

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 293**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

C23C 14/12 (2006.01)

C23C 14/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08773886 .0**

96 Fecha de presentación: **07.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2173553**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **UN LAMINADO Y CAPA COMPUESTA QUE COMPRENDEN UN SUSTRATO Y UN REVESTIMIENTO, Y UN PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
20.07.2007 EP 07014273

45 Fecha de publicación de la mención BOP: **12.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
**DSM IP ASSETS B.V.
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL;
BIOFILM S.A. y
APPLIED MATERIALS GMBH & CO. KG**

72 Inventor/es:
**JAHROMI, Shahab;
KROOSHOF, Gerardus, Johannes, Paulus;
QUICENO GOMEZ, Alexandra Lorena y
HOFFMANN, G.**

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

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).

ES 2 376 293 T3

DESCRIPCIÓN

Un laminado y capa compuesta que comprenden un sustrato y un revestimiento, y un procedimiento y aparato para la preparación de los mismos

5 La invención se refiere a un laminado que comprende dos láminas de plástico con buenas propiedades de barrera y de adhesión. La invención se refiere además a una capa compuesta que comprende un sustrato, un metal u óxido de metal y un revestimiento, y un procedimiento y aparato para la preparación de los mismos.

10 Los laminados se usan en las industrias de envasado, electrónica y de otro tipo. A menudo, los laminados necesitan buenas propiedades de barrera, como tasas bajas de transmisión de oxígeno y de vapor de agua. Las láminas de plástico o de papel tienen que recubrirse con una o más capas para mejorar las propiedades de barrera. No obstante, la adhesión entre las películas tiene que ser lo suficientemente alta. Se conocen los sustratos, por ejemplo láminas de poliolefina o de poliéster recubiertas con un metal u óxido de metal, como, por ejemplo, aluminio, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de silicio. Estas películas, se usan también las industrias de envasado o electrónica. Dichas películas tienen buenas propiedades de barrera, no obstante, las capas de metal o de óxido de metal que se usan para potenciar las propiedades de barrera se pueden dañar con facilidad. Por tanto, la capa de metal o de óxido de metal se protege con un recubrimiento adicional. Dicho recubrimiento a menudo se aplica fuera de la línea, en una etapa distinta del procedimiento. La capa compuesta obtenida de este modo se lamina después con, por ejemplo, otra película de poliolefina al tiempo que se usa un adhesivo.

25 El objeto de la invención es proporcionar un laminado que comprende un sustrato, una capa barrera de metal u óxido de metal con una capa protectora que tiene buenas propiedades de barrera y una buena resistencia a la laminación.

Otro objeto de la invención es proporcionar una capa compuesta que comprende un sustrato, una capa barrera de metal u óxido de metal con una capa protectora que se puede aplicar a la vez.

30 La invención proporciona un laminado que comprende un sustrato y una película de plástico y, entremedias, una capa de metal o de óxido de metal y una capa de triazina cristalina, teniendo el laminado una resistencia a la laminación de aproximadamente 2 N/pulgada o más, medido en una prueba de tensión de 90 grados a 30 mm/min.

Dicho laminado tiene propiedades excepcionales de barrera y durabilidad.

35 La invención proporciona además una capa compuesta que comprende una capa-sustrato, una capa barrera de metal o de óxido de metal y una capa de triazina cristalina, pudiendo la capa compuesta, cuando está laminada sobre el lateral de la capa de triazina cristalina con un adhesivo y una película de plástico exhibir una resistencia a la laminación de aproximadamente 2 N/ pulgada o más, medido en una prueba de tensión de 90 grados a 30 mm/min.

40 En una realización de la invención, el laminado comprende un sustrato y una película de plástico y, entre estas dos capas, una capa barrera de metal o de óxido de metal y una capa de triazina cristalina.

45 En una realización adicional de la presente invención, el laminado comprende un sustrato y una película de plástico y, entre estas capas, una capa de metal o de óxido de metal directamente unida al sustrato o a la película de plástico.

50 En una realización adicional de la presente invención, el laminado comprende una capa de metal o de óxido de metal directamente unida a una capa de plástico, y una capa de triazina cristalina unida a la capa de metal o de óxido de metal.

En una realización adicional de la presente invención, el laminado comprende una capa adhesiva entre la capa de triazina cristalina y una película de plástico.

55 En una realización adicional, el laminado comprende un patrón o figura sobre la capa de triazina cristalina.

En una realización adicional, una película se extruye directamente sobre la capa de triazina cristalina, que puede imprimirse.

60 La capa de triazina cristalina protege la capa de metal o de óxido de metal que se proporciona sobre la capa sustrato.

65 Además, la capa de triazina cristalina mejora las propiedades de barrera. Por un lado, la capa de triazina cristalina tiene propiedades de barrera como tales. Por otro lado, si durante la impresión se dañara ligeramente la capa de triazina, al menos las propiedades de barrera de la capa de metal o de óxido de metal permanecen en un nivel alto y en gran medida sin variar. Por tanto, la capa de triazina cristalina ayuda a proteger la capa de metal o de óxido de metal contra el impacto de los procedimientos de impresión con rodillo blando y con rodillo duro que se usan para

imprimir películas.

