE metaloceno-catalizado llamado (m-LLDPE), es decir, los polímeros catalizados LLDPE por medio de un solo sitio catalizador. Otros ejemplos de polímeros alternos para la capa de la pared exterior del polietileno pueden ser de densidad alta mediana (MDPE) o polipropileno (PP).

En el exterior de la capa portadora 13 que constituirá la pared interior de un recipiente de empaque producto del laminado de empaque, se aplica por lo menos una capa 17 de un polímero de olefina, sellable al calor, preferentemente una capa de LDPE, más preferentemente una capa de LLDPE y aún más preferentemente una primera parte-capas 17a de LDPE y una segunda parte-capas más externa 17b de LLDPE.

Las capas 16, 17externas, son aplicadas cada una en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 / μm, para óptimas propiedades de sellamiento por calor, con respecto a la eficacia del costo.

Para la buena adherencia entre las varias capas del laminado de empaque, se usan capas aglomerantes de polímeros adhesivos, capas enlazantes y promotoras, conocidas en el arte. Tales capas aglomerantes y promotoras son adaptadas para las opciones de polímero específicas en las varias capas y pueden seleccionarse de poliolefinas y de poliolefinas

modificadas, preferentemente polímeros polietileno-basados, como por ejemplo LDPE y LDPE modificados.

Tales ejemplos de capas aglomerantes son LPDE homo - o copolímeros o copolímeros implantados de polietileno, implantados con monómeros que comprenden los grupos funcionales carboxílicos o glicidil, como acrílicos monómeros o monómeros anhídridos del maleico (MAH), por ejemplo el copolímero ácido etileno (met)acrílico (E(M)AA), el copolímero acrilato etileno glicidil(met) (EG(M) A) o polietileno MAH implantado (MAH-g-PE).

Para la adherencia óptima en las capas aglomerantes 18; 19 preferentemente, entre las capas de óxido de silicona 13:14 y la capa intermedia poliolefina 15, se usa un implante de polímero modificado basado en polietileno mediante un compuesto alkoxisilano no saturado, tal como se describió en la Patente de EE.UU. No. 5.731.092, incorporada aquí por referencia. Vea especialmente la columna 1, línea 39 a columna 3, línea 21 y Ejemplos 1 y 2.

Más preferentemente, el implante de polímero basado en polietileno modificado por un compuesto de alkoxisilano no saturado es mezclado con un polietileno no implantado, preferentemente polietileno de baja densidad (LDPE). Sorprendentemente, se ha encontrado que el número de puntos de adherencia entre los sitios unidos entre el aglomerante y el óxido de silicio pueden aumentarse inmensamente, si la poliolefina implantada está mezclada con una poliolefina no implantada, es decir, el número de puntos de adherencia aumenta a pesar de los menos sitios de implante en el polímero aglomerante.

Esta incorporación más preferida se basa en la visión que no sólo es el número de sitios implantados los que afectan el grado de adherencia, sino también su habilidad a entrar físicamente en contacto con el óxido de silicio. Se ha encontrado que el implante de poliolefina según EE.UU. 5.731.092 da como resultado un cruzamiento de ligamentos de poliolefina, lo cual hace la poliolefina menos flexible que la poliolefina no implantada. Debido a la flexibilidad afectada de la poliolefina implantada, el número de puntos de contacto entre la capa

aglomerante compuesta y el óxido de silicio, será menor que para una capa aglomerante compuesta solamente de una poliolefina no implantada del mismo tipo. Sin embargo, en una capa aglutinante compuesta solamente de una poliolefina no implantada, la adherencia en un punto de adhesión individual de la pluralidad de puntos de adhesión, no será tan buena como en un punto de adherencia individual de una capa aglutinante compuesta solamente de una poliolefina implantada.

La incorporación preferida resuelve el problema relacionado con estos aspectos contradictorios de aglomerantes poliolefina implantados y no implantados, proporcionando un aglomerante que es una mezcla de poliolefina implantada y poliolefina no implantada. Aquí, la flexibilidad mejorada se logra debido a que la presencia de una poliolefina no implantada mantiene un número incrementado de puntos de adhesión, mientras que la poliolefina implantada mantiene la adherencia incrementada en esos puntos; todo por todo resultando en propiedades de adherencia que son mejores que las propiedades de adherencia de un aglomerante de poliolefina implantada *per se* y un aglomerante de poliolefina no implantada *per se*.

Siempre que se usen las capas aglomerantes entre las capas amortiguadoras intermedias y las capas de óxido de silicona, el espesor referido como el espesor de la capa intermedia también incluye el espesor de tales capas aglomerantes.

Cualquiera de los polímeros discutidos anteriormente también pueden usarse opcionalmente en las capas aglutinadoras 20,21 entre las exteriores capas de poliolefina sellables al calor 16,17 y las capas portadoras del polímero 11,12.

