

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 593**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2007 E 07723963 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2134773**

54 Título: **Laminado de envasado, método para fabricar el laminado de envasado y recipiente de envasado producido a partir del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAYET, PIERRE;
ROCHAT, GIL;
BONNEBAULT, ALAIN;
LETERRIER, YVES;
SINGH, BANDEEP y
MÅNSON, JAN-ANDERS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 543 593 T3

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

DESCRIPCIÓN

Laminado de envasado, método para fabricar el laminado de envasado y recipiente de envasado producido a partir del mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar una película de barrera para el envasado de alimentos o de bebidas que comprende una película base de un polímero y, aplicada sobre la película base, una capa de barrera que comprende un óxido inorgánico depositado mediante un método de deposición de vapor. La invención también se refiere a un método para fabricar un laminado de envasado para el envasado de alimentos o de bebidas que
10 comprende una película de barrera de este tipo y al método de fabricación de recipientes de envasado hechos a partir de un laminado de envasado que comprenden una película de barrera de este tipo.

TÉCNICA ANTERIOR Y PROBLEMAS

Para el envasado de alimentos y bebidas es importante minimizar la influencia de los gases, vapores y la luz que penetran desde el exterior del recipiente de envasado, a través del material de envasado, en el producto alimenticio envasado, con el fin de prolongar la "vida útil", es decir, el tiempo que el producto alimenticio puede pasar en el
15 envase sellado y almacenado antes de su uso. El proceso de envasado puede llevarse a cabo bajo condiciones asépticas, es decir, el producto alimenticio, así como el propio material de envasado son reducidos de bacterias y el recipiente de envasado lleno se produce en circunstancias limpias, con lo cual se hace posible almacenar el producto alimenticio durante mucho tiempo, incluso en almacenamiento en condiciones ambiente, siempre que la elección y el diseño del material de envasado sean correctos. Un factor importante para el almacenamiento a largo
20 plazo son las propiedades de barrera de gas del recipiente de envasado lleno y sellado, que a su vez depende mucho de las propiedades de barrera de gas del propio laminado de envasado. El oxígeno tiene un efecto perjudicial sobre el valor nutricional mediante la aceleración de la degradación del producto alimenticio. Además, propiedades de barrera de vapor de agua suficientes del laminado de envasado es un factor importante para el almacenamiento a largo plazo, con el fin de mantener el contenido envasado en el mismo volumen y humedad que cuando se envasó
25 inicialmente.

También son importantes las propiedades de barrera contra la migración de sustancias aromáticas polares y no polares dependiendo del tiempo de almacenamiento y el producto envasado. Especialmente para los zumos de frutas estas propiedades son muy relevantes. Muy importante para el comportamiento general del laminado de envasado es la integridad del laminado, es decir, la adhesión interna entre las capas del laminado, también después
30 de un almacenamiento a largo plazo y bajo condiciones climáticas difíciles.

Se han propuesto diversas películas y materiales de envasado laminados multicapa en la técnica anterior para proporcionar estas funcionalidades de barrera de los gases, especialmente propiedades de barrera de oxígeno, propiedades de barrera de vapor de agua y de barrera de luz. Películas y laminados multicapa flexibles de este tipo se utilizan como envolturas, bolsas y estuches para el envasado de diversos productos alimenticios. En particular,
35 productos alimenticios líquidos o fluidos tales como, por ejemplo, leche y bebidas de zumo o tomates triturados, pueden ser envasados en materiales flexibles de este tipo mediante un proceso de llenado, conformación y sellado continuo a alta velocidad. En un proceso de este tipo, una banda continua del material laminado se conforma en un tubo continuo, se esteriliza, se llena con el producto alimenticio, se sella y se corta en envases. El sellado se lleva a cabo mediante generación de calor en las capas de polímero más exteriores del laminado, de manera que estas
40 capas de sellado térmico más exteriores se funden irreversiblemente juntas bajo la aplicación de presión, con el fin de formar una bolsa sellada o envase en forma de almohada.

Recipientes de envasado rígidos o semi-rígidos similares del tipo desechable de un solo uso para alimentos líquidos se producen a menudo a partir de un laminado de envasado que tiene una capa de núcleo de papel o cartón. Un
45 recipiente de envasado de este tipo que se produce habitualmente se comercializa bajo la marca registrada Tetra Brik Aseptic® y se emplea principalmente para alimentos líquidos tales como leche, zumos de fruta, etc. Tales recipientes de envasado Tetra Brik Aseptic® también se producen generalmente por medio de máquinas de envasado de alta velocidad modernas del tipo que forman, llenan y sellan envases a partir de una banda o a partir de piezas prefabricadas de material de envasado. A partir de una banda, por ejemplo, los recipientes de envasado se producen debido a que la banda se reforma en un tubo al unir los dos bordes longitudinales de la banda uno con
50 otro en una junta de solapamiento. El tubo se llena con el producto alimenticio líquido pretendido y se divide en envases individuales mediante juntas transversales repetidas del tubo a una distancia una de la otra por debajo del nivel de los contenidos en el tubo. Los envases se separan del tubo mediante incisiones en los sellos transversales y

- se les da la configuración geométrica deseada, normalmente paralelepípedica, mediante formación de pliegues a lo largo de líneas de plegado preparadas en el material de envasado de cartón. La principal ventaja de este concepto proceso de envasado de conformación de tubo, llenado y sellado continuo es que la banda se puede esterilizar de forma continua justo antes de la conformación del tubo, proporcionando así la posibilidad de un proceso de envasado aséptico, de manera que el envase lleno puede ser almacenado durante un largo tiempo, incluso a temperatura ambiente, sin el riesgo del desarrollo de microorganismos en el producto llenado. Otra ventaja importante del proceso de envasado de tipo Tetra Brik® es, la posibilidad de envasado continuo de alta velocidad en máquinas de envasado modernas, que tiene un impacto considerable en la eficiencia de costes.
- El material de envasado en un recipiente de envasado rígido conocido de este tipo es típicamente un laminado que comprende una capa de núcleo grueso de papel o cartón, y capas externas, impermeables a los líquidos de materiales termoplásticos. Con el fin de hacer al recipiente de envasado estanco a la luz y los gases, en particular estanco al gas oxígeno, por ejemplo con el propósito de un envasado aséptico y para el envasado de zumos de frutas, el laminado para estos recipientes de envasado se proporciona normalmente con al menos una capa adicional, más comúnmente una película de aluminio.
- Hay algunos inconvenientes con laminados de envasado que tiene una capa de barrera de gas de película de aluminio, para algunos fines determinados, p. ej., el envasado de productos alimenticios destinados a la preparación, calentamiento o descongelación en un horno de microondas. El laminado de envasado en tales casos debe ser separado antes de exponer el alimento a las microondas. Otro inconveniente con película de aluminio es que es un material bastante caro, en comparación con muchos otros materiales de barrera.
- Películas poliméricas revestidas por medio de deposición de vapor con revestimientos de óxidos inorgánicos con un grosor de nanómetros se utilizan ampliamente en la industria de envasado de alimentos como capas de barrera contra el oxígeno y/o vapor de agua. Especialmente interesante para la industria del envasado de alimentos son capas de tipo vidrio con un espesor de nanómetros de fórmula SiO_x o SiO_xCy , que se pueden aplicar por medio de cualquier método de evaporación reactiva. Otros materiales de barrera de óxido inorgánico interesantes en la industria de envasado de alimentos son los óxidos de aluminio (Alox). Además, capas finas metalizadas, de un espesor de nanómetros, se utilizan a menudo para proporcionar barreras de oxígeno y vapor de agua en laminados de envasado multicapa tales como por ejemplo, capas metalizadas de aluminio. En comparación con la película de aluminio, sin embargo, estos revestimientos tienen propiedades de barrera de oxígeno más bajas y son menos flexibles.
- Un problema común con todos los tipos de capas depositadas con vapor es la formación de picaduras, grietas y otros defectos de tamaños que oscilan desde la escala nanométrica a la escala micrométrica. Estos defectos provocan una permeación residual de sustancias, especialmente de oxígeno, a través de un laminado de envasado que comprende una capa de SiO_x , típicamente por encima de $0,1\text{-cm}^3/\text{m}^2/\text{día}/\text{atm}$ y de vapor de agua de típicamente por encima de $0,1\text{ g}/\text{m}^2/\text{día}$. Tales grietas y defectos están en cierta medida inicialmente presentes en los materiales recientemente revestidos por deposición de vapor, pero surgen principalmente debido al esfuerzo térmico y mecánico durante las operaciones de manipulación y de conversión del laminado, durante la formación de la película o laminado y el sellado térmico en un envase sellado y, por supuesto, en la manipulación y distribución del recipiente de envasado lleno y sellado. Especialmente, la laminación por extrusión mediante polímero fundido caliente, así como la operación de sellado térmico imponen un considerable estrés térmico sobre la capa de barrera delgada depositada con vapor. En resumen, todo tipo de esfuerzo en la capa depositada delgada necesita estar bajo un cierto nivel a fin de mantener intacta la capa y proporcionar las propiedades de barrera deseadas en el recipiente de envasado lleno y sellado resultante. Aunque, este nivel es satisfactorio en muchos casos, hay un deseo de una mayor robustez con respecto a las propiedades de barrera de películas de este tipo.
- Una posible manera de reducir este problema hasta cierto punto es utilizar películas de base polimérica que tienen una superficie muy lisa y uniforme a fin de reducir el número de defectos en la capa de óxido. Esta medida adoptada, sin embargo, no mejora la calidad del revestimiento en la superficie superior de la capa inorgánica.
- En envolturas flexibles y material de la bolsa, así como en laminados más rígidos de papel o cartón, las demandas de flexibilidad y fuerza del material de barrera inorgánico en el esfuerzo de la película o material laminado son muy altas. En particular, con respecto a recipientes de envasado de cartón grueso o cartón, el material de barrera es sometido a condiciones extremas, cuando se dobla y pliega el laminado de cartón grueso varias veces en el mismo punto del laminado. Esto ocurre en algunos lugares en un envase formado por plegado, p. ej., en los llamados pliegues K, en donde el laminado se pliega más de sólo una vez para formar porciones superior e inferior de un envase de forma paralelepípedica. Por lo tanto, existe una necesidad de mejorar la durabilidad y la flexibilidad de este tipo de capas inorgánicas depositadas con vapor y también sus propiedades de barrera.

