(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 727 717**

(51) Int. Cl.:

C23C 16/26 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2014** **PCT/EP2014/074012**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015** **WO15067739**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014** **E 14798763 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019** **EP 3066230**

(54) Título: **Envase recubierto, uso del mismo y procedimiento para su fabricación**

(30) Prioridad:

08.11.2013 EP 13192159

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2019

(73) Titular/es:

SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ S.A. (100.0%)
VEVEY, CH

(72) Inventor/es:

LANCTUIT, HÉLÈNE BEATRICE;
MINH DUC, TRAN y
VIARD, JOCELYN

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 727 717 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

Envase recubierto, uso del mismo y procedimiento para su fabricación

La presente invención se refiere de manera general al campo de los envases de poliolefina. Un aspecto de la invención es un envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases. En particular, la presente invención se refiere a un envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado. La capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado puede depositarse sobre el envase, y la capa de carbono amorfo hidrogenado puede depositarse sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado. Un aspecto adicional de la invención es un procedimiento para el recubrimiento de un envase de poliolefina, que comprende las etapas de depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma y depositar una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma. Una materia objeto de la invención es la utilización del envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases para el almacenamiento de materiales alimentarios o de bebida.

Los polímeros de poliolefina, tal como polietileno y polipropileno, son ampliamente utilizados en el envasado de alimentos debido a su ligereza, bajo coste y flexibilidad. Sin embargo, la mayoría de materiales de poliolefina presentan bajas propiedades de barrera a los gases, permitiendo que las moléculas de oxígeno o dióxido de carbono penetren fácilmente en el envase formado de poliolefinas. Por este motivo, la mayoría de botellas de bebida carbonatada de plástico se forman a partir de tereftalato de polietileno (PET) y no de una poliolefina, ya que PET presenta propiedades de barrera a los gases mucho mejores. Además de una necesidad de mantener los gases en el envase, puede existir la necesidad de excluir gases, por ejemplo de excluir el oxígeno, puede evitar una pérdida de calidad debido a la oxidación del contenido del envase.

Un enfoque para incrementar las propiedades de barrera a los gases de las poliolefinas es laminar la poliolefina con otros materiales que proporcionan propiedades de barrera. Un polímero, tal como alcohol etilenvinílico (EVOH) proporciona una buena barrera al oxígeno, pero resulta negativamente afectada por la humedad y por lo tanto debe interponerse entre otras capas de material para protegerlo de la humedad. Para formar envases, tales como cajas, botellas y cápsulas, puede extrusionarse un polímero de poliolefina junto con un polímero de barrera elevada al oxígeno y después se conforma por soplado en una botella u otra forma de envase. Sin embargo, la coextrusión multicapa es relativamente cara y los envases formados a partir de mezclas de plásticos no pueden reciclarse con facilidad y por lo tanto presentan un elevado impacto medioambiental. Los consumidores están cada vez más concienciados con la reciclabilidad y el exceso de embalajes. Simultáneamente, no están dispuestos a renunciar a la calidad y comodidad del producto. Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar un envase de poliolefina que presente buenas propiedades de barrera a los gases pero que sea predominantemente un único material de poliolefina y de esta manera pueda reciclarse más fácilmente.

Se han realizado esfuerzos por aplicar una capa muy delgada de material de barrera en envases plásticos, por ejemplo mediante recubrimiento por plasma. Ello presenta la ventaja de que el envase recubierto final presenta un menor impacto medioambiental debido al mínimo consumo de materiales de barrera y al hecho de que puede considerarse un monomaterial y por lo tanto puede reciclarse más fácilmente. El documento nº US2002/179603 da a conocer un dispositivo que permite cubrir la cara interna o externa de una botella de plástico con un recubrimiento de barrera. El carbono amorfo hidrogenado se utiliza como recubrimiento. Se han obtenido resultados aceptables mediante el recubrimiento por plasma de los envases de PET. Sin embargo, los envases de poliolefina suponen un mayor reto, no sólo debido a la mayor permeabilidad del polímero, sino también debido a la mala adhesión y susceptibilidad a perforaciones y grietas en el recubrimiento al aplicarlo sobre una superficie de poliolefina.