La figura 2 muestra un ejemplo preferido de un recipiente de empaque 20, producto del laminado de empaque 10 según la invención. El recipiente de empaque es particularmente conveniente para los recipientes pequeños de bebidas, para el uso directo por medio de un pitillo de beber o algo similar. Típicamente, tal empaque tiene un volumen de aproximadamente 330 ml o menos, preferentemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 ml, por ejemplo

aproximadamente 125 ml, 200 ml o aproximadamente 250 ml. Puede ser una bolsa de cualquier configuración, pero se forma preferentemente como una cuña 21, de modo que es fácil de manejar y dimensionalmente estable cuando se coloca en un estante en la tienda de comida o en una mesa o similar. Con el fin de obtener tal una " forma de cuña ", la parte inferior 22 del empaque se pliega en forma tal que el sellamiento caliente transversal 24 del fondo, está oculto bajo las aletas triangulares de la esquina 23, las cuales están dobladas y selladas contra el fondo del empaque.

El recipiente de empaque 20 es preferentemente transparente.

La figura 3a muestra una incorporación 30a preferida, de un método de producir el laminado de empaque 10, según la invención.

Una primera membrana 331 de una capa portadora de un polímero 332, revestida con una capa barrera de gas óxido de silicón 333, y una segunda membrana 334 de una capa portadora de polímero 335, revestida con una barrera capa de óxido de silicón 336, avanzan hacia una estación de extrusión 337, las dos capas 333 y 336 preferentemente enfrentándose entre sí, y laminadas una a la otra por medio de la extrusión de una capa intermedia de polímero 338 entre ellas y la presión sobre las dos membranas 331, 334 y la capa intermedia 338 juntas al pasar un rodillo después de la estación de extrusión 337. La capa intermedia de polímero 338 puede ser co-extruida junto con las capas adyacentes de polímero aglomerante 339 para el enlace mejorado a las capas de óxido de silicón sobre las dos membranas 331 y 334. La resultante membrana laminada 340 se avanza hasta a una estación de extrusión 341, en donde una capa externa de poliolefina sellable al calor 342 es extruida sobre el exterior de la capa portadora del polímero 335. La membrana 343 resultante se avanza adicionalmente a una estación de extrusión 344, en donde una capa externa de poliolefina sellable al calor 345 es extruida sobre el exterior de la capa portadora de polímero 332. El laminado de empaque resultante 346 se enrollará luego y se almacenará en una bobina, no mostrada.

La figura 3b muestra otra incorporación preferida 30b, de un método de producir el laminado de empaque 10, según la invención.

Una primera membrana 331 de una capa portadora del polímero 332, revestida con una barrera capa de gas óxido de silicona 333, y una segunda membrana 334 de una capa portadora de polímero 335, revestida con una capa barrera de gas óxido de silicona 336, se avanzan hacia una estación extrusora 337, las dos capas de óxido de silicona 333 y 336 preferentemente enfrentadas entre sí, y laminadas una a la otra por medio de la extrusión de una capa intermedia de polímero 338 entre ellas y la presión de los dos tejidos 331,334 y la capa intermedia 338 juntas, al pasar un rodillo después de la estación de extrusión 337. La capa intermedia de polímero 338 puede ser coextruída junto con las capas adyacentes de polímero aglomerante 339 para el enlace mejorado a las capas de óxido de silicona sobre las membranas 331 y 334. La membrana laminada 340 resultante se avanza a un rodillo caliente 341', dónde una capa externa de una película prefabricada que consiste de por lo menos una capa de poliolefina sellable al calor 342' se lamina al exterior de la capa portadora de polímero 335, por medio de la aplicación de calor y presión en el rodillo caliente 341'. De esta manera la membrana resultante 343' se avanza adicionalmente hasta el rodillo caliente 344', en dónde una capa externa de poliolefina 345' sellable al calor se lamina al exterior de la capa portadora de polímero 332, mediante la aplicación de calor y presión en el rodillo caliente 344'.

El laminado de empaque resultante 348' se enrollará luego y se almacenará en una bobina, no mostrada.

La figura 3c muestra una incorporación 30c preferida, de un método de producción del laminado de empaque 10, según la invención.

Una primera membrana 331 de una capa portadora de polímero 332 revestida con una barrera capa de gas óxido de silicona 333, y una segunda membrana 334 de una capa portadora de polímero 335 revestida con una barrera capa gas de óxido de silicona 336, son avanzadas hacia un rodillo caliente 337', las dos capas de óxido de silicona 333 y 336 preferentemente enfrentadas entre sí, al mismo tiempo como una membrana de una película prefabricada de una capa intermedia de polímero 338' es avanzada entre las dos membranas 331, 334 hacia el rodillo 337'. Las tres membranas son laminadas entre sí mediante la aplicación de calor y presión al pasar por rodillo caliente 337'. La capa intermedia de polímero 338' puede ser una película prefabricada teniendo las capas exteriores de polímero aglomerante 339 para un mejor enlace a las capas de óxido de silicona sobre las membranas 331, 334. La membrana laminada 340 resultante, se adelanta a un rodillo caliente 341', donde una capa externa de una película prefabricada que consiste de por lo menos una capa de poliolefina 342' sellable al calor, se lamina al exterior de la capa portadora de polímero 335, por medio de la aplicación de calor y presión en el rodillo caliente 341'. La así resultante membrana 343" se adelanta adicionalmente a un rodillo caliente 344', en donde una capa externa de una película premanufacturada que consiste de por lo menos una capa de poliolefina 345' sellable al calor, es laminada al exterior de la capa portadora de polímero 332, mediante la aplicación de calor y presión en el rodillo caliente 344'.

