

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 790**

51 Int. Cl.:
B05D 3/06 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B05D 7/04 (2006.01)
H01J 37/077 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08165315 .6**
96 Fecha de presentación: **26.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2168691**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **REVESTIMIENTOS CURADOS POR RADIACIÓN.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2012

73 Titular/es:
CAMVAC LIMITED
BURRELL WAY
THETFORD NORFOLK IP24 3QY, GB

72 Inventor/es:
Topping, John y
Anthony, David

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 790 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimientos curados por radiación

Campo técnico

La presente invención se refiere a sustratos revestidos y a aparatos y procedimientos para revestir sustratos.

5 Las películas que tienen propiedades de barrera potenciadas para oxígeno u otros gases, olores o vapor de agua se producen depositando capas alternativas de polímero curado y metal o compuestos sobre un sustrato laminar usando procedimientos tales como deposición al vacío. Estas películas son útiles para envasado de alimentos sensibles a oxígeno o humedad, encapsulación de componentes sensibles a gas o humedad y una diversidad de otras aplicaciones funcionales que requieren propiedades de barrera. Se fabrican también películas que tienen un efecto holográfico potenciado, dispersión de luz isotrópica o desplazamiento de color depositando capas alternativas de un polímero curado, transparente o translúcido, y un metal sobre un sustrato laminar.

10 Se sabe cómo depositar capas de polímero curado sobre un sustrato laminar usando deposición al vacío. Sin embargo, los procedimientos secuenciales existentes de condensación al vacío y curado de precursores poliméricos tienen numerosos inconvenientes/riesgos, asociados con las impurezas en las calidades comerciales de las materias primas usadas, particularmente para el sustrato, o inherentes al propio procedimiento. Los riesgos asociados con las impurezas, tales como la inhibición de la polimerización del condensado mediante oxígeno adsorbido en el sustrato y los problemas de adhesión asociados, o el humedecimiento no uniforme debido a contaminantes o especies de bajo peso molecular sobre la superficie del sustrato, a menudo pueden mitigarse por tratamiento del sustrato con plasma antes de revestirlo, por ejemplo con un plasma de gas. Sin embargo, otros problemas inherentes en el procedimiento son más difíciles de superar. Por ejemplo:

- a) Se sabe que el condensado puede re-evaporarse antes de alcanzar la zona de curado. Este vapor puede contaminar entonces potencialmente las bombas o quedar atrapado con la banda móvil, re-condensarse sobre la superficie del revestimiento curado como una capa no curada y, por lo tanto, de superficie débil (dando una mala adhesión de cualquiera de los revestimientos posteriores aplicados al material).
- 25 b) Se sabe que como el curado del condensado solo tiene lugar dentro de la zona de irradiación, a altas velocidades lineales (básicamente para un procedimiento económicamente viable), es difícil conseguir un 100% de polimerización, particularmente en la superficie adyacente al sustrato y, por tanto, más lejos de la fuente de radiación. Aumentar el flujo de radiación para aumentar el curado puede dar como resultado el curado excesivo y la fragilidad de la superficie superior del revestimiento más cercana a la fuente de radiación, dejando la superficie inferior poco curada y con mala adhesión. Por lo tanto, es difícil conseguir la homogeneidad de curado a través del espesor del revestimiento, deseable para una buena resistencia mecánica, adhesión o barrera.
- 30 c) Se sabe que si el precursor en forma de vapor o líquido atomizado se hace pasar a través del flujo de radiación antes del suministro sobre el sustrato, puede polimerizarse parcialmente, dando lugar a un revestimiento no homogéneo y mecánicamente débil, con mala adhesión. Este fenómeno se conoce en la técnica como "formación de nieve".
- 35 d) Se sabe que si el revestimiento se curó usando un flujo de radiación cargado, tal como un haz de electrones de alta energía, la banda revestida resultante puede "bloquearse" (es decir, adherirse sobre sí misma) cuando se enrolla en un rollo y, después, se desgarran posteriormente cuando se desenrolla. El riesgo de daño durante el desenrollado se acentúa adicionalmente por una mala homogeneidad a través del revestimiento.
- 40 e) Se sabe que las superficies de las películas curadas producidas por los procedimientos ya conocidos en la técnica no tienen que tratarse adicionalmente (por ejemplo, con un plasma) antes de que puedan revestirse adicionalmente.

45 Se han usado diversas fuentes de radiación para curar precursores poliméricos una vez condensados sobre un sustrato, por ejemplo radiación ultravioleta, visible o infrarroja o, particularmente, un haz de electrones. Sin embargo, los haces de electrones usados actualmente en la técnica para curado primario tienen niveles de energía muy altos (generalmente >300 eV), puesto que esto se considera necesario para conseguir una polimerización suficiente. Se usan también plasmas atmosféricos, generalmente para curado secundario (es decir, como un adyuvante del haz de electrones, para completar el curado). De nuevo, éstos tienen altos niveles de energía y altas fracciones de ionización, y la técnica anterior enseña que este alto nivel de ionización es básico para la polimerización.

50 Se sabe también cómo hacer pasar un monómero en fase vapor a través de una descarga luminiscente de baja presión, que contiene un alto nivel de radicales libres, y después dirigirla hacia el sustrato usando una tensión conductora en la descarga luminiscente que es positiva con respecto a las condiciones locales en el sustrato. El monómero que contiene estos radicales libres condensa después sobre el sustrato, donde los radicales libres inician el curado.

55 El documento GB801479 desvela el haz de electrones que cura la composición de revestimiento a una energía de 15-50000 eV (ejemplos a 10 keV y 25 keV); el documento WO2006/130122 desvela el tratamiento térmico de una superficie polimérica funcionalizada con un haz de electrones a una energía de 1000 eV; el documento EP0423499 desvela el tratamiento con haz de electrones para mejorar la adhesividad de una superficie polimérica a una energía

de 200 eV.

Divulgación de la invención

La invención comprende un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Se necesita un nivel de energía de 6,5 eV para romper un doble enlace carbono-carbono en materiales precursores insaturados, tales como acrilatos, para inducir la polimerización. Preferentemente, la energía del flujo de electrones varía entre 6,5 eV y 100 eV.

10 El flujo de electrones se dirige al sustrato simultánea o secuencialmente con el suministro del material precursor. En el primer caso, el curado se inicia, preferentemente, de forma simultánea espacial y temporalmente con el suministro del material precursor al sustrato, lo que evita la necesidad de que el flujo de electrones penetre en el material precursor condensado para curarlo.

A pesar del hecho de que los plasmas de gas de baja presión tienen niveles de energía significativamente menores (<300 eV) que los haces de electrones, los plasmas atmosféricos etc., se ha descubierto que el curado puede conseguirse eficazmente.