5 La publicación de patente de EE.UU. N° 2004/018354 describe una película de gas de barrera que tiene un revestimiento delgado de óxido metálico depositado con vapor y una capa de revestimiento superior hecha de una composición polimérica de polisiloxano endurecible por UV, pero que incluye diversos otros polímeros, sustancias y compuestos de silanol modificados con acrilato distintos a los compuestos de silano insaturados que tienen tres grupos formadores de silanol. Las películas de barrera ilustradas comprenden también siempre una capa de imprimación por debajo de la capa depositada por vapor, para la imprimación de la superficie del sustrato.

La solicitud de patente japonesa N° 2005-324361 se dirige a una película de barrera diferente que tiene un revestimiento de barrera delgado, depositado por vapor con un revestimiento superior que contiene un producto sol-gel de alcóxidos y una resina de poli(alcohol vinílico) o una resina de etileno-alcohol vinílico.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención superar o aliviar los problemas arriba descritos.

Es un objeto general de la invención proporcionar un método para fabricar una película para el envasado de alimentos o bebidas, que tiene una capa depositada por vapor que comprende un óxido inorgánico aplicado sobre una capa base polimérica, que tiene propiedades de barrera mejoradas.

15 Es un objeto general adicional de la invención proporcionar un método para fabricar una película para el envasado de alimentos o bebidas, que tiene una capa depositada por vapor que comprende un óxido inorgánico aplicado sobre una capa base polimérica, que tiene una tenacidad y flexibilidad mejoradas.

20 Un objeto específico de la invención es proporcionar un método para fabricar una película para el envasado de alimentos o bebidas, que tiene una capa depositada por vapor de un óxido de silicio inorgánico, (SiOx o SiOxCy) aplicada sobre una capa base polimérica, que tiene propiedades de barrera de oxígeno y de vapor de agua mejoradas, así como tenacidad y flexibilidad mejoradas.

25 Otro objeto específico de la invención es proporcionar un método para fabricar una película para el envasado de alimentos o bebidas, que tiene una capa depositada por vapor de óxido de aluminio (Alox), aplicada sobre una capa base polimérica, que tiene propiedades de barrera de oxígeno y de vapor de agua mejoradas, así como tenacidad y flexibilidad mejoradas.

30 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método de fabricar un laminado de envasado multicapa flexible para un envasado aséptico y a largo plazo de alimentos o bebidas, que incluye una película de barrera obtenida mediante el método de fabricación que comprende una capa depositada por vapor de un óxido inorgánico aplicada sobre una capa base polimérica, que tiene propiedades de barrera mejoradas y tenacidad y flexibilidad mejoradas.

35 Aún un objeto adicional de la invención es proporcionar un método de fabricar un laminado de envasado multicapa rígido o semi-rígido para el envasado aséptico y a largo plazo de alimentos o bebidas, que incluye una película de barrera que comprende una capa depositada por vapor de un óxido inorgánico aplicada sobre una capa base polimérica, que tiene propiedades de barrera, tenacidad y flexibilidad mejoradas, así como una buena integridad del envase por la buena adherencia entre la capa de barrera y una capa polimérica adyacente.

La invención también se dirige a un método para fabricar un recipiente de envasado lleno de un producto alimenticio o bebida y producido a partir de un laminado de envasado que comprende la película de barrera, tal como se obtiene por el método de la invención.

Además, la invención se dirige a un método para la fabricación de la película de barrera mejorada de la invención.

40 Estos objetos se alcanzan según la presente invención por el método de fabricar una película de barrera, un laminado flexible de envasado multicapa y un laminado de envasado para recipientes de alimentos o bebidas rígidos o semi-rígidos, siendo el método como se define en las reivindicaciones adjuntas.

45 Estos objetos se consiguen, por lo tanto, de acuerdo con la presente invención mediante un revestimiento adicional sobre la capa de óxido inorgánico depositada por vapor, revestimiento que consiste en un organo-polisiloxano reticulado, que está unido de forma covalente a la capa de óxido inorgánico y funciona como una capa de curación.

Una capa de curación reticulada de este tipo tiene efectos particularmente positivos sobre las propiedades de tenacidad, flexibilidad y de barrera de revestimientos de óxido de silicio depositados por vapor, pero se esperan efectos positivos para cualquier óxido inorgánico que tiene una química similar a los óxidos de silicio tales como, por ejemplo, óxidos de aluminio, óxidos de magnesio, óxidos de titanio y otros óxidos de metales. También se conseguirán efectos positivos en cuanto a las propiedades de tenacidad y de barrera de capas metalizadas, en la medida en que la capa metalizada comprenda un óxido de metal sobre la superficie de la capa, y comprende grupos OH. Este es a menudo el caso con respecto a las capas de aluminio depositado por medio de deposición por vapor químico reactivo, por ejemplo. Generalmente, revestimientos delgados de metal puro o una mezcla de metal y óxido de metal proporcionan propiedades de barrera contra el vapor de agua y se utilizan cuando la función deseada es evitar que el vapor de agua migre hacia y a través de la película multicapa o laminado de envasado. Lo más preferiblemente, el metal en un revestimiento de metalización es aluminio (Al) mezclado con óxido de aluminio (Al₂O₃), especialmente en la superficie de la capa metalizada. Tales capas mixtas de metal y óxido de metal proporcionan, además, un aspecto metálico y con frecuencia también una barrera a la luz.

El revestimiento de un organo-polisiloxano reticulado se une a la capa de óxido inorgánico por enlaces covalentes distribuidos de manera uniforme y densa sobre la interfaz entre la capa de óxido inorgánico depositado por vapor y la capa de organo-polisiloxano.

Preferiblemente, los revestimientos que contienen óxido inorgánicos se aplican por medio de deposición por vapor física (PVD) o deposición por vapor reactiva (CVD) y, más preferiblemente, por deposición por vapor químico potenciada por plasma (PECVD), en donde un vapor de compuestos metálicos o de silicio es depositado sobre el sustrato bajo circunstancias oxidantes, formando así una capa de óxido de metal o de óxido de silicio amorfo.

Este tipo de revestimientos proporciona propiedades de barrera de gas a una película revestida, así como un cierto grado de propiedades de barrera de vapor de agua, y son recubrimientos transparentes que pueden ser preferidos en algunos casos.

Un revestimiento de óxido de silicio especialmente preferido tiene especialmente la fórmula SiO_xC_y, en donde el carbono está unido covalentemente en la fórmula y x varía entre 0,1 y 2,5, e y puede variar entre 0,1 y 2,5. Revestimientos de este tipo que contienen carbono tienen propiedades de barrera de vapor de agua mejoradas, además de propiedades de barrera de gas.

Otro revestimiento preferido es un revestimiento de óxido de silicio de la fórmula SiO_xC_yN_z, en donde los átomos de carbono y los átomos de nitrógeno están unidos covalentemente y x es de 0,1 a 2,5, y es de 0,1 a 2,5 y z es de 0,1 a 2,5.

Preferiblemente, un único revestimiento de SiO_xC_yN_z tiene un espesor de 5 a 100 nm y se deposita por PECVD, utilizando una mezcla de gas de proceso que comprende un compuesto orgánico de silicio y nitrógeno como gas portador.

El vapor delgada depositada de óxido inorgánico que comprende capas de acuerdo con la invención son nanómetros de espesor, es decir, tienen un espesor que se cuenta más adecuadamente en nanómetros, por ejemplo de 5 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 200 nm, y más preferiblemente 5-100 nm.

Un revestimiento preferible adicional es un revestimiento de óxido de aluminio que tiene la fórmula AlO_x, en donde x varía de 1,0 a 1,5, preferiblemente de Al₂O₃. Preferiblemente, el espesor de un revestimiento de este tipo es de 5 a 100 nm, preferiblemente de 5 a 30 nm.

La deposición por un método de deposición por vapor químico potenciada por plasma (PECVD) se prefiere para la deposición de revestimientos de óxidos inorgánicos, a causa de las ventajas de costes y a las cualidades ventajosas de barrera y flexibilidad obtenidas del revestimiento, pero también otros métodos de deposición por vapor, es decir, cualquier método de evaporación reactiva o de evaporación reactiva con haces de electrones o cualquier método de evaporación de calor, son factibles para esta invención. Estos métodos son normalmente procesos discontinuos, requiriendo una cámara de reacción bajo presión o vacío para la operación de evaporación reactiva. Un método de PECVD se describe más a fondo en la patente de EE.UU. N° 5.224.441.

Por otro lado, la deposición mediante un método de plasma atmosférico también es ventajosa y deseable, ya que es un método de revestimiento continuo, lo que permite un control más fácil y la logística de la producción de la película revestida. Otro método de revestimiento de deposición por vapor atmosférica continua y altamente deseable es el denominado método de revestimiento a la llama o de combustión de deposición por vapor químico (CCVD).