El resultante laminado de empaque 346' se enrollará luego y se almacenará en una bobina, no mostrada.

En el método 30a anterior, las estaciones de extrusión 341 y 344 pueden pasarse en el orden opuesto, según una incorporación alterna preferida.

En cada uno de los métodos 30b y 30c anteriores, la laminación del exterior de las películas de poliolefina sellables al calor, puede llevarse a cabo en el orden opuesto, es decir: laminando primero la película prefabricada 345' al lado exterior de la capa portadora del polímero 332, en el

rodillo caliente 344', produciendo así una membrana 347. La membrana 347 se adelanta adicionalmente a un rodillo caliente 341' en el cual el exterior de la película premanufacturada 342' sellable al calor, es entonces laminada al lado exterior de la capa portadora de polímero 335, produciendo de esta manera el laminado de empaque 346' o 346."

Otras combinaciones de laminación caliente y laminación de extrusión son concebibles dentro del concepto de la invención, aunque no se representan en dibujos separados. Por ejemplo, un método en donde la capa intermedia del polímero 338' es una película prefabricada para ser laminada al calor, como se describió en la Figura 3c, puede combinarse con la laminación de extrusión de una o ambas capas exteriores sellables al calor 342 y 345, como describió en relación con la figura 3a.

Según otras incorporaciones preferidas de los métodos 30a, 30b y 30c, la superficie de la capa barrera de óxido de silicona 333, 336 es tratada mediante un tratamiento de oxidación de superficie tal como tratamiento corona, con el fin de proporcionar adherencia optimizada a la capa intermedia de polímero 338; 338' o de las capas aglomerantes 339; 339'.

Según una incorporación alterna del método de fabricación del laminado de empaque de la invención, las varias membranas 331, 334, 338', 342' y 345', prefabricadas, se laminan entre sí por medio de laminación promotora, es decir laminación por medio de revestimiento y secamiento de un agente promotor o de anclaje sobre una de las membranas y luego laminación a través de un rodillo.

El laminado de empaque 10 puede proveerse con una capa decorada, impresa, con el fin de hacer el recipiente de empaque más atractivo e informativo para los consumidores y para proteger sus contenidos de la luz; la decoración impresa puede aplicarse sobre la capa de óxido de silicona 333 o 336, la cual es dirigida hacia el exterior de un empaque formado del laminado de empaque. Alternativamente, puede aplicarse sobre el otro lado de la capa portadora 332 o

sobre la capa externa de poliolefina sellable al calor 342, 345; 342', 345.' En este último caso, el impreso exterior podría preferentemente ser cubierto por una capa de polímero, delgada, de protección, transparente.

A manera de conclusión debe observarse que la presente invención que ha sido descrita anteriormente con particular referencia a las figuras acompañantes, no se restringe a estas incorporaciones descritas y mostradas exclusivamente a manera de ejemplo, y que son posibles modificaciones y alteraciones obvias para una persona versada en la técnica, sin apartarse del concepto inventivo como se revela en las reivindicaciones anexas.

### **Reivindicaciones**

1. Un laminado de empaque con barrera de gas (10) teniendo estabilidad a la formación de grietas por esfuerzo y todavía una rigidez a la flexión y buena integridad entre las capas laminadas, consta de:

capas externas de polímero de olefina sellable al calor (16, 17);

una primera capa barrera de gas de óxido de silicona (13) revestida sobre una primera capa portadora de polímero (11);

una segunda capa barrera de gas de óxido de silicona (14) revestida sobre una segunda capa portadora de polímero (12); y

una capa intermedia de polímero (15) laminada entre la primera y la segunda barrera de gas revestidas a las capas portadoras de polímero,

en donde la capa intermedia de polímero incluye un polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas y en donde una rigidez de cada una de las primeras y segundas capas del portador de polímero, interactúan con un espesor del polímero intermedio, como un amortiguador, distanciando las capas en una construcción estructural de sandwich, para

proporcionar estabilidad al agrietamiento por esfuerzo, rigidez a la flexión y buena integridad entre las capas.

2. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la estabilidad al agrietamiento por esfuerzo, la rigidez a la flexión e integridad entre las capas produce un laminado de empaque conveniente para el empaque de alimentos líquidos y bebidas, mediante un proceso continuo a alta velocidad.

3. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 30 a 55% del espesor total del laminado de empaque (10).

4. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 3, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es: de 35 a 50% del espesor total del laminado de empaque (10).

5. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o un espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 5 a 20% del espesor total del laminado de empaque (10).

6. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 5, en donde el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 5 a 15% del espesor total del laminado de empaque (10).

7. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la primera capa portadora de polímero (11) o la segunda capa portadora de polímero (12) es una película de poliéster, poliamida o polipropileno o una película de capas múltiples que comprende una capa de superficie de sustrato de uno de los mencionados polímeros.

8. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la capa portadora del primer polímero (11) o la segunda capa portadora de polímero (12) es una película de un polímero seleccionado del grupo consistente de mono - o biaxialmente orientado polietileno tereftalato (PET), mono - o biaxialmente orientado polietileno naftenato (PEN), mono - o biaxialmente orientada poliamida (PA) y mono - o biaxialmente orientado polipropileno; o una película de capas múltiples incluyendo por lo menos una capa orientada de uno de los mencionados polímeros.

9. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas de la capa intermedia (15) se selecciona del grupo consistente de polietileno de muy baja densidad, polietileno de densidad ultra baja, copolímeros de polietileno, terpolímeros de polietileno, elastómeros y plastómeros con base en poliolefina, y una mezcla de polietileno de densidad muy baja o polietileno de densidad ultra baja con otra poliolefina.

10. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el polímero termoplástico con altas propiedades elastoméricas de la capa intermedia, (15) incluye polietileno de densidad muy baja y un polímero de la primera capa portadora de polímero (11) y un polímero de la segunda capa portadora de polímero (12) incluye un poliéster o poliamida orientada.

11. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la primer capa con barrera de gas de óxido de silicón (13) y la segunda capa con barrera de gas de óxido de silicón (14) se colocan frente a frente en el laminado.

12. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la primera capa de barrera de gas de óxido de silicón (13) y la segunda capa de barrera de gas de óxido de silicón (14) se depositan por la técnica de PECVD a un espesor de 50 a 500 Å, y en donde  $x=1.7-2.0$ .

13. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 12, en donde el espesor es de 80 a 300 Å.

14. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 7 a 30  $\mu\text{m}$ .

15. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 14, en donde el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 8 a 20  $\mu\text{m}$ .

16. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 15, en donde el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 8 a 15  $\mu\text{m}$ .

17. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la primera capa portadora de polímero (11) y la segunda capa portadora de polímero (12) tienen el mismo espesor.

18. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 30 a 80  $\mu\text{m}$ .

19. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 18, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 35 a 65  $\mu\text{m}$ .

20. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 19, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 40 a 65  $\mu\text{m}$ .

21. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor total del laminado de empaque es de 100 a 180  $\mu\text{m}$ .

22. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 21, en donde el espesor total del laminado de empaque es de 100 a 150  $\mu\text{m}$ .

23. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 35 a 65  $\mu\text{m}$ , el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 8 a 15  $\mu\text{m}$ , el espesor de las capas externas de polímero de olefina sellable al calor (16,17) es de 10 a 25  $\mu\text{m}$  y de 18 a 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y el espesor total del laminado de empaque es de 100 a 150  $\mu\text{m}$ .

24. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 23, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 40 a 65  $\mu\text{m}$  y el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 12 a 15  $\mu\text{m}$ .

25. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 23, en donde el espesor de la capa intermedia (15) es de 40 a 65  $\mu\text{m}$  y el espesor de la primera capa portadora de polímero (11) o el espesor de la segunda capa portadora de polímero (12) es de 8 a 12  $\mu\text{m}$ .

26. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde la capa intermedia de polímero (15) se lamina a las capas adyacentes de óxido de silicón (13,14) por medio de las capas aglutinadoras (18,19).

27. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 26, en donde la capa aglutinadora (18,19) comprende una mezcla de un copolímero de implante de alcoxisilano y polietileno, con un polietileno sin implante.

28. El laminado de empaque con barrera de gas según la reivindicación 1, en donde el laminado es transparente.

29. Un recipiente de empaque fabricado del laminado de empaque, según la reivindicación 1.

30. Un método de fabricación de un laminado de empaque incluyendo las capas exteriores de polímero de olefina sellable al calor (16, 17), una primera capa barrera de gas de óxido de silicón (13) revestida sobre una primera capa portadora de polímero (11), una segunda capa barrera de gas óxido de silicón (14) revestida sobre una segunda capa portadora de polímero (12); y una capa intermedia de polímero (15) de un polímero termoplástico teniendo altas propiedades elastoméricas, laminado entre la primera y la segunda barrera de gas revestidas a las capas portadoras de polímero, el método consta de los siguientes los pasos:

avance de una primera membrana (331) y una segunda membrana (334) una hacia la otra y hacia la primera estación de extrusión (337), la primera membrana (331) comprendiendo una primera capa portadora de polímero (332) revestida con una primera barrera capa de gas óxido de silicón (333) y la segunda membrana (334) comprendiendo una segunda capa portadora de polímero (335) revestida con una segunda barrera capa de gas óxido de silicón (336);