El documento nº US2004/0076836 propone un recubrimiento de barrera a los gases depositado sobre un sustrato de polímero mediante plasma a baja presión. Una capa de barrera con una base de óxido de silicio se cubre con una capa protectora de carbono amorfo hidrogenado.

La patente nº EP0372696 describe un método para depositar una película de nitruro sobre un sustrato, seguido de una película carbonácea. Por ejemplo, puede aplicarse un recubrimiento hidrofílico y resistente a la abrasión de una película carbonácea que contiene flúor en la ventana de un vehículo, aplicando una primera película de nitruro de silicio para proteger la superficie subyacente de cualquier acción cáustica no deseable de flúor durante la deposición de la película carbonácea.

El documento nº WO02/26401 describe un método para la deposición de un recubrimiento interno en un envase plástico, por ejemplo recubriendo una mezcla de carbono polimérico y dióxido de silicio sobre un material termoplástico, tal como una poliolefina o un poliéster.

El documento nº WO2006/044254 describe un método para el recubrimiento de la superficie interna de un envase de poliolefina o de ácido poliláctico para proporcionar una barrera eficaz frente a la transmisión de gases. Se depositan capas de poliorganosiloxano y óxido de silicio (o carbono amorfo).

La patente nº EP2363511 da a conocer una película que presenta una capa de nitruro de silicio depositada sobre su superficie que actúa como una barrera a los gases. La capa de nitruro de silicio se forma mediante recubrimiento por plasma con mezclas de gases, tales como gas silano, gas amonio y gas hidrógeno, o gas silano y gas nitrógeno. La patente nº EP2363511 no da a conocer el depósito de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio y no propone el recubrimiento de un envase moldeado por inyección. Las películas generalmente resultan más fáciles de recubrir por plasma con éxito, ya que la película puede transportarse fácilmente a través del plasma, exponiendo y recubriendo uniformemente todas las superficies de la película. Formas tridimensionales como los envases presentan mayores problemas, al ser algunas zonas de la superficie del envase menos accesibles que otras.

La patente nº EP2551216 describe un envase con una capa de barrera recubierta por plasma. El envase puede ser un envase para café. La patente explica que, con el fin de sellar otros componentes al envase, por ejemplo un filtro interno o una membrana para cerrar el envase, el recubrimiento por plasma no se aplica en toda la superficie del envase. Se utilizan máscaras para mantener las zonas de sellado libres de recubrimiento, de lo contrario no podrá conseguirse un sellado eficaz. La necesidad de enmascarar zonas del envase añade complejidad al procedimiento de recubrimiento, e incrementa el riesgo de que se forme una barrera incompleta, conduciendo a fugas.

El documento nº US2012/0205279 describe un recipiente de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado depositado sobre la superficie del recipiente. Aunque forma barrera en el envase, se ha encontrado que dichas capas de nitruro de silicio son frágiles y susceptibles de agrietamiento al deformar el envase.

El documento nº US2007/0048604 describe una microbatería de litio en la que se deposita una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado, de manera que se proteja.

Un objetivo de la presente invención es mejorar el estado de la técnica y proporcionar un recipiente de poliolefina mejorado recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases para superar por lo menos algunos de los inconvenientes indicados anteriormente o por lo menos proporcionar una alternativa útil.

Cualquier referencia a documentos de la técnica anterior en la presente especificación no debe considerarse una admisión de que dicha técnica anterior es ampliamente conocida o forma parte de los conocimientos generales en el campo. Tal como se utiliza en la presente especificación, los términos «comprende», «comprendiendo» y términos similares, no deben interpretarse en un sentido exclusivo o exhaustivo. En otros términos, pretenden referirse a «incluyendo, aunque sin limitación».

El objetivo de la presente invención se consigue mediante la materia objeto de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes desarrollan adicionalmente la idea de la presente invención.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona en un primer aspecto un envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado; la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado se deposita sobre el envase y la capa de carbono amorfo hidrogenado se deposita sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado. En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir un envase de poliolefina que comprende las etapas de depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma y depósito de una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma. Un tercer aspecto de la invención se refiere a la utilización del envase de poliolefina de la invención para el almacenamiento de materiales alimentarios y de bebida.