La película base polimérica comprende una capa para alojar el material depositado por vapor, capa que está hecha de un material adecuado para alojar la capa funcional con una buena adherencia y calidad del revestimiento. De manera adecuada, el material es un material polimérico termoplástico que tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) superior o igual a -10 °C. Tales materiales poliméricos son generalmente más adecuados para capas de sustrato para operaciones de revestimiento generadoras de calor, ya que tienen otras características de comportamiento en masa fundida que, por otra parte, el polietileno, por ejemplo. Ejemplos de tales materiales poliméricos de alta Tg se seleccionan del grupo que consiste en poliamida (PA), copolímero de poliamida, poliéster y copolímero de poliéster. Ejemplos son poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros (PET-X) tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) modificado con unidades de glicol (PET-G), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(naftalato de etileno) (PEN). Estos polímeros tienen Tgs por encima de la temperatura ambiente. También polipropileno es un polímero que tiene la Tg requerida, es decir, una Tg de justo aproximadamente -10 °C. Preferiblemente, la película de base o capa está hecha de poli(tereftalato de etileno) (PET) o poliamida (PA), y lo más preferiblemente de poliamida, ya que las poliamidas proporcionan una superficie lisa para alojar un revestimiento depositado por vapor que mejora la calidad y las propiedades del revestimiento. Requisitos prácticos sobre el espesor de la película de base pueden proporcionar un límite de espesor inferior a aproximadamente 10 µm, mientras que un límite superior de aproximadamente 30 µm parece razonable, por razones de coste. Ejemplos de poliamidas, adecuados pero no limitantes de la invención, son PA-6, PA-6,6 y PA-6,6,6. Sin embargo, todas las poliamidas adecuadas para la fabricación de películas también son sustratos adecuados para la película de la presente invención.

El revestimiento de la capa de curación es, por lo tanto, un producto de reacción reticulado de una composición que consiste esencialmente en silanos insaturados que tienen tres grupos formadores de silanol. Es importante para los resultados de la invención que la composición consiste esencialmente en sólo silanos insaturados y, posiblemente, sólo cantidades menores de un compuesto de silano saturado similar. Tales cantidades menores deben constituir menos del 5% en peso del total de los compuestos de silano de la composición, preferiblemente menos de 3% en peso. De manera similar, en la composición puede estar presente una cantidad menor de silanos insaturados que tienen solamente dos grupos formadores de silanol, pero debe constituir menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, de la composición total. Para concluir, el contenido de silanos distintos de silanos insaturados que tienen tres grupos formadores de silanol debería ser inferior a 10% en peso de la composición total de revestimiento de silano.

El silano reactivo, insaturado, que tiene tres grupos formadores de silanol puede representarse generalmente por la fórmula $R-Si-X_3$, en donde R es un radical que contiene un grupo funcional capaz de experimentar una polimerización en los radicales libres y X es un radical hidrolizable. Sustituyentes R representativos pueden incluir gamma-metacriloxipropilo, gamma-acriloxipropilo, vinilo o alilo. Sustituyentes X formadores de silanol representativos pueden incluir acetoxi y alcoxi que tiene de 1 a 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metoxi, etoxi, isobutoxi, metoximetoxi, etoximetoxi y etoxifenoxi. Preferiblemente, los silanos reactivos empleados se seleccionan del grupo que consiste de viniltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriatoxisilano, buteniltrimetoxisilano, buteniltriatoxisilano, gamma-metacriloxipropiltriatoxisilano, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-acriloxipropiltriatoxisilano, gamma-acriloxipropiltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano y mezclas de los mismos. Estos silanos reactivos son los más adecuados para su uso en materiales en relación con el envasado de alimentos. El silano reactivo más preferido se selecciona del grupo que consiste de viniltrimetoxisilano y viniltriatoxisilano.

El espesor del oligómero de organosiloxano revestido pero no reticulado está dentro del intervalo de 1 a 50 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm, más preferiblemente de 1 a 30 nm, lo más preferiblemente de 10 a 30 nm. Naturalmente, después de la reticulación, el espesor del organopolisiloxano revestido será menor que antes de la reticulación.

La película de barrera según se describe arriba es útil en laminados de envasado de alimentos multicapa flexibles, así como en los laminados de envasado de alimentos rígidos o semi-rígidos, que comprende una capa de núcleo de cartón grueso o de cartón y capas más exteriores, sellables por calor e impermeables a los líquidos de un material polimérico termoplástico.

Los laminados de envasado, así obtenidos, son adecuados para su conversión en recipientes de envasado para el envasado a largo plazo y aséptico de alimentos o bebidas.

De acuerdo con la invención, la película de barrera de la invención se fabrica mediante un método que comprende las etapas de proporcionar una película base de un polímero, aplicando sobre la película base una capa de barrera que comprende un óxido inorgánico por medio de un método de deposición por vapor y revistiendo adicionalmente dicha capa inorgánica depositada por vapor, en el que la etapa de revestimiento adicional comprende las etapas de

proporcionar una composición que consiste esencialmente en un compuesto de silano insaturado reactivo que tiene tres grupos formadores de silanol disueltos en un disolvente, revestir la composición sobre la capa inorgánica depositada por vapor, sometiendo la composición revestida a una reacción de hidrólisis y condensación para proporcionar un oligómero de organosiloxano etilénicamente insaturado, que está unido covalentemente a la capa inorgánica y, finalmente, curando el oligómero de organosiloxano revestido para proporcionar la capa de polisiloxano reticulado. Normalmente no se necesita una etapa de secado separada, ya que el disolvente se evapora de forma automática durante las reacciones químicas.

La composición de revestimiento de silano reactivo se aplica como una película líquida sobre la parte superior de la capa inorgánica por medio de cualquier método de revestimiento de película líquida adecuado, como una disolución de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 6% en peso, más preferiblemente de 3 a 6% en peso del silano reactivo en un disolvente, preferiblemente en etanol. Preferiblemente, la disolución de revestimiento se aplica por medio de un rodillo de transferencia, el cual se sumerge en la disolución y rueda sobre la película de capa inorgánica. En la aplicación del revestimiento, la composición revestida penetra hacia abajo en las grietas y picaduras de un tamaño de micrómetros y nanómetros de la capa inorgánica, después de lo cual la composición se hidroliza y se somete, además, a una reacción de condensación de manera que los grupos formadores de silanol se condensan en parte dentro de la capa de composición de organosilano en un oligómero de organosiloxano, así como se condensan en parte con grupos hidroxilo formados sobre la superficie de la capa de sustrato de óxido inorgánico. Subsiguientemente, el oligómero de organosiloxano se reticula en los sitios de insaturación carbono-carbono, con lo que se obtiene una capa de poliorganosiloxano reticulado, que está estrechamente ligada a la capa de sustrato de óxido inorgánico por enlaces covalentes.

El espesor de la disolución de silano reactivo así aplicada puede variar de 1 a 50 nm, preferiblemente de 10 a 30 nm, medido antes de la condensación y el curado.

Al producto de reacción en la interfase entre la capa de óxido inorgánico y la capa de poliorganosiloxano puede aludirse como un material híbrido en lugar de dos capas separadas. Los dos materiales se hacen reaccionar entre sí por enlaces covalentes estrechamente situados que se extienden por toda la superficie de la película de barrera, y ya no existe una frontera clara entre las capas. En consecuencia, las capas son inseparables y no se desestratificarán ni se separarán la una de la otra en cualquier punto dentro de la capa híbrida de barrera. Además de ello, debido a la naturaleza más orgánica del organopolisiloxano, se obtiene una mejor adherencia a la capa polimérica subsiguientemente laminada por extrusión o laminada de otra manera, que en el caso de una mera capa de óxido de metal depositada por vapor tal como SiO₂.

Preferiblemente, la etapa de curado se lleva a cabo mediante reticulación por medio de energía de irradiación y de acuerdo con una realización preferida, se emplea la irradiación UV en combinación con la inclusión de un fotoiniciador en la composición de revestimiento de capa de curación. La concentración del fotoiniciador incluido en la composición de revestimiento de capa de curación es adecuadamente de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, más preferiblemente de 3 a 5% en peso, lo más preferiblemente de 3 a 4% en peso. Se prefiere un fotoiniciador que tiene un grupo amino-funcional, debido a los mejores resultados de la capa de barrera revestida obtenidos.

De acuerdo con aún un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método de fabricar un recipiente de envasado rígido fabricado a partir de un laminado de envasado fabricado por el método de la invención, que tiene propiedades tales como la baja tasa de permeación de oxígeno, la integridad del envase y la adherencia interna entre capas de laminado, que son propiedades al mismo nivel que los recipientes de envasado de película de aluminio de la técnica anterior, comercialmente disponibles hoy en día para el envasado de alimentos líquidos.

EJEMPLOS Y DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

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

Las Figs. 1a, 1b y 1c muestran esquemáticamente, en sección transversal, las etapas de la creación de la capa de barrera en la película de barrera de acuerdo con la invención,

las Figs. 2a, y 2b muestran respectivamente cada una, esquemáticamente una realización de un laminado de envasado de acuerdo con la invención,

la Fig. 3 muestra un ejemplo de un recipiente de envasado producido a partir de un laminado de envasado de acuerdo con la invención,

la Fig. 4 muestra el principio de cómo un recipiente de envasado de este tipo es fabricado a partir del laminado de envasado en un proceso continuo de conformación, llenado y sellado,

la Fig. 5 muestra una planta para el revestimiento de PECVD de SiOx o SiOxCy sobre una película de base, y

5 las Figs. 6-9 son gráficos que muestran la relación entre la transmisión de oxígeno y la tensión nominal de los respectivos ensayos de capas híbridas descritos en los Ejemplos.

Así, la Figura 1 muestra cómo se crea la capa de barrera híbrida de la invención. En la Figura 1a se muestran los defectos de tamaño micrométrico y de tamaño nanométrico 14; 15 de la capa de óxido inorgánico (preferiblemente óxido de silicio) 11, y en la Figura 1b los defectos se rellenan con el monómero/oligómero de organosilano. La película base 12, que es una película polimérica, tiene preferiblemente una superficie muy lisa para la obtención de propiedades de barrera óptimas de la capa inorgánica. Después de la hidrólisis, en la Figura 1c, el monómero de organosilano/unidades de oligómeros se somete a una reacción de condensación entre sí y con los grupos hidroxilo/silanol de la superficie de óxido y, subsiguientemente, se polimerizan mediante una fuente externa de irradiación UV, para formar una capa de organopolisiloxano reticulado 13 sobre la superficie del sustrato de óxido. Por consiguiente, se reducen el gas y la permeación de vapor relacionada con defectos en la capa de óxido inorgánico y, por lo tanto, aumentan las propiedades de barrera del material híbrido. Paralelamente se mejora la dureza de la capa de óxido inorgánico revestida y curada de manera que la tensión de aparición de grietas (COS) se desplaza a un nivel más alto. La COS es el nivel de tensión en el que la transmisión de oxígeno sigue estando no afectada, antes de que aumente rápidamente, debido a la mayor cantidad de grietas que aparecen en la capa de barrera.

