

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 312**

51 Int. Cl.:

B41M 3/00 (2006.01)
B41M 7/02 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B41M 7/00 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B29D 7/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11733877 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2595816**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una estructura multicapa que comprende un sustrato, una capa de barrera orgánica cristalina, y un patrón impreso; y productos obtenidos**

30 Prioridad:

22.07.2010 EP 10170466

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2016

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**JAHROMI, SHAHAB;
LIEBREGTS, CONSTANTINUS SIMON MARIA y
BONEKAMP, KAREL FRANCISCUS HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 579 312 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

Procedimiento para la preparación de una estructura multicapa que comprende un sustrato, una capa de barrera orgánica cristalina, y un patrón impreso; y productos obtenidos

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para producir una estructura multicapa con un patrón impreso, a un procedimiento para producir materiales laminados con propiedades de barrera y un patrón impreso, al material laminado obtenido y al uso de los mismos.

Antecedentes de la invención

- 10 Se usan películas de plástico en materiales laminados y etiquetas o tapas para las industrias del envasado, la electrónica y otras. A menudo, tales películas y materiales laminados tienen características decorativas, como impresiones y/o características funcionales, como buenas propiedades de barrera tales como bajas tasas de transmisión de vapor de agua u oxígeno.

- 15 Para mejorar las propiedades de barrera de materiales laminados, a menudo se recubren películas de plástico con una o más capas. Sin embargo, es necesario que la adhesión entre las películas exteriores sea suficientemente alta. Se conocen materiales laminados, en una primera cara, con una película de plástico, por ejemplo películas de poliolefina, poliamida o poliéster, que se recubre con un metal u óxido de metal, como por ejemplo aluminio, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de silicio. La película con propiedades de barrera se lamina generalmente por ejemplo, con una película de poliolefina adicional mientras se usa un adhesivo, o con laminación por extrusión. Tales materiales laminados pueden tener buenas propiedades de barrera. Sin embargo, las capas de metal que se usan para potenciar las propiedades de barrera no son transparentes, provocan una preocupación ambiental ya que consumen grandes cantidades de energía para su deposición, provocan dificultades en el reciclaje y no pueden usarse en microondas. Las capas de óxido de metal que se usan para potenciar las propiedades de barrera se dañan fácilmente, son caras y requieren operarios de alto nivel para producir de manera fiable materiales laminados. Las películas de barrera del tipo de PVDC provocan preocupaciones ambientales debido a su contenido en cloro. Las películas de barrera del tipo de EVOH son altamente sensibles a la humedad. También se conocen capas de barrera orgánicas cristalinas, como de triazina, tales como melamina u otros compuestos orgánicos (véanse por ejemplo los documentos WO99/66097 o WO2010/003958). Estas capas son transparentes y reciclables. Sin embargo, parece que durante el procesamiento, como todas las capas de barrera, pueden verse impedidas las propiedades de barrera. Por tanto, es evidente una búsqueda continuada de materiales laminados con capas de barrera, porque los materiales laminados tienen y/o conservan buenas propiedades.

- 30 Para tapas, etiquetas retráctiles y similares, las propiedades de barrera no son el objetivo principal, pero es necesario que la impresión sea de alta calidad y soporte condiciones duras durante la aplicación de tapas, por ejemplo sobre botellas y las etapas de lavado posteriores, esto es difícil a menudo sobre una película desnuda. Por tanto, se usan imprimaciones y similares. Sin embargo, todavía se busca una mejora con respecto a la economía de tal impresión.

35 Sumario de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar una estructura multicapa que comprende al menos una película de plástico una capa orgánica cristalina y un patrón impreso.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un material laminado que tiene buenas propiedades de barrera y una buena fuerza de laminación, y que tiene un patrón impreso.

- 40 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un material laminado que tiene buenas propiedades de barrera y una buena fuerza de laminación, mientras se usa un adhesivo de laminación.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar una película recubierta con metal u óxido de metal que tiene un patrón impreso que es resistente a los abrasivos y soporta condiciones de alta humedad.