Los inventores inesperadamente han encontrado que, mediante el recubrimiento de un envase de poliolefina con una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado, pueden conseguir mejores propiedades de barrera a los gases que mediante recubrimientos convencionales, tales como capas de óxido de silicio. Se aplican convencionalmente múltiples capas de recubrimiento de película para mejorar las propiedades de barrera a los gases, cubriendo cada capa cualesquiera minúsculos huecos dejados por la capa anterior. Un problema con este enfoque es que, a mayor grosor de la capa recubierta de película, mayor probabilidad de agrietamiento y desarrollo de fugas. Los inventores inesperadamente han encontrado que con una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado podían conseguir una buena barrera a los gases con una película delgada. Una capa de barrera delgada reduce los problemas de agrietamiento y reduce los costes de la barrera.

La invención proporciona un procedimiento para recubrir un envase de poliolefina que comprende las etapas:

- depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma;

- depositar una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

La invención se refiere además a la utilización de un envase de poliolefina según la invención.

La figura 1 es un dibujo de vista lateral de una cápsula de polipropileno que debe recubrirse;
la figura 2 es una fotografía de la disposición de cápsulas en el aparato de deposición química en fase de vapor asistida por plasma;
la figura 3 es un dibujo que muestra cómo se preparan cápsulas para la medición de la tasa de transmisión de oxígeno.

La presente invención se refiere en parte a un envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado; depositando la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre el envase y depositando la capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado. Las poliolefinas (o polialquenos) son polímeros producidos a partir de olefinas simples (también denominadas alquenos) como monómero. Entre los ejemplos de poliolefinas se incluyen polietileno, polipropileno, polimetilpenteno y poli(1-buteno). Un recipiente de poliolefina es un envase el material de construcción del cual predominantemente comprende poliolefina. El tamaño y forma del envase no se encuentra particularmente limitado, puede ser, por ejemplo, una taza, una botella, una bandeja, una caja o una cápsula. Los recubrimientos de barrera a los gases se aplican en materiales tales como plásticos para reducir la permeabilidad a los gases.

En el alcance de la presente aplicación, el nitruro de silicio amorfo hidrogenado se refiere a compuestos amorfos de silicio y nitrógeno con la fórmula general SiNx:H. El nitruro de silicio en el recubrimiento no es exactamente estequiométrico; el valor de x puede variar entre 0,5 y 1,5. La concentración atómica de hidrógeno en el nitruro de silicio amorfo hidrogenado puede ser inferior a 20% at., por ejemplo inferior a 10% at., como ejemplo adicional, inferior a 5% at.

El carbono amorfo es carbono reactivo libre que no presenta ninguna estructura cristalina. Los materiales de carbono amorfo pueden estabilizarse con hidrógeno. Tales materiales en este caso se denominan carbono amorfo hidrogenado, C:H. El envase de poliolefina de la invención puede recubrirse con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado; depositando la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre el envase y depositando la capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado. La concentración atómica de hidrógeno en el carbono amorfo hidrogenado puede ser inferior a 20% at., por ejemplo inferior a 10% at., como ejemplo adicional, inferior a 5% at. La capa de carbono amorfo hidrogenado puede ser la capa externa del recubrimiento. El carbono amorfo hidrogenado protege al recubrimiento de los daños causados por abrasión.

Los inventores inesperadamente han encontrado que el recubrimiento de barrera a los gases de la invención es capaz de proporcionar buenas propiedades de barrera a grosores bajos. El grosor del recubrimiento puede medirse mediante microscopía electrónica, por ejemplo microscopía electrónica de transmisión de campo brillante (TEM-BF, por sus siglas en inglés). El recubrimiento de barrera a los gases de la invención puede presentar un grosor de entre 2 nm y 25 nm, por ejemplo de entre 3 nm y 20 nm; un ejemplo adicional es de entre 6 nm y 15 nm. En el caso de que el envase se recubra en dos caras, el grosor se refiere al grosor del recubrimiento sobre cada cara. Tales capas delgadas no presentan un efecto perjudicial sobre el reciclado de la poliolefina y son menos susceptibles al agrietamiento.

El envase de poliolefina puede recubrirse sobre el interior, sobre el exterior o sobre ambas superficies. El recubrimiento tanto interior como exterior presenta la ventaja de que, si una sección del recubrimiento resulta dañada, por ejemplo por abrasión, se mantendrá la barrera a los gases con el recubrimiento sobre la otra cara de la pared del envase.