20 En la Fig. 2a se muestra, en sección transversal, una primera realización de un laminado de envasado 20a flexible multicapa, producido de acuerdo con la invención.

El laminado comprende una capa base 21 de PET, capas exteriores 22, 23, impermeables a los líquidos y termosellables a base de poliolefina, y una capa de barrera híbrida 24, que se aplica sobre la capa base de PET, y está compuesta de una primera capa 24-1 de óxido de silicio, depositada por vapor, por medio de PECVD, y una segunda capa 24-2, unida covalentemente, de un organopolisiloxano reticulado. Las capas exteriores 22, 23 impermeables a los líquidos y sellables por calor comprenden una poliolefina, tal como preferiblemente polietileno, más preferiblemente un polietileno de baja densidad (LDPE) de una calidad sellable por calor convencional. Lo más preferiblemente, también un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) producido por polimerización de un monómero de etileno con un monómero de alfa-olefina- alquileo C4-C8 en presencia de un catalizador de metaloceno, es decir, un llamado metaloceno - LLDPE (m-LLDPE), se emplea en una o en las dos capas de sellado por calor.

35 La Fig. 2b muestra, en sección transversal, una segunda realización de un laminado de envasado multicapa 20b rígido o semi-rígido producido de acuerdo con la invención. La rigidez del laminado de envasado es proporcionada por una capa de núcleo 25 de cartón grueso o de cartón, y el laminado está provisto, además, de de capas exteriores 22, 23, sellables por calor e impermeables a los líquidos de un polímero termoplástico, preferiblemente un polietileno de baja densidad o un m- LLDPE, tal como se describe anteriormente. Una capa de barrera 24, tal como se describe en relación con la figura 2A anterior, se aplica sobre una capa base 21 y consiste en una primera capa 24-1 de óxido de silicio, depositada por vapor, por medio de PECVD, y una segunda capa 24-2, unida covalentemente, de un organopolisiloxano reticulado. La película de capa base revestida con barrera se puede hacer girar en cualquier dirección cuando se lamina en un laminado de envasado de cartón grueso mediante una capa de laminación 26. La capa de laminación es preferiblemente una capa de poliolefina extrudida y, más preferiblemente, una capa de polietileno de baja densidad.

45 La Fig. 3 muestra un recipiente de envase 30 lleno del tipo Tetra Brik®, estando sellado a lo largo de un sello longitudinal 31 y sellos transversales 32, cerca de los cuales el envase se corta del envase anterior (46 en la Fig. 4) y el tubo continuamente llenado (41 en la Fig. 4), respectivamente. El recipiente de envasado de la invención puede estar provisto, además, de un dispositivo de apertura 33 para facilitar el vertido del producto llenado y la posibilidad de volver a cerrar el envase cuando todavía no se ha vaciado.

50 La Fig. 4 muestra el principio tal como se describe en la introducción de la presente solicitud, es decir, una banda de material de envasado se conforma en un tubo 41 por los bordes longitudinales 42, 42' de la banda que están unidos el uno al otro en una junta de solapamiento 43. El tubo se llena 44 con el producto alimenticio líquido pretendido y se divide en envases individuales mediante juntas 45 transversales repetidas del tubo a una distancia entre sí por debajo del nivel de los contenidos llenos en el tubo. Los envases 46 están separados por incisiones en las juntas

transversales y se les da la configuración geométrica deseada por formación de pliegues a lo largo de líneas de plegado preparadas en el material.

5 La Figura 5 muestra esquemáticamente una planta 50 preferida y un método para el revestimiento de SiOx sobre una película base. La película base 51 se somete a una deposición continua por vapor químico potenciada por plasma, PECVD, de SiOx, en donde $x = 1,7-2,2$, a partir de un plasma de un compuesto de silicio orgánico tal como, por ejemplo, hexametildisiloxano (HMDSO) o tetrametildisiloxano (TMDSO), y al revestimiento se le da un espesor de 5 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 100 nm, de modo que se forma la película de barrera 1c.

10 La invención no está limitada a las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, sino que puede variarse dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, ha de entenderse que la película de barrera de la invención puede combinarse con capas adicionales para proporcionar una funcionalidad tales como propiedades de barrera adicionales o propiedades de tenacidad o similares.

15 Además, ha de entenderse que se pueden utilizar tratamientos convencionales que fomentan la adherencia de superficies, así como adhesivos e imprimaciones convencionales con el fin de potenciar adicionalmente más las propiedades de integridad, es decir, la adherencia entre capas, de laminados de envasado y envases escogidos para adaptarse a una determinada estructura de material laminado.

Ejemplos

1. Productos Químicos y Materiales Utilizados

Tabla 1.1 SiOx/PET

20

S. N°	Nombre de Compuesto	Fabricante	Propiedades
1	SiOx/PET-1	PET – DuPont's Mylar, SiOx por PECVD en Tetra Pak	SiOx – 10 nm / PET 12 µm
2	SiOx/PET-1	PET – DuPont's Mylar, SiOx por PECVD en Tetra Pak	SiOx – 50 nm / PET 12 µm

25 Los ensayos de revestimiento de la capa de curación se llevaron a cabo en películas de PET de 12 µm de espesor revestidas con un óxido de silicio de la fórmula general SiOx, en donde x es de aproximadamente 1, 7 a aproximadamente 2,2, por medio de deposición continua por vapor químico potenciada por plasma PECVD. Se sometieron a ensayo espesores del revestimiento de SiOx de 50 nm y 10 nm, respectivamente.

30 Los monómeros de organosilano insaturados que se sometieron a ensayo son MAPS y VS, tal como se ve en la Tabla 1.2. El organosilano se disolvió a una concentración de 3 a 6% en peso en etanol y, además, se incluyó un fotoiniciador en la composición de la disolución en una cantidad de 2 a 5% en peso tal como se lista en la Tabla 1.2. La composición de la disolución de organosilano se aplicó como una película de líquido sobre la parte superior de la capa de SiOx por medio de un rodillo de transferencia que se sumergió en la composición de la disolución y se puso luego en contacto con la superficie de SiOx. El espesor del revestimiento de organosilano, así aplicado, era de aproximadamente 25 nm.

35

Tabla 1.2 Silanos y fotoiniciadores

Nº	Nombre del Compuesto	Fabricante	Estructura	Propiedades	Características
1	Gamma-metacriloxipropilt-rietoxisilano (MAPS)	99% Puro de GE speciality materials, Suiza		Peso Mol. 274 Sin amina Densidad (g·cm ⁻³): 1,045	Silano curable por UV
2	Viniltrimetoxisilano (VS)	99% Puro de GE speciality materials, Suiza		Peso Mol. - 219 Sin amina Densidad (g·cm ⁻³): 1,12 doble enlace reticulable	Silano curable por UV
3	Fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoilo) (P1-1)	> 99% puro Ciba specialty chemicals, Suiza		P:F: 127-133 °C Polvo amarillo claro	Fotoiniciador UV
4	2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1 (P1-2)	> 99% puro Ciba specialty chemicals, Suiza		Peso Mol. 366,5 Punto de fusión 115 °C	Fotoiniciador se disocia heterolíticamente

2. OTR bajo tensión a la tracción de películas SiOx / PET no tratadas

- 5 Muestras tomadas de películas de PET revestidas por deposición de SiOx PEVCD se prepararon para las mediciones de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR), mientras que las muestras fueron sometidas a una fuerza de tensión uniaxial. El dispositivo de medición consiste en un aparato de tensión montado sobre una celda de difusión de oxígeno Mocon®. La disposición permite la medición simultánea de OTR y de la posición de la tensión de aparición de grietas (COS) en función de la fuerza de tensión uniaxial aplicada sobre las muestras. A la tensión más allá del punto crítico de la COS, la difusión de gas oxígeno a través de las muestras aumentó en un orden de magnitud debido a la fragmentación de las capas de SiOx u organosilano/SiOx. La OTR se midió para cada incremento de paso de 1,0% de la tensión nominal.

15 Las mediciones de OTR de las muestras no tratadas se han hecho para capas de SiOx de 10 y 50 nm de espesor depositadas por PECVD sobre películas de PET de 12 µm. La Tabla 2.1 y la Tabla 2.2 listan los respectivos puntos de medición OTR para películas de SiOx/PET planas sin la deposición del revestimiento de organosilano de curación.

Tabla 2.1: Puntos de datos OTR medidos desde capas de SiOx tensadas de 10 nm de espesor no tratadas con organosilano.

Tensión Nominal (%)	SiOx 10 nm N° 1	SiOx 10 nm N° 2	SiOx 10 nm media	Desviación Típica
0	1,8	1,72	1,76	0,06
1	1,62	1,9	1,76	0,20
2	2,28	1,93	2,11	0,25
3	2,36	1,81	2,09	0,39
4	1,98	2,02	2,00	0,03
5	56,03	2,03	29,03	1,00

Tabla 2.2: Puntos de datos OTR medidos desde capas de SiOx tensadas de 50 nm de espesor no tratadas con organosilano.