Además, la capa de triazina cristalina protege la capa de metal (en particular de alúmina) contra la desactivación. Las capas de alúmina no protegidas requieren tratamiento con plasma después de algunos meses de almacenamiento, en caso de que un convertidor desee fabricar un laminado. Parece que la capa de melamina supera la necesidad de realizar un tratamiento con plasma, de modo que se ahorra dinero y se acelera el procedimiento de laminación.

Se pueden obtener capas compuestas muy útiles mediante un sustrato que se proporciona con una capa de barrera y una capa protectora, en la que la capa protectora puede fabricarse en una secuencia del procedimiento (después de la etapa en la que se aplica el metal o el óxido de metal y sin enrollar la película) y la capa protectora puede además mejorar las propiedades de barrera. No obstante, es posible aplicar la capa de triazina cristalina en una etapa distinta del procedimiento, si se escoge. Se prefiere aplicar esta capa de triazina protectora a la vez porque la capa de metal o de óxido de metal se puede contaminar o dañar, incluso durante el enrollado.

El espesor de la capa de triazina cristalina formada sobre el sustrato en la etapa de depósito de vapor depende del propósito al que está destinada y, por tanto, puede variar dentro de amplios límites. Preferentemente, el espesor de la capa es de 5 μm o inferior e, incluso más preferentemente, de aproximadamente 1 μm o inferior, dado que con dicho espesor menor se mejora la transparencia. El espesor puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 500 nm o menos por motivos de costes. El espesor mínimo es, preferentemente, de aproximadamente 2 nm o más, más preferentemente, de aproximadamente 10 nm o más, e incluso preferentemente, de aproximadamente 100 nm o más, dado que dicho espesor mejora las propiedades protectoras. Por ejemplo, el espesor puede ser de aproximadamente 200 o 300 nm o mayor.

La triazina está en estado cristalino y, en general, los granos serán visibles si se analiza en un SEM. En general, el tamaño del grano será de aproximadamente 3 nm o mayor, preferentemente 10 nm o mayor. En general, el tamaño del grano será de aproximadamente 1000 nm o menor, preferentemente 500 nm o menor. El espacio de vacío entre los granos generalmente será pequeño. En caso de que el principal propósito de la capa de triazina sea proteger la capa de metal o de óxido de metal, el espacio de vacío puede ser de aproximadamente 5% o menor. Preferentemente, el espacio de vacío es de aproximadamente 2 % o menor, y más preferentemente, no hay espacio de vacío visible en un SEM.

La capa de triazina cristalina puede ser una capa superior, no obstante, también es posible que encima de la capa haya capas adicionales, por ejemplo capas adicionales de metal o de óxido de metal, una capa adicional de triazina, impresión o una capa de polímero (película de laminación).

La capa de triazina cristalina de acuerdo con la invención puede comprender, en principio, cualquier compuesto de triazina, por ejemplo melamina, melam, melem o melon. Preferentemente, el compuesto de triazina es melamina.

Preferentemente, la capa compuesta, cuando está laminada en el lateral de la capa triazina cristalina con un adhesivo y una película de plástico, puede exhibir una resistencia a la laminación de aproximadamente 2,5 N/pulgada o mayor, más preferentemente de aproximadamente 3 N/pulgada, incluso más preferentemente de de aproximadamente 3,5 N/pulgada o mayor, medido con un aparato de tensión a 30 mm/min y a 90 grados. En general, el límite superior de la resistencia a la laminación no es crucial pero, generalmente, será de aproximadamente 20 N/pulgada o menor. La laminación de la capa compuesta para analizar se realiza, preferentemente, con un adhesivo de uretano adecuado y se lamina con una película de polietileno fina de 10 μm . Después, se puede medir la resistencia a la laminación de las dos películas y se puede observar el modo fallo. Un adhesivo adecuado es un adhesivo que posee una fuerza de adhesión tal que el modo fallo no se observa en la capa de adhesión por debajo de 3,5 N/pulgada. La adhesión puede ser tan alta que la película de plástico se rompa. El valor de la fuerza necesaria para romper una película puede tomarse, en este caso, con el valor de la adhesión.

Preferentemente, el sustrato tiene una capa de depósito de vapor de un metal u óxido de metal. Metales y óxidos adecuados incluyen, entre otros, aluminio, cobre, oro, plata, hierro, magnesio, silicio o titanio. Ejemplos preferidos incluyen aluminio, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de silicio.

En general, el metal u óxido de metal se aplica sobre el sustrato mediante depósito o bombardeo de vapor. En general, este procedimiento se realiza al vacío. En general, la capa de metal o de óxido de metal tiene un espesor de aproximadamente 1 nm o más, preferentemente de aproximadamente 3 nm o más. En general, el espesor será de aproximadamente 100 μm o menor, preferentemente 40 μm o menor. La adhesión del metal o la capa de metal al sustrato es, preferentemente, lo suficientemente fuerte como para aguantar los desgarros a una fuerza de 2 ó 3 N/pulgada. La adhesión puede depender del sustrato y, por ejemplo, para las películas de poliolefina se puede mejorar la adhesión, en comparación con sustratos sin tratar. Procedimientos preferidos para mejorar la fuerza de la adhesión de la capa de metal o de óxido de metal a una capa de plástico incluye plasma, corona, radiación UV o tratamiento con haz de electrones del sustrato.