15 Preferentemente, el plasma de gas de baja presión se potencia magnéticamente, por ejemplo, incorporando campos magnéticos y eléctricos cruzados para formar un magnetrón. Se proporciona un cátodo en forma de cátodo de bombardeo o placa de reacción polarizada. Una polaridad negativa sobre el cátodo y la polaridad positiva relativa de los alrededores o el sustrato (posiblemente positivo o con toma de tierra), dirigen el flujo de electrones requerido. Como alternativa, puede aplicarse una señal de descarga CA de alta frecuencia al sustrato, y la naturaleza física de la propia polarización y el periodo de tiempo tan bajo de la fuente de CA producen la polaridad apropiada en el sustrato.

20 Las realizaciones de la invención sirven para reducir el riesgo de re-evaporación y "formación de nieve" y producen un revestimiento curado más homogéneamente. La tendencia a "bloquearse" se reduce, y no es necesario tratar la superficie del sustrato adicionalmente antes del revestimiento. El procedimiento de la invención, por lo tanto, puede ejecutarse a velocidades lineales más altas, reduciendo de esta manera los costes de producción unitarios.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo esquemático del aparato para realizar un procedimiento de acuerdo con una primera realización de la invención;

La Figura 2 es un dibujo esquemático del aparato para realizar un procedimiento de acuerdo con una segunda realización de la invención;

30 La Figura 3 es un dibujo esquemático que ilustra la radiación y los flujos de vapor en la Figura 1;

La Figura 4 es un dibujo esquemático que ilustra una fuente de plasma para su uso en las Figuras 1 a 3;

Las Figura 5a y 5b son dibujos esquemáticos que ilustran una fuente de precursor para su uso en las Figuras 1 a 3;

35 La Figura 6 es un dibujo esquemático que ilustra una fuente de precursor alternativa para su uso en las Figuras 1 a 3;

La Figura 7 es un dibujo esquemático que ilustra otra fuente de precursor alternativa para su uso en las Figuras 1 a 3, y

La Figura 8 es un dibujo esquemático que muestra la configuración para el suministro y curado secuenciales.

Realizaciones de la invención

40 El aparato de la Figura 1 está alojado en una cámara de vacío 1. Una banda 2 a tratar se alimenta sobre los rodillos móviles 3, 7 entre las estaciones de enrollado y desenrollado de banda (no mostradas). La banda se alimenta después de una estación de deposición 4 definida por un recinto 38 en el que está alojado un dispositivo 5 que genera un haz 5' direccional de material curable por radiación, y una fuente 6 de plasma de gas de baja presión, que genera un flujo 6' de electrones direccional. El flujo 6' puede comprender electrones y otras partículas cargadas negativamente o no cargadas y especies 6', pero el flujo de electrones es el agente de curado primario. La fracción de ionización del plasma podría ser típicamente de 10^{-5} a 10^{-1} . El haz del material curable por radiación, tal como un precursor polimérico en forma de vapor o líquido atomizado, se dirige a la banda 2 a medida que pasa por debajo del dispositivo 5, y la fuente de plasma 6, simultáneamente, dirige el flujo de electrones 6' a la banda 2, para que sea incidente sobre la banda generalmente de forma concurrente con el haz 5'. El haz 5' y el flujo 6' solapan, de manera que la región de solapamiento queda expuesta al suministro durante el suministro, iniciando de esta manera el curado a medida que el vapor se suministra a la banda 2. El recinto 38 sirve para soportar una presión diferencial

entre el interior del recinto y la cámara de vacío 1, de manera que se controle el escape del vapor precursor y los gases del procedimiento fuera del recinto. El aparato puede tener opcionalmente estaciones 8 y 9 de tratamiento de la superficie, para potenciar las propiedades de la banda antes y después de la estación de deposición 4.

5 En la Figura 2 se ilustra una realización alternativa de la invención, en la que el suministro lineal de la banda 2 entre los rodillos 3, 7 está complementado por el suministro de un tambor rotatorio 10. El tambor rotatorio 10 permite que tengan lugar procedimientos de tratamiento adicionales, por ejemplo estaciones de deposición 11, 12 adicionales, para revestir compuestos metálicos o no metálicos antes y después de la estación de deposición 4, y estaciones de tratamiento 13, 14 para potenciar las propiedades de la película antes y después de las estaciones de deposición 11 y 12 opcionales.

10 La Figura 3 muestra el patrón del haz 5' de precursor y el flujo de electrones 6', y cómo estos haces solapan en el espacio y son incidentes simultáneamente sobre la banda 2, de manera que un revestimiento se deposita progresivamente y se cura a medida que la banda pasa la estación de deposición 4.

15 La Figura 4 muestra una fuente 6 de plasma de gas de baja presión, adecuada para su uso en las realizaciones descritas en el presente documento. El plasma se genera entre un elemento de ánodo 15, que se enfría con agua, y una placa de reacción 16. Un núcleo externo 17 está aislado de un núcleo interno catódico 18 mediante una capa aislante 19. La separación espacial entre el ánodo y el cátodo la suministran los aislantes 20. Los imanes de un magnetrón están dispuestos con un conjunto externo 21, de polaridad opuesta a un conjunto central 22, en una placa de acoplamiento 25 a la que están fijados magnéticamente para crear un campo magnético para atrapar el gas ionizado. Un plasma de gas se suministra al área de plasma desde una tubería 23 de entrada de gas. Los imanes 20 21, 22 funcionan como un magnetrón para potenciar la ionización del plasma en la descarga luminiscente en la región de la placa de reacción 16. Se aplica una tensión conductora al cátodo 18 que es negativa respecto a la banda 2, de manera que dirige el flujo de electrones 6' hacia la banda 2.

25 Las Figuras 5a y 5b muestran un dispositivo 5 adecuado para su uso en las realizaciones descritas en el presente documento para generar un haz de precursor en fase vapor. El material curable por radiación se alimenta al dispositivo a través de una tubería 28 de suministro. Esta suministra el material curable por radiación a una cámara 34 calentada, que se calienta mediante un cartucho calefactor 33 hasta su temperatura operativa. El material curable por radiación se difunde entonces fuera del orificio de salida 29, tras lo cual llegará al sustrato laminar 2 a curar mediante el flujo 6' de electrones.

30 La Figura 6 muestra un dispositivo 5, alternativo al de las Figuras 5a, 5b, que es adecuado para su uso en la realización de la Figura 2. Los componentes son similares, excepto que la cámara 34 calentada se extiende sustancialmente paralela al eje del tambor 10, por encima de su superficie, y se forma una ranura de salida 35 a lo largo de la longitud de la cámara 34, para dirigir un haz de precursor en fase vapor a la banda sobre la superficie.

