



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 238 426**

51 Int. Cl.:
C09D 4/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01911016 .2**
96 Fecha de presentación : **21.02.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1263889**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

54 Título: **Revestimientos barrera que tienen bis-silanos.**

30 Prioridad: **03.03.2000 US 517900**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.09.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.12.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.12.2008**

73 Titular/es: **Dow Corning Corporation**
2200 West Salzburg Road
Auburn, Michigan 48611, US
EG Technology Partners, L.P. y
DOW CORNING S.A.

72 Inventor/es: **Nanavati, Shrenik, M.;**
Wyman, John, E.;
Merlin, Patrick, Jacques, J.;
Rangwalla, Imtiaz, J. y
Gallez, Laurence

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 238 426 T5

DESCRIPCIÓN

Revestimientos barrera que tienen bis-silanos.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la preparación de revestimientos barrera sobre películas y particularmente revestimientos barrera al oxígeno, dióxido de carbono, sabores y aromas sobre películas para uso en envasado.

10 **Antecedentes de la invención**

Las industrias farmacéutica y de alimentación han proporcionado, durante los últimos años, cada vez más productos en forma previamente envasada. Frutas y verduras, por ejemplo, manzanas y tomates, carne y queso, a menudo se envasan previamente en una bandeja y la bandeja y la fruta se cubren con una película transparente.

Uno de los requerimientos más importantes para las películas usadas en aplicaciones de envasado es que deberían proteger los productos de aromas u olores en la proximidad en la que se almacenan los productos, es decir, deberían actuar como barreras a tales aromas u olores. De forma similar, las películas se utilizan como barreras para prevenir que productos de fuerte olor contenidos en los envases contaminen los alrededores con su aroma durante el almacenamiento.

Los revestimientos de barrera al oxígeno se utilizan para prevenir la entrada de oxígeno en productos, con vistas a aumentar la duración del almacenamiento de productos y los revestimientos de barrera al dióxido de carbono se utilizan típicamente para prevenir la liberación de dióxido de carbono de las botellas de plástico rígidas que contienen bebidas carbonatadas.

La patente de EE.UU. No. 5.215.822, describe un procedimiento para controlar la impermeabilidad de una película a los gases, mezclando un vinil bencilamino silano con un ácido carboxílico etilénicamente instaurado, por ejemplo, ácido itacónico, en un disolvente, solubilizando, hidrolizando y equilibrando la disolución resultante y revistiendo con esta disolución una película de polietileno de baja densidad sometida a tratamiento corona, y secando la película resultante. La película revestida se somete a continuación a una radiación de haz de electrones para injertar el revestimiento a la superficie de la película y mejorar adicionalmente las propiedades barrera del revestimiento de silano. El vinil bencil amino silano también se co-polimerizó con 3-(2-aminoetil)-aminopropil trimetoxi silano o gamma aminopropiltrióxidosilano antes de mezclarlo con el ácido. La mezcla resultante se usó a continuación para revestir el sustrato relevante. Aunque estos revestimientos proporcionaron excelentes propiedades barrera al gas a valores de humedad relativa de bajos a moderados, la permeabilidad al gas fue menos satisfactoria a valores de humedad relativa muy elevados. Además, el uso de radiación de haz de electrones puede conducir a la reticulación o escisión de la cadena en sustratos plásticos subyacentes, con pérdida concomitante de propiedades de tracción. El uso de radiación de haz de electrones y otros procedimientos complicados y/o caros con respecto a los revestimientos de este tipo que contienen constituyentes monosililo puede no hacer atractivo el uso de tales compuestos para la fabricación de películas revestidas en la industria de envasado.

La patente de EE.UU. 4.689.085/patente de EE.UU. No Re. 34675 describe la preparación de hidrocarburos disililados de la estructura general $(RO)_3SiR'Si(OR)_3$ donde OR es un grupo hidrolizable y R' es un radical orgánico divalente. Muestran además la combinación de un agente de acoplamiento de silano, por ejemplo 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano con un compuesto reticulante disililo de la estructura de fórmula general $(RO)_3SiR'Si(OR)_3$, donde OR es un grupo hidrolizable y R' es un radical orgánico divalente, por ejemplo, un grupo alquileo o una selección de grupos ramificados, insaturados o sustituidos con arilo como un agente de acoplamiento mejorado y una mezcla de imprimación que muestra que la combinación de los componentes proporcionaba resultados mejorados en comparación con cualquier componente cuando se usa solo.

Estas composiciones se dice que son útiles como revestimientos de imprimación entre superficies no en forma de partículas y revestimientos de polímero como tratamientos previos para cargas en forma de partículas antes de su composición, y como aditivos para sistemas de polímeros cargados durante su composición, así como para tratar tejido de vidrio.

Se han realizado varios propósitos para utilizar compuestos de organosilicio en el tratamiento de películas plásticas para alcanzar propiedades barrera. Sin embargo, no se han utilizado previamente bis-silanos para controlar las propiedades barrera al gas de un sustrato. Además, debe señalarse que nada de la técnica anterior discutida anteriormente sugiere el uso de tales compuestos para revestir materiales para curarse sobre sustratos plásticos, celulósicos, de vidrio o metálicos para alcanzar propiedades barrera al gas.

Uno de los varios objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento para tratar una superficie de un sustrato para proporcionar propiedades barrera mejoradas.