Según la invención, se fija una membrana de sellado directamente en el recubrimiento de barrera a los gases de la presente invención, por ejemplo mediante sellado ultrasónico. Ello evita la necesidad de dejar partes del envase sin recubrir para aplicar la membrana de sellado. La presencia de un recubrimiento completo reduce el riesgo de fugas, por ejemplo incluso una ligera desalineación de una máscara destinada a dejar una región sin recubrir para una membrana de sellado podría provocar una fuga. Debido a que el envase necesita mantenerse en posición durante el procedimiento de recubrimiento, los puntos de contacto entre el envase y los medios de fijación necesariamente no estarán recubiertos. Estos puntos de contacto deberían diseñarse para ser pequeños y situarse en una parte del envase donde tampoco se requiera una barrera a los gases, o se proporcione de otra manera. El punto de contacto es una zona pequeña dentro de la región donde debe aplicarse un sello. Al menos 99% de la superficie interna y/o al menos 99% de la superficie externa del envase de poliolefina puede recubrirse con el recubrimiento de barrera a los gases.

El envase poliolefina según la invención puede formarse mediante cualquiera de los métodos bien conocidos de la técnica. Por ejemplo, puede termoformarse, moldearse por soplado, moldearse por inyección o moldearse por inyección y soplado. En particular, el envase de poliolefina según la invención puede moldearse por inyección. El moldeo por inyección consiste en la inyección a presión elevada de una materia prima, por ejemplo un polímero, en un molde que conforma el material en la forma deseada. El material habitualmente se calienta antes de la inyección a

presión elevada y después se enfría en el molde para solidificarlo. El moldeo por inyección es el método principal de fabricación de tinas termoplásticas de boca ancha, cajas y formas dimensionalmente complejas. Debido a que las dimensiones de las partes están controladas por completo por las superficies del molde, el moldeo por inyección proporciona una parte dimensionalmente exacta. Los envases de plástico de pared delgada pueden fabricarse, por ejemplo, con grosores de pared de aproximadamente 0,15 mm.

La poliolefina que forma el envase de la invención puede ser polipropileno. El polipropileno es cualquier homopolímero o copolímero en el que el propileno es el monómero componente principal. La rigidez inherente al polipropileno lo convierte en ideal para los artículos de envasado de pared delgada. Puede utilizarse ventajosamente un polipropileno de alta pureza.

Lo anterior evita que los aditivos de bajo peso molecular migren a la superficie del envase e interfieran con la aplicación del recubrimiento de barrera. La poliolefina que forma el envase de la invención puede ser homopolímero de polipropileno con una pureza de al menos 99% en peso. El polipropileno puede presentar una estructura semicristalina o cristalina.

El envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases de la invención puede presentar una baja permeabilidad al oxígeno. La exclusión del oxígeno puede resultar valiosa para evitar la degradación del contenido del envase. Por ejemplo, muchos alimentos experimentan oxidación que conduce a cambios de color y sabor no deseables, y la exclusión del oxígeno puede impedir el crecimiento de varios organismos de deterioro alimentario. Un envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases según la invención puede presentar una tasa de transferencia de oxígeno inferior a 0,02 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno, por ejemplo inferior a 0,01 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno, en un ejemplo adicional inferior a 0,005 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno. La tasa de transferencia de oxígeno por m^2 de superficie de envase puede ser inferior a 6 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno, por ejemplo inferior a 3 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno, en un ejemplo adicional inferior a 2,5 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno.