El sustrato comprende un material que sirve como vehículo y, en general, éste será un plástico o un papel en forma

de una película o forma.

En general, los materiales de envasado se dividen en envasado flexible y envasado rígido. En general, los materiales para envasado flexible se basan en materiales de tipo película o lámina, en lo sucesivo denominados película. En general, el envasado rígido tiene una forma determinada (forma tridimensional).

La capa compuesta de acuerdo con la invención, en concreto aquellas con una película como sustrato, se puede usar como tal, pero también se puede aplicar sobre plástico, papel, cartón, metal, en cualquier forma o como un artículo, tal como, por ejemplo botellas de PET.

En el caso del envasado rígido, el sustrato puede ser un material plástico, cartón o papel. Ejemplos adecuados de envasado rígido incluyen botellas o cajas de empaquetado con forma previa. Ejemplos preferidos de artículos son los artículos hechos de PET o PP.

En una realización de la invención, la capa es parte de un envase para alimentos y productos de bebida. Los productos para envasado más preferidos incluyen un envase que comprende granos de café o granos de café molido o un envase que comprende cerveza.

En otra realización de la invención, el laminado o capa compuesta se usa en o sobre pantallas u otros productos electrónicos, preferentemente productos electrónicos flexibles. Un ejemplo de un producto electrónico flexible es una pantalla flexible.

La película puede consistir en un material homogéneo o puede ser en sí misma no homogénea o un material compuesto. La película puede comprender varias capas. Preferentemente, la película comprende un material polimérico. Ejemplos de compuestos poliméricos son compuestos termoplásticos y compuestos termoestables. Ejemplos adecuados de compuestos termoplásticos incluyen poliolefinas, copolímeros de poliolefina, alcohol polivinílico, poliestirenos, poliésteres y poliamidas. Ejemplos adecuados de dichos polímeros incluyen polietileno (PE) de HD o LD, polietileno LLD, copolímeros de etileno-propileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET). Estos compuestos termoplásticos a menudo se usan en forma de una película, como tal u orientada; dicha orientación puede ser biaxial, tal como, por ejemplo, una película de polipropileno orientada biaxialmente (BOPP). La película puede también comprender una capa de papel.

La capa compuesta de acuerdo con la invención tiene propiedades de barrera favorables, por ejemplo una tasa baja de transmisión de oxígeno (OTR) y una tasa baja de transmisión de vapor de agua (WVTR) y es suficientemente resistente al desgaste. Por tanto, la capa compuesta de acuerdo con la invención se puede usar como tal en impresión y laminado.

La OTR se mide, en general, en una atmósfera de 30 °C y 70 % de HR. En general, los valores preferidos dependen del sustrato. En caso de que el sustrato sea polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), la OTR será, en general, de aproximadamente 40 cc/m²·24h·MPa o menor, preferentemente aproximadamente 30 cc/m²·24h·MPa o menor e incluso más preferentemente aproximadamente 20 cc/m²·24h·MPa o menor. En general, en el caso del BOPP, la OTR será de aproximadamente 2 cc/m²·24h·MPa o mayor y, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 5 cc/m²·24h·MPa o mayor. La OTR se puede medir con un aparato adecuado, tal como, por ejemplo, con un OXTRAN 2/20 fabricado por Modern Control Co. En caso de que el sustrato sea una película de PET, la OTR será, en general, de aproximadamente 15 cc/m²·24h·MPa o menor, preferentemente aproximadamente 10 cc/m²·24h·MPa o menor e incluso más preferentemente aproximadamente 5 cc/m²·24h·MPa o menor. En general, en el caso del BOPP, la OTR será de aproximadamente 0,5 cc/m²·24h·MPa o mayor y, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 1 ó 2 cc/m²·24h·MPa o mayor.

La permeabilidad al vapor de agua (WVTR) se puede medir con un PERMATRAN 3/31 fabricado por Modern Control Co, en una atmósfera de 40 °C y 90 % de HR. Los valores preferidos dependerán del sustrato. Por ejemplo, para BOPP, la WVTR es, en general, de aproximadamente 3 g/m²·24 h o menor, preferentemente de aproximadamente 2 g/m²·24 h o menor y, más preferentemente, de aproximadamente 1 g/m²·24 h o menor. En general, la permeabilidad al vapor será de aproximadamente 0,1 g/m²·24 h o mayor, por ejemplo de aproximadamente 0,2 g/m²·24 h o mayor. Por ejemplo, para PET, la WVTR es, en general, de aproximadamente 8 g/m²·24 h o menor, preferentemente de aproximadamente 7 g/m²·24 h o menor y, más preferentemente, de aproximadamente 4 g/m²·24 h o menor. En general, la permeabilidad al vapor será de aproximadamente 0,5 g/m²·24 h o mayor, por ejemplo de aproximadamente 2 g/m²·24 h o mayor.

Preferentemente, el laminado tiene una OTR y WVTR también para otros sustratos que se adapta a los valores indicados en los anteriores dos párrafos.