Los presentes inventores han encontrado ahora de forma sorprendente que los sustratos que tienen revestimientos de aminos secundarias disililadas curadas con humedad seleccionadas muestran propiedades barrera al gas excelentes

a valores de humedad relativa de bajos a elevados. Además, estas propiedades pueden alcanzarse sin la necesidad de exposición del revestimiento al haz de electrones u otras formas de radiación ionizante.

Sumario de la invención

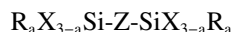
5

La presente invención proporciona un procedimiento, un sustrato revestido y el uso de ciertos bis-silanos para proporcionar propiedades de barrera al gas como se define en las reivindicaciones 1, 8, 12 y 13.

Descripción detallada de la invención

10

En un procedimiento según la presente invención se usa un compuesto de la fórmula general



15

en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$.

En esta fórmula cada R es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo aromático o alifático saturado o insaturado, por ejemplo grupos alquilo, alquenilo o fenilo; grupos preferidos son metilo y etilo, siendo los más preferidos grupos metilo. Cada X es un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi, de éstos se prefieren los grupos metoxi y etoxi, siendo los más preferidos grupos metoxi. R' puede ser un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente cada R' tiene de 2 a 3 átomos de carbono. Cada a es de 0 a 3 pero es más preferiblemente 0, y p es 0 ó 1. Los mejores resultados se obtienen usando compuestos en los que cada X es un grupo metoxi, cada R' es un grupo propileno, a es 0, y p es 0, es decir, cuando el compuesto es bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina.

25

Estos materiales, a los que se refiere como aminas secundarias disililadas, pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 2832754, 2920095, y 5101055.

30

En un procedimiento de acuerdo con la invención la superficie de un sustrato como se ha definido anteriormente se trata con un compuesto de los anteriormente mencionados con o sin la adición de:

35

i) un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, un éster, un hidrocarburo y agua en presencia de un ácido polibásico;

40

ii) un ácido orgánico que tiene dos o más sustituyentes ácidos en los que el ácido orgánico es un ácido carboxílico polibásico seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butano tetracarboxílico, ácido etilendiamino tetracético, ácido ascórbico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-tetracarboxílico y ácido benceno-tetracarboxílico;

45

iii) un polímero o co-polímero de un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, citracónico, mesacónico, maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, sórbico, cinnámico, en el que el co-polímero es un co-polímero con cualquier monómero insaturado apropiado seleccionado del grupo que consiste en uno o más de otros ácidos carboxílicos insaturados, etileno, propileno, estireno, butadieno, acrilamida y acrilonitrilo;

iv) un catalizador de condensación;

50

v) una carga seleccionada del grupo que consiste en resina de silicona, sílice, óxido de magnesio, arcilla, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, cuarzo finamente granulado y nanopartículas.

Aunque el procedimiento de la presente solicitud puede realizarse usando un sistema sin disolvente, el compuesto puede disolverse en un disolvente (i) y con posterioridad aplicarse en disolución. Esto se realiza normalmente con vistas a reducir los sólidos totales y así controlar el peso del revestimiento durante la aplicación, particularmente en relación a los casos en los que se va a usar un catalizador. En general, los alcoholes y sus mezclas son disolventes adecuados debido a que los compuestos de la presente invención son solubles en ellos. El disolvente seleccionado debe mojar el sustrato. Preferiblemente, el disolvente es no tóxico y no extiende el tiempo de secado de la capa más allá de un período comercialmente aceptable. La cantidad de disolvente puede oscilar entre aproximadamente 1 a aproximadamente 99 partes en peso y es preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 partes en peso de la composición total.

60

Disolventes preferidos (i) son alcoholes por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol y 1-metoxi-2-propanol, siendo el disolvente más preferido metanol. Disolventes alternativos que pueden utilizarse incluyen un éter, por ejemplo éter etílico, un éster, por ejemplo acetato de etilo, un hidrocarburo, por ejemplo ciclohexano y agua en presencia de un ácido polibásico. Se ha encontrado que una disolución del compuesto en agua solo formaba casi inmediatamente un gel, mientras que una disolución acuosa era estable en presencia de un ácido polibásico.

65

ES 2 238 426 T5

El ácido orgánico (ii) puede añadirse al compuesto tanto si el disolvente que se usa es agua como si no, y puede seleccionarse del grupo que consisten en ácido itacónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butano-tetracarboxílico, ácido etilendiamino-tetracético, ácido ascórbico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-tetracarboxílico y ácido benceno-tetracarboxílico.

5 El polímero o co-polímero de un ácido carboxílico insaturado (iii) puede prepararse a partir de un o más ácidos carboxílicos insaturados seleccionados del grupo que consiste en ácido itacónico, citracónico, mesacónico, maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, sórbico y cinnámico. Los co-polímeros pueden ser co-polímeros con otros ácidos carboxílicos insaturados o cualquier otro monómero insaturado, por ejemplo, monómeros seleccionados del grupo
10 que consiste en etileno, propileno, estireno, butadieno, acrilamida y acrilonitrilo.

El catalizador de condensación (iv) puede usarse con el compuesto para catalizar el procedimiento de curado. El compuesto, cuando se usa en el procedimiento de la presente invención siempre contiene al menos un grupo amina secundaria, y por lo tanto siempre autocatalizará la reacción de curado en alguna extensión. Sin embargo, el curado
15 puede acelerarse mediante el uso de un catalizador. Además, los compuestos de estructura similar que no tienen presente un grupo amina, como se usan en los ejemplos con propósitos comparativos, requerirán un catalizador para el curado inicial al menos. Puede añadirse cualquier catalizador de condensación adecuado, por ejemplo, pueden utilizarse compuestos de estaño y titanio o aminas.