35 Como se muestra en la Figura 6, el dispositivo 5 dirige un haz de vapor 5' radialmente desde el tambor 10 hacia la banda 2, y una fuente de flujo 6 de radiación está localizada a cada uno de los lados de la fuente 5, para dirigir un flujo 6' hacia la banda 2, y cada uno solapa con el haz 5' en cualquiera de los lados, asegurando de esta manera que todo el vapor se irradia durante el suministro a la banda.

40 La Figura 7 muestra otro dispositivo alternativo más para suministrar un precursor en fase vapor a la banda 2. El material curable por radiación se alimenta al dispositivo a través de una tubería de suministro 28. Ésta suministra el material curable por radiación a una cámara 34 calentada con "forma de T", que se calienta mediante tres cartuchos calefactores 33 hasta su temperatura operativa. El material curable por radiación se difunde entonces fuera de los orificios 29 a lo largo de la cruceta 34' de la "forma de T", que se extiende sustancialmente paralela al eje del tambor de suministro 10. La Figura 7 muestra una fuente 6 de plasma de baja presión, localizada sobre la tubería de suministro 28 para suministrar un flujo de electrones 6' a la banda en el tambor de suministro 10. La fuente 6 es similar a la de la Figura 4, pero tiene un sistema de diodos modificado con una placa de reacción ampliada 16, para 45 producir un flujo de electrones de menor densidad, estando el flujo indicado por las líneas 6'.

50 La Figura 8 muestra una realización de la invención en la que el dispositivo de deposición 5 se ha reubicado lejos de la fuente de flujo de electrones 6. En las Figuras 1 a 7, la deposición y curado ocurren simultáneamente en el espacio y el tiempo sobre la banda 2, mientras que en esta realización, la banda 2 pasa primero por el haz 5 de deposición y transporta el material depositado, no curado, al flujo de electrones 6' a curar. Aunque los dispositivos 5' y 6 aún son activos simultáneamente en el tiempo, actúan secuencialmente sobre la banda 2 y, de esta manera, los haces 5' y 6' respectivos no son simultáneos en el espacio.

55 Como se muestra en las Figuras 1 y 2, el dispositivo 5 puede estar reubicado respecto a la fuente de radiación 6, de manera que está aguas abajo en lugar de aguas arriba de la radiación 6 en el movimiento de la banda. Sin embargo, el haz 5' de precursor aún estará formando un ángulo con el solapamiento del flujo 6' de electrones, de una manera similar a la mostrada en la Figura 3.

Un plasma de gas de baja presión es la fuente 6 preferida del flujo de irradiación y, como tal, la presión de este procedimiento determinará no solo la trayectoria libre media de cualquier molécula dentro de la zona de plasma, sino también la energía de los electrones dependiente del campo eléctrico usado. Reference Handbook of Plasma

Processing Technology, páginas 38-43 (ISBN0-8155-1220-1). La energía de los electrones generalmente no supera los 300 eV en los regímenes de presión usados en las fuentes de plasma disponibles en el mercado.

5 Los dispositivos que suministran el haz 5' deberían estar situados de manera que la trayectoria libre media sea mayor que o comparable con la distancia que el vapor debe desplazarse desde el dispositivo 5 hasta que condensa sobre el sustrato a revestir.

10 El suministro del haz de precursor al sustrato debería permitir también un alto grado de irradiación. Esta irradiación generalmente se maximiza directamente delante de la placa de reacción 16, lo que provoca que el plasma se excite. A menudo se introducen campos magnéticos que concentran la irradiación dentro de lo que se denomina "pista de seguimiento". En dichos sistemas, el área del mayor flujo de irradiación es directamente opuesta a estas zonas de "pista de seguimiento". Por lo tanto, el vapor debería dirigirse preferentemente a estas zonas.

Si siguiendo estas reglas de diseño, es posible diseñar la geometría de un sistema de manera que la radiación y los flujos de vapor se equiparen para la cantidad deseada de curado.

15 En las realizaciones de la invención, el punto de suministro del vapor típicamente está a 50 mm de la superficie a revestir, y se coloca adyacente a la fuente del flujo de radiación, de manera que cuando está en ángulo, la distancia que el vapor tiene que desplazarse para interactuar con la zona de radiación máxima es de aproximadamente 75 mm. Esta distancia es comparable con la trayectoria libre media a la presión del procedimiento de 0,50 Pa. Sin embargo, la invención no está limitada por estos parámetros, y si se usaran presiones de procedimiento mayores, esto aún permitiría que una parte del vapor fuera incidente sobre el sustrato en la zona de irradiación máxima y se curara.

20 La mayoría de diseños disponibles en el mercado de fuentes de plasma de gas de baja presión pueden usarse para producir el flujo de electrones. En una realización preferida de la invención, el flujo de electrones se proporciona mediante un magnetrón desintonizado, tal como el mostrado en la Figura 4.

25 El elemento funcional del precursor es cualquier material insaturado capaz de vaporizarse o atomizarse y pulverizarse sobre el sustrato, y también capaz de polimerizarse por radiación de electrones. Los precursores pueden ser orgánicos o inorgánicos, e incluir materiales orgánicos insaturados, materiales basados en silicio, materiales basados en halógeno, materiales compuestos organometálicos, etc., siendo preferidos los acrilatos, tales como diacrilato de tripropilenglicol o acrilato de isobornilo. La mayoría de materiales polimerizables descritos en la técnica pueden usarse en el procedimiento. El material vaporizado o atomizado puede incluir, opcionalmente, otros componentes curables o no curables por radiación para proporcionar funcionalidad, tal como promoción de adhesión, estabilidad dimensional, propiedades mecánicas, color, conductividad eléctrica, etc.

35 En la invención puede usarse cualquier sustrato laminar que pueda manipularse mediante el equipo. Los sustratos pueden incluir una amplia diversidad de películas termoplásticas disponibles en el mercado (incluyendo poliésteres, tales como polietilentereftalato (PET) o polietilennafalato (PEN), o mezclas o co-extrusiones de los mismos), poliamidas (incluyendo nylon 6 y nylon 6,6), poliolefinas (incluyendo polipropileno y polietileno de alta y baja densidad), y otras películas termoplásticas conocidas en la técnica. Pueden usarse también películas no termoplásticas, incluyendo películas biodegradables y películas derivadas de fuentes renovables, tales como ácido poliláctico o materiales basados en celulosa. Pueden usarse también películas de polímero termoestable, tales como poliamidas. Pueden usarse también sustratos fibrosos o tejidos (tales como papel o tejidos). La invención no se limita a esta lista de sustratos laminares.