La capa compuesta, opcionalmente además procesada mediante, por ejemplo, impresión y laminación, se puede aplicar como o a todo tipo de materiales de envasado, por ejemplo botellas, papel, hojas y películas. El material de envasado protege muy bien su contenido de, por ejemplo, oxígeno, incrementando de este modo el periodo de

validez de los productos alimentarios o protegiendo los componentes electrónicos del ataque del oxígeno.

En una realización, el laminado comprende una película de PET o BOPP como sustrato, una capa de metal o de óxido de metal sobre dicho sustrato como capa de barrera, una capa de triazina cristalina como capa protectora o de barrera sobre la capa metálica, en la que la capa de triazina tiene un patrón o figura, comprendiendo además el laminado sobre la capa de triazina cristalina un patrón o figura y un adhesivo y, sobre ella, una película adicional, que puede ser una película de poliolefina, tal como, preferentemente, una película de PE.

La invención también se refiere a un procedimiento para aplicar una capa de triazina de acuerdo con la invención sobre un sustrato con una capa de metal o de óxido de metal mediante depósito de vapor de un compuesto de triazina que comprende las etapas de

a) aplicar a la capa de metal o de óxido de metal un compuesto adicional distinto de un compuesto de triazina, y

b) depositar con vapor el compuesto de triazina sobre la capa de metal o de óxido de metal, mientras que el compuesto adicional está, al menos en parte, en estado líquido.

El recubrimiento en línea de un sustrato con capa de metal o de óxido de metal con un compuesto de triazina sin medidas específicas no proporcionó una capa compuesta con suficiente adhesión si está laminado. Parece que se observa un fallo en el límite de triazina-metal u óxido de metal. Debido a este modo de fallo, la capa de metal o de óxido de metal no está suficientemente protegida y, por tanto, se puede dañar durante el procesamiento adicional, lo que produce, por ejemplo, la disminución de las propiedades de barrera. Asimismo, ya que la mayoría de las películas de envasado están en forma de estructuras de laminado, este modo de fallo conduce a una resistencia de laminación peor.

En los documentos W02004/101662 OT en DE 19917076 se describe una capa que comprende triazina y un procedimiento para fabricar dicha capa. En el documento W02004/101662 se describe un procedimiento en el que en una etapa de depósito de vapor se deposita un compuesto de triazina, preferentemente melamina, sobre un sustrato, a presión reducida, siendo la temperatura del sustrato inferior a la temperatura de la triazina vaporizada. El documento W02004/101662 sugiere que antes, o durante, la etapa de depósito de vapor, el sustrato se puede tratar con plasma, corona, radiación UV, haz de electrones o un gas reactivo, tal como agua o formaldehído, con el fin de crear grupos reactivos sobre la superficie del sustrato y, de este modo, mejorar la adhesión de la capa al sustrato. No se proporcionan pruebas experimentales. En el documento WO 2004/101843 se describe el uso de tratamiento con plasma para incrementar la adhesión entre el metal u óxido de metal y la capa de triazina.

En la solicitud de patente japonesa con publicación nº 2002-19011, se divulga el tratamiento de la capa que comprende el compuesto de triazina con un agente polimerizante. El fin del tratamiento es mejorar la resistencia al agua de la capa. Los compuestos sugestivos de ser eficaces son sólidos de peso molecular relativamente alto y comprenden grupos isocianato o grupos de anhídrido ácido.

En una realización de la invención, el compuesto de triazina en la capa es para al menos 80 % cristalizada, medida mediante difracción de rayos x. Preferentemente, el compuesto de triazina en la capa es para aproximadamente 90 % o más, incluso más preferentemente para 95 % o más, más preferentemente para 98 % o más cristalizada.

En una realización de la presente invención, el compuesto es un compuesto polar.

El otro compuesto adicional tiene, preferentemente, una constante dieléctrica de aproximadamente 2 o más. La constante dieléctrica se define como la relación entre la permitividad real y la permitividad del vacío; es un número adimensional.

La constante dieléctrica del compuesto adicional será, en general, de aproximadamente 1 o mayor. En el caso de que el compuesto sea un compuesto polar, la constante dieléctrica es, preferentemente, de aproximadamente 2 o mayor y, más preferentemente, de aproximadamente 4 o mayor. Preferentemente, la constante dieléctrica del compuesto es preferentemente 100 o menor, más preferentemente de aproximadamente 60 o menor. Ejemplos de compuestos adicionales adecuados incluyen, entre otros, metanol (33), ácido acético (6,2), propanal (18,5), etanol (25,3), acetona (21), butilacetato (5), ciclohexano, tolueno y decano (constante dieléctrica entre paréntesis).

Preferentemente, el compuesto polar comprende átomos de oxígeno o nitrógeno como heteroátomos. Ejemplos adecuados de grupos polares incluyen grupos aldehído, alcohol, éter, cetona, éster o ácido carboxílico. Preferentemente, el compuesto polar comprende grupos alcohol, éter o cetona. Ejemplos adecuados de compuestos polares incluyen, entre otros:

metanol, etanol, isopropanol, 1-propanol, dimetilsulfóxido, 1-pentanol, 1-butanol, acetona, metiletilcetona, ácido acético, etanal, propanal, n-butilacetato, acetato de i-propilo, etilacetato, etilformiato y agua, o formaldehído en agua, y mezclas de los mismos. No obstante, las soluciones de agua o agua-formaldehído son menos preferidas. Ejemplos de mezclas incluyen, entre otros, mezclas de varios alcoholes, mezclas de alcoholes con agua y mezclas de ésteres.