20 Puede añadirse al compuesto cualquier carga (v) apropiada. La carga puede seleccionarse de, por ejemplo, sílice, óxido de magnesio, arcilla, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, cuarzo finamente granulado y nanopartículas. Las nanopartículas que contienen silicio, tales como silicatos, por ejemplo montmorillonita, apofilita y vermiculita exfoliada, pueden añadirse al compuesto para reducir el espesor y/o el peso del revestimiento resultante. Esto sería particularmente útil si las nanopartículas se exfoliasen después de haberse mezclado minuciosamente en un compuesto
25 o mezcla antes de aplicar la capa al sustrato.

En un procedimiento de acuerdo con la invención la capa se aplica sobre sustratos, seleccionados entre poliolefinas, que incluyen polipropileno orientado (OPP), polipropileno colado, polietileno, poliestireno; copolímeros de poliolefina, que incluyen etileno-acetato de vinilo, etileno-ácido acrílico, etileno-alcohol vinílico (EVOH), ionómeros, alcohol
30 polivinílico y sus copolímeros; poliacrilonitrilo; cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y poliacrilatos.

Sustratos alternativos adicionales incluyen poliésteres, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET) o naftalato de polietileno (PEN); poliamidas, por ejemplo nylon y meta-xileno adipamida (MXD6), y poliimidas.

35 Sustratos posibles incluyen incluso polisacáridos, por ejemplo, celulosa regenerada, papel traslúcido o papel revestido de caolín, cartón, o papel de embalaje (kraft), o óxido metálico depositado en fase vapor y metalizado, por ejemplo, sustratos revestidos de AlO_x , SiO_x o TiO_x como se ha definido anteriormente.

40 La capa aplicada de acuerdo con la invención puede aplicarse a los sustratos anteriormente mencionados cuando están en forma de una película o una lámina o moldeado, aunque esto no es obligatorio. El sustrato puede seleccionarse a partir de un copolímero, un laminado, una mezcla, un revestimiento o co-extruido o una combinación de cualquiera de los sustratos enumerados anteriormente según la compatibilidad de los materiales en cuestión con los demás. Además, el sustrato puede estar en forma de un envase rígido obtenido a partir de materiales tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamida, PET, polímeros de EVOH, o laminados que contienen tales materiales.
45 La capa puede aplicarse sobre un sustrato en cualquier cantidad deseada; sin embargo, se prefiere que la capa se aplique en una cantidad adecuada para formar un peso de revestimiento sobre el sustrato de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20 g/m².

50 Preferiblemente el peso de revestimiento es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 g/m², y lo más preferiblemente es de 0,5 a 3 g/m². Los pesos de revestimiento pueden determinarse por comparación gravimétrica. La capa puede aplicarse al sustrato mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillos, revestimiento por técnica de ranura, de menisco, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo grabado directo, revestimiento con rodillos offset, revestimiento con rodillo grabado inverso
55 y rodillo Myer.

En un procedimiento de acuerdo con la invención la capa se expone a humedad y se cree que así se produce el curado del compuesto. La capa puede estar expuesta a calor al mismo tiempo que se expone a la humedad. El procedimiento de curado puede implicar adicionalmente la aplicación de calor para optimizar y acelerar el procedimiento
60 de curado. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura, más rápidamente solidificará el revestimiento. Además, el calentamiento en presencia de humedad acelerará tanto la velocidad de hidrólisis de los grupos silicio-alcoxi como la velocidad de condensación del silicio enlazado a grupos alcoxi para formar uniones silicio-oxígeno-silicio.

El límite superior de temperatura para la etapa de calentamiento es la temperatura por encima de la cual el sustrato sufrirá un grado aceptable de distorsión. En la presente invención se ha encontrado que la capa puede secarse para
65 formar un revestimiento a cualquier temperatura desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 140°C, siendo preferidas temperaturas de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C y siendo más preferidas temperaturas de aproximadamente 90°C a aproximadamente 110°C. El período de tiempo por encima del cual puede calentarse la

ES 2 238 426 T5

capa es, como puede esperarse, dependiente de la temperatura y al intervalo de temperatura más preferido en relación a lo anterior, el revestimiento resultante estará libre de pegajosidad en un período de 1 a 10 segundos.

En los casos en los que está presente un disolvente, la etapa de calentamiento en un procedimiento de acuerdo con la invención cobra una mayor importancia ya que no solo sirve como un medio de acelerar el procedimiento de curado sino que también sirve como un medio de evaporación del disolvente en la capa. Si se desea, los sustratos usados en un procedimiento de acuerdo con la invención pueden tratarse previamente antes de la aplicación de la capa, por ejemplo, sometidos a un tratamiento corona, tratamiento con plasma, tratamientos ácidos y/o tratamientos con llama, todos los cuales se conocen en la técnica. Además, cualquiera de los sustratos anteriores pueden tener una imprimación o imprimaciones aplicadas en ellos antes de la aplicación de la capa. Las imprimaciones pueden aplicarse a los sustratos mediante cualquier procedimiento apropiado conocido en la técnica, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillos, revestimiento por dispositivo de ranura, de menisco, revestimiento por inmersión y revestimiento con rodillo grabado indirecto, revestimiento con rodillos offset, y revestimiento con rodillo grabado inverso y revestimiento por extrusión. Imprimaciones adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, carbodiimida, polietilenimina y silanos, por ejemplo, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi silano y aminopropiltriethoxi-silano.

