



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0721518-5 B1

(22) Data do Depósito: 04/04/2007

(45) Data de Concessão: 08/05/2018



(54) Título: MÉTODOS PARA FABRICAR UMA PELÍCULA DE BARREIRA PARA O ACONDICIONAMENTO DE ALIMENTOS OU BEBIDAS, UM LAMINADO DE ACONDICIONAMENTO, E UM RECIPIENTE DE ACONDICIONAMENTO

(51) Int.Cl.: B32B 27/08; B32B 27/10; C08J 7/04

(52) CPC: B32B 27/08, B32B 27/10, C08J 7/045, C08J 2367/02, C08J 2377/00

(73) Titular(es): TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE SA

(72) Inventor(es): PIERRE FAYET; GIL ROCHAT; ALAIN BONNEBAULT; YVES LETERRIER; BANDEEP SINGH; JAN-ANDERS MANSON

“MÉTODOS PARA FABRICAR UMA PELÍCULA DE BARREIRA PARA O ACONDICIONAMENTO DE ALIMENTOS OU BEBIDAS, UM LAMINADO DE ACONDICIONAMENTO, E UM RECIPIENTE DE ACONDICIONAMENTO”

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção diz respeito a uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas que compreende uma película de base de um polímero e é aplicada na película de base, uma camada de barreira que compreende um óxido inorgânico depositado por um método de deposição a vapor. A invenção também diz respeito a um laminado de acondicionamento para o acondicionamento de alimentos ou bebidas que compreende uma tal película de barreira e aos recipientes de acondicionamento fabricados a partir do laminado de acondicionamento. A invenção também diz respeito a um método para a fabricação da película de barreira da invenção.

TÉCNICA E PROBLEMAS ANTERIORES

[002] Para o acondicionamento de alimentos e bebidas é importante minimizar a influência de gases, vapores e permeação de luz de fora do recipiente de acondicionamento, através do material de acondicionamento, no produto alimentício acondicionado, de modo a estender a “vida de prateleira”, isto é o tempo que o produto alimentício pode passar no acondicionamento lacrado e estocado antes do uso. O processo de acondicionamento pode ser realizado sob condições assépticas, isto é, o produto alimentício bem como o material de acondicionamento por si são reduzidos a partir de bactérias e o recipiente de acondicionamento preenchido é produzido sob condições de limpeza, por meio de que se torna possível estocar o produto alimentício por um tempo muito longo, mesmo na estocagem ambiente, contanto que a escolha e a intenção do material de acondicionamento estejam corretas. Um fator importante para a armazenagem por um período longo são as

propriedades de barreira de gás do recipiente de acondicionamento preenchido e lacrado, que por sua vez é altamente dependente das propriedades de barreira de gás do laminado de acondicionamento por si. O oxigênio tem um efeito prejudicial no valor nutricional pela aceleração da degradação do produto alimentício. Além disso, as propriedades de barreira de vapor de água suficientes do laminado de acondicionamento é um fator importante para a armazenagem de longo prazo, de modo a manter o conteúdo acondicionado no mesmo volume e umidade como quando inicialmente acondicionado.

[003] Além disso, as propriedades de barreira contra substâncias aromáticas polares e não polares migratórias são importantes dependendo do tempo de armazenagem e do produto acondicionado. Especialmente para os sucos de frutos, tais propriedades são altamente relevantes. É muito importante para o desempenho geral do laminado de acondicionamento, a integridade do laminado, isto é a adesão interna entre as camadas do laminado, também após longo tempo de armazenagem e sob condições climáticas difíceis.

[004] Várias películas e materiais de acondicionamento laminados de múltiplas camadas foram propostos na técnica anterior para fornecer estas funcionalidades de barreira de gás, especialmente propriedades de barreira de oxigênio, barreira de vapor de água e propriedades de barreira de luz. Tais películas e laminados de múltiplas camadas flexíveis são usados como embalagens, sacos e bolsas para o acondicionamento de vários produtos alimentícios. Em particular, produtos alimentícios líquidos ou fluídeos, tais como, por exemplo, leite e bebidas de sucos ou tomates triturados, podem ser acondicionados em tais materiais flexíveis por um processo de enchimento, formação e fechamento contínuo de alta velocidade. Em um tal processo, uma folha continuamente corrida do material laminado é formada em uns tubos contínuos, esterilizados, enchidos com o produto alimentício, lacrados e

cortados em acondicionamentos. O fechamento é realizado por geração de calor nas camadas poliméricas mais externas do laminado, tal que estas camadas lacradas por calor mais externas sejam irreversivelmente fundidas entre si com aplicação de pressão, de modo a formar uma bolsa lacrada ou acondicionamento em forma de travesseiro.

[005] Os recipientes de acondicionamento rígidos ou semi-rígidos similares do tipo descartáveis de uso único para alimentos líquidos são muitas vezes produzidos a partir de um laminado de acondicionamento tendo uma camada nuclear de papel ou papelão. Um tal recipiente de acondicionamento de ocorrência comum é comercializado sob o nome comercial de Tetra Brik Aseptic® e é principalmente para alimentos líquidos tais como leite, sucos de frutas etc. Tais recipientes de acondicionamento Tetra Brik Aseptic® também são em geral produzidos por intermédio das máquinas de acondicionamento de alta velocidade modernas do tipo que formam, enchem e lacram acondicionamentos a partir de uma rede ou de folhas pré-fabricadas de material de acondicionamento. A partir de uma rede, por exemplo, os recipientes de acondicionamento são produzidos em que a rede é reformada em um tubo por ambas das extremidades longitudinais da rede sendo unidas umas as outras em uma junta sobreposta. O tubo é preenchido com o produto alimentício líquido intencionado e é dividido em acondicionamentos individuais por lacres transversais repetidos do tubo em uma distância um do outro abaixo do nível dos conteúdos no tubo. Os acondicionamentos são separados do tubo por incisões nos lacres transversos e são dadas as configurações geométricas desejadas, normalmente na forma de paralelepípedo, pela formação de dobras junto com as linhas de dobra preparadas no material de acondicionamento de papelão. A vantagem principal deste conceito de processo de acondicionamento de enchimento e fechamento de tubo de forma, é que a rede pode ser esterilizada continuamente bem antes da formação do tubo, deste modo fornecendo a

possibilidade de um processo de acondicionamento asséptico, tal que o acondicionamento preenchido pode ser armazenado por um período longo mesmo na temperatura ambiente, sem o risco de desenvolvimento de microorganismos no produto preenchido. Outra vantagem importante do processo de acondicionamento tipo Tetra Brik® é, a possibilidade de acondicionamento contínuo de alta velocidade em máquinas de acondicionamento modernas, que tem um impacto considerável na eficiência de custo.

[006] O material de acondicionamento em um tal recipiente de acondicionamento rígido conhecido é tipicamente um laminado que compreende uma camada de núcleo volumoso de papel ou papelão e, camadas firmes líquidas externas de termoplásticos. De modo a tornar o recipiente de acondicionamento estanque à luz e gás, em particular estanque ao gás oxigênio, por exemplo, para o propósito de acondicionamento asséptico e para o acondicionamento de sucos de frutas, o laminado para estes recipientes de acondicionamento é normalmente fornecido com pelo menos uma camada adicional, mais comumente uma folha de alumínio.

[007] Existem algumas desvantagens com os laminados de acondicionamento tendo uma camada de barreira de gás de folha de alumínio, para alguns propósitos, por exemplo, o acondicionamento dos produtos alimentícios intencionados para a preparação, aquecimento ou degelo em um forno microondas. O laminado de acondicionamento em tais casos precisa ser removido antes de expor o alimento às microondas. Outra desvantagem com a folha de alumínio é que este é um material muito caro, se comparado a outros materiais de barreira.

[008] As películas poliméricas revestidas por intermédio da deposição a vapor com revestimentos de óxido inorgânico espessos nanométricos são amplamente usados na indústria de acondicionamento alimentício como as camadas de barreira contra oxigênio e/ou vapor d'água.

Especialmente interessante para a indústria de acondicionamento alimentício são as camadas nanométricas espessas semelhantes a vidro de uma fórmula SiO_x ou SiO_xCy , que pode ser aplicada por intermédio de qualquer método de evaporação reativo. Outros materiais de barreira de óxido inorgânico interessantes na indústria de acondicionamento alimentício são os óxidos de alumínio (AlO_x). Além disso, as camadas finas, nanométricas espessas metalizadas são muitas vezes usadas para fornecer as barreiras de oxigênio e vapor de água em laminados de acondicionamento de múltiplas camadas, tais como por exemplo, camadas de alumínio metalizadas. Em comparação com a folha de alumínio, contudo, estes revestimentos têm propriedades de barreira de oxigênio inferiores e são menos flexíveis.

[009] Um problema comum com todos os tipos de camadas de vapor depositadas é a formação de furos de pinos, rachaduras e outros defeitos de tamanhos que variam da escala nanométrica à escala micrométrica. Estes defeitos causam uma permeação residual das substâncias, especialmente oxigênio, através de um laminado de acondicionamento que compreende uma camada de SiO_x , de tipicamente acima de $0,1\text{-cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}/\text{atm}$ e de vapor d'água de tipicamente acima de $0,1\text{ g}/\text{m}^2/\text{dia}$. Tais rachaduras e defeitos estão em algum grau presentes inicialmente nos materiais revestidos recentemente com deposição a vapor, mas principalmente surgem devido à tensão térmica e mecânica durante as operações de manuseio e conversão do laminado, durante a formação da película ou laminado e o fechamento por calor em um acondicionamento lacrado e, naturalmente, no manuseio e distribuição do recipiente de acondicionamento preenchido e lacrado. Especialmente, laminação de extrusão através do polímero fundido a quente bem como a operação de fechamento térmico impõe uma tensão térmica considerável na camada de separação fina depositada a vapor. Em resumo, todos os tipos de tensão na camada depositada fina precisam estar sob um certo nível de modo a manter a camada intacta e para fornecer as propriedades de barreira

desejadas no recipiente de acondicionamento enchido e lacrado resultante. Contudo, este nível é satisfatório em muitos casos, existe um desejo quanto uma robustez aumentada com respeito às propriedades de barreira de tais películas.