Algunos de los compuestos polares tienen grupos funcionales que, en teoría, son capaces de reaccionar con

melamina u otra triazina. No obstante, los inventores no han descubierto pruebas de ninguna reacción a límites de detección de, por ejemplo, XPS/ESCA, RMN, RAMAN e IR.

5 Otros compuestos preferidos en el procedimiento de la presente invención incluyen metanol, etanol, isopropanol, acetato de butilo, acetato de propilo y acetona. En general, no se espera que estos compuestos reaccionen con una triazina en las condiciones de procesamiento.

10 Preferentemente, la presente invención usa un compuesto adicional que no reacciona con el compuesto de triazina. Como alternativa, las condiciones del procedimiento se escogen de modo que se contacta con el sustrato a una temperatura lo suficientemente baja y/o durante un intervalo de tiempo lo suficientemente corto que sustancialmente no tienen lugar una reacción entre, por un lado el compuesto y/o, por otro lado, el compuesto de triazina.

15 En una realización, los compuestos adicionales usados de acuerdo con la presente invención forman una capa líquida que se evaporará poco después de formar la capa de triazina. El peso molecular del compuesto polar será de aproximadamente 150 dalton o menor, preferentemente de aproximadamente 100 dalton o menor.

20 En una realización de la invención se prefiere escoger compuestos que tienen una presión de vapor inferior a 100 kPa (a 25 °C). La presión de vapor será, en general, de aproximadamente 0,01 kPa o mayor, preferentemente de aproximadamente 1 kPa o mayor. Preferentemente, la presión de vapor es de aproximadamente 80 o menor, más preferentemente de aproximadamente 50 o menor. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen, entre otros, metanol (16,9), ácido acético (2,1), propanal (42), etanol (7,9), acetona (30,8), butilacetato (1,7) (presión de vapor entre paréntesis).

25 Preferentemente, el compuesto adicional tiene una afinidad por la capa de metal o de óxido de metal y con cristales de melamina depositados con vapor. Un modo de medir la afinidad es midiendo la tensión superficial del fluido. En una realización, la tensión superficial es inferior a 70 mN/m a 25 °C. En general, la tensión superficial será de aproximadamente 10 o mayor, preferentemente de aproximadamente 20 o mayor. Preferentemente, la tensión superficial será de aproximadamente 60 o menor, y, más preferentemente de aproximadamente 40 o menor. Ejemplos adecuados incluyen, entre otros, metanol (22), ácido acético (27), butilacetato (25), etanol (22), acetona (23) con la capa de metal o de óxido de metal (la tensión superficial entre paréntesis). La afinidad con la capa de triazina y con la capa de metal o de óxido de metal se puede medir midiendo la tensión superficial de estas capas. Preferentemente, la tensión superficial del líquido es cercana a la tensión superficial de la capa de triazina (depositada con vapor).

35 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los inventores piensan que debido al compuesto adicional que está en una concentración alta, o como líquido en la superficie de la capa de metal o de óxido de metal, puede afectar a la cristalinidad de la melamina. Por tanto, puede ser útil aplicar una segunda capa de triazina depositada con vapor con un nivel elevado de cristalinidad para incrementar la resistencia y las propiedades de barrera. Preferentemente se aplica una segunda capa en línea después de depositar la primera capa, o se puede aplicar off-line.

40 El compuesto adicional se puede aplicar de una serie de modos en la capa de metal o de óxido de metal. En una realización, se aplica una capa líquida a través de una ranura en un aparato de dispensación, opcionalmente biselada con una cuchilla de tipo rasqueta o rodillo de prensa. En otra realización, se aplica un compuesto gaseoso sobre la superficie del metal u óxido de metal, en la que la superficie se mantiene a una temperatura lo suficientemente baja que el compuesto adicional se condensa sobre la superficie.

50 Preferentemente, la temperatura del rodillo de recubrimiento se mantiene por debajo de la temperatura de ebullición del líquido a presión ambiental.

En otra realización más, la capa de metal o de óxido de metal se trata con un agente de acoplamiento de silano para incrementar la adhesión. El agente de acoplamiento de silano se puede disolver en un líquido que se usa como compuesto adicional.

55 En otra realización más, la capa de metal o de óxido de metal se trata con un polímero de uretano o poliéster para incrementar la adhesión. El polímero de uretano o poliéster se puede disolver en un líquido que se usa como compuesto adicional o se puede aplicar off-line. Dicho oligómero de uretano o poliéster es menos preferido, ya que puede ser difícil de aplicar in line. Preferentemente, el sustrato se mantiene a una temperatura de aproximadamente 50 °C o menor.