Tensión Nominal (%)	SiOx 50 nm N° 1	SiOx 50 nm N° 2	SiOx 50 nm N° 3	SiOx 50 nm media	Desviación Típica
0		1,38	1,79	1,59	0,29
1	2,55	2,37	2,58	2,50	0,15
2	5,42	4,27	5,03	4,91	0,54
3	6,44	19,39	60,43	28,75	29,02
4	28,89	59,33	100,53	62,92	29,13
5	110	100	90	100,00	28,28

3. OTR bajo tensión a la tracción de películas curadas con organosilano

5 Muestras de películas de PET de 12 μm revestidas con SiOx de 50 nm se prepararon en forma de rollo en una línea piloto de revestimiento de película líquida por revestimiento de la capa de organosilano en la cara de SiOx y subsiguientemente se curaron mediante irradiación UV antes del rebobinado. MAPS-1 y MAPS-2 eran formulaciones con gamma-metacriloxipropiltrióxido diluido en etanol a 3% en peso con la adición de una cantidad de 2 a 5% en peso de foto-iniciadores PI-1 y PI-2, respectivamente. VS-1 y VS-2 eran formulaciones con viniltrimetoxisilano diluido en etanol al 3% en peso con la adición de una cantidad de 2 a 5% en peso de foto-iniciadores PI-1 y PI-2, respectivamente (véase la Tabla 1.2 para compuestos PI -1 y PI-2). Las 4 formulaciones de organosilano se han aplicado en un espesor de aproximadamente 25 nm antes de la etapa de irradiación por curado UV y el rebobinado de la bobina. Las muestras de película tomadas de las bobinas preparadas se montaron en el aparato para medir la OTR de las muestras tensadas como se describe arriba.

15 La Tabla 3.1 resume los datos de OTR para los respectivos tratamientos con formulaciones MAPS-1, MAPS-2, VS-1 y VS-2. La Figura 6 muestra gráficos semi-logarítmicos de los datos de OTR como una función de la tensión nominal. Esta figura muestra también los datos de OTR tomados de muestras de SiOx/PET tensadas sin el tratamiento con organosilanos de la Tabla 2.2. El efecto del organosilano curado por UV es claramente observable mediante la comparación de la posición de COS de las diferentes muestras. Las muestras SiOx/PET no tratadas tienen un COS al 2% de tensión nominal, mientras que muestras de SiOx/PET tratadas con MAPS y tratadas con VS muestran COS de 3%, 4% y más allá de 5% dependiendo de los compuestos foto-iniciadores, PI -1 o PI-2, mezclados en la disolución. El foto-iniciador n° 2, es decir, el foto-iniciador amino-funcional, producía la mejor mejora de COS, y OTR.

25 Tabla 3.1: Puntos de OTR medidos a partir de capas de SiOx tensadas de 50 nm de espesor tratadas con formulaciones de curación MAPS-1, MAPS-2, VS-1 y VS-2.

Tensión Nominal (%)	MAPS-1 SiOx 50 nm	MAPS-2 SiOx 50 nm	VS-1 SiOx 50 nm	VS-2 SiOx 50 nm
0	1,12	1,51	1,40	1,21
1	1,31	1,38	1,22	1,37
2	1,80	1,91	2,18	1,66
3	2,06	1,76	6,81	1,22
4	12,70	2,47	26,17	1,52
5		31,56		1,69

30 La figura 6 muestra gráficos semi-logarítmicos de datos de OTR tomados durante la tensión de revestimientos de barrera de SiOx de 50 nm de espesor depositados sobre películas de PET de 12 μm mediante PECVD. El gráfico muestra el comportamiento de OTR para muestras de SiOx/PET no tratadas y muestras de SiOx/PET tratadas con las formulaciones de organosilano MAPS-1, MAPS-2, VS-1 y VS-2.

De los datos anteriores, es obvio que la composición de curación VS-2 (vinilsilano al 3% con el foto-iniciador PI-2 en etanol) era la mejor formulación. Por lo tanto, se llevaron a cabo ocho ensayos consecutivos con esta composición de curación particular, para comprobar la repetibilidad de los resultados. La Tabla 3.2 lista los resultados de OTR de muestras bajo tensión y tratadas con la formulación VS-2. Los gráficos semi-logarítmicos de la Figura 7 representan

el comportamiento de las ocho muestras de SiOx/PET tratadas con VS-2. Para facilitar la comparación, los datos de OTR de las muestras de SiOx/PET no tratadas de la Tabla 2.2 se representan en la Figura 7.

Tabla 3.2: Puntos de OTR tomados de 8 ensayos de tensión en capas de SiOx 50 nm de espesor tratadas con formulación de organosilano VS-2.

5

Tensión Nominal (%)	VS-2/SiOx 50 nm nº 1	VS-2/SiOx 50 nm nº 2	VS-2/SiOx 50 nm nº 3	VS-2/SiOx 50 nm nº 4	VS-2/SiOx 50 nm nº 5	VS-2/SiOx 50 nm nº 6	VS-2/SiOx 50 nm nº 7	VS-2/SiOx 50 nm nº 8
0	1,28	1,20	1,15	0,86	0,95	0,91	0,88	0,89
1	1,59	1,23	1,29	1,26	0,96	0,97	0,79	1,09
2	1,84	1,48	1,66	1,32	0,86	0,73	1,18	1,30
3	1,33	1,07	1,27	1,04	0,77	0,87	0,93	1,16
4	1,56	1,45	1,54	1,59	2,10	1,24	0,92	4,67
5	2,00	1,78	1,29	1,77	4,16	1,65	0,93	6,20
6				30,28	94,20	5,11	1,49	110,50
7						70,10	58,00	

La figura 7 muestra gráficos semi-logarítmicos de los datos de OTR medidos de revestimientos de barrera de SiOx de 50 nm de espesor depositados sobre películas de PET de 12 µm mediante PECVD. El gráfico muestra el comportamiento de OTR de las ocho muestras de SiOx/PET tratadas con la formulación de organosilano VS-2. Muestra también el comportamiento de muestras de SiOx/PET no tratadas como una función de la tensión nominal.

La Figura 7 muestra el comportamiento típico de las muestras curadas en que la OTR es constante por debajo de la tensión crítica (COS) y aumenta drásticamente más allá de este punto. De las ocho muestras, siete tienen una COS a 5%, mientras que el 6% se alcanza por parte de una muestra. Para las capas de SiOx de 50 nm de espesor no tratadas, el comportamiento es muy diferente de las muestras modificadas con organosilano: la COS se localiza en torno al 2% de tensión nominal y la OTR, al 5%, alcanza 100-cm³/m²/día/bar.

Otra característica importante de la formación de polisiloxano es la mejora de la barrera al oxígeno de las capas de SiOx curadas. Esta mejora se muestra claramente en la Fig. 7, en donde todas las muestras tratadas exhiben una OTR mucho menor en comparación con 1,6-cm³/m²/día/bar para la muestra no tratada.

Mediciones de OTR de promedio para cada punto de datos da una imagen clara de la eficacia curativa de la formulación de organosilano VS-2 en comparación con los datos de la muestra de SiOx/PET de 50 nm de la Tabla 2.2. Esto se muestra en la Figura 8, que presenta datos de OTR en una gráfica lineal.

La Figura 8 muestra los datos medidos de OTR a partir de revestimientos de barrera de SiOx de 50 nm de espesor depositadas sobre películas de 12 µm de PET mediante PECVD. El gráfico muestra los datos de OTR promedio de las ocho muestras de SiOx/PET tratadas con la formulación de organosilano VS-2 y el comportamiento de las 3 muestras de SiOx/PET no tratadas de la Tabla 2.2.

Para la reducción de costes es interesante revestir películas de polímero con un revestimiento de óxido lo más fino posible. Para este fin se realizó un estudio similar en una capa de barrera de SiOx de 10 nm depositada sobre películas de 12 µm de PET mediante PECVD. Después del subsiguiente tratamiento con organosilano VS-2 y curado UV, muestras de películas han sido sometidas al ensayo de tensión de OTR. Los datos se presentan en la Tabla 3.3 y se representan gráficamente en la Figura 9. En esta figura también se representan gráficamente las mediciones de OTR de las muestras no tratadas de la Tabla 2.1.

Tabla 3.3: Puntos de OTR medidos a partir de 3 ensayos de tensión en capas SiOx de 10 nm de espesor tratadas con una formulación de organosilano VS-2

Tensión Nominal (%)	VS-2/SiOx 10 nm n° 1	VS-2/SiOx 10 nm n° 2	VS-2/SiOx 10 nm n° 3
0	1,47	1,57	0,71
1	1,53	1,85	0,63
2	1,48	1,63	1,00
3	2,23	2,07	0,91
4	2,24	1,94	0,95
5	3,45	2,35	1,27
6	11,90	8,04	0,73
7		13,50	50,00

5 La [Figura 9](#) muestra los datos tomados de OTR a partir de revestimientos de barrera de SiOx de 10 nm de espesor depositadas sobre películas de 12 μm de PET mediante PECVD. El gráfico muestra los OTR promedio de las tres muestras de SiOx/PET de la Tabla 3.3 tratadas con la formulación de organosilano VS-2 y el comportamiento de las muestras de SiOx/PET no tratadas de la Tabla 2.1.

10 La barrera de oxígeno de las muestras tratadas aumenta con la formación del híbrido de polisiloxano y la COS correspondiente está entre 5 y 6% de la tensión nominal. La mejora es menos drástica que para las capas de SiOx más gruesas. Otra característica de las barreras de óxido de SiOx es la dependencia de la posición de COS del espesor de SiOx. Esta dependencia se ve claramente cuando se mira en las posiciones COS de muestras no tratadas de 10 nm y 50 nm de espesor, respectivamente. La COS de las capas de SiOx de 10 nm de espesor se sitúa en el 4%, mientras que en el 2% sólo para capas de SiOx de 50 nm de espesor (Figs. 6-8 y 9, respectivamente). Esta diferencia podría explicar por qué el efecto curativo del organosilano reticulado es menos activo con la capa de SiOx más delgada.

15 Las conclusiones de los Ejemplos anteriores son, por lo tanto, las siguientes.

Las muestras de SiOx/PET no curadas con organosilano y no revestidas de 50 nm y 10 nm tienen COS a 2 y 4%, respectivamente.