laminación de la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) entre sí, por medio de la extrusión de una capa intermedia de polímero (338), opcionalmente junto con una capa aglomerante (339) en cada lado de la capa intermedia de polímero (338), entre la primera membrana y la segunda membrana y presionando juntas la primera membrana y la segunda membrana en la primera estación de extrusión (337);

extrusión de una primera capa exterior (342) sobre el exterior de la primera o segunda capa portadora de polímero (332 o 335) en una segunda estación de extrusión 341, la primera capa exterior (342) comprendiendo una poliolefina sellable al calor; y

extrusión de una segunda capa exterior opuesta (345) sobre el exterior de la otra de la segunda o primera capa portadora de polímero (335 o 332) en una tercera estación de extrusión 344, la segunda capa exterior opuesta (345) comprendiendo una poliolefina sellable al calor.

31. El método según la reivindicación 30, en donde la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) son avanzadas una hacia la otra, de manera tal que las capas de la barrera de gas óxido de silicón (333, 336) se enfrenten entre sí.

32. El método según la reivindicación 30, en donde la primera barrera capa de gas óxido de silicón (333) y la segunda barrera capa de gas óxido de silicón (336) son tratados mediante un tratamiento de activación de superficie, antes de la laminación.

33. El método según la reivindicación 32, en donde el tratamiento de activación de la superficie es el tratamiento de corona.

34. Un método de fabricación de un laminado de empaque incluyendo las capas exteriores de polímero de olefina sellable al calor (16, 17), una primera capa barrera de gas de óxido de

silicona (13) revestida sobre una primera capa portadora de polímero (11), una segunda capa barrera de gas óxido de silicona (14) revestida sobre una segunda capa portadora de polímero (12); y una capa intermedia de polímero (15) de un polímero termoplástico teniendo altas propiedades elastoméricas, laminado entre la primera y la segunda barrera de gas revestidas a las capas portadoras de polímero, el método consta de los siguientes pasos:

avance de una primera membrana (331) y una segunda membrana (334) una hacia la otra y hacia la primera estación de extrusión (337), la primera membrana (331) comprendiendo una primera capa portadora de polímero (332) revestida con una primera barrera capa de gas óxido de silicona (333) y la segunda membrana (334) comprendiendo una segunda capa portadora de polímero (335) revestida con una segunda barrera capa de gas óxido de silicona (336);

laminación de la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) entre sí, por medio de la extrusión de una capa intermedia de polímero (338), opcionalmente junto con una capa aglomerante (339) en cada lado de la capa intermedia de polímero (338), entre la primera membrana y la segunda membrana y presionándolas juntas, la primera membrana y la segunda membrana, en la estación de extrusión (337);

laminación mediante aplicación de calor y presión en un rodillo caliente (341') una primera película prefabricada (342') al exterior de la primera o segunda capa portadora de polímero (332 o 335), la primera película prefabricada (342') comprendiendo por lo menos una capa de poliolefina sellable al calor; y

laminación mediante aplicación de calor y presión en un segundo rodillo caliente (344') una segunda película prefabricada (345') al exterior de la otra de la segunda o primera capa portadora de polímero (335 o 332), la segunda película prefabricada (345') comprendiendo por lo menos una capa de poliolefina sellable al calor.

35. El método según la reivindicación 34, en donde la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) son avanzadas una hacia la otra, de tal modo que las capas barrera de gas óxido de silicona (333, 336) se enfrenten entre sí.

36. El método según la reivindicación 34, en donde la primera capa barrera de gas óxido de silicona (333) y la segunda capa barrera de gas óxido de silicona (336) son tratadas mediante un tratamiento de activación de superficie, antes de la laminación.

37. El método según la reivindicación 36, en donde la activación de la superficie, es mediante el tratamiento de corona.

38. Un método de fabricación de un laminado de empaque incluyendo las capas exteriores de polímero de olefina sellable al calor (16, 17), una primera capa barrera de gas de óxido de silicona (13) revestida sobre una primera capa portadora de polímero (11), una segunda capa barrera de gas óxido de silicona (14) revestida sobre una segunda capa portadora de polímero (12); y una capa intermedia de polímero (15) de un polímero blando y/o termoplástico laminado entre la primera y la segunda barrera de gas, revestidas a las capas portadoras de polímero, el método consta de los siguientes pasos:

avance de una primera membrana (331) y una segunda membrana (334) una hacia la otra y hacia el primer rodillo caliente (337), la primera membrana (331) comprendiendo una primera capa portadora de polímero (332) revestida con una primera barrera capa de gas óxido de silicona (333) y la segunda membrana (334) comprendiendo una segunda capa portadora de polímero (335) revestida con una segunda barrera capa de gas óxido de silicona (336);

laminación de la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) a una membrana prefabricada intermedia (338'), avanzando la membrana prefabricada intermedia (338') entre la