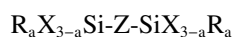
Los sustratos tratados mediante un procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse con posterioridad sin tratamiento adicional. Sin embargo, es posible poner en contacto un segundo sustrato como el que se describe anteriormente con un primer sustrato en condiciones de formación de enlace adhesivo, en cuyo caso el compuesto solo o en asociación con otros aditivos sirve como una imprimación o adhesivo. Cuando están presentes dos sustratos, la aplicación del compuesto y el primer y segundo sustrato puede ser en un procedimiento continuo en el que la aplicación del compuesto sobre el primer sustrato y el segundo sustrato sobre el compuesto se produce sustancialmente simultáneamente. Alternativamente puede utilizarse un procedimiento escalonado en el que la capa inicialmente se aplica sobre el primer sustrato y con posterioridad se aplica sobre la capa el segundo sustrato.

Los revestimientos adicionales pueden ser, por ejemplo, revestimientos de acabado metálicos, por ejemplo, revestimientos metalizados que usan aluminio o alternativamente revestimientos de óxido metálico depositados en fase vapor de AlO_x , SiO_x o TiO_x . El envasado que requiere revestimientos de óxido metálico metalizados o depositados en fase vapor puede usar revestimientos preparados según el procedimiento de la presente invención como imprimaciones. Ha habido un problema durante mucho tiempo con las películas metalizadas de este tipo porque aunque estas películas proporcionaban niveles barrera elevados con respecto a gases, aroma y humedad, la capa metálica es en sí misma a menudo un punto débil, debido a los defectos superficiales y/o pérdida de adhesión de la capa metalizada al sustrato plástico flexible.

Los revestimientos barrera al oxígeno, dióxido de carbono, aromas y sabores preparados tratando sustratos usando un procedimiento según la invención pueden usarse para una gran variedad de contenedores de envasado, por ejemplo, bolsas flexibles, tubos, botellas, viales, bolsas dentro de cajas (bag-in-boxes), bolsas de fondo plano, envases de cartón de tipo tetra brick, bandejas termoconformadas, envases tipo brick, cajas, paquetes de cigarrillos y similares. Pueden usarse también en cualquier aplicación en la que se deseen propiedades barrera a gas o aroma, por ejemplo, neumáticos, flotadores, generalmente dispositivos hinchables.

Para aplicaciones de envasado en las que se utiliza un revestimiento barrera en oposición a una capa adhesiva, una de las aplicaciones más útiles es en la que la película de polipropileno orientado es el sustrato. Mediante el uso de un procedimiento de acuerdo con la invención se pueden proporcionar sustratos revestidos que tienen un efecto barrera significativo a humedades relativas elevadas, por ejemplo 80% para cumplir los objetivos de la industria de envasado, es decir, revestimientos con velocidades de transmisión de oxígeno (OTR) de menos de 0,00015 $m^3/m^2/día$ para polipropileno orientado. Por ejemplo, una película de 30 micrómetros de polipropileno biaxialmente orientado, sin revestir, sometida a tratamiento corona, se encuentra generalmente que tiene una permeabilidad al oxígeno de 0,0015 $m^3/m^2/día$ medida según la norma ASTM D3985-81 a 80% de humedad relativa. Tales películas tratadas según un procedimiento de la presente invención pueden, en algunos casos, tener una OTR de menos de 0,000005 $m^3/m^2/día$.

La invención en otro de sus aspectos se refiere al uso de una composición de revestimiento para lograr un revestimiento barrera al oxígeno, olor o sabor que comprende un compuesto de la fórmula general:



en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$. y en la que cada R se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado, cada X se selecciona del grupo que consiste en un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi, cada R' es un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono; a es de 0 a 3 y p es 0 ó 1; y uno o más constituyentes seleccionados del grupo que consiste en:

i) un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, un éster, un hidrocarburo y a gya en presencia de un ácido polibásico;

ES 2 238 426 T5

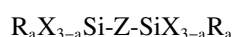
ii) un ácido orgánico que tiene dos o más sustituyentes ácidos en los que el ácido orgánico es un ácido carboxílico polibásico seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butano-tetracarboxílico, ácido etilendiamino-tetracético, ácido ascórbico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-tetracarboxílico y ácido benceno-tetracarboxílico;

iii) un polímero o co-polímero de un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, citracónico, mesacónico, maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, sórbico y cinnámico, en el que el co-polímero es un co-polímero con cualquier monómero insaturado apropiado seleccionado del grupo que consiste en uno o más de otros ácidos carboxílicos insaturados, etileno, propileno, estireno, butadieno, acrilamida y acrilonitrilo;

iv) un catalizador de condensación; y

v) una carga seleccionada del grupo que consiste en resina de silicona, sílice, óxido de magnesio, arcilla, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, cuarzo finamente granulado y nanopartículas.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona el uso de un compuesto de la fórmula general



en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$ y en la que cada R se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado, cada X se selecciona del grupo que consiste en un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi, cada R' es un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono, a es de 0 a 3 y p es 0 ó 1; en o para un revestimiento barrera al oxígeno, olor o sabor.