40 El sustrato puede opcionalmente pre-revestirse, depositarse al vacío o imprimirse con una amplia variedad de metales, compuestos metálicos o no metálicos y otros materiales, para conseguir las propiedades o efectos deseados. Para aplicaciones de barrera no transparente, se prefieren especialmente, por ejemplo, sustratos tales como películas de poliéster revestidas con un metal tal como aluminio. Para aplicaciones de barrera transparente, se prefieren especialmente sustratos tales como películas de poliéster, revestidas con un óxido metálico o no metálico
45 transparente, nitruro u otro compuesto (por ejemplo, óxido de aluminio u óxido de silicio). Para aplicaciones eléctricas o electrónicas, el sustrato laminar puede estar opcionalmente pre-revestido con un metal, tal como cobre, u otro material conductor, orgánico o inorgánico, que sin embargo puede ser transparente o no transparente. Sin embargo, la invención no se limita a estos revestimientos especificados.

50 Se sabe que un revestimiento ópticamente variable, con desplazamiento de color, puede producirse depositando un revestimiento reflectante, tal como un metal o un material de alto índice de refracción, sobre un sustrato laminar, y aplicando después sobre él un revestimiento adicional de un material transparente o translúcido, que tiene un espesor óptico de 1/4 a 1/2 de la longitud de onda de la luz visible (380 nm-760 nm). El efecto de desplazamiento de color puede potenciarse adicionalmente depositando sobre la parte superior de dicho material transparente una capa semi-transparente adicional, de metal o de un material de alto índice de refracción. La capa transparente o translúcida puede ser un polímero orgánico curado por radiación, depositado y curado usando un procedimiento de suministro y curado secuencial. Se ha descubierto ahora que esta capa transparente o translúcida se produce usando el procedimiento de la invención, conteniendo el revestimiento una mezcla de dominios dieléctricos, y tiene un aspecto iridiscente, de tipo holográfico, y la intensidad de color y el grado de cambio de color se potencian
55

continuamente en cualquier dispositivo ópticamente variable.

El espesor del revestimiento polimérico curado puede estar en el intervalo de 0,001 μm - 50 μm y, preferentemente, de 0,1 μm a 50 μm , decidiéndose el espesor preferido en gran medida en base a la función de la capa de polímero en la aplicación pretendida y las restricciones de coste, más que las restricciones que surgen del procedimiento. Por ejemplo, para aplicaciones de envasado de barrera, la función de la capa de polímero es proteger el revestimiento de barrera (es decir, el aluminio u óxido de aluminio) contra el daño físico o la abrasión. En este caso, el límite inferior del espesor de la capa de polímero es de aproximadamente 0,02 μm , puesto que por debajo hay una protección insuficiente. El límite superior puede ser subjetivo, tal como por encima de aproximadamente 1 μm , empezando el beneficio de la protección mecánica a pesar más que el riesgo de deslaminado. Para aplicaciones de barrera muy potente, se usa una pluralidad de capas de barrera, separadas por capas poliméricas, puesto que esto extiende la trayectoria de difusión para gas o vapor entre los defectos permeables en cada una de las capas de barrera. En este caso, puesto que la capa de polímero funciona como una capa de separación entre dos capas metálicas o cerámicas, y tiene una barrera propia poco o nada inherente, preferentemente debería ser tan fina como sea práctico para que sea conductora, con los requisitos de que debería ser continua (sin huecos o defectos) y tener una suavidad superficial (para maximizar la barrera de la segunda capa de barrera). Para dispositivos ópticamente variables, la función de la capa de polímero es generar interferencia luminosa y, de esta manera, producir un "desplazamiento de color". Para dichas aplicaciones, se prefiere un espesor de revestimiento de aproximadamente un cuarto a la mitad de la longitud de onda de la luz incidente, aunque la invención no se limita a este espesor.

Se describen ahora con más detalle diversos ejemplos de procedimientos de revestimiento polimérico de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se usó una fuente de plasma de baja presión de magnetrón plano para el curado, que comprendía un magnetrón plano Edwards de 75 mm, y un suministro de energía CC MDX; en el espacio de tratamiento, una fuente de suministro de acrilato estaba localizada entre la fuente de plasma y el sustrato, y el suministro se dirigió lejos de la fuente de plasma, hacia el sustrato. El acrilato usado era diacrilato de tripropilenglicol, TRPGDA. El sustrato permaneció estático durante la deposición y curado. Se puso una tubería de suministro de precursor calentada, de un solo orificio, delante de la fuente, orientada hacia el sustrato, de la manera mostrada en las Figuras 5a, 5b. La tubería se calentó usando un suministro de calentamiento variable de 200 vatios a 240 voltios (modulación de marca y espacio, coeficiente de utilización del 10%) durante 8 minutos. El cátodo se hizo funcionar en modo corriente constante a una corriente de 200 mA, usando aire ambiente residual a 6,0 Pa. Se suministraron 8 ml de material en 3 segundos, y los sustratos resultantes se revistieron con acrilato bruto que tenía una excelente adhesión.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se usaron dos magnetrones planos dobles, con suministro de plasma entre ellos de la manera mostrada en la Figura 6. Se suministró energía mediante una unidad de suministro de energía de CC de tipo magnetrón. La tubería calentada, controlada por PID, tenía tabiques deflectores internos, y el TRPGDA precursor se suministró a la tubería en el lado opuesto de la banda móvil. Una ranura de 30 mm mecanizada en la tubería, orientada hacia la banda móvil, proporciona la salida del haz de precursor. Con energías de CC mayores de 200 vatios en los dos cátodos de 5,1 cm de diámetro, estos estaban dispuestos a 60 mm por encima del tambor de revestimiento de 150 mm, que llevaba la banda móvil. A presiones de 2,0 Pa de argón y la tubería de suministro calentada, de 20 mm de diámetro, ajustada dentro del espacio de 25 mm entre los cátodos y, con la ranura de 20 mm situada a 50 mm de la banda, se suministraron 0,2 ml de precursor en 1,5 minutos a través de la ranura de 20 mm, alineada para cruzarse con una proporción sustancial del flujo de electrones desde los dos cátodos en la superficie del sustrato. El sustrato se revistió a 30 metros por minuto, dando un revestimiento de TRPGDA bien definido, con una adhesión excelente.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se usó el aparato de las Figuras 5a y 5b. La fuente de plasma es un cátodo de bombardeo de 10,2 cm, con un campo magnético muy débil, y una placa de reacción de 15,2 cm (sobredimensionada). La fuente de precursor comprendía una tubería de suministro de precursor calentado (1,9 cm de diámetro), con una abertura de salida de 4 mm delante de la superficie del cátodo de 15,2 cm, montada centralmente con la abertura de salida orientada hacia la banda de 20 mm por debajo del cátodo, a 30 mm de la superficie de la banda, y usando una atmósfera de oxígeno/nitrógeno a 30 Pa. El cátodo se hizo funcionar a 150 vatios, y la tubería se calentó a 260 grados C con el suministro de acrilato líquido, alejado 10,2 cm de la salida de la tubería de 4 mm, y opuesto 180 grados a la abertura de salida. El acrilato se suministró a través de una válvula de dosificación de aguja, y el revestimiento resultante era una deposición de acrilato bien curado, con excelente adhesión y buena uniformidad en las direcciones de mecanizado y transversal.