primera membrana (331) y la segunda membrana 334 y aplicando calor y presión en el primer rodillo caliente (337'), la membrana prefabricada intermedia (338') comprendiendo una capa intermedia de polímero (338') y, opcionalmente una capa aglomerante (339') en cada lado de la capa intermedia de polímero (338');

laminación mediante la aplicación de calor y presión en un segundo rodillo caliente (341') una primera película prefabricada (342') al exterior de la primera o segunda capa portadora de polímero (332 o 335), la primera película prefabricada (342') comprendiendo por lo menos una capa de poliolefina sellable al calor; y

laminación mediante la aplicación de calor y presión en un tercer rodillo caliente (344') una segunda película prefabricada (345') al exterior de la otra de la segunda o primera capa portadora de polímero (335 o 332), la segunda película prefabricada (345') comprendiendo por lo menos una capa de poliolefina sellable al calor.

39. El método según la reivindicación 38, en donde la primera membrana (331) y la segunda membrana (334) son avanzadas una hacia la otra, de tal modo que las capas barreras de gas óxido de silicón (333, 336) se enfrenten entre sí.

40. El método según la reivindicación 38, en donde la primera barrera capa de gas óxido de silicón (333) y la segunda capa barrera gas de óxido de silicón (336) son tratadas mediante un tratamiento de activación de superficie, antes de la laminación

41. El método según la reivindicación 40, en donde el tratamiento de activación de la superficie, es el tratamiento de corona.