20 Las muestras de SiOx/PET revestidas con vinilsilano al 3% de 50 nm y 10 nm tienen COS a 6% y 5,5%, respectivamente.

Mediante el revestimiento de VS-2 al 3%, se ha observado una tremenda mejora de la COS de SiOx/PET de 50 nm, mientras que el mismo silano muestra una mejora menor de la COS de SiOx/PET de 10 nm.

25 Mediante el revestimiento de VS-2 al 3%, se observa, además, una gran disminución de la OTR de transmisión de oxígeno, para muestras de SiOx/PET tanto de 10 nm como de 50 nm.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar una película de barrera (1c) para el envasado de alimentos o de bebidas que comprende una película base (12) de un polímero y, aplicada sobre la película base, una capa de barrera (11) que comprende un óxido inorgánico depositado mediante un método de deposición de vapor, en donde la capa de barrera depositada se reviste adicionalmente con una capa de curación (13) consistente en un organopolisiloxano reticulado, que está unido de forma covalente a la capa de barrera (11) inorgánica, que comprende las etapas:
- proporcionar una película base (12) de un polímero
 - aplicar sobre la película base una capa de barrera (11) que comprende un óxido inorgánico por medio de un método de deposición por vapor
 - revestir adicionalmente dicha capa inorgánica depositada por vapor, caracterizado por que la etapa de revestimiento adicional comprende las etapas de
 - proporcionar una composición que consiste esencialmente en un compuesto de silano insaturado reactivo que tiene tres grupos formadores de silanol disueltos en un disolvente
 - revestir (1b) la composición sobre la capa (11) depositada por vapor inorgánica
 - someter la composición revestida a una reacción de hidrólisis y condensación para proporcionar un oligómero de organosiloxano etilénicamente insaturado, que está unido de forma covalente a la capa inorgánica
 - curar el oligómero de organosiloxano revestido para proporcionar la capa (13) de organopolisiloxano reticulado.
2. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de curado se lleva a cabo mediante reticulación con energía de irradiación.
3. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que se añade un fotoiniciador a la composición de revestimiento de la capa de curación, y el curado se lleva a cabo mediante irradiación UV.
4. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por que se añade un fotoiniciador en una cantidad de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2-5% en peso, más preferiblemente de 3-5% en peso.
5. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por que el compuesto de silano insaturado reactivo se disuelve en un disolvente a una concentración de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 6% en peso, más preferiblemente de 3 a 6% en peso.
6. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que la composición de revestimiento con el compuesto de silano insaturado se reviste a un espesor de 1 a 50 nm, preferiblemente de 1 a 40 nm, más preferiblemente de 1 a 30 nm, lo más preferiblemente de 10 a 30 nm, según se mide antes del curado.
7. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por que el compuesto de silano insaturado reactivo se disuelve en un disolvente a una concentración de 3 a 6% en peso y se reviste a un espesor de 10 nm a 30 nm, según se mide antes del curado.
8. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado por que el compuesto de silano insaturado reactivo se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, buteniltrimetoxisilano, buteniltriethoxisilano, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-metacriloxipropiltriethoxisilano, gamma-acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-acriloxipropiltriethoxisilano, viniltriacetoxisilano y mezclas de los mismos.
9. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado por que el compuesto de silano insaturado reactivo se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano y mezclas de los mismos.
10. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado por que la capa de barrera (11) inorgánica comprende un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de silicio y óxido de aluminio.

11. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado por que la capa de barrera (11) inorgánica depositada tiene un espesor de 5 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 200 nm.
- 5 12. Método de fabricar una película de barrera para envasar alimentos o bebidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado por que la capa de barrera (11) inorgánica depositada ha sido aplicada mediante deposición por vapor químico potenciada por plasma (PECVD) o deposición por vapor químico de combustión (CCVD).
13. Método de fabricar un laminado de envasado multicapa (20a, 20b) para envasar alimentos o bebidas, que comprende las etapas de método de fabricar una película de barrera (1c) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 10 14. Método de fabricar un laminado de envasado multicapa (20b) para recipientes de alimentos o bebidas rígidos o semi-rígidos que comprende una capa de núcleo (25) de cartón grueso o cartón y capas (22, 23) más exteriores sellables por calor e impermeables a los líquidos de un polímero basado en poliolefina, que comprende las etapas de método de fabricar una película de barrera (1c) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 15 15. Método de fabricar un recipiente de envasado (30) para envasar alimentos o bebidas, que comprende las etapas de método de fabricar un laminado de envasado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-14.