60 El depósito con vapor, como tal, es un procedimiento conocido para el experto. Como se sabe, una etapa de depósito con vapor a menudo se lleva a cabo a una presión reducida, es decir a una presión inferior a la presión atmosférica. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la presión es, preferentemente, inferior a aproximadamente 1000 Pa, preferentemente, inferior a aproximadamente 100 Pa, incluso más preferentemente, inferior a aproximadamente 1 Pa, más preferentemente, inferior a aproximadamente 1×10^{-2} Pa. Sorprendentemente se ha descubierto que las propiedades del material compuesto, tales como las propiedades de barrera, pueden

- incluso mejorarse adicionalmente reduciendo la presión a la que la etapa de depósito de vapor se lleva a cabo todavía más, preferentemente a aproximadamente 4×10^{-3} Pa o menor. Más preferentemente, la etapa de depósito de vapor se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 2×10^{-3} Pa o inferior o aproximadamente 1×10^{-3} o menor; en particular, la etapa de depósito de vapor se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 5×10^{-4} Pa o inferior o de aproximadamente 1×10^{-4} Pa o menor; más en concreto, la etapa de depósito de vapor se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 5×10^{-5} Pa o inferior o de aproximadamente 1×10^{-5} Pa o inferior; más preferentemente, la etapa de depósito de vapor se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 5×10^{-6} Pa o incluso de aproximadamente 1×10^{-6} Pa o inferior.
- 10 Durante la etapa de depósito de vapor, la temperatura del sustrato es de aproximadamente -60°C o mayor, preferentemente de aproximadamente -30°C o mayor e incluso más preferentemente de aproximadamente -20°C o mayor, y más preferentemente de aproximadamente -15°C o mayor. En general, la temperatura del sustrato será de aproximadamente $+125^{\circ}\text{C}$ o inferior, preferentemente de aproximadamente $+100^{\circ}\text{C}$ o inferior, incluso más preferentemente de aproximadamente $+80^{\circ}\text{C}$ o inferior y más preferentemente de aproximadamente 30°C o inferior.
- 15 En el presente documento, la temperatura del sustrato se define como la temperatura de parte del sustrato que no está siendo depositado con vapor. Por ejemplo, si la etapa de depósito de vapor se realiza en una película guiada sobre un tambor de recubrimiento controlado con la temperatura, la temperatura del sustrato es la temperatura a la cual el tambor de recubrimiento está controlado, por tanto, la temperatura de la sección superficial de la película que está en contacto inmediato con el tambor de recubrimiento. En tal caso y a la luz del hecho de que los compuestos que se van a depositar a menudo poseen una temperatura mucho más alta que 125°C , normalmente se producirá, tal como se conoce, que la temperatura del lateral del sustrato que se está depositando será mayor que la temperatura del lateral que no se está depositando.
- Procedimientos para garantizar que el sustrato tiene una temperatura definida son, como tal, conocidos. Uno de
- 25 estos procedimientos conocidos de garantizar que el sustrato tiene una temperatura definida es aplicable en el caso en el que hay al menos una sección, plano o lateral del sustrato, en la que no se va a depositar vapor; dicha sección, plano o lateral se pueden poner en contacto con una superficie fría o caliente para llevar la temperatura a un nivel deseado y mantenerla ahí. Como ejemplo se sabe que, en el caso de que el sustrato sea una película y la etapa de depósito de vapor se ejecute como un proceso semicontinuo o continuo de modo que la capa se deposita sobre un
- 30 lateral de la película, dicha película puede guiarse sobre un rodillo de temperatura controlada, también conocido como tambor de recubrimiento, de un modo tal que el otro lateral de la película, en el que no se va a depositar nada, está en contacto con el rodillo de temperatura controlada antes y/o durante y/o después de la etapa de depósito de vapor.
- 35 El aparato de la presente invención es un aparato para depositar un metal u óxido de metal y una triazina en vacío sobre un sustrato, que comprenden rodillos de bobinado y al menos una cámara de vacío con una parte de depósito de metal u óxido de metal y una parte de depósito de triazina, comprendiendo la parte de depósito de triazina un evaporador de triazina y una salida para aplicar el compuesto adicional.
- 40 En otra realización, el aparato de la presente invención es un aparato para depositar un metal u óxido de metal y una triazina en vacío sobre un sustrato, que tiene una capa de metal o de óxido de metal, que comprenden rodillos de bobinado y al menos una cámara de vacío con una parte de depósito de triazina, comprendiendo la parte de depósito de triazina un evaporador de triazina y una salida para aplicar el compuesto adicional.
- 45 Preferentemente, la parte de depósito de triazina comprende un tambor de refrigeración.
- Preferentemente, la salida para el compuesto adicional está dirigida a la película.
- La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato en el que se puede aplicar el procedimiento de la presente invención. En la figura, (1) es el sustrato, por ejemplo una película, que se enrolla a partir de los rodillos de bobinado o bobina (2) sobre la bobina (2'). Preferentemente, la película se trata con plasma o con corona, tratamiento que puede haberse realizado con antelación o que se puede realizar in-line (no mostrado). La película está guiada por rodillos (3) y (3'). El vaso (4) es un representante de un vaporizador de metal o de óxido de metal. Bombardeando el metal o el óxido de metal, se calentará la película y, preferentemente, la película se enfría con el
- 55 rodillo de refrigeración (6). Opuesto al vaporizador (4) puede haber un rodillo de presión. También preferentemente, un rodillo de refrigeración podría estar colocado más o menos opuesto a la salida del evaporador de melamina. En este caso, también podría actuar como rodillo de presión. No obstante, es igualmente posible usar una película de recubrimiento, en cuyo caso el vaso de bombardeo de metal o de óxido de metal y el rodillo de refrigeración no son necesarios, aunque preferentemente se usa un rodillo de refrigeración en cualquier instalación. El vaso (5)
- 60 representa el vaso de vaporización para el compuesto de triazina, de modo que la triazina se aplica sobre la capa de metal o de óxido de metal. El círculo (7) representa una salida (7) para aplicar el compuesto adicional. Parecía ser preferido que el compuesto adicional estuviera presente sobre la superficie del metal. La evaporación del compuesto adicional en el vaso de vaporización de triazina (5) era algo menos eficaz, aunque ha funcionado si se usa una cantidad mayor del compuesto adicional. Igualmente, colocar la salida (7) antes del vaso de vaporización de triazina parecía ser menos eficaz. La salida (7) como se usa en los ejemplos era un evaporador del que se evaporaba el compuesto adicional, en el que el compuesto se condensó sobre la superficie del metal, como alternativa, la
- 65