Una ventaja principal de la presente invención sobre la técnica anterior reciente es que para curar la capa no se requiere radiación ionizante, tal como haz de electrones o radiación ultravioleta.

Una ventaja adicional de los revestimientos preparados mediante el procedimiento de esta invención es que proporcionan una resistencia a la abrasión significativamente mejorada en comparación a los sustratos sin revestir. Para que la invención pueda ser más clara a continuación sigue una descripción detallada de varios revestimientos preparados según la presente invención. Se proporcionan otros revestimientos que usan una variedad de aminosilanos como ejemplos comparativos. Los ensayos se realizaron con respecto a la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) a varias Humedades Relativas (RH). Debe apreciarse que generalmente si los revestimientos son barreras al oxígeno también son barreras a olores y sabores.

En cada una de las siguientes tablas, los valores de OTR se dan en las unidades de $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. En todos los siguientes ejemplos la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) se determinó usando un aparato MOCON[®] Ox-Tran 2-20 que tiene un sensor coulométrico COULOX[®]. Cada sustrato que tiene una capa secada/curada del compuesto sobre él se sujetó a una celda de difusión formando una división entre dos cámaras. Ambas cámaras se purgan de oxígeno a continuación usando un gas vehículo sin oxígeno que es normalmente una mezcla de 3% en volumen de hidrógeno en nitrógeno. El oxígeno se introduce en la primera cámara y se permite que se filtre a través de la muestra en la segunda cámara en la que cualquier molécula de oxígeno presente es transportada por el gas vehículo al sensor. Las señales recibidas en el sensor están provocadas por la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno.

Ejemplo 1

Cada compuesto investigado se disolvió en una disolución al 20% de metanol. Se aplicó una capa de cada disolución sobre las muestras de polipropileno orientado sometidas a tratamiento corona usando un dispositivo neumático para revestir de plataforma superior, barra K-bar verde (dispositivo para revestir RK, depósito húmedo teórico $24 \mu\text{m}$). Una vez aplicada la capa se secó al aire ambiental sin necesidad de humedad y/o calor adicionales. Típicamente las condiciones ambientales eran temperaturas de 22 a 28°C a una humedad relativa de 30 a 60% incluido. Los revestimientos resultantes estaban visiblemente secos en solo unos minutos y sin pegajosidad en 30 minutos, pero se dejó que se secaran durante más tiempo para asegurarse que la capa estaba completamente curada antes del ensayo OTR. Se determinaron los pesos de revestimientos midiendo el cambio de peso de las muestras de polipropileno orientado antes y después de la aplicación y curado de la capa, y se encontró que estaban en el intervalo de 2 a 3 g/m^2 . Los resultados de los ensayos anteriores se muestran a continuación en las tablas 1-4.

La tabla 1 muestra los resultados del uso de bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina, una composición dentro del alcance de la invención. Muestra resultados barrera excelentes a 80 y 90% de humedad relativa. La tabla 2 muestra composiciones de comparación fuera del alcance de la invención reivindicada. Los resultados barrera no son tan buenos como los que se muestran en la tabla 1.

ES 2 238 426 T5

TABLA 1

Compuesto	80% HR	90% HR
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃	5	5

TABLA 2

Compuestos de Comparación	80% HR	90% HR
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	1300	1216
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	1084	1339
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	1183	1340
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ (+ isómeros)	659	
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃	1322	
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ NH-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ (+ isómeros)	352	
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(O)-N(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃) ₂	1600	

La tabla 3 muestra los resultados del uso de bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina, una composición dentro del alcance de la invención. Muestra resultados barrera excelentes a 50 y 90% de humedad relativa. La tabla 4 muestra composiciones de comparación fuera del alcance de la invención reivindicada. Los resultados barrera no son con mucho tan buenos como los que se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Compuesto	50% HR	80% HR
(EtO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OEt) ₃ (disolución al 20% en etanol)	39	148

ES 2 238 426 T5

TABLA 4

Compuesto	50% HR	80% HR
(EtO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -Si(OEt) ₃ ,	1040	839
Cl ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SiCl ₃	1248	
(AcO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OAc) ₃	1012	1080
Cl ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₃	1153	1184
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -Si(OMe) ₃ (+ isómeros)	-	659
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ NH-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃	1367	1322
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ NH-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₂ - Si(OMe) ₃ (+ isómeros)	888	352
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ NH-CH ₂ -(C ₆ H ₆)-CH ₂ NH- CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -Si(OMe) ₃ (+isómeros)	28	205
(MeO) ₃ Si-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃	475	916
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃	387	583

35

Ejemplo 2

40 Se prepararon disoluciones en metanol de bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina, y cualquiera de un ácido orgánico polibásico o un polímero o co-polímero de un ácido carboxílico insaturado. Se aplicaron a continuación muestras de las disoluciones sobre sustratos de polipropileno orientado para formar una capa, y la capa resultante se curó usando el procedimiento del ejemplo 1. El componente ácido se disolvió en un disolvente antes de la adición del compuesto. Posteriormente se añade cualquier otro aditivo, por ejemplo, catalizadores de condensación y agentes humectantes. La
45 tabla 4 muestra los resultados OTR para revestimientos preparados como se describe anteriormente.