[0010] Um modo possível de reduzir este problema até alguma extensão é usar as películas poliméricas de base tendo uma superfície muito lisa de modo a reduzir o número de defeitos na camada do óxido. Esta medida, entretanto, não melhora a qualidade do revestimento na superfície superior da camada inorgânica.

[0011] Nos materiais de embalagens e bolsas flexíveis, bem como nos laminados de acondicionamento de papel ou papelão mais rígidos, as demandas na flexibilidade e força do material de barreira inorgânico na tensão da película ou material laminado são muito altas. Em particular, com respeito aos recipientes de acondicionamento de papelão ou caixas de papelão o material de barreira é submetido a condições extremas, quando flexionando e dobrando o papelão laminado espesso várias vezes no mesmo ponto do laminado. Isto ocorre em alguns locais no acondicionamento formado por dobras, por exemplo, nas chamadas dobras K, onde o laminado é dobrado mais do que apenas uma vez para formar as porções de topo e do fundo de um acondicionamento na forma de paralelepípedo. Existe portanto, a necessidade de melhorar a durabilidade e flexibilidade de tais camada inorgânicas depositadas a vapor e também suas propriedades de barreira.

DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

[0012] É, portanto, um objetivo da presente invenção superar ou aliviar os problemas acima descritos.

[0013] É um objetivo geral da invenção fornecer uma película para o acondicionamento de alimentos ou bebidas, tendo uma camada depositada a vapor que compreende um óxido inorgânico aplicado em uma camada de base polimérica, tendo propriedades de barreira melhoradas.

[0014] É um outro objetivo geral da invenção fornecer uma película para o acondicionamento de alimentos ou bebidas, tendo uma camada depositada a vapor que compreende um óxido inorgânico aplicado em uma camada de base polimérica, tendo resistência e flexibilidade melhoradas.

[0015] Um objetivo específico da invenção é fornecer uma película para o acondicionamento de alimentos ou bebidas, tendo uma camada depositada a vapor de um óxido de silício inorgânico, (SiO_x ou SiO_xCy) aplicado em uma camada de base polimérica, tendo propriedades de barreira de oxigênio e vapor d'água melhoradas bem como resistência e flexibilidade melhoradas.

[0016] Outro objetivo específico da invenção é fornecer uma película para o acondicionamento de alimentos ou bebidas, tendo uma camada depositada a vapor de óxido de alumínio, (AlO_x) aplicada em uma camada de base polimérica, tendo propriedades de barreira de oxigênio e vapor d'água melhoradas bem como resistência e flexibilidade melhoradas.

[0017] Outro objetivo da invenção é fornecer um laminado de acondicionamento de múltiplas camadas flexível para o acondicionamento de alimentos ou bebidas asséptico em períodos prolongados, incluindo uma película de barreira que compreende uma camada depositada a vapor de um óxido inorgânico aplicada em uma camada de base polimérica, tendo propriedades de barreira melhoradas e resistência e flexibilidade melhoradas.

[0018] Ainda um outro objetivo da invenção é fornecer um laminado de acondicionamento de múltiplas camadas rígido ou semi-rígido para o acondicionamento de alimentos ou bebidas asséptico e de longo prazo, incluindo uma película de barreira que compreende uma camada depositada a vapor de um óxido inorgânico aplicada em uma camada de base polimérica, tendo propriedades de barreira, resistência e flexibilidade melhoradas, bem como boa integridade do acondicionamento pela boa adesão entre a camada de barreira e uma camada polimérica adjacente.

[0019] A invenção também é direcionada a um recipiente de acondicionamento preenchido com um produto alimentício ou de bebida e produzido a partir de um laminado de acondicionamento que compreende a película de separação.

[0020] Além disso, a invenção é direcionada a um método para fabricação da película de barreira melhorada da invenção.

[0021] Estes objetivos são obtidos de acordo com a presente invenção pela película de separação, o laminado de acondicionamento de múltiplas camadas flexível e o laminado de acondicionamento para os recipientes de alimentos ou bebidas rígidos ou semi-rígidos, o recipiente de acondicionamento e o método como definidos nas reivindicações em anexo.

[0022] Estes objetivos são deste modo obtidos de acordo com a presente invenção por um revestimento adicional na camada depositada a vapor de óxido inorgânico, cujo revestimento consiste de um organopolissiloxano reticulado, que é covalentemente ligado à camada de óxido inorgânico e funções como uma camada de cura.

[0023] Uma tal camada de cura reticulada tem particularmente efeitos positivos na resistência, flexibilidade e propriedades de barreira de vapor depositadas nos revestimentos de óxido de silício, mas efeitos positivos são esperados para qualquer óxido inorgânico tendo uma química similar aos óxidos de silício, tais como por exemplo óxidos de alumínio, óxidos de magnésio, óxidos de titânio e outros óxidos metálicos. Os efeitos positivos também serão obtidos no que diz respeito à resistência e propriedades de barreira das camadas metalizadas, a medida que a camada metalizada compreende um óxido metálico na superfície da camada, e compreende os grupos. Muitas vezes, este é o caso que diz respeito às camadas de alumínio depositadas por intermédio da deposição química reativa a vapor, por exemplo. Em geral, os revestimentos finos de metal puro ou uma mistura de metal e óxido metálico fornecem propriedades de barreira contra vapor d'água

e são usados quando a função desejada é prevenir que o vapor d'água migre na e através da película ou laminado de acondicionamento de múltiplas camadas. Mais preferivelmente, o metal em um revestimento de metalização é alumínio (Al) misturado com o óxido de alumínio (AlOx), especialmente na superfície da camada metalizada. Tais camadas misturadas de metal e óxido metálico fornecem além disso uma aparência metálica e muitas também uma barreira à luz.

[0024] O revestimento de um organo-polissiloxano reticulado é ligado à camada de óxido inorgânico através de ligações covalentes de modo uniforme e denso distribuídas na interface entre a camada depositada a vapor de óxido inorgânico e a camada de organo-polissiloxano.

[0025] Preferivelmente, os revestimentos contendo óxido inorgânico são aplicados por intermédio da deposição física a vapor (PVD) ou deposição reativa a vapor (CVD) e, mais preferivelmente, através da deposição química a vapor intensificada por plasma (PECVD), em que um vapor de compostos metálicos ou de silício é depositado no substrato sob circunstâncias de oxidação, formando deste modo um camada de óxido metálico ou de óxido de silício amorfa.

[0026] Estes tipos de revestimentos fornecem propriedades de barreira de gás a uma película revestida bem como algum grau de propriedades de barreira de vapor d'água, e são revestimentos transparentes, que podem ser preferidos em alguns casos.

[0027] Um especialmente revestimento de óxido de silício preferido tem especialmente a fórmula SiOxCy , em o carbono é covalentemente ligado na fórmula e x varia entre 0,1 e 2,5, e y pode variar entre 0,1 e 2,5. Tais revestimentos contendo carbono têm barreira de vapor d'água melhorada além das propriedades de barreira de gás.

[0028] Outro revestimento preferido é um revestimento de óxido de silício da fórmula SiOxCyNZ , em que os átomos de carbono e os átomos de

nitrogênio são covalentemente ligado e x é de 0,1 a 2,5, y é de 0,1 a 2,5 e z é de 0,1 a 2,5.

[0029] Preferivelmente, um revestimento único de SiO_xCyN_z tem uma espessura de 5 a 100 nm e é depositado por PECVD usando um processo de mistura de gás que compreende um composto de organossilício e nitrogênio como o gás carregador.

[0030] O óxido inorgânico depositado a vapor fino que compreende as camadas de acordo com a invenção são de espessura nanométrica, isto é este tem uma espessura que é mais adequadamente contada em nanômetros, por exemplo de 5 a 500 nm, preferivelmente de 5 a 200 nm, e mais preferivelmente de 5 a 100 nm.

[0031] Um outro revestimento preferível é um revestimento de óxido de alumínio tendo a fórmula AlO_x em que x varia de 1,0 a 1,5, preferivelmente de Al_2O_3 . Preferivelmente, a espessura de um tal revestimento é de 5 a 100 nm, preferivelmente de 5 a 30 nm.

[0032] A deposição por um método químico de deposição a vapor melhorado com plasma (PECVD) é preferida para a deposição dos revestimentos de óxido inorgânico, devido às vantagens de custo e as qualidades de barreira e flexibilidade vantajosas obtidas do revestimento, mas também outros métodos de deposição a vapor, isto é, qualquer evaporação reativa ou método de evaporação reativa de feixe de elétrons ou qualquer método de evaporação por calor, são possíveis para esta invenção. Estes métodos são normalmente processos às bateladas, que necessitam de uma câmara de reação com baixa pressão ou vácuo para a operação de evaporação reativa. Um método de PECVD é mais completamente descrito na Patente US No 5.224.441.

[0033] Por um lado, a deposição por um método de plasma atmosférico também é vantajosa e desejável porque este é um método de revestimento contínuo, permitindo um controle e logística mais fáceis da

produção da película revestida. Por outro lado, tal método de revestimento de deposição a vapor atmosférico contínuo e altamente desejável é o então chamado método de revestimento por chama ou de deposição química de combustão a vapor (CCVD).