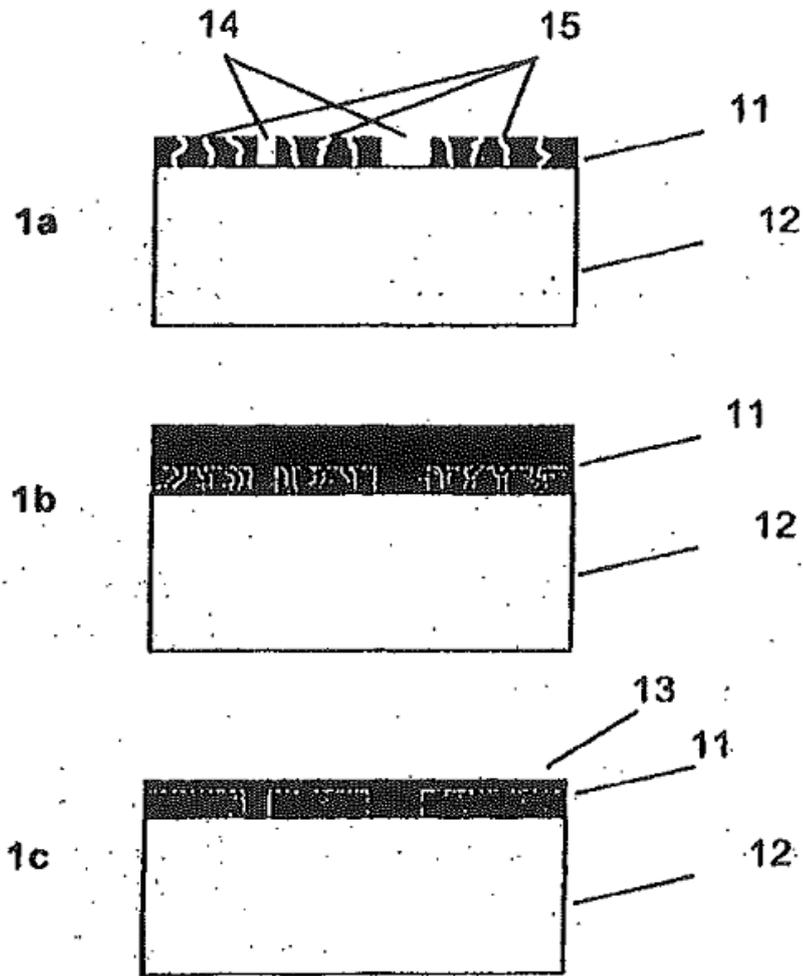


Figura 1

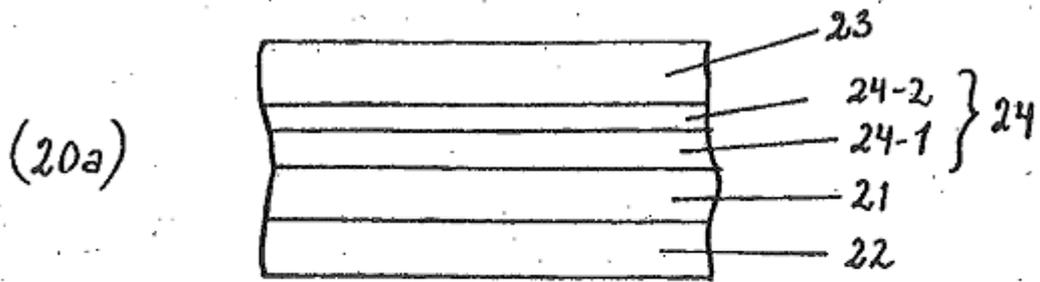


Figura 2a

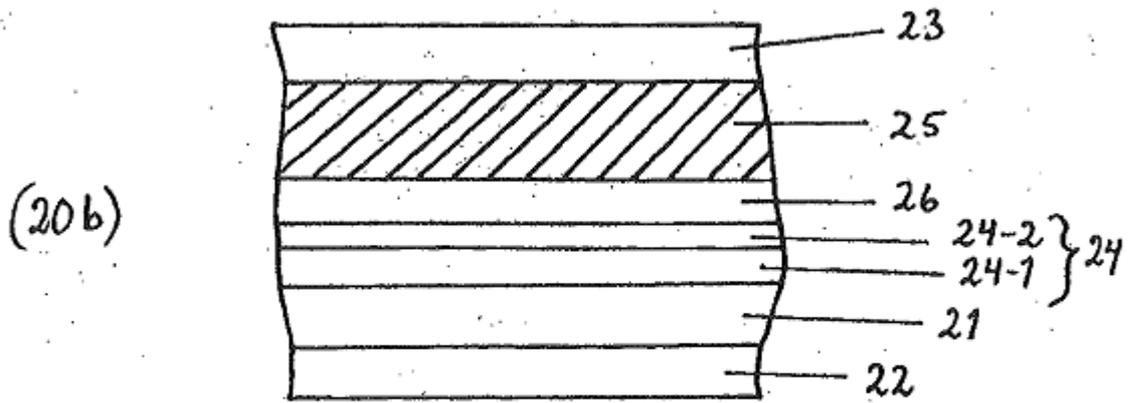


Figura 2b

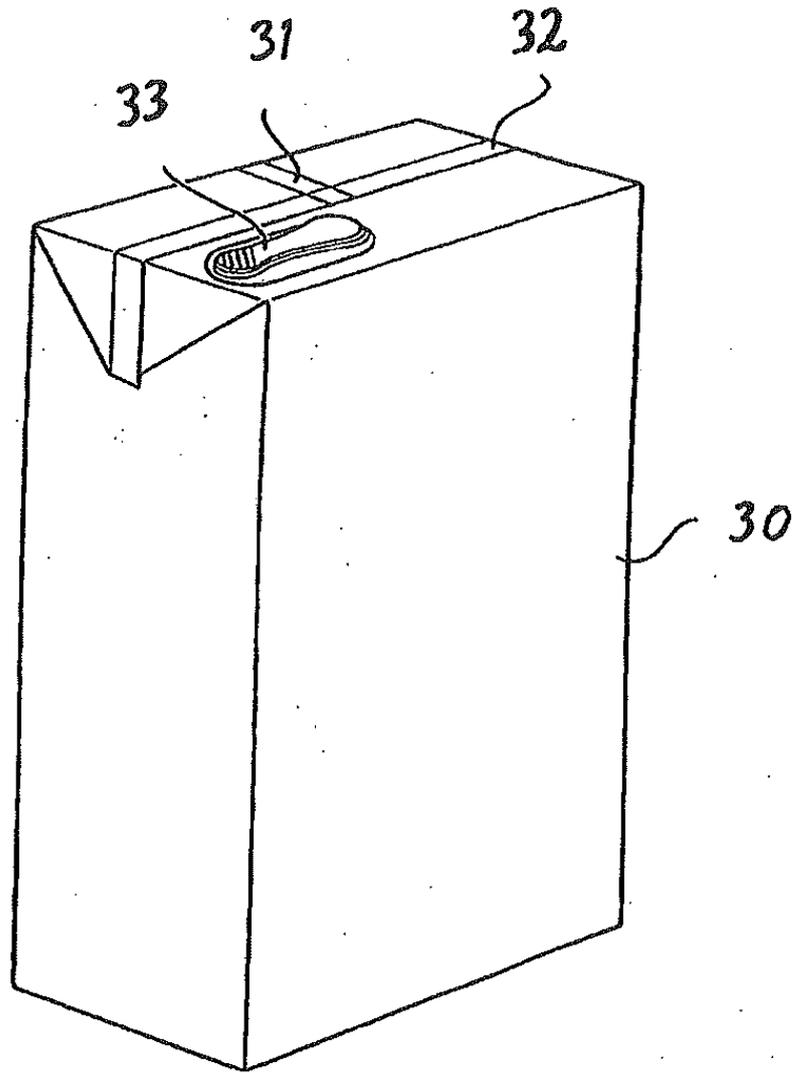


Fig 3

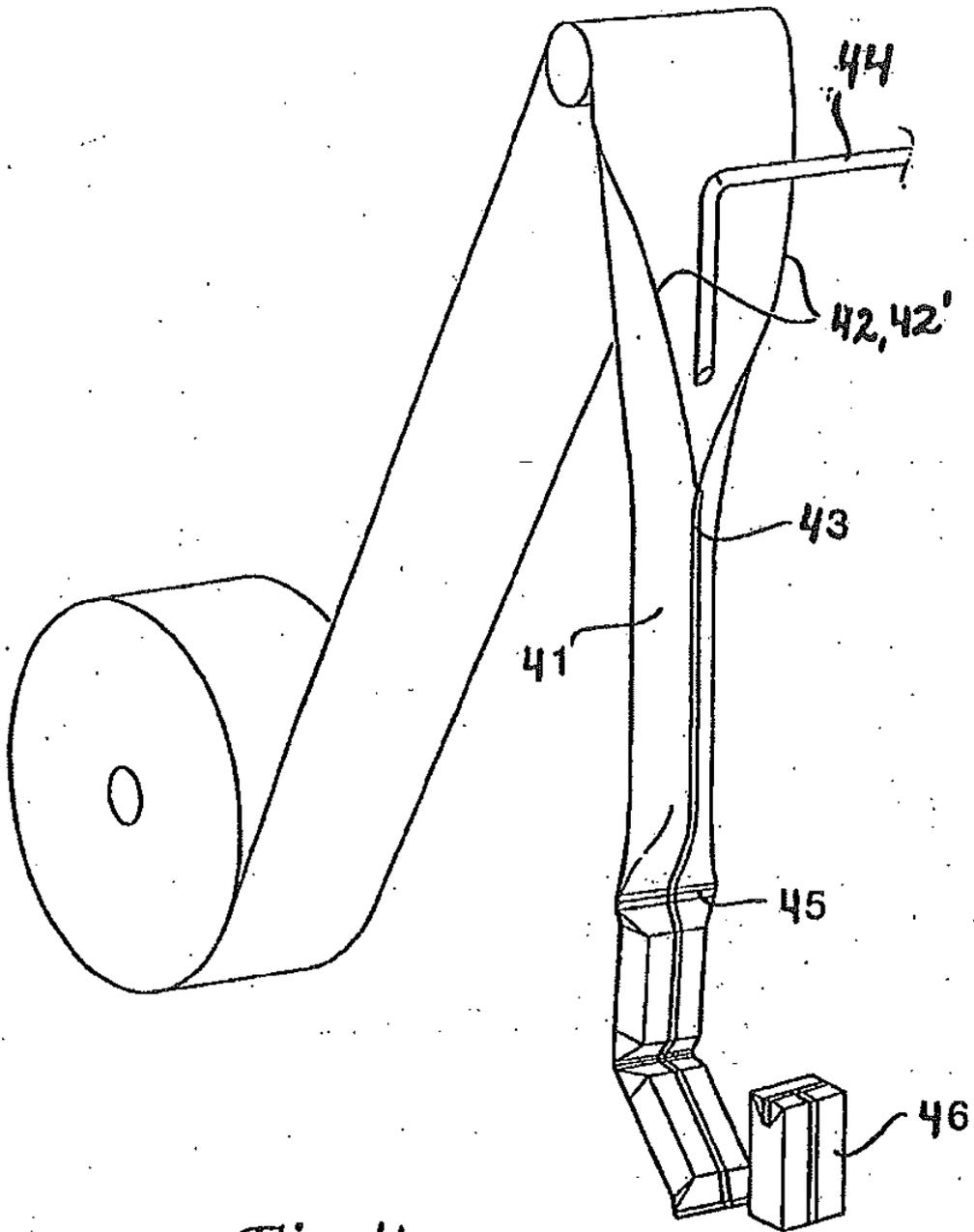


Fig 4