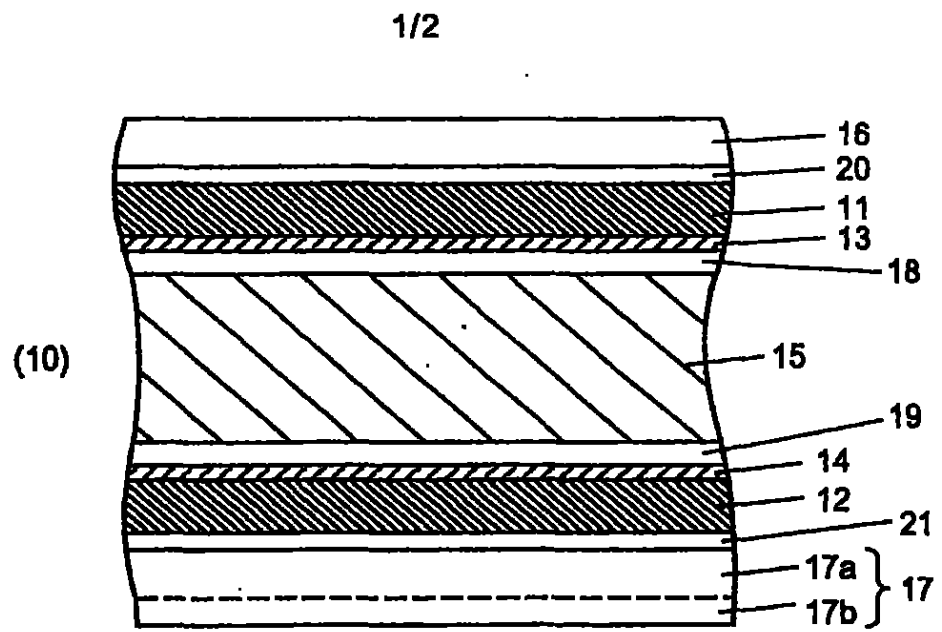


FIG. 1

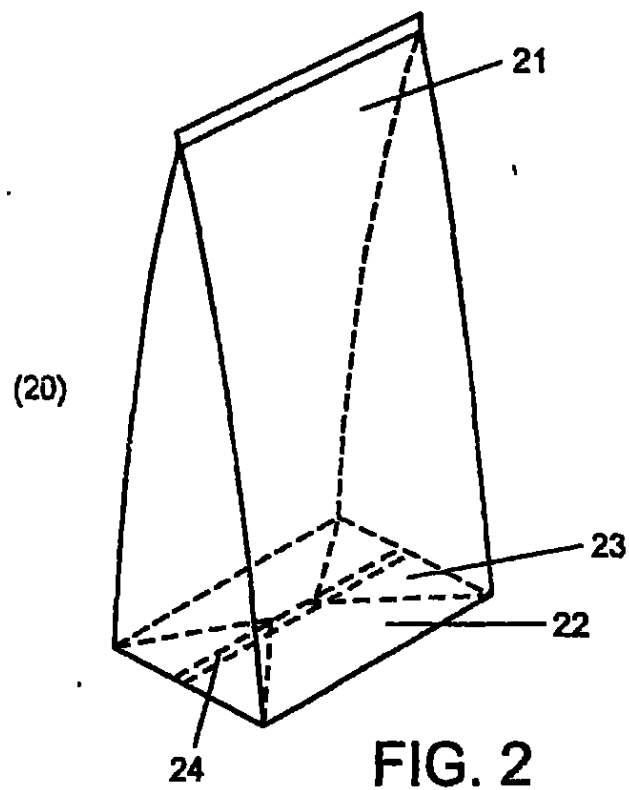


FIG. 2

2/2

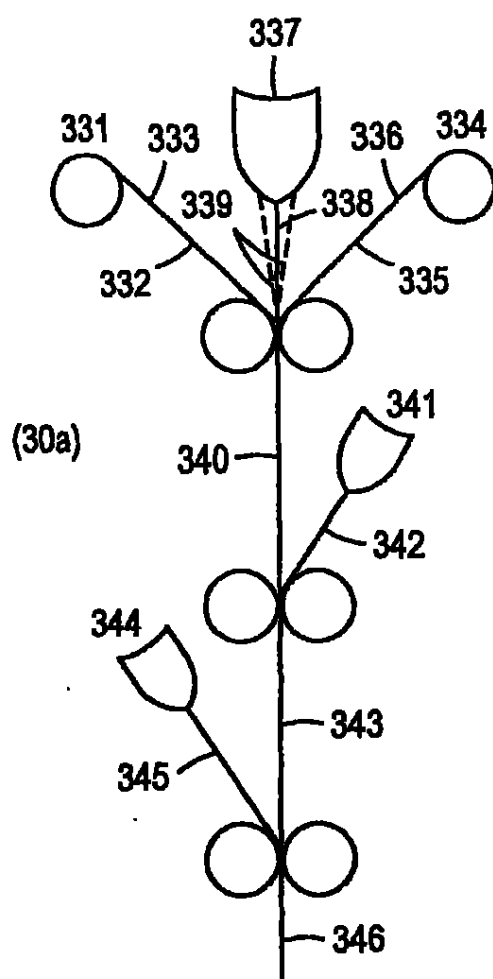


FIG. 3A

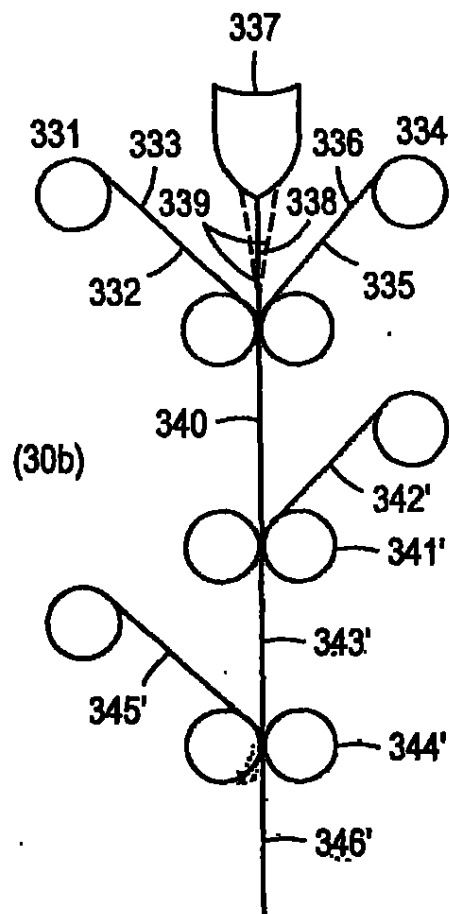
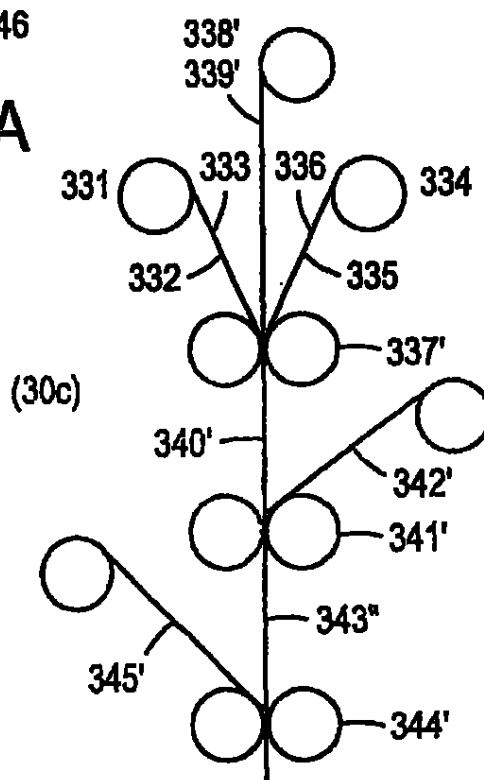