[0034] A película polimérica de base compreende uma camada para receber o material depositado a vapor, cuja camada é feita de um material adequado para receber a camada funcional com boa adesão e qualidade do revestimento. Adequadamente, o material é um material termoplástico polimérico tendo uma Tg (temperatura vítrea) maior do que ou igual a -10°C . Tais materiais poliméricos são em geral mais adequados para as camadas de substrato para as operações de revestimento que geram calor, porque tem outras características de comportamento de fusão do que, outro polietileno, por exemplo. Exemplo de tais materiais poliméricos de alta Tg que são selecionados do grupo que consiste de poliamida (PA), copolímero de poliamida, poliéster, e copolímero de poliéster. Os exemplos são tereftalato de polietileno (PET) e copolímeros (PET-X), tais como por exemplo tereftalato de polietileno modificado com unidades de glicol (PET-G), tereftalato de polibutileno (PBT) e naftalato de polietileno (PEN). Estes polímeros têm uma Tg acima da temperatura ambiente. Além disso, polipropileno é um polímero tendo a Tg necessária, isto é uma Tg de cerca de -10°C . Preferivelmente, a película ou camada de base é feita de tereftalato de polietileno (PET) ou poliamida (PA), e mais preferivelmente de poliamida, porque as poliamidas fornecem uma superfície lisa para receber um revestimento depositado a vapor que melhora a qualidade e as propriedades do revestimento. Os requerimentos práticos na espessura da película de base podem fornecer um limite de espessura inferior a cerca de $10\text{ }\mu\text{m}$, enquanto um limite superior de cerca de $30\text{ }\mu\text{m}$ parece aceitável, por razões de custo. Os exemplos de poliamidas, adequadas mas que não limitam a invenção, são PA-6, PA-6,6 e PA-6,6,6. Não obstante, todas as poliamidas adequadas para a fabricação da

película também são substratos adequados para a película da presente invenção.

[0035] O revestimento da camada de cura é portanto um produto de reação reticulada de uma composição que consiste essencialmente de silanos insaturados tendo três grupos que formam silanol. É importante para os resultados inventivos que a composição consista essencialmente apenas de silanos insaturados e possivelmente apenas quantidades menos de um composto de silano saturado similar. Tais quantidades menores devem constituir menos do que 5 % em peso do total de compostos de silano da composição, preferivelmente menos do que 3 % em peso. De modo similar, uma quantidade menor de silanos insaturados tendo somente dois grupos que formam silanol podem estar presentes na composição, mas deve constituir menos do que 5 % em peso, preferivelmente menos do que 3 % em peso, da composição total. Para concluir, o teor de silanos outros que não silanos insaturados tendo três grupos que formam silanol devem ser menos do que 10 % em peso da composição de revestimento de silano total.

[0036] O silano reativo insaturado tendo três grupos que formam silano pode em geral ser representado pela fórmula $R-Si-X_3$, onde R é um radical que contem um grupo funcional capaz de sofrer polimerização de radical livre e X é um radical hidrolisável. Os substituintes R representativos podem incluir gamametacriloxipropila, gamacriloxipropila, vinila ou alila. Os substituintes X que formam silanol representativos podem incluir acetóxi e alcóxi tendo de 1 a 8 carbonos tal como por exemplo metóxi, etóxi, isobutóxi, metoximetóxi, etoximetóxi e etoxifenóxi. Preferivelmente, os silanos reativos usados são seleccionados do grupo que consiste de viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, aliltrimetoxissilano, aliltriethoxissilano, buteniltrimetoxissilano, buteniltriethoxissilano, gama-metacriloxipropiltriethoxissilano, gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano, gama-acriloxipropiltriethoxissilano, gama-acriloxipropiltrimetoxissilano, viniltriacetoxissilano e misturas destes. Estes

silanos reativos são os mais adequados para o uso em materiais em conexão com acondicionamento alimentício. O silano reativo mais preferido é selecionado do grupo que consiste de viniltrimetoxissilano e viniltriethoxissilano de vinila.

[0037] A espessura do oligômero de organossiloxano revestido mas não reticulado está dentro da faixa de 1 a 50 nm, preferivelmente de 1 a 40 nm, mais preferivelmente de 1 a 30 nm, mais preferivelmente de 10 a 30 nm. Após a reticulação, a espessura do organopolissiloxano revestido será naturalmente menor do que antes da reticulação.

[0038] De acordo com um segundo aspecto da invenção, a película de barreira como descrita acima é útil em laminados de acondicionamento alimentícios flexíveis de múltiplas camadas bem como em laminados de acondicionamento alimentícios rígidos ou semi-rígidos, que compreende uma camada nuclear de papelão ou cartão e camadas mais externas, vedáveis por calor, estanques a líquido de um material termoplástico polimérico.

[0039] De acordo com um terceiro aspecto da invenção, os laminados de acondicionamento deste modo obtidos são adequados para a conversão em recipientes de acondicionamento para o acondicionamento de alimentos ou bebidas em longos períodos e asséptico.

[0040] De acordo com um outro aspecto da invenção, a película de barreira da invenção é fabricada por um método que compreende as etapas de fornecer uma película de base de um polímero, aplicando na película de base, uma camada de barreira que compreende um óxido inorgânico por intermédio de um método de deposição a vapor e outra de revestir a dita camada inorgânica depositada a vapor, em que a outra etapa de revestimento compreende as etapas de fornecer uma composição que consiste essencialmente de um composto de silano reativo insaturado tendo três grupos que formam silanol dissolvidos em um solvente, revestindo a composição na camada inorgânica depositada a vapor, submetendo a composição revestida às

reações de hidrólise e condensação para fornecer um oligômero de organossiloxano etilenicamente insaturado, que é covalentemente ligado à camada inorgânica e, finalmente, curando o oligômero de organossiloxano revestido para fornecer a camada de polissiloxano reticulada. Uma etapa de secagem por separação não é normalmente necessária, porque o solvente é automaticamente evaporado durante as reações químicas.

[0041] A composição de revestimento de silano reativo é aplicada como a película líquida no topo da camada inorgânica por intermédio de qualquer método de revestimento de película líquida adequado, como uma solução de 1 a 10 % em peso, preferivelmente de 2 a 6 % em peso, mais preferivelmente de 3 to 6 % em peso do silano reativo em solvente, preferivelmente em etanol. Preferivelmente, a solução de revestimento é aplicada por intermédio de um rolo de transferência, que é imerso na solução e rolado na película de camada inorgânica. Na aplicação do revestimento, a composição revestida penetra nas rachaduras e furos de pinos de tamanhos micrométricos e nanométricos da camada inorgânica, após o que a composição é hidrolisada e novamente submetida à reação de condensação tal que os grupos que formam silanol são parcialmente condensados dentro da camada de composição de organossilano em um oligômero de organossiloxano, bem como parcialmente condensador com grupos hidroxilas formados na superfície da camada de substrato de óxido inorgânico. Subsequentemente, o oligômero de organossiloxano é reticulado nos locais de insaturação de carbono-carbono, por meio do quais uma camada reticulada de poliorganossiloxano é obtida, a qual é firmemente ligada à camada de substrato de óxido inorgânico através de ligações covalentes.

[0042] A espessura da solução reativa silano deste modo aplicada pode variar de 1 a 50 nm, preferivelmente de 10 a 30 nm, como medido antes da condensação e cura.

[0043] O produto de reação na interface entre a camada de óxido

inorgânico e a camada de poliorganossiloxano pode ser referida como um material híbrido ao invés de duas camadas separadas. Os dois materiais são reagidos uns com os outros através de ligações covalentes intimamente situada estendendo-se sobre a superfície inteira da película de separação, e não há mais uma margem distinta entre as camadas. Consequentemente, as camadas são inseparáveis e não deslaminarão ou descolarão uma da outra em nenhum ponto dentro da camada de barreira híbrida. Além disso, devido à natureza mais orgânica do organopolissiloxano, melhor adesão é obtida na camada polimérica subsequentemente laminada por extrusão ou de outro modo laminada, do que no caso de uma simples camada de óxido metálico depositada a vapor tal como SiO_x .

[0044] Preferivelmente, a etapa de cura é realizada através da reticulação por intermédio da energia de irradiação e de acordo com uma forma de realização preferida, a irradiação UV é utilizada em combinação com a inclusão de um fotoiniciador na composição de revestimento da camada de cura. A concentração do fotoiniciador incluído na composição de revestimento da camada de cura é adequadamente de 1 a 10 % em peso, preferivelmente de 2 a 5 % em peso, mais preferivelmente de 3 a 5 %, em peso, mais preferivelmente de 3 a 4 % em peso. Um fotoiniciador tendo um grupo funcional amino é preferido, devido aos melhores resultados da camada de barreira revestida obtida.

[0045] Ainda de acordo com outro aspecto da invenção, é fornecido um recipiente de acondicionamento rígido fabricado a partir do laminado de acondicionamento da invenção, tendo propriedades tais como taxa de permeação de oxigênio baixa, integridade de acondicionamento e adesão interna entre as camadas laminadas, cujas propriedades estão no mesmo nível como os recipientes de acondicionamento de lâminas de alumínio da técnica anterior, hoje comercialmente disponíveis para o acondicionamento alimentício de líquidos.

EXEMPLOS E DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

[0046] A seguir, as formas de realização preferidas da invenção serão descritas com referência às figuras, em que:

A Fig. 1 a, 1 b e 1 c estão apresentando de modo esquemático, na seção transversal, as etapas da criação da camada de barreira na película de barreira de acordo com a invenção,

A Fig. 2a, e 2b são cada uma respectivamente apresentando de modo esquemático uma forma de realização de um laminado de acondicionamento de acordo com a invenção,

A Fig. 3 está apresentando um exemplo de um recipiente de acondicionamento produzido a partir de um laminado de acondicionamento de acordo com a invenção,

A Fig. 4 está apresentando o princípio de como um tal recipiente de acondicionamento é fabricado a partir do laminado de acondicionamento em um processo de forma, enchimento e fechamento contínuo,

A Fig. 5 está apresentando uma instalação para o revestimento por PECVD de SiOx ou SiOxCy em uma película de base, e

As Fig. de 6 a 9 são gráficos que apresentam a relação entre a transmissão de oxigênio e a tensão nominal dos respectivos testes de camadas híbridas descritos nos Exemplos.