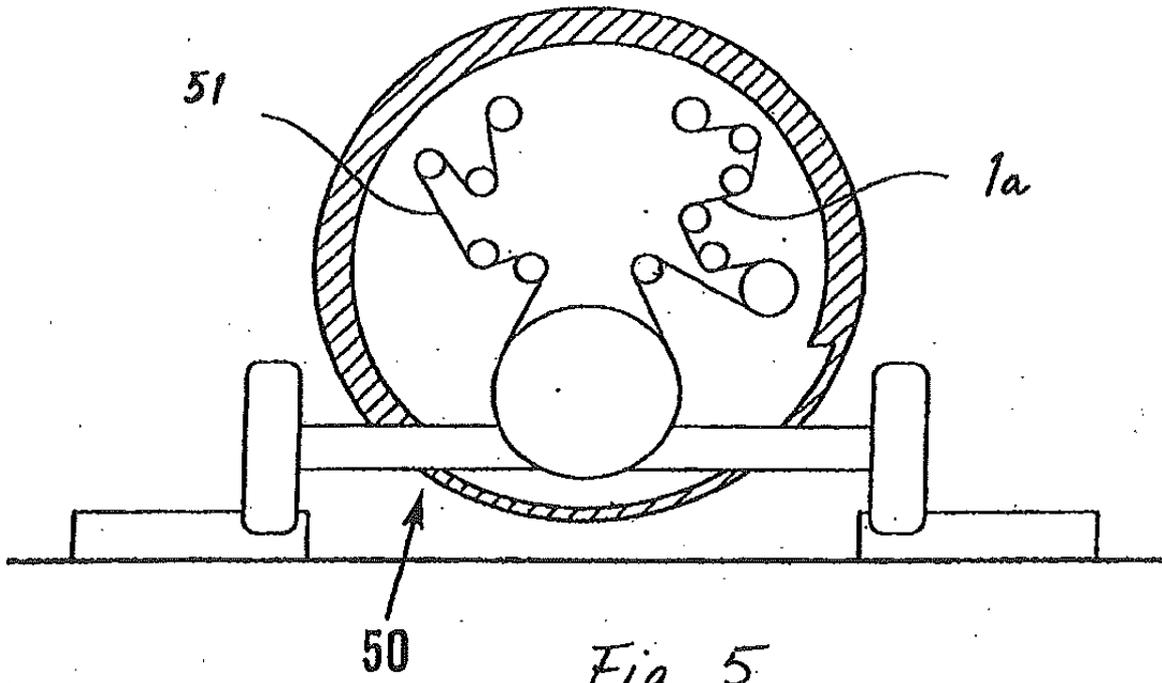


Fig. 5

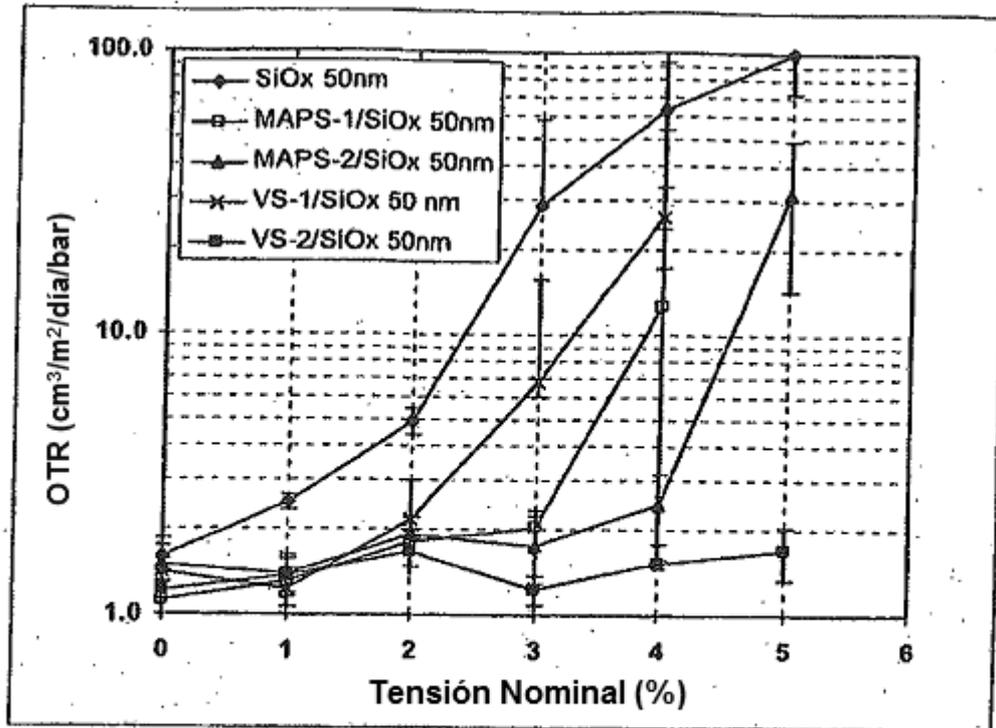


Figura 6

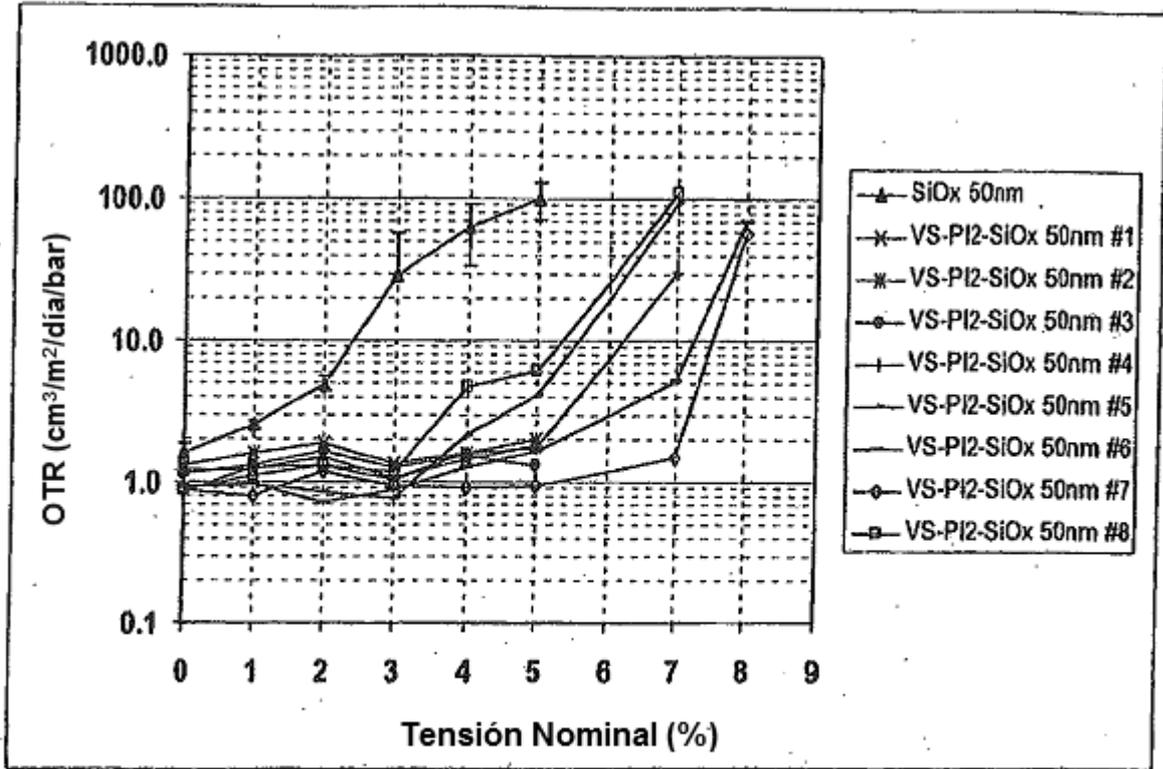


Figura 7

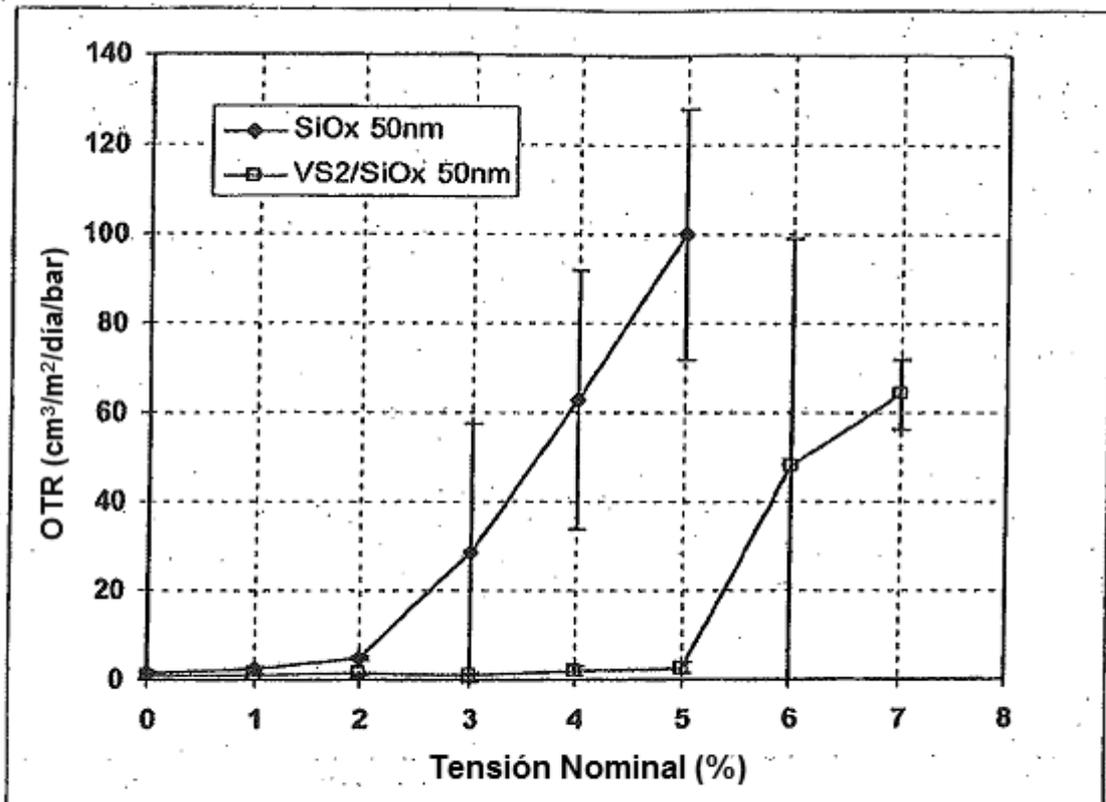


Figura 8

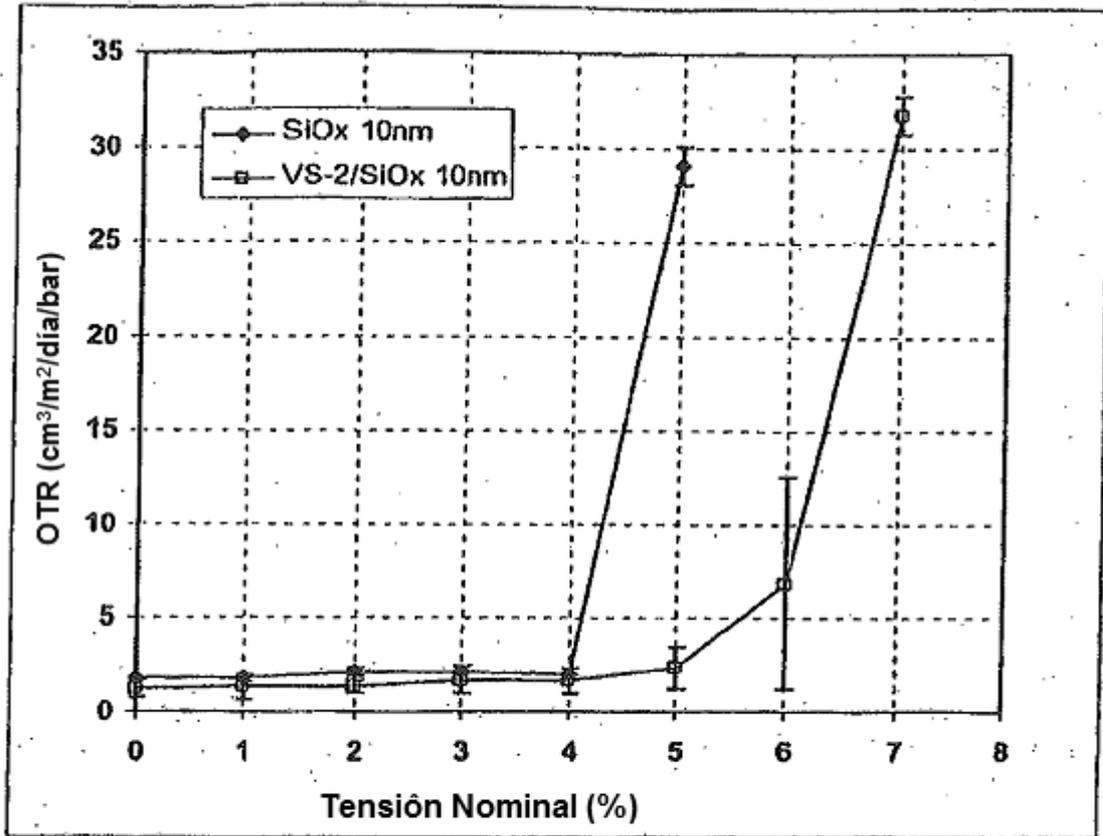


Figura 9