TABLA 4

50

Constituyente ácido (relación de ácido a compuesto)	Constituyentes adicionales	Tipo de curado	OTR 50% HR	OTR 80% HR
Ácido itacónico (1:1)		secado a	2	4

60

65

ES 2 238 426 T5

5			temperatura ambiente (R.T.)		
10	A-1170/ ácido ciclopentano-tetracarboxílico (1:1)		secado a R.T.	1	140
15	Ácido tetrahidrofurano-tetracarboxílico (1:1)		secado a R.T.	1	104
20	Ácido poliitacónico (3:2).		secado a R.T.	74	64
25	Ácido poliitacónico (2:3).		(EB) a 170kV (15 Mrad)		51
30	Ácido poliitacónico (1:4).		secado a R.T. (EB) a 130kV, 5Mrad.		7
35	Ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico (1:1)		secado a R.T.	1	14
	Bu(COOH)/PEI/Bu(COOH) ₄ (1:1)	Glucopon 650 EC/HH 0,1%	secado a R.T.	10	104

En cada caso la capa formada sobre el sustrato se curó secando a temperatura ambiente (RT) en presencia de humedad, a menos que se indique otra cosa. Se apreciará que dos ejemplos se sometieron a un haz de electrones después de secarse, para valorar si se obtiene alguna ventaja utilizando este procedimiento. Como se verá a partir de los resultados OTR para estas muestras, no era aparente ninguna ventaja.

En el caso del último resultado en la tabla 3, se usó 0,1% en peso de un agente humectante Glucopon 650 EC/HH (obtenido de Henkel GmbH), para valorar la humectación del sustrato de polipropileno orientado.

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo compara el OTR de una variedad de sustratos sin tratar con sustratos tratados con un compuesto según el procedimiento de la presente invención según se describe en el ejemplo 1 a menos que se indique otra cosa. El valor OTR de los sustratos sin revestir medido a 80% de humedad relativa era para película de 30 μm de polipropileno orientado (OPP), 1543 m³/m²/día, película de 50 μm de polietileno de baja densidad (LDPE), 4469 m³/m²/día, película de 12 μm de tereftalato de polietileno (PET), 115 m³/m²/día; y película de 15 μm de poliamida (OPA), 95 m³/m²/día.

La tabla 5 muestra los valores OTR de los sustratos tratados. Es evidente de los valores obtenidos que en cada ejemplo los sustratos tratados proporcionan propiedades barrera significativamente mejoradas cuando se comparan con las películas sin revestir.

ES 2 238 426 T5

TABLA 5

Compuesto	Sustrato	50% HR	80% HR	90% RE
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃	LDPE 50 μm	-	256	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃	PET 12 μm	-	5	
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃	OPA 15 μm	-	26	12
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - NH-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ ,	PET 12 μm	22	38	
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -Si(OMe) ₃ ,	LDPE 50 μm	353	218	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido itacónico (1:1),	30 μm OPP	2	4	60
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido itacónico (1:1)	PET 12 μm	5	41	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido itacónico (1:1)	OPA 15 μm	17	55	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido butanotetracarboxílico (1:1)	OPP 30 μm	2,8	2,4	17
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido poli(acrílico) (1:1)	OPP 30 μm	4	20	257
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido poli(itacónico) (3:2)	PET 12 μm	10	42	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ / ácido itacónico (1:1)	OPP 30 μm	75	513	-
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ / ácido poli(itacónico) (3:2)	LDPE 50 μm		147	-

Ejemplo 4

Este ejemplo compara la OTR de sustratos tratados con un compuesto según el procedimiento de la presente invención, bien en ausencia de un disolvente o en acetato de etilo. De nuevo se muestran en la tabla 6 resultados OTR significativamente mejorados, cuando se comparan con los de sustratos no tratados. Las composiciones de revestimientos se prepararon disolviendo cada compuesto en una disolución al 31% de metanol. También se añadió a la disolución 5,7% en peso de un catalizador de condensación de titanato (bisetilacetato de diisopropoxititanio). Cada disolución se aplicó sobre una lámina de polipropileno orientado para formar una capa, usando un rodillo # 18 Meyer (depósito húmedo teórico 46 μm). En el caso de compuestos puros, es decir, sin diluir, las capas se aplicaron sobre polipropileno orientado usando un rodillo K-bar #2 (rojo). La capa se curó a continuación en presencia de humedad en un horno a 60°C durante 10 minutos.

ES 2 238 426 T5

TABLA 6

Composición	Sustrato	50% HR	80% HR	90% HR
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ , 20 % sólidos en AcOEt,	OPP 30 µm	-	5,5	-
(McO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - Si(OMe) ₃ , puro revestido	OPP 30 µm	73		54
(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ - CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ , puro revestido	OPP 30 µm	62	24	67

Ejemplo 5

La adición de un ácido polibásico a agua antes de adicionar los compuestos de la presente invención da como resultado una disolución estabilizada. Un ejemplo específico de este procedimiento se describe a continuación:

Se preparó una disolución de 10 g de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, obtenido de Aldrich, en 80 g de agua desmineralizada y se añadieron con agitación enérgica 10 g de (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃ comercializado como silano Silquest A-1170, obtenido de Witco. Para favorecer la humectación del sustrato, se añadió a la disolución un agente humectante, 0,05 g de Volpo T7/85 obtenido de Croda Chemicals, y se aplicó la disolución a una lámina nueva de polipropileno orientado sometida a tratamiento corona, usando una barra de #3 de medida (verde) obtenida de RK. El ensayo de permeabilidad de oxígeno después de secado a temperatura ambiente durante 24 horas mostraba una medida de 0,000057 m³/m²/día a 80% de humedad relativa.