[0047] A Figura 1 portanto apresenta como a camada de barreira híbrida da invenção é criada. Na Figura 1 a, os defeitos de tamanho micro e de tamanho nano 14;15 do óxido inorgânico (preferivelmente óxido de silício) camada 11 são apresentados e na Figure 1 b, os defeitos são preenchidos com monômero/oligômero de organossilano. A película de base 12 que é uma película polimérica, preferivelmente tem uma superfície muito lisa para obter as propriedades de barreira ótimas da camada inorgânica. Após a hidrólise, na

Figure 1 c, as unidades monoméricas/oligoméricas de organossilano sofre a reação de condensação uns com os outros e com os grupos hidroxila/silanol na superfície do óxido e, subsequentemente, são polimerizadas por uma fonte externa de irradiação UV, para formar uma camada de organopolissiloxano reticulada 13 na superfície de substrato de óxido. Portanto, a permeação de gás e vapor ligada aos defeitos na camada de óxido inorgânico é reduzida e, por esta razão, as propriedades de barreira do material híbrido aumentam. Em paralelo, a resistência da camada de óxido inorgânico revestida e restabelecida é melhorada de modo que a tensão de início de fratura (COS) muda para um nível mais alto. A COS é o nível de tensão em que a transmissão de oxigênio ainda não é afetada, antes de ser rapidamente aumentada, devido a quantidade aumentada de rachaduras que aparecem na camada de separação.

[0048] Na Fig. 2a, é apresentado, na seção transversal, uma primeira forma de realização de um laminado de acondicionamento de múltiplas camadas flexível 20a produzido de acordo com a invenção.

[0049] O laminado compreende uma camada de base 21 de PET, externa líquida firme e as camadas com base em poliolefina vedáveis por calor 22, 23, e uma camada de barreira híbrida 24, que é aplicada na camada PET de base, e composta de um primeiro vapor depositado, por intermédio da PECVD, camada de óxido de silício 24-1 e uma segunda, covalentemente ligada, camada de um organopolissiloxano reticulado 24-2. As camadas externas estanques a líquido e vedáveis por calor 22, 23, compreendem uma poliolefina, tal como preferivelmente polietileno, mais preferivelmente um polietileno de baixa densidade (LDPE) de uma qualidade vedável por calor convencional. Mais preferivelmente, também um polietileno de densidade linear baixa (LLDPE) produzido pela polimerização de um monômero de etileno com um monômero de alquilenos C4-C8 alfa-olefínico na presença de um catalisador de metalloceno, isto é um então chamando metalloceno

-LLDPE (m-LLDPE), é utilizado em uma ou ambas das camadas lacradas.

[0050] A Fig. 2b apresenta, na seção transversal, uma segunda forma de realização de um laminado de acondicionamento de múltiplas camadas rígido ou semi-rígido 20b produzido de acordo com a invenção. A rigidez do laminado de acondicionamento é fornecido por uma camada nuclear 25 de papelão ou cartão, e o laminado também é fornecido com camadas externas vedáveis por calor e estanques a líquido 22, 23 de um polímero termoplástico, preferivelmente um polietileno de baixa densidade ou um m-LLDPE, como descrito acima. Uma camada de barreira 24, como descrito em conexão com a Figure 2a acima, é aplicada em uma camada de base 21 e consiste de um primeiro vapor depositado por PECVD, camada de óxido de silício 24-1 e uma segunda camada covalentemente ligada de um organopolissiloxano reticulado 24-2. A película de camada de base revestida de barreira pode ser virada em qualquer direção quando laminada em um laminado de acondicionamento de papelão por uma camada de laminação 26. A camada de laminação é preferivelmente uma camada de poliolefina submetida a extrusão e mais preferivelmente, uma camada de polietileno de baixa densidade.

[0051] A Fig. 3 apresenta um recipiente de acondicionamento 30 do tipo Tetra Brik®, sendo lacrado junto com um lacre longitudinal 31 e em lacres transversais 32, próximos aos quais o acondicionamento foi cortado a partir do acondicionamento precedente (46 na Fig. 4) e o tubo continuamente preenchido (41 na Fig. 4), respectivamente. O recipiente de acondicionamento da invenção também pode ser fornecido com um dispositivo de abertura 33 para um derramamento mais fácil do produto preenchido e a possibilidade de fechar novamente o acondicionamento quando este não está vazio.

[0052] A Fig. 4 apresenta o princípio como descrito na introdução do presente pedido, isto é uma rede de material de acondicionamento é formada em um tubo 41 pelas extremidades longitudinais 42,42' da rede sendo unidas

umas as outras em uma junta sobreposta 43. O tubo é preenchido 44 com o produto alimentício líquido intencionado e é dividido em acondicionamentos individuais por lacres transversais repetidos 45 do tubo em uma distância um do outro abaixo do nível dos conteúdos preenchidos no tubo. Os acondicionamentos 46 são separados por incisões nos lacres transversais e são dadas as configurações geométricas desejadas pela formação de dobras junto com as linhas das dobras preparadas no material.

[0053] A Figura 5 mostra esquematicamente uma instalação preferida 50 e um método para o revestimento de SiO_x em uma película de base. A película de base 51 é submetida à deposição química plasmática a vapor contínua melhorada, PECVD, de SiO_x, em que $x = 1,7-2,2$, de um plasma de um composto de silício orgânico, tal como por exemplo hexametildissiloxano (HMDSO) ou tetrametildissiloxano (TMDSO), e ao revestimento é dada uma espessura de 5 a 500 nm, preferivelmente de 5 a 200 nm, mais preferivelmente de 5 a 100 nm, de modo que a película de barreira 1c é formada.

[0054] A invenção não é limitada pelas formas de realização apresentadas e descritas acima, mas pode ser variada dentro do escopo das reivindicações. Por exemplo, deve ser entendido que a película de barreira da invenção pode ser combinada com outras camadas que fornecem funcionalidade, tal como outras propriedades de barreira ou propriedades de resistência ou outras.

[0055] Além disso, deve ser entendido que os tratamentos de superfície que promovem a adesão convencionais bem como adesivos e polímeros convencionais podem ser usados de modo a também aumentar as propriedades de integridade, isto é a adesão entre as camadas, dos laminados de acondicionamento e acondicionamentos e escolhidos para acomodar uma certa estrutura de material laminado.

Exemplos

1. Compostos Químicos e Materiais Usados

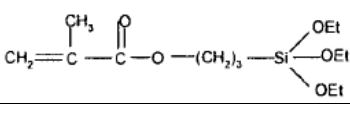
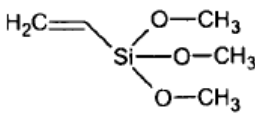
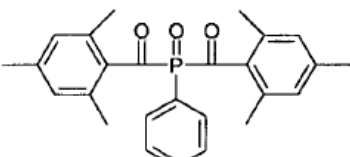
Tabela 1.1 SiO_x/PET

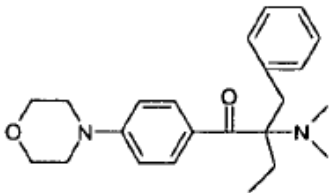
S. Nº	Nome do Composto	Fabricante	Propriedades
1	SiO _x /PET-1	PET – DuPont's Mylar, SiO _x por PECVD na Tetra Pak	SiO _x - 10 nm / PET 12 µm
2	SiO _x /PET-2	PET – DuPont's Mylar, SiO _x por PECVD na Tetra Pak	SiO _x - 50 nm / PET 12 µm

[0056] Os testes de revestimento da camada de cura foram realizados nas películas de PET com 12 µm de espessura revestidas com um óxido de silício da fórmula geral SiO_x, onde x é de cerca de 1,7 a cerca de 2,2, por intermédio da deposição química a vapor intensificada por plasma PECVD. As espessuras do revestimento de SiO_x de 50 nm e 10 nm foram testadas, respectivamente.

[0057] Os monômeros de organossilano insaturados que foram testados são MAPS e VS, como visto na Tabela 1,2. O organossilano foi dissolvido a uma concentração de 3 a 6 % em peso em etanol e novamente um fotoiniciador foi incluído na composição de solução em uma quantidade de 2 a 5 % em peso como listado na Tabela 1,2. A solução de composição de organossilano foi aplicada como uma película líquida no topo da camada de SiO_x por intermédio de um rolo de transferência que foi imerso na composição de solução e depois comunicada com a superfície de SiO_x. A espessura do revestimento de organossilano deste modo aplicado foi de cerca de 25 nm.