El envase de poliolefina según la invención puede sellarse mediante cualquier método bien conocido de la técnica y adecuado para el tipo de envase. Por ejemplo, el envase puede ser un bote de yogur y una tapa de hoja de aluminio recubierta de plástico puede termosellarse sobre la abertura del bote, el recipiente puede ser una bandeja, tal como una bandeja de alimento, sellada herméticamente con una película, o el envase puede ser una botella con un cuello roscado, y puede enroscarse una tapa en la botella a fin de cerrarla. Dicha tapa también necesitará poseer buenas propiedades de barrera a los gases para proteger el contenido del envase, por lo que, por ejemplo, una tapa de poliolefina moldeada también puede recubrirse con un recubrimiento de barrera a los gases de una manera similar al envase de la invención. El envase de poliolefina según la invención puede cerrarse con una membrana sellada al envase de una manera hermética a los gases y a la humedad. Tales membranas pueden utilizarse para cerrar una cápsula que contiene un ingrediente utilizado en un aparato de producción de bebidas, por ejemplo una cápsula NESCAFÉ® DOLCE GUSTO®. La membrana puede presentar una baja permeabilidad a los gases, por ejemplo una película multicapa y/o una película recubierta por plasma. El envase de poliolefina según la invención puede seleccionarse del grupo que consiste en una botella, una bandeja, una taza o una cápsula. El envase de poliolefina según la invención puede ser un envase rígido.

Un aspecto de la invención es un procedimiento para recubrir un envase de poliolefina, que comprende las etapas:

a) depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma;
b) depositar una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

La deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés) es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas de un estado gaseoso a un estado sólido sobre un sustrato. Las reacciones químicas se producen después de la creación de un plasma de los gases de procedimiento. La deposición química en fase de vapor asistida por plasma es una expresión equivalente a PECVD.

El plasma es un gas parcialmente ionizado que contiene iones, electrones, átomos y especies neutras. Con el fin de excitar y sostener el estado de excitación, debe aplicarse energía eléctrica en el plasma. La energía puede aplicarse utilizando una señal de microondas, una señal de radiofrecuencia (RF) o una señal de baja frecuencia entre dos electrodos. El espacio entre los electrodos se llena con los gases de procedimiento. Para permitir que el gas se ionice de una manera controlada, el procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones de vacío.

PECVD permite reacciones energéticas a temperaturas bajas (de tan sólo 100ºC en algunos casos) al formarse el plasma mediante ionización eléctrica. Ésta una ventaja respecto a la técnica de recubrimiento con película, que forma gases reactivos utilizando calor, tal como la deposición química en fase vapor por combustión o deposición química en fase vapor de alambre caliente (también conocida como deposición química en fase vapor catalítica). El calor puede conducir a la deformación del material que se recubre, lo que, a su vez, puede causar grietas en la capa de

recubrimiento. El calor también puede causar degeneración del material que debe recubrirse, tal como despolimerización. En el procedimiento de la presente invención, la deposición puede producirse a una temperatura inferior a 130ºC, por ejemplo a una temperatura inferior a 115ºC. En comparación con polímeros tales como el tereftalato de polietileno (PET), las poliolefinas, tales como el polipropileno, son particularmente sensibles a la deformación o a daños por temperaturas elevadas por su baja temperatura de transición vítrea y elevada expansión térmica.

El envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases puede obtenerse mediante un procedimiento de recubrimiento de un envase de poliolefina que comprende las etapas:

- depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma;
- depositar una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

La capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y la capa de carbono amorfo hidrogenado pueden depositarse en la misma cámara del reactor mediante modificación del gas de procedimiento entre depósitos, o el envase de poliolefina puede recubrirse con nitruro de silicio amorfo hidrogenado en una cámara de reactor y después transportarse a una segunda cámara de reactor para el recubrimiento con carbono amorfo hidrogenado. El procedimiento puede operarse como un procedimiento continuo o semicontinuo, por ejemplo mediante transporte de los envases por las cámaras secuencialmente, utilizando una serie de esclusas de aire que separan las cámaras que contienen diferentes gases en plasma.

En el procedimiento de la invención, puede depositarse una única capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una única capa de carbono amorfo hidrogenado. Convencionalmente se espera que la presencia de únicamente una o dos capas de PECVD sobre una película conduce a pequeñas perforaciones en el recubrimiento, mientras que, mediante la aplicación de capas adicionales, cualesquiera perforaciones que pueden encontrarse presentes en una capa particular de recubrimiento resultarán cubiertas por las capas solapantes y posteriores. Sin embargo, los inventores encontraron inesperadamente que podía obtenerse una baja permeabilidad a los gases con una única capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una única capa de carbono amorfo hidrogenado.