La tabla 7 muestra las propiedades barrera alcanzadas revistiendo sustratos de polipropileno orientado con composiciones acuosas de revestimiento. Se apreciará que en cada caso se utilizó un agente humectante adicional.

TABLA 7

Composición	Sustrato	80% HR
bis(gamma-trimetoxisililpropil)amina /ácido 1,2,3,4- butanotetracarboxílico, disolución al 20% en agua + 0,1% p/p Dow Corning Q2-5211	OPP 30 µm	142
bis(gamma-trimetoxisililpropil)amina /ácido 1,2,3,4- butanotetracarboxílico, disolución al 20% en agua + 0,1% Volpo T7/85	OPP 30 µm	57
bis(gamma-trimetoxisililpropil)amina / ácido 1,2,3,4- butanotetracarboxílico, disolución al 20% en agua + 0,1% Hydropalat 3087	OPP 30 µm	54

ES 2 238 426 T5

Ejemplo 6

También se determinó que los revestimientos preparados según el procedimiento de la presente invención podrían usarse como imprimaciones en láminas o parte de sistemas adhesivos de láminas. Los siguientes dos ejemplos específicos muestran como se prepararon los dos sistemas de láminas mostrados en la tabla 8:

Se preparó una disolución de 20 g de bis(gamma-trimetoxisililpropil)amina (silano Silquest A-1170 de Witco) en 80 g de metanol calidad HPLC de Aldrich. La disolución de revestimiento se aplicó a una película de tereftalato de polietileno sometida a tratamiento corona nueva usando una barra de nº 3 de medida (verde) obtenida de RK y secada a temperatura ambiente durante 20 min para proporcionar la película nº 1. Se preparó una disolución de 60 g de Adcote 301A y 40 g de Adcote 350A (ambos obtenidos de Morton), en 86 g de acetato de etilo calidad HPLC de Aldrich. La disolución adhesiva se aplicó a una película nueva de LDPE sometida a tratamiento corona y se permitió que el disolvente se evaporara durante 20 min para proporcionar la película nº 2. La película # 1 se laminó a la película nº 2 (estando en contacto el lateral del revestimiento barrera con el lateral del adhesivo) a una temperatura de 60°C y presión de laminado de $275,8 \times 10^3$ Pa (40 psi), usando un laminador de rodillo calentado de dispositivo superior de Chemsultants International Network.

Se preparó una disolución de 20 g de bis(gamma-trimetoxisililpropil)amina (silano Silquest A-1170 de Witco) en 80 g de metanol calidad HPLC de Aldrich. La disolución de revestimiento se aplicó a una película de tereftalato de polietileno sometida a tratamiento corona reciente usando una barra de nº 3 de media (verde) obtenida de RK y secada a temperatura ambiente durante 20 min para proporcionar la película nº 1. Se aplicó una disolución de adhesivo barrera 1-6611 de Dow Corning (20% sólidos en alcohol isopropílico/agua 1:1) a una película LDPE reciente sometida a tratamiento corona y se permitió que el disolvente se evaporara durante 20 minutos para proporcionar la película nº 2. El lateral revestido de la película #1 se puso en contacto con el lateral revestido de la película nº 2 y la estructura resultante se laminó a una temperatura de 60°C y presión de laminado de $275,8 \times 10^3$ Pa (40 psi), usando un laminador de rodillo calentado de cámara superior de Chemsultants International Network. El laminado resultante se curó con haz de electrones usando un equipo CB 150 Electrocurtain de Energy Science Inc., usando una tensión de 170 kV y una dosis de 10 Mrad. La permeabilidad al oxígeno del laminado era $1,9 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{d}$ a 90% de humedad relativa. Los resultados se tabulan a continuación:

TABLA 8

Estructuras laminadas	Sustrato	50% HR	80% HR	90% HR
PET/(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ /PU adhesivo/LDPE	PET 12 μm+ LDPE 50 μm	38	21	6
PET/(MeO) ₃ Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Si(OMe) ₃ / Dow Corning 6611adhesivo/LDPE	PET 12 μm + LDPE 50 μm	0,4	1,8	1,9

Ejemplo 7

Se valoró la resistencia a la abrasión de muestras de una película de 30 μ de OPP tratada por el procedimiento según la invención. Cada capa se preparó y se aplicó como se describe en el ejemplo 1 a menos que se indique otra cosa.

El ensayo de abrasión se llevó a cabo usando un abrasímetro Taber 5131 equipado con una carga de 500 gramos y ruedas abrasivas CS-10F. La muestra se mantiene en un plato rígido, que rota alrededor de un eje vertical y las ruedas abrasivas se ponen en contacto con la muestra. Después de 100 o 500 revoluciones de las ruedas abrasivas, Taber 100 y Taber 500 respectivamente, las transparencia de la muestra se reduce y la luz transmitida a través de la muestra se mide mediante un espectrofotómetro Gardner TCS Plus para determinar el porcentaje de turbidez. En la terminología de este ensayo la turbidez se define como el porcentaje de luz transmitida que se desvía del haz incidente en más de 2,5% de la media. Cuanto menor sea el valor de turbidez mayor es la resistencia a la abrasión.