Tabela 1.2 Silanos e fotoiniciadores

Nº	Nome do composto	Fabricante	Estrutura	Propriedades	Características
1	Gama-metacrilóxi-propiltrietóxisilano (MAPS)	99 % puro de materiais de especialidade GE, Suíça		Peso Mol. – 274 Nenhuma amina Densidade (g cm ⁻¹): 1,045	Silano curável por UV
2	Viniltrimetoxissilano (VS)	99 % puro de materiais de especialidade GE, Suíça		Peso Mol. – 219 Nenhuma amina Densidade (g cm ⁻¹): 1,12 Ligação dupla reticulável	Silano curável por UV
3	Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil) (PI-I)	> 99 % de produtos químicos de especialidade Ciba, Suíça		PF 127 a 133° C Pó amarelo claro	Fotoiniciador UV

Nº	Nome do composto	Fabricante	Estrutura	Propriedades	Características
4	2-benzil-2-dimetil-amino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-I (PI-2)	> 99 % puro de produtos químicos de especialidade da Ciba, Suíça		Peso Mol. – 366,5 Ponto de fusão: 115°C	Fotoiniciador dissocia-se heteroliticamente

2. OTR sob tensão elástica das películas de SiOx/PET não tratadas

[0058] As amostras de películas tiradas de películas de PET revestidas por deposição de PECVD SiOx foram preparadas para as medições das taxas de transmissão de oxigênio (OTR) enquanto as amostras foram submetidas à força de tensão coaxial. O dispositivo de medição consiste de um dispositivo de tensão montado em uma célula de difusão de oxigênio Mocon®. O arranjo permite a medição simultânea da OTR e da posição da tensão de início de ruptura (COS) como função da força de tensão coaxial aplicada nas amostras. Na tensão além do ponto crítico da COS, a difusão do gás oxigênio através das amostras aumentou em uma ordem de magnitude devido à fragmentação das camadas de SiOx ou organossilano/SiOx. A OTR foi medido para cada aumento na etapa de 1,0 % da tensão nominal.

[0059] As medições da OTR das amostras não tratadas foram feitas para PECVD das camadas de SiOx de 10 e 50 nm de espessura depositadas em películas de PET de 12 µm. A Tabela 2,1 e a Tabela 2,2 listam os respectivos pontos de medição da OTR para as películas de SiOx/PET planas sem a deposição do revestimento de organossilano de cura.

Tabela 2.1: Dados OTR medidos das camadas de SiOx sob tensão de 10 nm de espessura não tratadas com organossilano.

Tensão Nominal (%)	SiOx 10 nm #1	SiOx 10 nm #2	Média de SiOx 10 nm	Desvio Padrão
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

Tabela 2.2: Pontos de dados de OTR medidos das camadas de SiOx sob tensão de 50 nm de espessura não tratadas com organossilano.

Tensão Nominal (%)	SiOx 50 nm #1	SiOx 50 nm #2	SiOx 50 nm #3	Média de SiOx 50 nm	Desvio Padrão
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 sob tensão elástica das películas de organossilano de cura

[0060] As amostras de 50 nm de películas de PET revestidas com SiOx de 12 µm foram preparadas na forma de rolo em uma linha piloto de revestimento de película líquida através do revestimento da camada de organossilano no lado do SiOx e subsequentemente curando por irradiação UV antes do enrolamento. MAPS-1 e MAPS-2 eram formulações com Gama-metacriloxipropiltriethoxissilano diluídas em etanol a 3 % em peso com a adição de uma quantidade de 2 a 5 % em peso de foto-iniciadores PI-1 e PI-2 respectivamente. VS-1 e VS-2 eram formulações com viniltrimetoxissilano diluído em etanol a 3 % em peso com a adição de uma quantidade de 2 a 5 % em peso de fotoiniciadores PI-1 e PI-2 respectivamente (ver a Tabela 1,2 quanto os compostos PI-1 e PI-2). As 4 formulações de organossilano foram aplicadas em uma espessura de cerca de 25 nm antes da etapa de irradiação para a cura UV e enrolamento de rolo. As amostras de películas amostras retiradas dos rolos preparados foram montadas no dispositivo para medir a OTR das amostras sob tensão como descrito acima.

[0061] A Tabela 3.1 resume os dados de OTR para os respectivos tratamentos com as formulações MAPS-1, MAPS-2, VS-1 e VS-2. A figura 6 mostra representações gráficas semi-log dos dados de OTR como uma função da tensão nominal. Esta figura também apresenta os dados de OTR tomados das amostras do SiOx/PET tencionado sem o tratamento de organossilano da Tabela 2,2. O efeito do organossilano tratado por UV é claramente observável comparando-se a posição de COS de diferentes amostras. As amostras de SiOx/PET não tratadas têm um COS a 2 % de tensão nominal, enquanto as amostras de SiOx/PET tratadas com MAPS e tratadas com VS apresentam

uma COS a 3 %, 4 % e além de 5 % dependendo dos compostos fotoiniciadores, PI-1 ou PI-2, misturados na solução. O fotoiniciador No 2, isto é o fotoiniciador amino-funcional, produziu o melhor aperfeiçoamento da COS e OTR.

Tabela 3.1: Pontos de OTR medidos a partir das camadas de SiOx sob tensão com 50 nm de espessura tratados com formulações de MAPS-1 MAPS-2 VS-1 e VS-2 de cura

Tensão Nominal (%)	MAPS-1 SiOx 50nm	MAPS-2 SiOx 50nm	VS-1 SiOx 50nm	VS-2 SiOx 50nm
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

[0062] A Figura 6 apresenta representações gráficas semi-log dos dados de OTR tomados durante a tensão de revestimentos de barreira de SiOx com 50 nm de espessura depositados em películas de PET com 12 µm por PECVD. O gráfico apresentou o comportamento da OTR quanto as amostras de SiOx/PET não tratadas e as amostras de SiOx/PET tratadas com as formulações de organossilano MAPS-1, MAPS-2, VS-1 e VS-2.

[0063] À partir dos dados acima, é óbvio que a composição de VS-2 de cura (3 % de vinilsilano com fotoiniciador PI-2 em etanol) foi a melhor formulação. Portanto, oito testes consecutivos com esta composição de cura particular foram realizados para examinar a repetição dos resultados. A Tabela 3,2 lista os resultados de OTR das amostras sob tensão e tratadas com a formulação VS-2. As representações gráficas semi-log das Figure 7 descrevem o comportamento para oito amostras de SiOx/PET tratadas VS-2. para fácil comparação, os dados de OTR das amostras de SiOx/PET não tratadas da Tabela 2.2 são graficamente representados na Figura 7.

Tabela 3.2: Pontos de OTR tomados dos testes de tensão 8 nas camadas de SiOx com 50 nm de espessura tratadas com a formulação de organossilano VS-2.

Tensão Nominal (%)	VS-2/SiOx 50nm #1	VS-2/SiOx 50nm #2	VS-2/SiOx 50nm #3	VS-2/SiOx 50nm #4	VS-2/SiOx 50nm #5	VS-2/SiOx 50nm #6	VS-2/SiOx 50nm #7	VS-2/SiOx 50nm #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	

[0064] A Figure 7 apresenta as representações gráficas semi-log dos dados OTR medidos a partir dos revestimentos de barreira de SiOx sob tensão com 50 nm de espessura depositados em películas de PET 12 µm por PECVD. O gráfico apresentou o comportamento de OTR das oito amostras de SiOx/PET tratadas com a formulação de organossilano VS-2. Este também apresenta o comportamento das amostras de SiOx/PET não tratadas como uma função da tensão nominal.

[0065] A Figura 7 apresenta o comportamento típico das amostras restabelecidas onde a OTR é constante abaixo da tensão crítica (COS) e aumenta drasticamente além deste ponto. Das oito amostras, sete têm uma COS a 5 %, enquanto 6 % é obtido por uma amostra. Para as camadas de SiOx não tratadas com 50 nm de espessura, o comportamento é muito diferente das amostras modificadas com organossilano: a COS é localizada em torno de 2% de tensão nominal e a OTR, a 5%, alcança 100-cm³/m²/dia/bar.

[0066] Uma outra característica importante da formação de polissiloxano é a melhora da barreira de oxigênio das camadas de SiOx curadas. Esta melhora é claramente apresentada na Fig. 7, onde todas as amostras tratadas apresentam uma OTR muito menor se comparadas à 1,6 cm³/m²/dia/bar para a amostra não tratada.

[0067] As medições de OTR médias para cada ponto de dados fornecem uma clara ilustração da eficácia do cura da formulação de organossilano VS-2 se comparado com os dados da amostra de SiOx/PET de

50 nm não tratada da Tabela 2,2. Isto é apresentado na Figura 8, que apresenta dados de OTR em uma representação gráfica linear.

[0068] A Figura 8 apresenta os dados de OTR medidos a partir dos revestimentos de barreira de SiOx sob tensão com 50 nm de espessura depositados em películas PET de 12 µm por PECVD. O gráfico apresenta a média dos dados de OTR das oito amostras de SiOx/PET tratadas com a formulação de organossilano VS-2 e o comportamento das 3 amostras de SiOx/PET não tratadas da Tabela 2,2.

[0069] Para a redução de custos é interessante revestir as películas poliméricas com um revestimento de óxido tão fino quanto possível. Para esta finalidade, um estudo similar foi realizado em uma camada de barreira de SiOx de 10 nm depositada em películas de PET de 12 µm por PECVD. Após o subsequente tratamento com organossilano VS-2 e cura por UV, as amostras de películas foram submetidas ao teste de tensão OTR. Os dados são apresentados na Tabela 3,3 e são graficamente representados na Figura 9. Nesta figura, as medições de OTR das amostras não tratadas da Tabela 2,1 também são representadas.

Tabela 3.3: Pontos de OTR medidos a partir dos 3 testes de tensão nas camadas de SiOx com 10 nm de espessura tratadas com uma formulação de organossilano VS-2

Tensão Nominal (%)	VS-2/SiOx 10 nm #1	VS-2/SiOx 10 nm #2	VS-2/SiOx 10 nm #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

[0070] A Figura 9 apresenta os dados OTR tomados dos revestimentos de barreira SiOx sob tensão com 10 nm de espessura depositados em películas PET de 12 µm por PECVD. Os gráficos apresentam a média de OTR das três amostras de SiOx/PET da Tabela 3,3 tratadas com a

formulação de organossilano VS-2 e o comportamento das amostras de SiOx/PET não tratadas da Tabela 2,1.