Pueden utilizarse diferentes gases de procedimiento en un procedimiento de PECVD para formar nitruro de silicio, por ejemplo el documento nº US5508067 describe una mezcla gaseosa precursora de hexametildisilazano, silano, amonio y nitrógeno. Dichas mezclas de gases que contienen carbono conducen a la incorporación de átomos de carbono en la película que se ha encontrado que reduce las propiedades de barrera a los gases de la película. Las mezclas de silano, amonio y nitrógeno o silano, nitrógeno y argón pueden utilizarse para producir películas de nitruro de silicio mediante PECVD, aunque los inventores han encontrado que una mezcla de gases de silano y nitrógeno proporcionaba resultados particularmente buenos en el procedimiento de la presente invención. El término silano en ocasiones se utiliza para referirse a la familia de compuestos de hidrosilicio saturado, aunque en la presente especificación el término silano se refiere a SiH_4. La capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado puede depositarse mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma de una mezcla de silano y nitrógeno.

Pueden utilizarse diferentes gases de procedimiento en un procedimiento de PECVD para formar carbono amorfo, por ejemplo mezclas de metano y argón, metano y nitrógeno o etino y hidrógeno. Los inventores han encontrado que el gas etino solo (sin gas diluyente) proporciona resultados particularmente buenos en el procedimiento de la presente invención. La capa de carbono amorfo hidrogenado puede depositarse mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma de etino.

El procedimiento de la invención puede comprender además el pretratamiento del envase de poliolefina con un plasma de argón antes de la deposición de la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado. Por ejemplo, el envase de poliolefina puede introducirse en un reactor de PECVD que seguidamente se hace funcionar con argón como el gas de procedimiento. Este pretratamiento limpia y activa la superficie del envase, mejorando la calidad del recubrimiento posterior.

El envase de poliolefina de la invención puede utilizarse para el almacenamiento de materiales alimentarios y de bebida. La vida de almacenamiento y la calidad de los materiales alimentarios y de bebida pueden mejorarse mediante el mantenimiento de una atmósfera modificada dentro del envase en el que se almacenan, o mediante la exclusión de gases tales como oxígeno de dentro del envase de almacenamiento. Los envases de poliolefina se utilizan ampliamente como envases para alimentos y bebidas, pero dependiendo de la poliolefina utilizada, presentan diferentes propiedades inherentes de barrera a los gases. El recipiente de poliolefina recubierto de la invención, que presenta buenas propiedades de barrera a los gases, puede utilizarse beneficiosamente para almacenar materiales alimentarios y de bebida. Por ejemplo, el envase de poliolefina de la invención puede utilizarse como una bandeja para alimentos sellada con película.

El envase de poliolefina de la invención puede utilizarse como una cápsula para contener ingredientes en porciones

para la preparación de una bebida mediante un aparato de preparación de bebida. Un ejemplo de dicha cápsula es una cápsula NESCAFÉ® DOLCE GUSTO®. La presencia de buenas propiedades de barrera a los gases, tal como puede proporcionar la cápsula de poliolefina recubierta de la presente invención, mantiene los ingredientes de la bebida en buenas condiciones. El envase recubierto puede realizarse en una única poliolefina, por ejemplo polipropileno. Los envases de monomaterial pueden reciclarse más fácilmente y por tanto potencialmente presentan un menor impacto medioambiental que los envases en que las propiedades de barrera a los gases se consiguen utilizando plásticos multicapa.

El experto en la materia entenderá que pueden combinarse libremente todas las características de la presente invención dadas a conocer en la presente memoria. En particular, pueden combinarse características descritas para el producto de la presente invención con el procedimiento de la presente invención y viceversa. Además, pueden combinarse características descritas para diferentes realizaciones de la presente invención. En el caso de que existan equivalentes conocidos de características específicas, tales equivalentes se considerarán incorporados como si se hiciera referencia específica a los mismos en la presente especificación. Resultarán evidentes ventajas y características adicionales de la presente invención a partir de las figuras y ejemplo no limitativo.