Ejemplo 4

5 Se usó el aparato de la Figura 1. La fuente de plasma comprendía un cátodo plano rectangular, una placa de reacción de 20,4 por 10,2 cm, con una pista de seguimiento de 50 mm de anchura. La fuente de precursor comprendía una boquilla de suministro de precursor de aluminio, con un cartucho calefactor integral. El suministro de acrilato se produjo dentro de una cavidad mecanizada dentro de la boquilla de suministro, que proporcionaba una trayectoria tortuosa, de manera que no había una trayectoria directa desde la zona de vaporización hasta la de suministro. La cavidad mecanizada se eligió también de manera que desde la zona de vaporación hasta la zona de suministro (una ranura del 80% de la anchura del cuerpo de la boquilla), las longitudes de trayectoria calculadas permitieran una distribución uniforme del acrilato sobre la banda. Esta boquilla se puso cerca del cátodo rectangular y se situó de manera que el chorro de acrilato en fase vapor interactuara con la banda móvil bajo la zona de la pista de seguimiento, maximizando la coincidencia entre el flujo de radiación desde el plasma de cátodo y la deposición de acrilato en fase vapor. Este sistema se hizo funcionar con una temperatura operativa de la boquilla de 260 °C como mínimo: presión de la cámara 5 Pa; y una potencia de magnetrón de 250 vatios, dando como resultado un revestimiento uniforme con una excelente adhesión, consiguiendo tasas de suministro de acrilato de hasta 5 ml por minuto y velocidades de banda de hasta 60 metros por minuto.

10 Los materiales fabricados mediante la invención son adecuados para su uso en múltiples aplicaciones diferentes incluyendo: aplicaciones de envasado; material o intermedio resistente a abrasión (en el que el revestimiento polimérico evita el daño por abrasión a cualquiera de las capas funcionales subyacentes durante la conversión o uso); aplicaciones de seguridad o anti-falsificación, incluyendo dispositivos ópticamente variables de forma continua; 20 aplicaciones decorativas, incluyendo dispositivos ópticamente variables de forma continua; aplicaciones industriales funcionales y aplicaciones eléctricas o electrónicas (incluyendo disipación de electricidad estática).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para revestir un sustrato (2) que comprende condensar un material (5') curable por radiación sobre un sustrato, **caracterizado por** el curado de dicho material con un flujo (6') de electrones, que tiene una energía entre 6,5 eV y 300 eV, extrayéndose el flujo de electrones de un plasma de gas de baja presión.
- 5 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el flujo (6') de electrones se dirige al sustrato (2) sustancialmente de forma simultánea con el suministro del material a dicho sustrato, de manera que el curado se inicia de forma sustancialmente simultánea en el espacio y el tiempo con el suministro del material al sustrato.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el flujo (6') de electrones se dirige al sustrato (2) sustancialmente de forma secuencial con la condensación del material sobre dicho sustrato.
- 10 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el flujo (6') de electrones se suministra desde un plasma de gas de baja presión, con una tensión de ataque que es negativa respecto al sustrato.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el plasma de gas de baja presión está potenciado magnéticamente.
- 15 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el plasma de gas de baja presión se genera usando un magnetrón.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que sustancialmente todo el material (5') curable por radiación pasa a través del flujo (6') antes de condensarse sobre la superficie del sustrato.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato (2) comprende una banda que está compuesta por una película de plástico;
- 20 o está compuesta por poliéster, polietilentereftalato o polietilennaftalato, o una mezcla de polietilentereftalato y polietilennaftalato;
- o está compuesta por una poliolefina o una poliamida;
- o se obtiene a partir de una fuente renovable, ácido poliláctico o una celulosa; o comprende un material fibroso, papel o tejido.
- 25 9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el sustrato (2) comprende una película de plástico que está pre-revestida con:
- un material de barrera inorgánico, un metal o aluminio; o
un óxido de aluminio o un óxido de silicio; o
un material conductor, orgánico o inorgánico, o cobre.