[0071] A barreira de oxigênio das amostras tratadas aumentam com a formação do híbrido de polissiloxano e a COS correspondente é entre 5 e 6 % de tensão nominal. A melhora é menos drástica do que para as camadas de SiOx mais grossas. Uma outra característica das barreiras do óxido de SiOx é a dependência da posição de COS na espessura de SiOx. Esta dependência é claramente vista quando olhando nas posições da COS das amostras não tratadas com 10 nm e 50 nm de espessura, respectivamente. A COS das camadas de SiOx com 10 nm de espessura é posicionada a 4 %, enquanto somente 2 % para as camadas SiOx com 50 nm de espessura (Fig. 6 a 8 e 9, respectivamente). Esta diferença pode explicar porque o efeito de cura do organossilano reticulado é menos ativo com a camada de SiOx mais fina.

[0072] As conclusões dos Exemplos acima são, portanto, as seguintes.

[0073] As amostras de SiOx/PET de 50 nm e 10 nm não curadas com organossilano não revestidas têm uma COS de 2 e 4 %, respectivamente.

[0074] As amostras de SiOx/PET revestidas com 3 % de vinilsilano com 50 nm e 10 nm têm COS a 6 % e 5,5 % respectivamente.

[0075] Revestindo-se com 3 % de VS-2, uma enorme melhora da COS da SiOx/PET de 50 nm foi observada enquanto o mesmo silano apresenta uma melhora menos da COS do SiOx/PET de 10 nm.

[0076] Revestindo-se com 3 % de VS-2, uma grande diminuição da transmissão de oxigênio OTR também é observada para as amostras de SiOx/PET tanto de 10 nm quanto de 50 nm.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar uma película de barreira (1c) para o acondicionamento de alimentos ou bebidas compreendendo uma película de base (12) de um polímero e aplicada na película de base, uma camada de barreira (11) que compreende um óxido inorgânico depositado por um método de deposição a vapor, em que a camada de barreira depositada também é revestida com uma camada de cura (13) que consiste de um organopolissiloxano reticulado, que é covalentemente ligado à camada de barreira inorgânica (11), o método compreendendo as etapas de:

- fornecer uma película de base (12) de um polímero
- aplicar na película de base, uma camada de barreira (11) que compreende um óxido inorgânico por intermédio de um método de deposição a vapor

- revestir adicionalmente a dita camada inorgânica depositada a vapor

caracterizado pelo fato de que a outra etapa de revestimento compreende as etapas de

- fornecer uma composição que essencialmente consiste de um composto de silano reativo insaturado tendo três grupos que formam silanol dissolvido em um solvente

- revestir (1b) a composição na camada inorgânica depositada a vapor (11)

- submeter a composição revestida às reações de hidrólise e condensação para fornecer um oligômero de organossiloxano etilenicamente insaturado, que é covalentemente ligado à camada inorgânica

- curar o oligômero de organossiloxano revestido para fornecer a camada de organopolissiloxano reticulada (13).

2. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que a etapa de cura é realizada pela reticulação com energia de irradiação.

3. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que um fotoiniciador é adicionado à composição de revestimento da camada de cura e a cura é realizada pela irradiação UV.

4. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que um fotoiniciador é adicionado em uma quantidade de 1 a 10 % em peso, preferivelmente de 2 a 5 % em peso, mais preferivelmente de 3 a 5 % em peso.

5. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o composto de silano reativo insaturado é dissolvido em um solvente em uma concentração de 1 a 10 % em peso, preferivelmente de 2 a 6 % em peso, mais preferivelmente de 3 a 6 % em peso.

6. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento com o composto de silano insaturado é revestida em uma espessura de 1 a 50 nm, preferivelmente de 1 a 40 nm, mais preferivelmente de 1 a 30 nm, mais preferivelmente de 10 a 30 nm como medido antes da cura.

7. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto de silano reativo insaturado é dissolvido em um solvente em uma concentração de 3 a 6

% em peso e revestido com uma espessura de 10 nm a 30 nm, como medido antes da cura.

8. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o composto de silano reativo insaturado é selecionado do grupo que consiste de viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, aliltrimetoxissilano, aliltriethoxissilano, buteniltrimetoxissilano, buteniltriethoxissilano, gama-metacrilóxi-propiltriethoxissilano, gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano, gama-acriloxipropiltriethoxissilano, gama-acriloxipropiltrimetoxissilano, viniltriacetoxissilano e misturas destes.

9. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o composto de silano reativo insaturado é selecionado do grupo que consiste de viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano e misturas destes.

10. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a camada de barreira inorgânica (11) compreende um óxido selecionado do grupo que consiste de óxido de silício e óxido de alumínio.

11. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a camada de barreira inorgânica depositada (11) tem uma espessura de 5 a 500 nm, preferivelmente de 5 a 200 nm.

12. Método para fabricar uma película de barreira para o acondicionamento de alimentos ou bebidas de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a camada de barreira

inorgânica depositada (11) foi aplicada por intermédio da deposição química a vapor intensificada por plasma (PECVD) ou deposição química a vapor por combustão (CCVD).

13. Método para fabricar um laminado de acondicionamento de múltiplas camadas (20a;20b) para o acondicionamento de alimentos ou bebidas, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas do método para fabricar uma película de barreira (1c) conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Método para fabricar um laminado de acondicionamento (20b) para recipientes rígidos ou semi-rígidos de alimentos ou bebidas compreendendo uma camada nuclear (25) de papelão ou cartão e camadas mais externas vedáveis por calor estanques a líquido (22, 23) de um polímero com base em poliolefina, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas do método para fabricar uma película de barreira (1c) conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

15. Método para fabricar um recipiente de acondicionamento (30) para o acondicionamento de alimentos ou bebida, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas do método para fabricar um laminado de acondicionamento conforme definido em qualquer uma das reivindicações 13 ou 14.

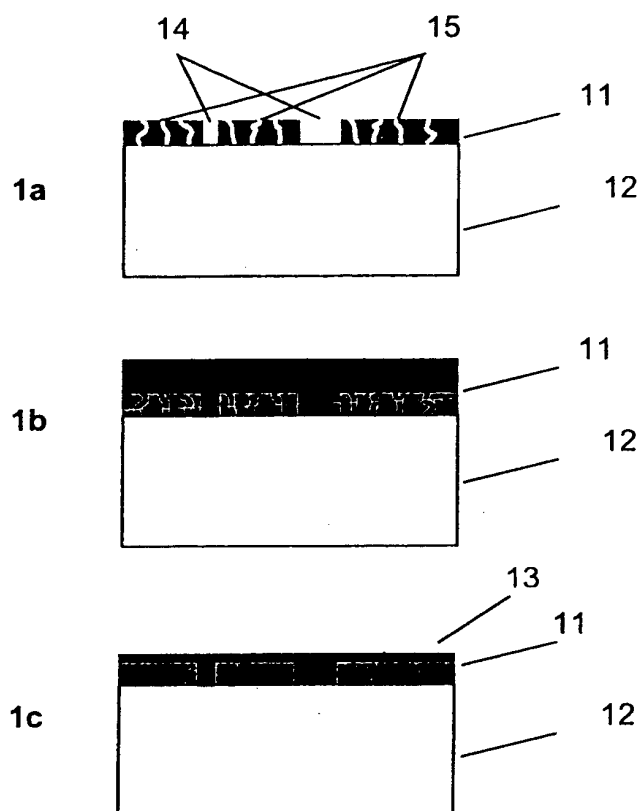


Figura 1

(20a)

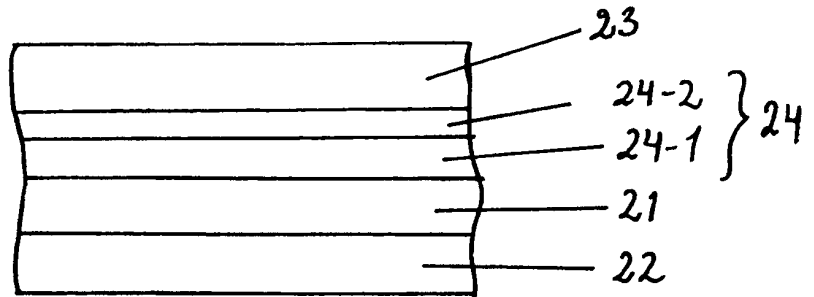


Figura 2a

(20b)