Ejemplo - recubrimiento de envases de polipropileno

Se recubrieron con plasma envases de polipropileno en forma de taza en un aparato de PECVD de Coating Plasma Industrie, Peynier, Francia. Los envases se moldearon por inyección a partir de un homopolímero de polipropileno (Borealis, Vienna) en forma de una cápsula de bebida NESCAFÉ® DOLCE GUSTO® vacía (fig. 1) con un diámetro máximo de 53 mm. El reactor de PECVD se dotó de un generador de 40 kHz, un electrodo de señal de 1000 x 600 mm y un electrodo de tierra de 900 x 550 mm. Se fijó un módulo magnetrón bajo el electrodo de tierra. Había dos entradas de gas: una fija en el electrodo de tierra y la otra en el electrodo de señal.

Las cápsulas se recubrieron utilizando diferentes tiempos de deposición. Para cada conjunto de condiciones, se suspendió un conjunto de 28 cápsulas del electrodo de señal, espaciadas para encontrarse a aproximadamente 7 cm del electrodo de tierra (fig. 2). El reactor se evacuó para producir un vacío y después se hizo fluir argón hacia el interior del reactor a un caudal de 1,0 litros estándares por minuto (slm). Se generó plasma durante 10 s utilizando una potencia de 1000 W. Una vez se había purgado el argón del reactor, se cambió la composición de gases a una mezcla de SiH_4 (0,1 slm) y N_2 (2,0 slm) y se generó un plasma durante el tiempo de deposición mostrado en la Tabla 1, utilizando una potencia de 1000 W para depositar una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre las cápsulas. Una vez se había purgado el silano/nitrógeno del reactor, se cambió la composición de gas a C_2H_2 (0,4 slm) y se generó un plasma durante el tiempo de deposición mostrado en la Tabla 1 utilizando una potencia de 1000 W para depositar una capa de carbono amorfo hidrogenado.

A continuación, se midió la tasa de transmisión de oxígeno (TTO) para dos cápsulas de cada grupo de condiciones, una del medio del grupo y la otra del extremo.

También se midieron dos cápsulas no recubiertas. Se midió la TTO utilizando un OX- TRAN™ modelo 2/61. Se recortaron los fondos de las cápsulas y se sustituyeron por hoja de aluminio, encoladas a las cápsulas (fig. 3). El periodo de medición fue de 72 horas a 23ºC (HR de 30-40%). Se muestran los resultados en la Tabla 1.
Resultados de TTO en cm^3/cápsula/24 h, 100% de O_2

Tabla 1					
Muestra	Tiempo de tratamiento			Parte media	Extremo
	Ar	Si_xN_y:H	C:H	TTO	TTO
No recubierta	-	-	-	0,430	0,424
A	10 s	15 s	15 s	0,0141	0,0136
B	10 s	30 s	30 s	0,0061	0,0041
C	10 s	45 s	45 s	0,0092	0,0063

Bajo estas condiciones, el mejor tiempo de deposición fue de 30 s. Debido a que las cápsulas presentan una superficie de pared de 32,5 cm^2 (tras el recorte del fondo, tal como se ha indicado anteriormente), la muestra con 30 s de deposición (B) obtenida del medio del grupo presentaba una tasa de transferencia de oxígeno por m^2 de superficie de envase de 1,8 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y 100% de oxígeno. El incremento del tiempo de tratamiento incrementa el grosor de la película, de manera que puede observarse que una vez la película alcanza un determinado grosor, cualquier depósito adicional resulta perjudicial. Se midió una cápsula idéntica recubierta mediante PECVD con múltiples capas de poliorganosiloxano y óxido de silicio (siete capas en total) y se encontró que presentaba una TTO de 0,025 cm^3/pkg/24 h con 100% de O_2. Ello demuestra que, mediante el recubrimiento de un envase de poliolefina con una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado y una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado, puede conseguirse una mejor barrera a los gases que mediante recubrimientos convencionales tales como múltiples capas de poliorganosiloxano y óxido de silicio.

REIVINDICACIONES

1. Envase de poliolefina recubierto con un recubrimiento de barrera a los gases que comprende una primera capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado caracterizado porque el envase presenta una segunda capa de carbono amorfo hidrogenado, depositando la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre el envase y depositando la capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado, en el que el envase se cierra mediante una membrana sellada en el envase de una manera hermética a los gases y a la humedad.

2. Envase de poliolefina según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de barrera a los gases presenta un grosor de entre 2 nm y 25 nm.