concentración gaseosa del compuesto adicional fue alta durante la cristalización de la melamina. En el caso en el que la abertura estaba en la dirección de la película se obtuvieron mejores resultados.

El aparato de la figura 1 se alojó en una cámara de vacío (no mostrada) que pudo llevarse a un vacío de $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. También es posible usar dos cámaras de vacío con una fina ranura para permitir que la capa compuesta se mueva, una con el tambor de recubrimiento de metal u óxido de metal y una con el tambor de recubrimiento de triazina, ya que esto permitiría diferentes condiciones de procesamiento en ambos compartimentos, y limita la obstrucción.

La invención se aclarará adicionalmente mediante los ejemplos no limitantes siguientes.

Ejemplos 1-9 y experimentos comparativos 1-2

En un aparato como se muestra en la figura 1 se realizaron experimentos de recubrimiento. Una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) se recubrió con aluminio (espesor medio 28 nm) y, después, con melamina a un vacío de 50 μ Pa. Un compuesto adicional se evaporó cerca de la superficie de aluminio, como se explicará después en la tabla. La velocidad de la película fue de 9 ó 5 m/s. Algunas de las capas compuestas se imprimieron también. Todas se laminaron con una película de plástico adicional con el fin de medir la resistencia de la laminación.

La resistencia de la laminación se midió de acuerdo con JIS Z0238 con un analizador Tensilon instron a una velocidad de: 30 mm/min. El ángulo entre las dos películas era de 90 grados. Se usó un sellador (segunda película) de LLDPE de Tohcello Co Ud (TUX FCS) y como adhesivo un poliuretano reactivo en un disolvente de Mitsui Takeda Chemicals (Takelac A-515 y Takenate A50, que se mezclan justo antes de usar).

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se midió con OXTRAN 2/20 fabricado por Modern Control Cop. En una atmósfera de 30 °C y 70 % de HR.

La permeabilidad al vapor se midió con un PERMATRAN 3/31 fabricado por Modern Control Co, en una atmósfera de 40° °C y 90 % de HR.

Ejemplo	Compuesto adicional	Flujo (l/min) Posición del conducto*	Resistencia de laminación N/pulgadas	OTR** de la capa compuesta
Ej. Comp. 1	Ninguno	-	1,0	No determinado
Ej. Comp. 2	[tratamiento con plasma]		1,0	No determinado
1 (5 m/s)	Butiraldehído	700; C	2,5	29
2 (9 m/s)	Propanal	500; C	3,5	24
3 (5 m/s)	Propanal	100; C	2,0	9,6
4 (5 m/s)	Propanal	100; B-F1	2,5	43
5 (5 m/s)	Acetona	500; B-F3	3,0	16,6
6 (9 m/s)	Acetona	500; B-F2	3,0	22,2
7 (9 m/s)	Metanol	500; B-F1	5,0	15,9
8 (9 m/s)	Metanol	200; B-F1	4,0	15,4
9 (9 m/s)	Metanol	50; B-F1	4,0	16,9

*La posición del evaporador para el compuesto polar fue la siguiente:

C evaporador del compuesto adicional en el evaporador de melamina

B evaporador del compuesto adicional antes del evaporador de melamina

F1 abertura en la dirección de la película

F2 abertura en la dirección del evaporador de melamina

F3 abertura paralela a la película

**OTR en $\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$

Ejemplo 10

De un modo análogo, una película de tereftalato de polietileno (PET) de 12 micrómetros se trató con óxido de aluminio (15 nm) y melamina (300 nm), mientras se suministraba metanol a la capa de óxido. La OTR fue de 5, la WVTR 0,6. Después se imprimó la capa de melamina, lo que produjo un ligero incremento de las tasas de transmisión. Sin capa protectora, la OTR generalmente triplica su valor. Parte de la capa compuesta impresa se laminó adicionalmente con un adhesivo como se ha descrito para los ejemplos 1-9 y una película de propileno. Otra parte se laminó con una película de polietileno en un procedimiento de extrusión directa (la temperatura del molde fue de 320 °C). La capa de melamina cristalina pudo aguantar el calentamiento de las películas, de modo que había

fabricado (espesor de la película de PE de 15-35 micrómetros) y mostró una buena resistencia de la laminación.