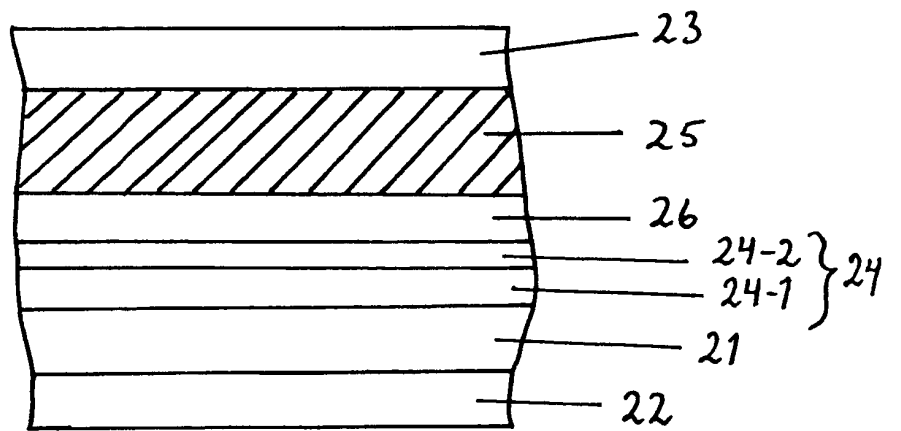


Figura 2b

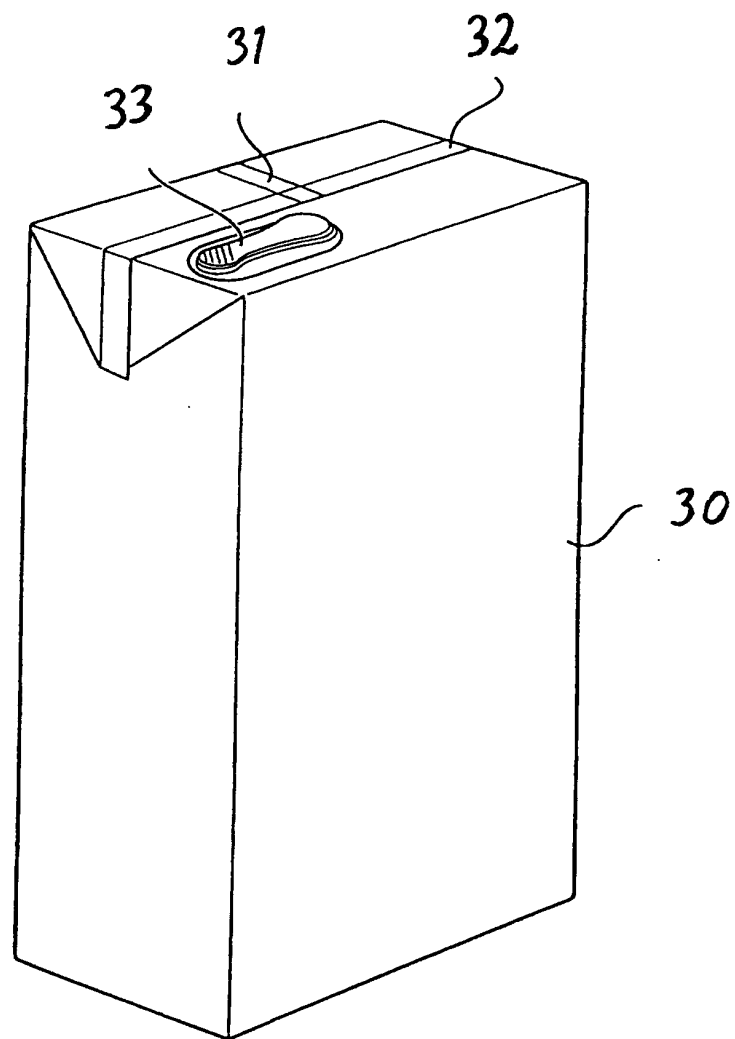
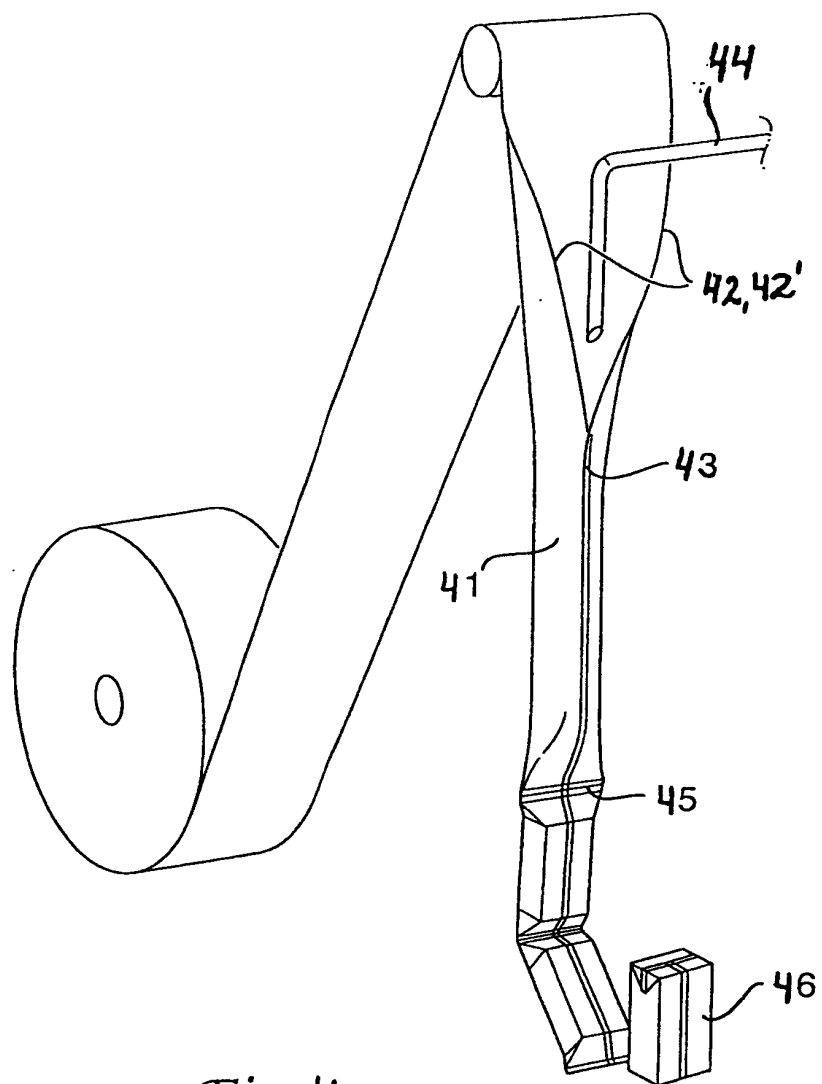
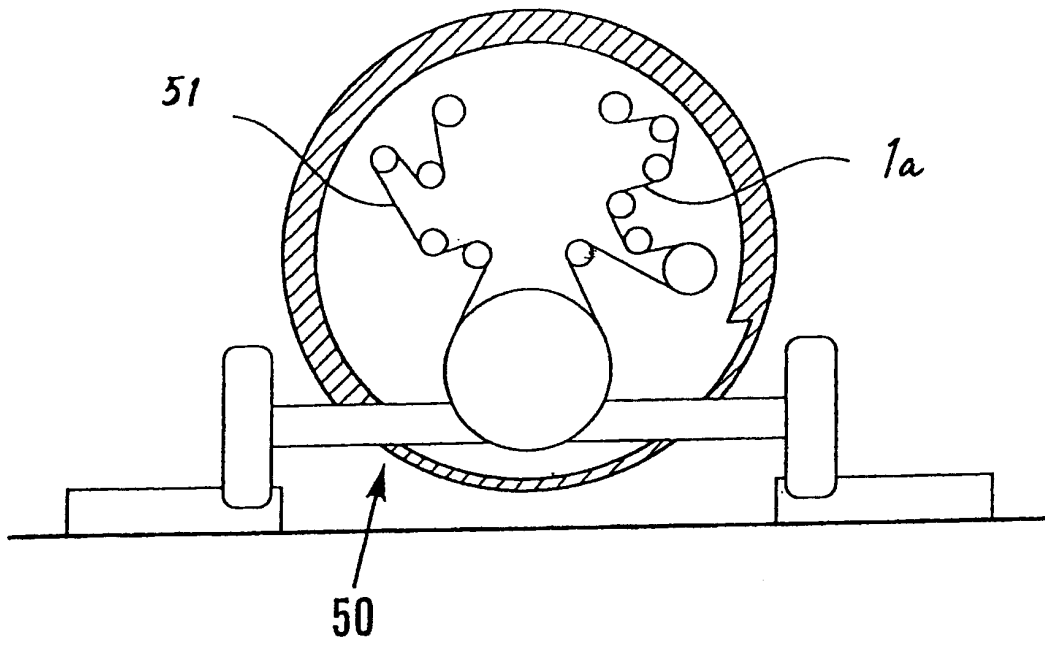