30

FIG. 1

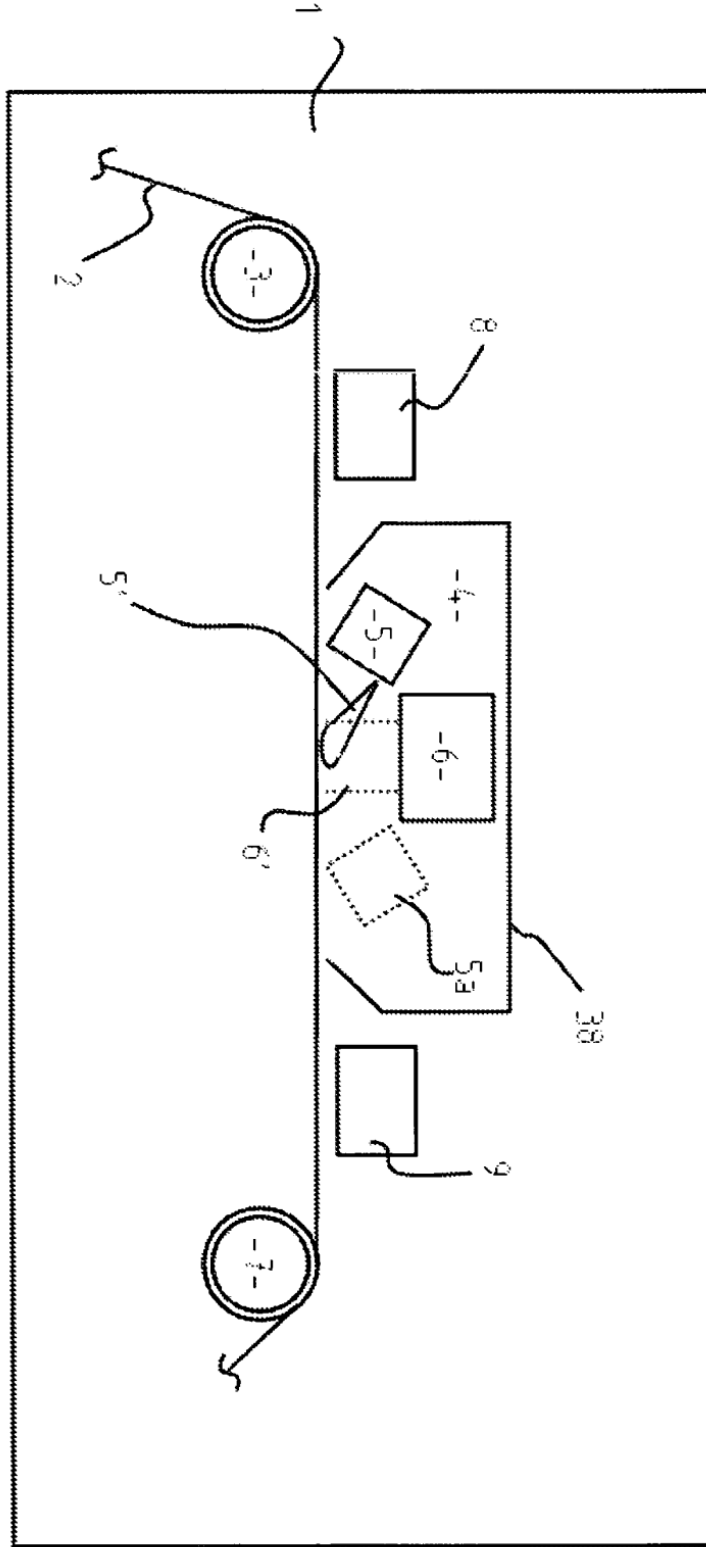


FIG. 2

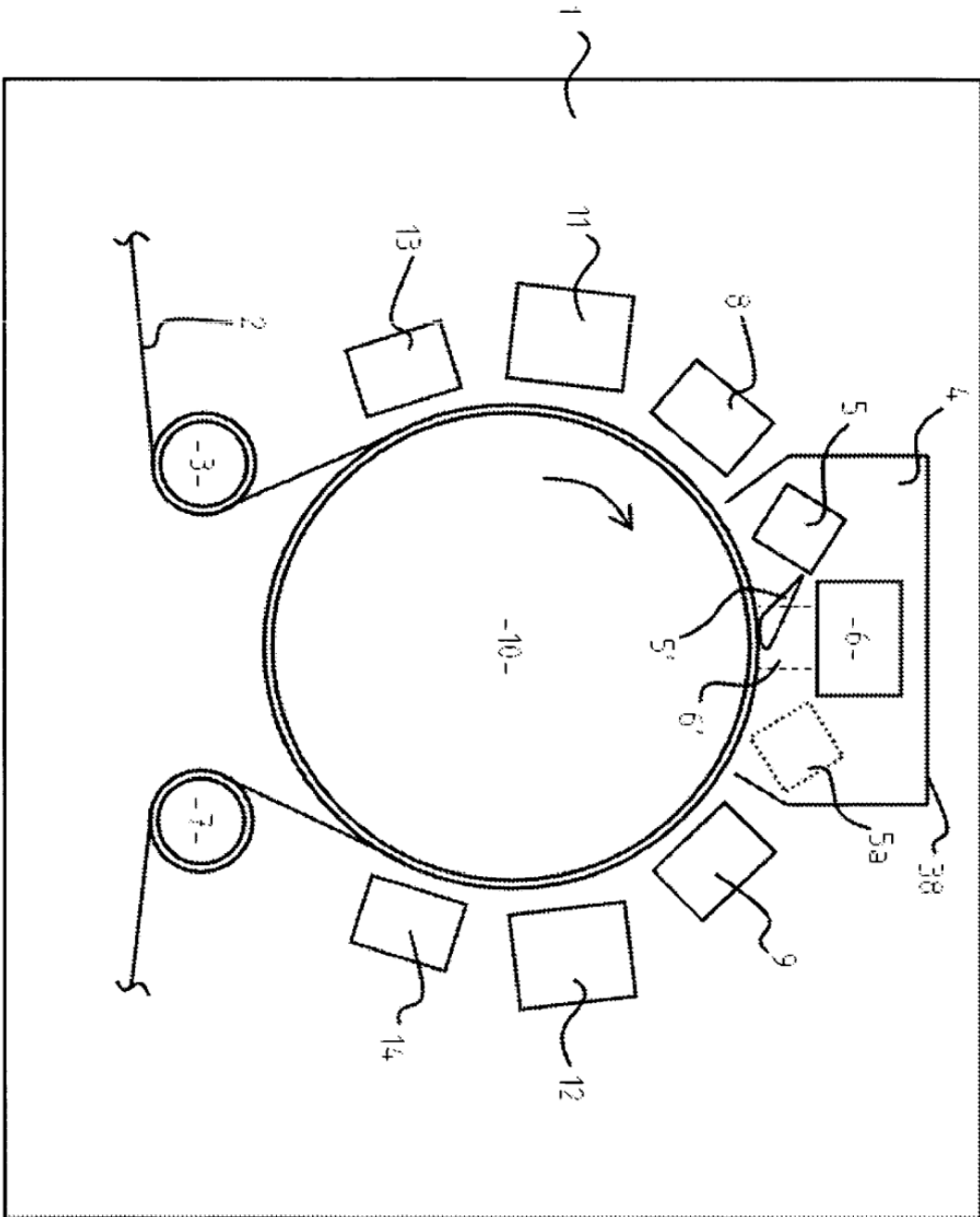


FIG. 3