3. Envase de poliolefina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el al menos 99% de la superficie interna y/o al menos 99% de la superficie externa del envase de poliolefina se recubre con el recubrimiento de barrera a los gases.

4. Envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el envase de moldea por inyección.

5. Envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la poliolefina es polipropileno.

6. Envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta una tasa de transferencia de oxígeno por m^2 de superficie de envase inferior a 6 cm^3 de oxígeno al día a 1 bar de presión y con 100% de oxígeno.

7. Envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el envase se selecciona del grupo que consiste en una botella, una bandeja, una taza o una cápsula.

8. Procedimiento para recubrir un envase de poliolefina, que comprende las etapas:

a. pretratamiento del envase de poliolefina con un plasma de argón antes de la deposición de la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado,
b. deposición de una capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado sobre un envase de poliolefina mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma,
c. deposición de una capa de carbono amorfo hidrogenado sobre la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la capa de nitruro de silicio amorfo hidrogenado se deposita mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma de una mezcla de silano y nitrógeno.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que la capa de carbono amorfo hidrogenado se deposita mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma de etino.

11. Utilización de un envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como cápsula sellada con membrana para contener ingredientes en porciones para la preparación de una bebida mediante un aparato de preparación de bebidas.

12. Utilización de un envase de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como bandeja para alimentos sellada con película.

Fig. 1

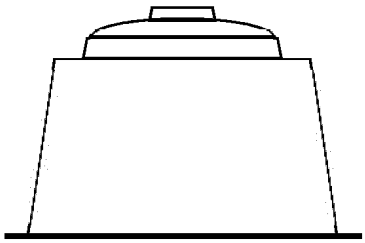

Fig. 2

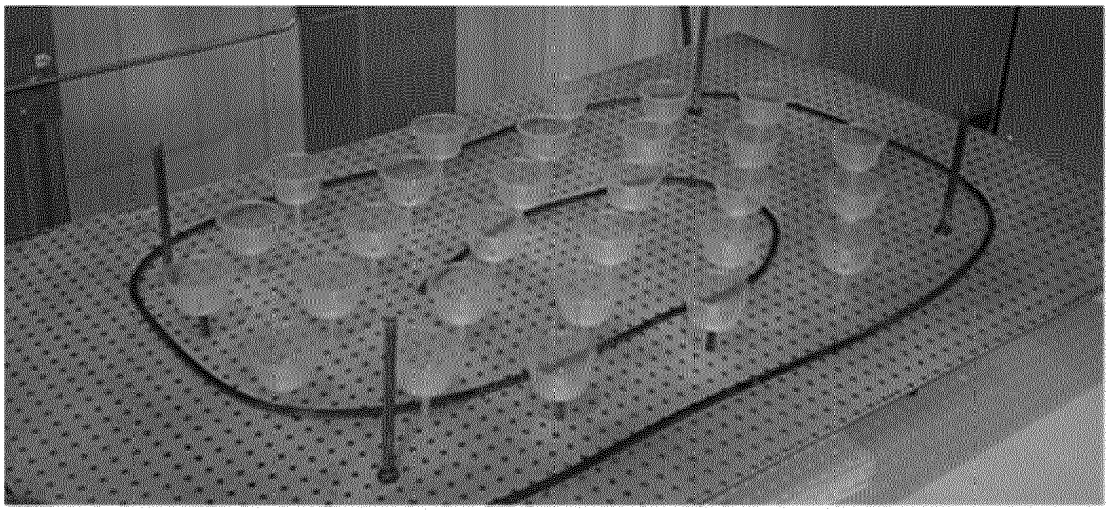
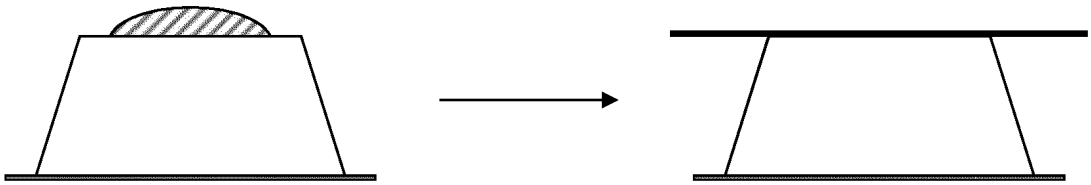
Fig. 3