ES 2 238 426 T5

Los resultados se tabulan en la siguiente tabla 9 en la que

A es $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OMe)}_3$ y

B es $(\text{MeO})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OMe)}_3$

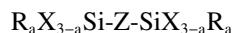
TABLA 9

Sustrato	Revestimiento	Taber 100 (%)	Taber 500 (%)
OPP	SIN REVESTIR		62
OPP	A/Butano(COOH)4 (3:2 p/p)	3,5	52,0
OPP	A/Benceno(COOH)4 (1:1 p/p)		17,0
OPP	A		8,0
OPP	B	3,0	7,0

Pueden hacerse otras variaciones en compuestos, composiciones y métodos descritos en la presente memoria sin desviarse de las características esenciales de la invención. Las realizaciones de la invención específicamente ilustradas en la presente memoria son solo ejemplares y no pretenden ser limitaciones de su alcance excepto como se define en las reivindicaciones del apéndice.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar una superficie de un sustrato con un compuesto de la fórmula



en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$, y en la que cada R se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado; cada X se selecciona del grupo que consiste en grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi; cada R' es un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono; a es de 0 a 3; y p es 0 ó 1; comprendiendo el procedimiento aplicar el compuesto a un sustrato para formar una capa de revestimiento y curar la capa por exposición a humeda, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas que incluyen polipropileno orientado (OPP), polipropileno colado, polietileno, poliestireno; copolímeros de poliolefina, que incluyen etileno-acetato de vinilo, etileno-ácido acrílico, etileno-alcohol vinílico (EVOH), ionómeros, alcohol polivinílico y sus copolímeros; poliácridonitrilo; cloruro de polivinilo, dicloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno; poliácridatos;

poliésteres que incluyen tereftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN); poliamidas que incluyen nylon y meta-xileno adipamida (MXD6); poliimidas;

polisacáridos, celulosa regenerada, papel traslúcido, papel revestido de caolín, cartón y papel de embalaje.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto se aplica en asociación con

- i) un ácido orgánico que tiene dos o más sustituyentes ácidos y en el que el ácido orgánico es un ácido carboxílico polibásico seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butano-tetracarboxílico, ácido etilendiamino-tetracético, ácido ascórbico, ácido tetrahidrofuran-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-tetracarboxílico y ácido benceno-tetracarboxílico; o
- ii) un polímero o copolímero de un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, citracónico, mesacónico, maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, sórbico y cinnámico.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto se aplica en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, un éster, un hidrocarburo y agua en presencia de un ácido polibásico.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto se aplica en asociación con una carga seleccionada del grupo que consiste en una resina de silicona, sílice, óxido de magnesio, arcilla, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, cuarzo finamente granulado y nanopartículas.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sustrato tiene una capa de metal o de óxido de metal depositado en él.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa se calienta a una temperatura de 60 a 110°C durante la exposición a humedad.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa se aplica en una cantidad de 0,5 a 3 g/m².

8. Un sustrato revestido preparado mediante el procedimiento según la reivindicación 1.

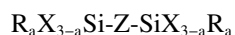
9. Un sustrato revestido según la reivindicación 8, en el que el revestimiento es una imprimación o parte de un sistema adhesivo para otro revestimiento seleccionado del grupo que consiste en un revestimiento metalizado y películas de polímero con AlO_x, SiO_x y TiO_x depositados en fase vapor.

10. Un sustrato revestido según la reivindicación 8, en el que el revestimiento es una imprimación o parte de un sistema adhesivo para un laminado.

11. Un sustrato revestido según la reivindicación 8, que tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de menos de 0,0001 m³/m²/día.

12. Uso de una composición de revestimiento para conseguir un revestimiento barrera al gas que comprende

(I) un compuesto de la fórmula



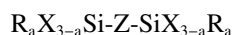
ES 2 238 426 T5

en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$, y en la que cada R se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado; cada X se selecciona del grupo que consiste en grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi; cada R' es un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono; *a* es de 0 a 3; y *p* es 0 ó 1; y

(II) al menos un constituyente seleccionado del grupo que consiste en

- i) un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, un éster, un hidrocarburo y agua en presencia de un ácido polibásico;
- ii) un ácido orgánico que tiene dos o más sustituyentes ácidos en los que el ácido orgánico es un ácido carboxílico polibásico seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butano-tetracarboxílico, ácido etilendiamino-tetracético, ácido ascórbico, ácido tetra-hidrofuran-tetracarboxílico, ácido ciclopentano-tetracarboxílico y ácido benceno-tetracarboxílico;
- iii) un polímero o copolímero de un ácido carboxílico insaturado seleccionado del grupo que consiste en ácido itacónico, citracónico, mesacónico, maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, sórbico y cinnámico;
- iv) un catalizador de condensación; y
- v) una carga seleccionada del grupo que consiste en resina de silicona, sílice, óxido de magnesio, arcilla, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, cuarzo finamente granulado y nanopartículas.

13. Uso de un compuesto para conseguir un revestimiento barrera, en el que el compuesto tiene la fórmula



en la que Z es $R'NH(R'NH)_pR'$, y en la que cada R se selecciona del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado; cada X se selecciona del grupo que consiste en grupo alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de a halógeno, un grupo oxima o un grupo aciloxi; cada R' es un grupo hidrocarbonado divalente de 1 a 12 átomos de carbono; *a* es de 0 a 3; y *p* es 0 ó 1.