Fig 3

*Fig 4*

**Fig. 5**

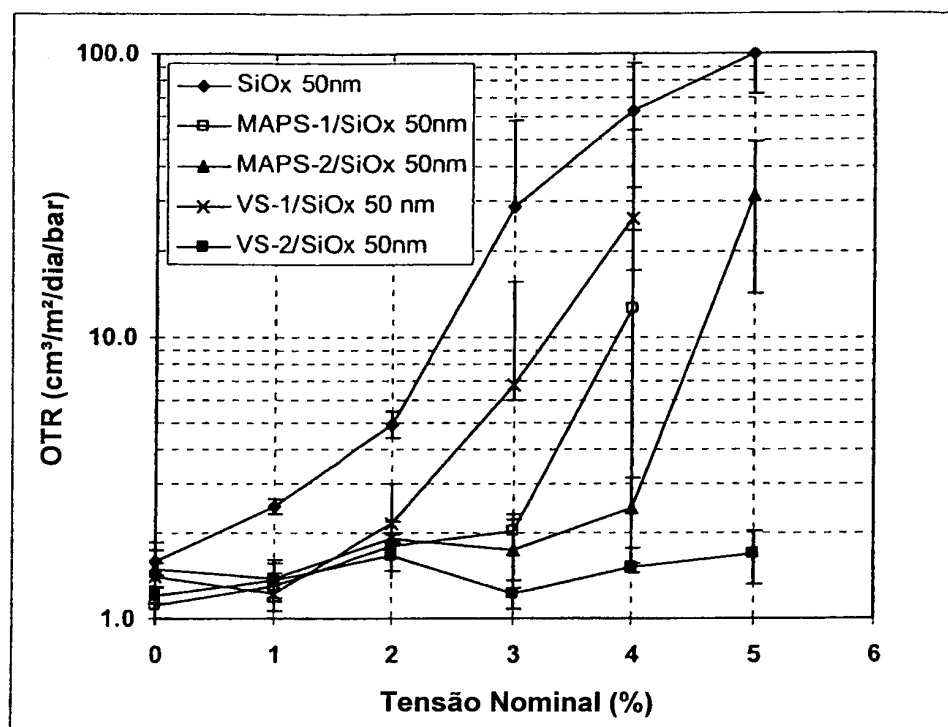


Figura 6

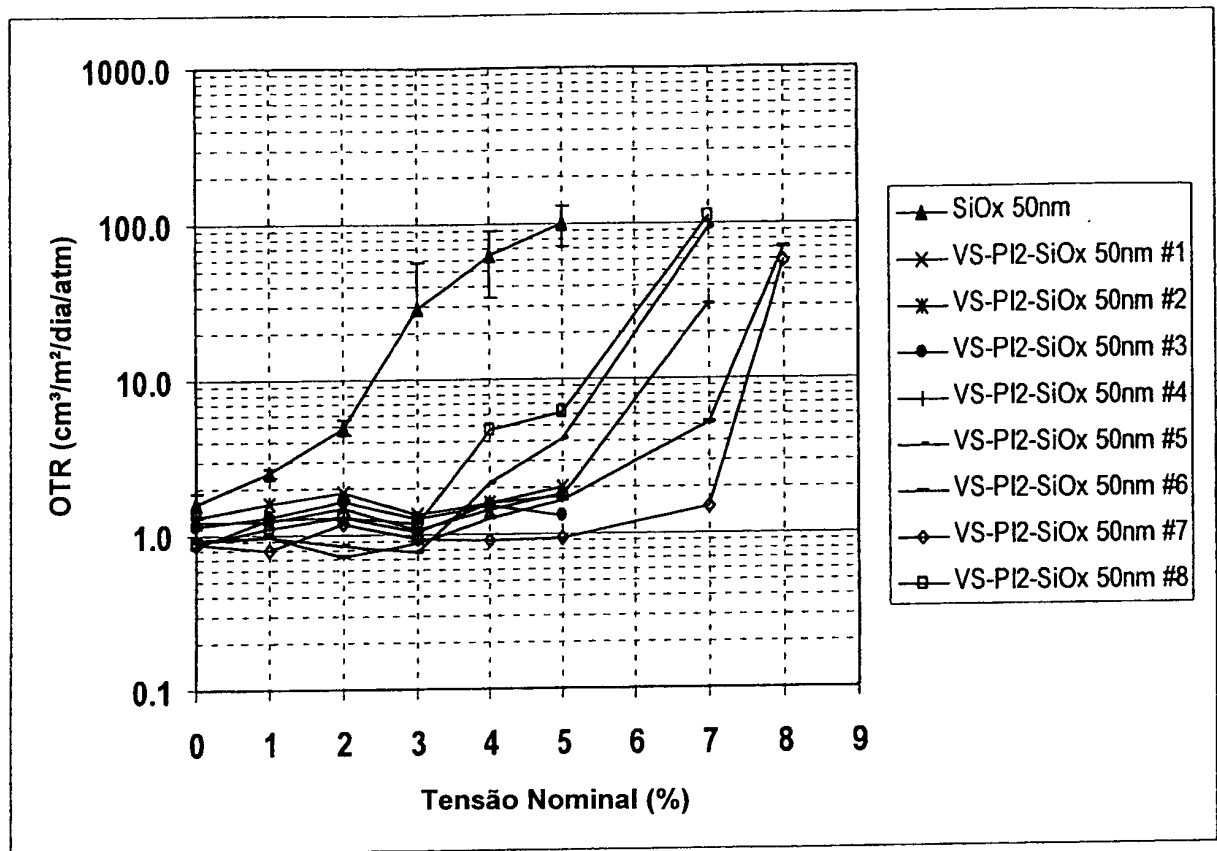


Figura 7

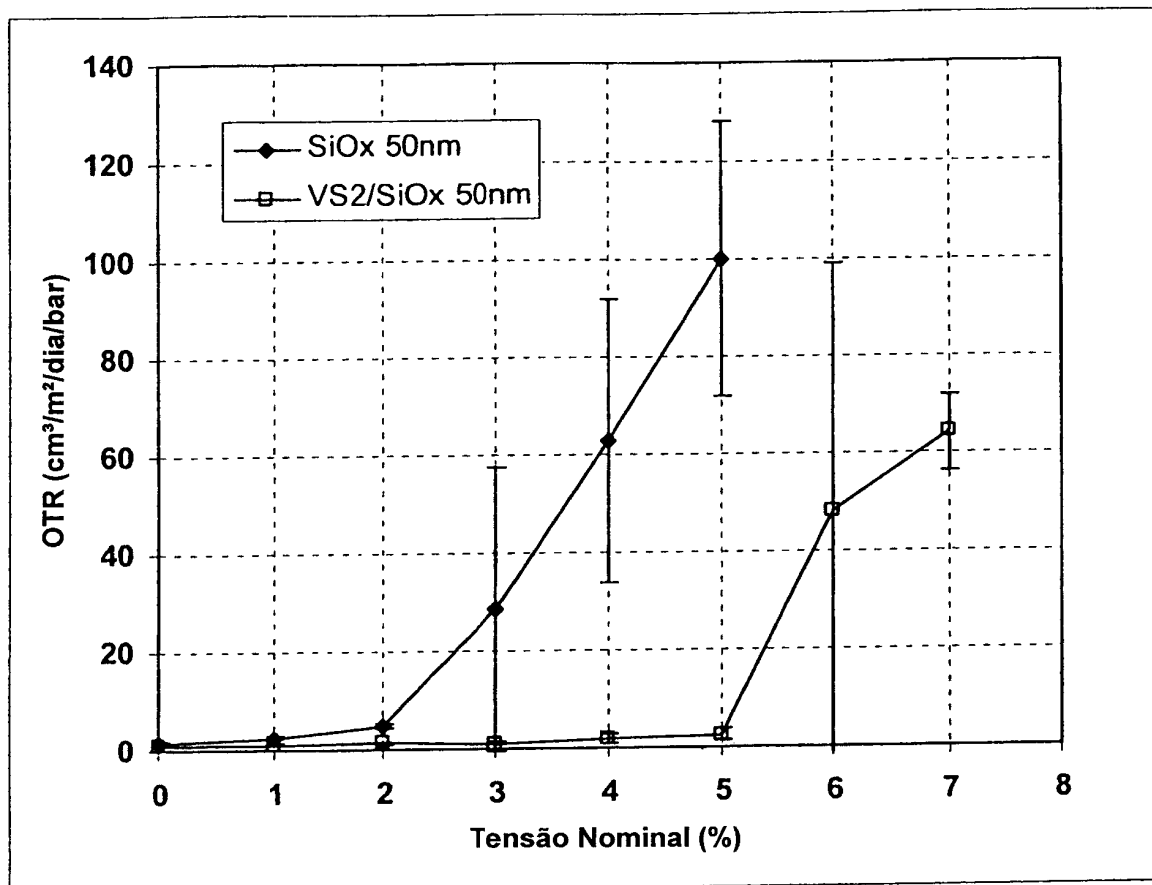


Figura 8

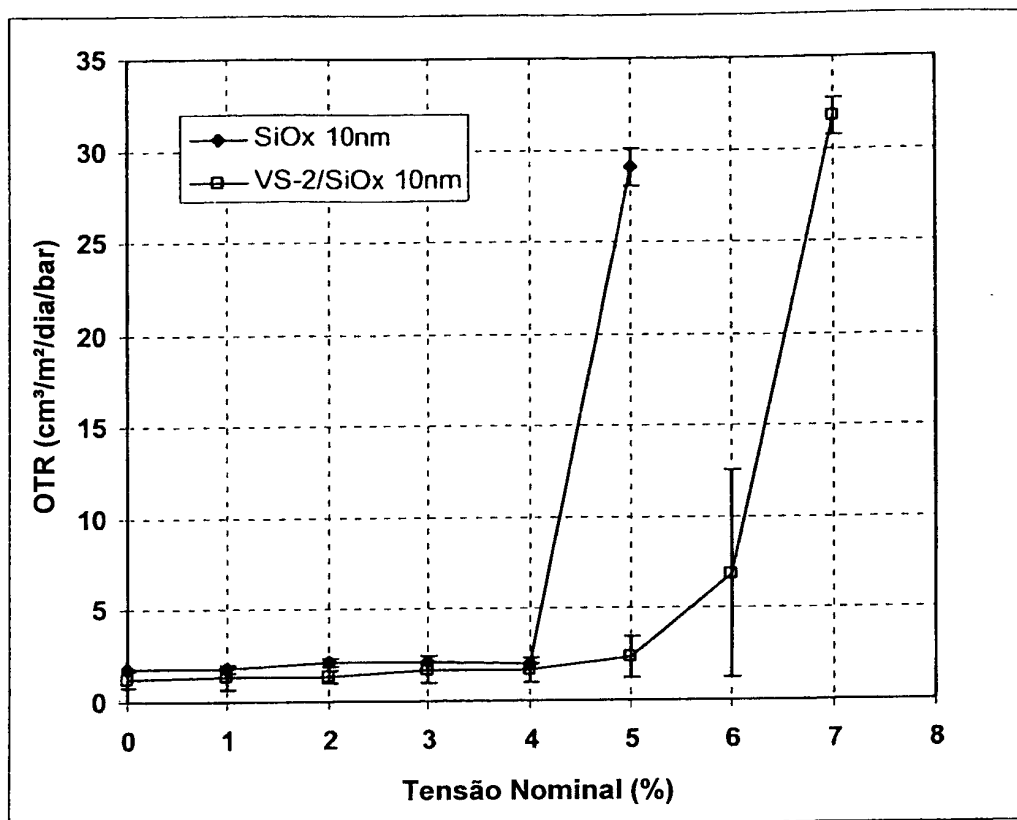


Figura 9