FIG. 3B



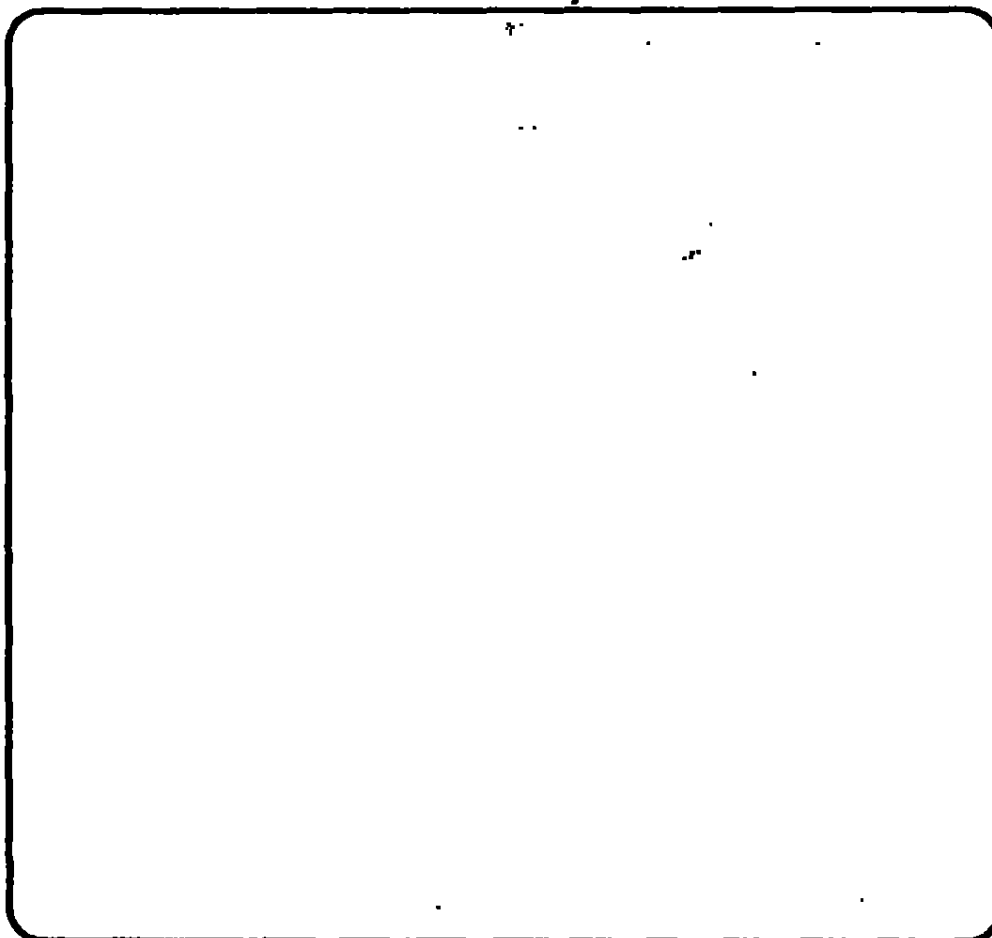
10

# ANEXOS

65

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. *PROTOCOLO N.º. 14681*
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

## 11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



## 12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: RICARDO CAMPO JARAMILLO

FIRMA:

*Ricardo Campo Jaramillo*

C.C. 35462711

T.P. 41788

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

68  
66

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicacion : 05129491 00000000 Folios: 68  
Fecha (AMB): 2005-12-23 12:53:00  
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAL

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicacion : 05129491 00000000 Folios: 68  
Fecha (AFB): 2005-12-23 12:53:00  
Trámite : 011 PC: PA: ENI 370 PAG: M: T 411 PRESENTAL  
Procedencia: 2005 D: V: C: M: D: M: S: V: S: C: R: E: C: I: O: N: E: S

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 97,400  
FECHA : DICIEMBRE 22 DE 2005

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE               | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO     |
|---------------------------|--------------|---------------|-------------|----------|------------|--------------|
| RAFEAL CAMPO ASOCIADOS LT | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 45833678 | 22/12/2005 | 1,583,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                              | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 110 PTC SOLICITUD DE PATENTE DE INVEN | 443,000.00     |
|       |                         | TOTAL :                               | 443,000.00     |

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : \_\_\_\_\_

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

67

## INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 05-129491.

Fecha: 23 de Diciembre del 2005.

Se certifica que:

Desde fecha 13 de septiembre de 1993,  
del folio 72.882 al folio 72.885 del  
libro de Protocolo N° 244, obra el poder  
N° 14.681 conferido por TETRA LAVAL  
HOLDINGS & FINANCE S.A.

domiciliado(a) en Pully, Suiza

al doctor PATRICIA CAMPO JARAMILLO Y/O  
FERNANDO DUEÑAS

Facultad para desistir y sustituir si.

Revisado 202030.

**Fecha**

77  
69

**REPUBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Bogotá,  
2020

Doctor(a)  
CAMPO JARAMILLO PATRICIA  
Apoderado(a) y/o Representante de  
TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.

|            |                            |               |
|------------|----------------------------|---------------|
| REFERENCIA | Radicación No.             | 5 129491      |
|            | Solicitud internacional    | US2004/022124 |
|            | Fecha inicio fase nacional | 20/02/2006    |
|            | Trámite                    | 11            |
|            | Evento                     | 378           |
|            | Actuación                  | 430           |
|            | Oficio No.                 | 3146          |

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

  
ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL  
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de  
fecha 17 MAR. 2006  
adpall