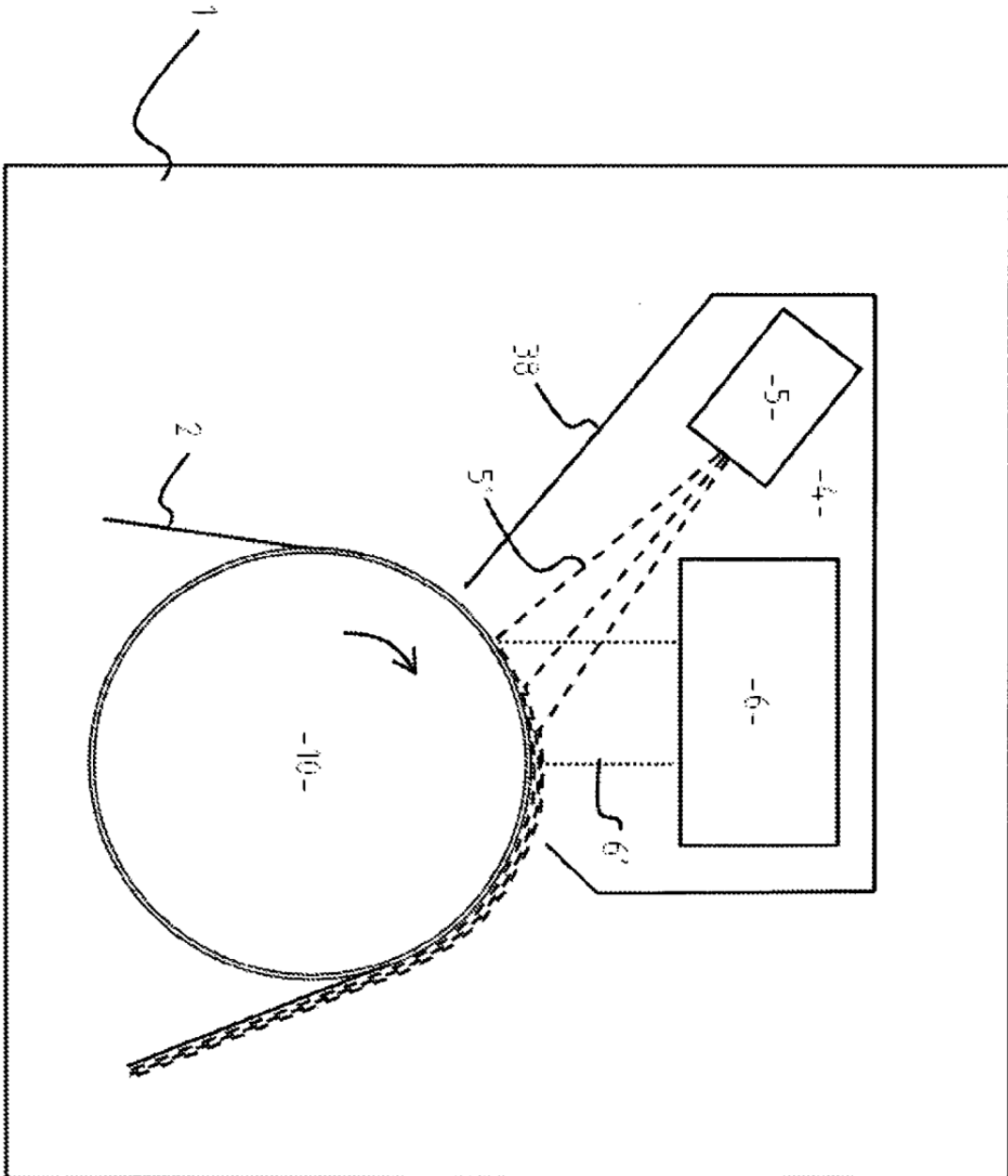


FIG. 4

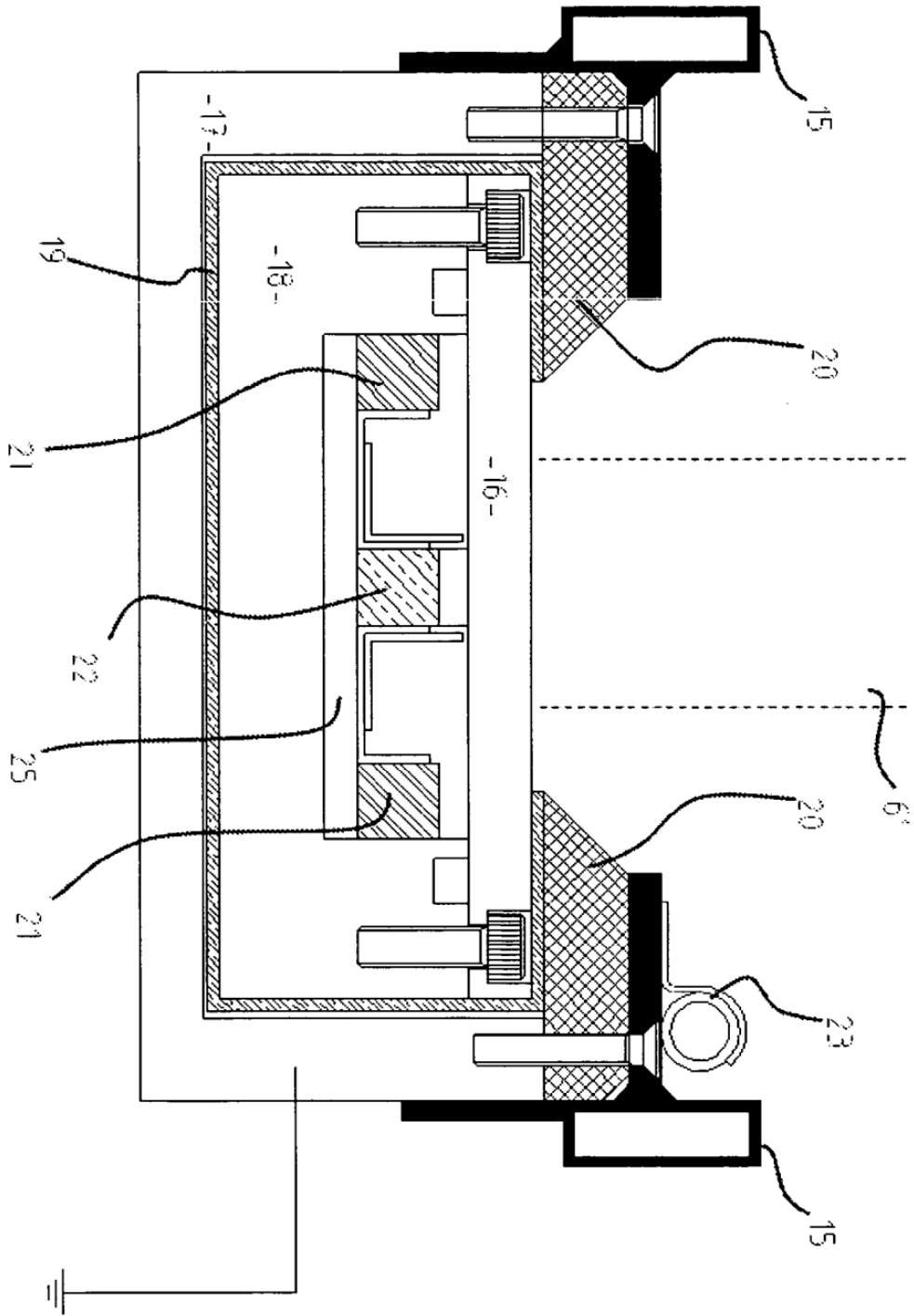


FIG. 5a

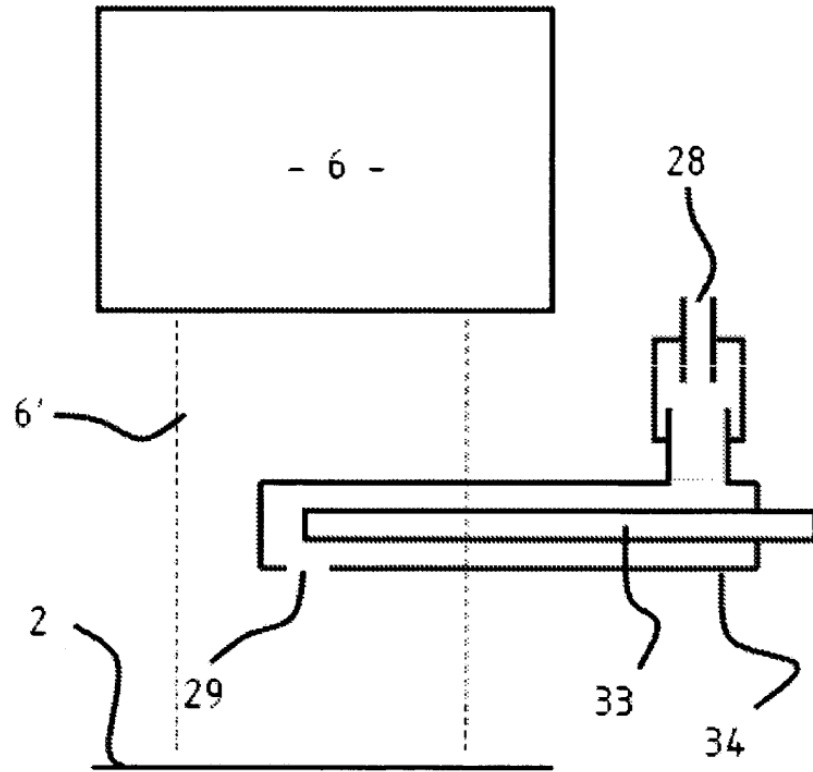