Ejemplo 11

- 5 De un modo análogo, los laminados se realizaron con una capa compuesta hecha como se describe en el ejemplo 7. En la laminación adicional se aplicó un adhesivo sobre la capa de melamina, que consiste en Novacote NC 275A y un agente catalítico CA 12 (42,7 y 10,7 % en peso, respectivamente) y 46,6 % de acetato de etilo. El adhesivo tenía un porcentaje de sólidos del 40 %. La OTR tras la laminación fue de 9,5. La resistencia de la laminación > 2 N/pulgada.

10

REIVINDICACIONES

1. Laminado que comprende una capa de sustrato y una película de plástico y, entre medias, una capa de triazina cristalina y una capa de metal o de óxido de metal, teniendo el laminado una resistencia a la laminación de aproximadamente 2 N/25 mm (pulgada) o más, medido en una prueba de tensión de 90 grados a 30 mm/min.
2. Laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de metal o de óxido de metal está unida directamente al sustrato o a la película de plástico.
3. Laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la capa de triazina cristalina está unida a la capa de metal o de óxido de metal.
4. Laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el laminado comprende una capa adhesiva entre la capa de triazina cristalina y la película de plástico.
5. Capa compuesta que comprende un sustrato, una capa barrera de metal o de óxido de metal y una capa de triazina cristalina comprendiendo un compuesto de triazina, la capa compuesta, cuando está laminada sobre el lateral de la capa de triazina cristalina con un adhesivo y una película de plástico pudiendo exhibir una resistencia de laminación de aproximadamente 2 N/25 mm (pulgada) o más, medido en una prueba de tensión de 90 grados a 30 mm/min.
6. Laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el laminado comprende un patrón impreso.
7. Laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la OTR medida en una atmósfera de 30 °C y una HR del 70 % es de aproximadamente 20 ml/m²·24h·MPa o menor para los laminados que comprenden BOPP como sustrato o aproximadamente 5 ml/m²·24h·MPa con PET como sustrato.
8. Laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la permeabilidad al vapor de agua (WVRT) medida en una atmósfera de 40 °C y una HR del 90% es de aproximadamente 2 g/m²·24h o menor para los laminados que comprenden BOPP como sustrato o aproximadamente 5 g/m²·24h o menor con PET como sustrato.
9. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la adhesión es de al menos 2,5 N/pulgada.
10. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la adhesión es de al menos 3 N/pulgada.
11. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el compuesto de triazina es melamina.
12. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la capa de metal o de óxido de metal es una capa de aluminio, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de silicio.
13. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el sustrato es plástico o papel.
14. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el sustrato es una película de plástico.
15. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la capa de sustrato es BOPP o PET.
16. Un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en el que hay presente un patrón o figura sobre la capa de triazina cristalina.
17. Procedimiento para la preparación de una capa compuesta, que comprende la etapa de aplicar una capa de triazina sobre un sustrato con una capa de metal o de óxido de metal mediante depósito de vapor de un compuesto de triazina, en el que el procedimiento comprende
 - a) aplicar a la capa de metal o de óxido de metal un compuesto adicional distinto de un compuesto de triazina, y
 - b) depositar con vapor el compuesto de triazina sobre la capa de metal o de óxido de metal, mientras que el compuesto adicional está, al menos en parte, en estado líquido.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el compuesto adicional es un compuesto polar.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el compuesto adicional es un compuesto polar escogido del grupo consistente en metanol, etanol, isopropanol, 1-propanol, dimetilsulfóxido, 1-pentanol, 1-butanol, acetona, metiletilcetona, ácido acético, ácido fórmico, formaldehído en agua, etanal, propanal, n-butilacetato, acetato de i-propilo, etilacetato, etilformiato, hexano, decano, tolueno y agua.
20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-19, en el que el compuesto adicional tiene una constante dieléctrica de aproximadamente 2,0 o mayor y de 100 o menor.
21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-21, en el que el compuesto adicional tiene una tensión superficial de 10 mN/m o mayor y de 70 mN/m o inferior.
22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-21, en el que el compuesto adicional tiene una presión de vapor de 0,01 kPa o más (medida a 25 °C) y de 100 kPa o menor.
23. Uso de un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 u obtenido con un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-22 para envasado flexible o rígido.
24. Uso de un laminado o capa compuesta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 u obtenido con un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17-22 para pantallas flexibles.
25. Aparato para depositar un metal u óxido de metal y una triazina al vacío sobre un sustrato, que comprende rodillos de bobinado y al menos una cámara de vacío con una parte de depósito de metal u óxido de metal y una parte de depósito de triazina, comprendiendo la parte de depósito de triazina un evaporador de triazina y una salida para aplicar un compuesto adicional.
26. Aparato para depositar una triazina al vacío sobre un sustrato, que tiene una capa de metal o de óxido de metal, que comprende rodillos de bobinado y al menos una cámara de vacío con una parte de depósito de triazina, comprendiendo la parte de depósito de triazina un evaporador de triazina y una salida para aplicar un compuesto adicional.

FIGURA 1