FIG. 5b

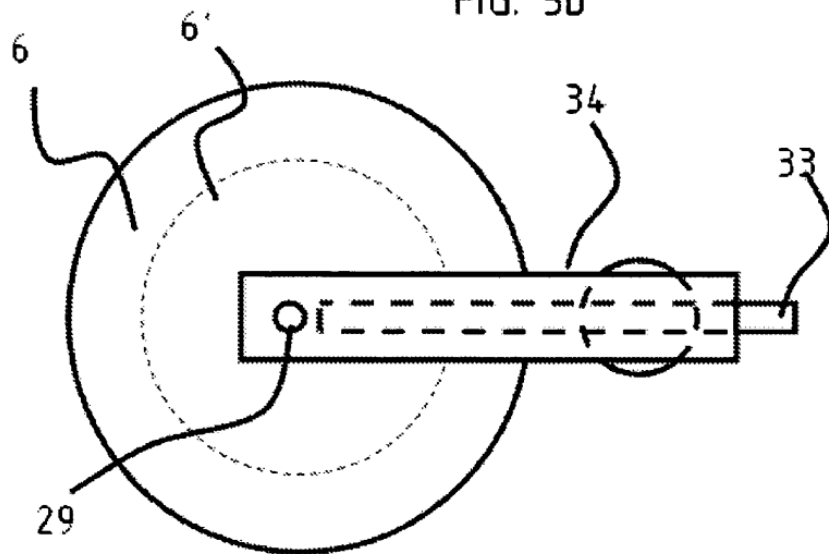


FIG. 6

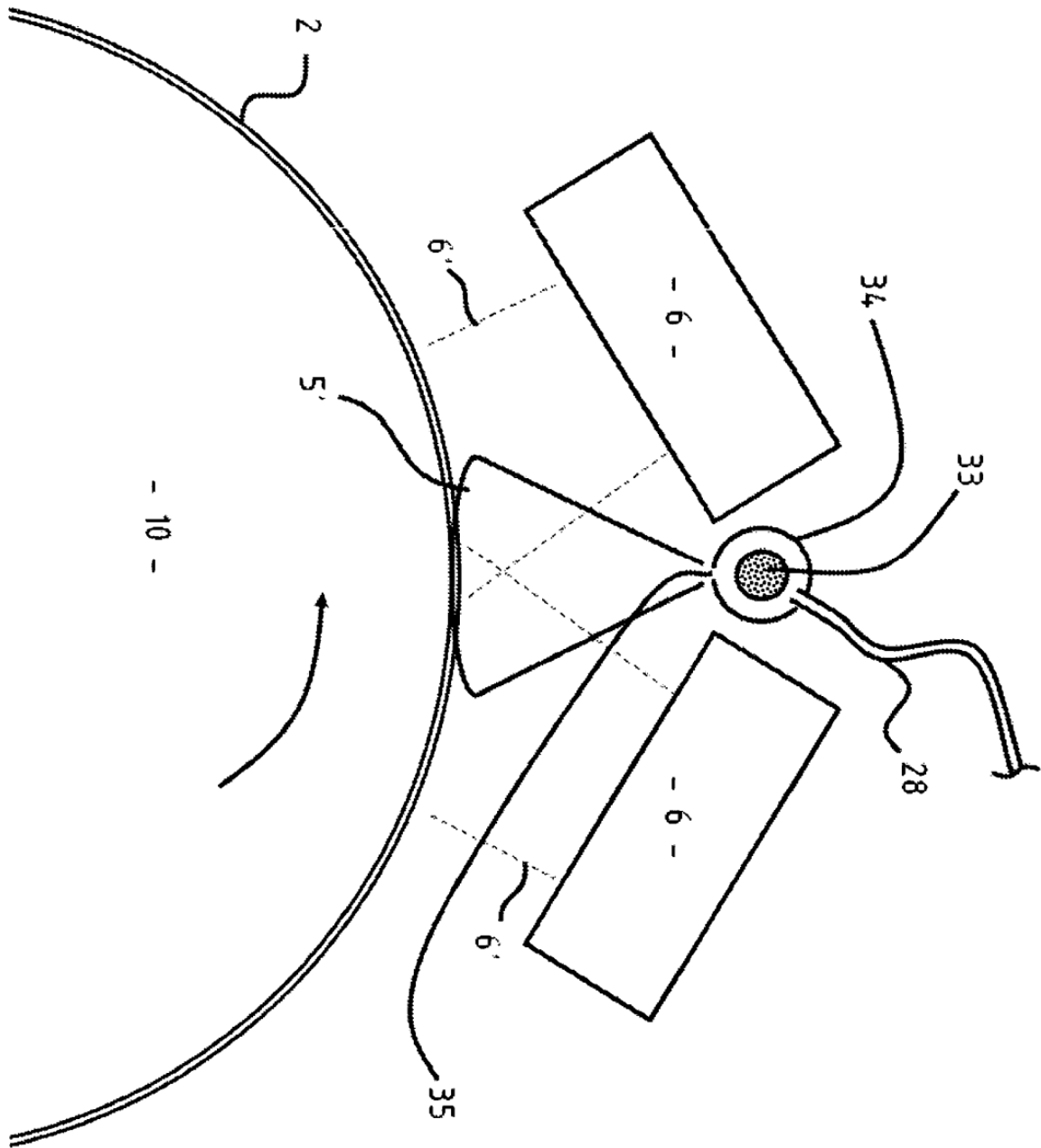


FIG. 8