- 45 Se logran uno o más de los objetos anteriores con la presente invención, proporcionando un procedimiento para producir una estructura multicapa con un patrón impreso mediante

a) proporcionar un sustrato de película que tiene una capa de compuesto orgánico cristalino,

en el que el sustrato tiene opcionalmente una capa de metal u óxido de metal entre el sustrato de película y la capa de compuesto orgánico;

- 50 b) aplicar un patrón impreso mediante una pluralidad de rodillos de impresión en el que se realizan las siguientes etapas:

b1) opcionalmente, aplicar como primera capa una imprimación por toda la superficie,

b2) aplicar una o más capas de tinta sobre la película para obtener un patrón impreso, y

b3) opcionalmente, aplicar una capa de barniz de cobertura;

para obtener un sustrato de película con una capa de compuesto orgánico cristalino y un patrón impreso, en el que la tinta comprende un pigmento, un aglutinante y un disolvente, en el que el aglutinante comprende un poliuretano, poliamida o poli(butirato de vinilo).

- 5 La invención se refiere además a un material laminado que tiene una estructura multicapa que comprende un sustrato de película que tiene una capa de compuesto orgánico cristalino y opcionalmente una capa de metal u óxido de metal entre el sustrato de película y la capa de compuesto orgánico cristalino, teniendo dicha estructura multicapa (a) opcionalmente una imprimación que cubre sustancialmente toda la superficie de la capa de compuesto orgánico (b) un patrón impreso sobre la capa de compuesto orgánico cristalino o una imprimación, y (c) opcionalmente una
- 10 capa de barniz de cobertura.

Tal estructura multicapa, cuando se usan las tintas apropiadas y opcionalmente una y/u otra capa, es muy adecuada como envoltura de plástico, tapa, o puede procesarse fácilmente además para dar materiales laminados. Tales materiales laminados se usan por ejemplo en aplicaciones de envasado con gas de protección, el denominado envasado en atmósfera modificada (EAM). En este caso, el aire en el interior del envase se reemplaza por otros gases tales como N₂, CO₂, O₂ o una combinación de los mismos (que sea diferente de aire). Las propiedades de barrera del material laminado deben ser tales como para conservar estos gases modificados en el interior del envase durante un periodo de tiempo prolongado y, por tanto, ayudar a mantener frescos los alimentos en el interior del envase dando como resultado una vida útil ampliada de los artículos envasados.

- 15 Se logran además uno o más de los objetos anteriores con la presente invención, proporcionando un procedimiento según las reivindicaciones para producir materiales laminados con propiedades de barrera y un patrón impreso mediante

a) proporcionar un sustrato de película que tiene una capa de compuesto orgánico cristalino en el que el sustrato tiene opcionalmente una capa de metal u óxido de metal entre el sustrato de película y la capa de compuesto orgánico;

- 25 b) aplicar un patrón impreso mediante una pluralidad de rodillos de impresión en el que,

b1) aplicar como primera capa una imprimación por toda la superficie

para obtener un sustrato de película con una capa de compuesto orgánico cristalino y un patrón impreso, y

c) aplicar una película adicional,

para obtener un material laminado.

- 30 La invención se refiere además a un material laminado según las reivindicaciones que comprende un sustrato de película y una película de plástico adicional y entre una capa de compuesto orgánico cristalino, el material laminado que tiene un patrón impreso sobre la capa de compuesto orgánico cristalino y que comprende una imprimación que cubre sustancialmente toda la superficie de la capa de compuesto orgánico, imprimación sobre la que está presente el patrón impreso.

- 35 Tal material laminado tiene propiedades de barrera y durabilidad excepcionales. Además, los materiales laminados de la presente invención pueden usarse en envasado para aplicaciones para alimentos que pueden usarse en el microondas, y pueden reciclarse fácilmente.

Además, parece que la capa de compuesto orgánico cristalino cubierta con una imprimación directamente antes de la impresión no produce disminución o prácticamente no produce disminución de las características de barrera debido a la impresión. Generalmente, la impresión produce una disminución de las propiedades de barrera. El presente material laminado tiene buenas propiedades finales.

- 40 En una realización adicional según la invención, el procedimiento de laminación se realiza de tal manera que el sustrato multicapa se transporta por un rodillo de guiado más grande, y que a una película de plástico adicional se le proporciona el adhesivo.

45 Descripción detallada de la invención

Las películas que se usan en la industria del envasado, en particular en la industria del envasado de alimentos, tienen generalmente tanto fines protectores como decorativos. Para estos fines, está disponible una variedad de tecnologías. El aspecto decorativo se proporciona mediante impresión. Los dos métodos de impresión comunes en envases flexibles usando películas de plástico son flexografía y huecograbado.

- 50 Se proporciona impresión flexográfica teniendo un tambor central de guiado grande a cuyo alrededor están ubicados tambores de impresión más pequeños; siendo los tambores pequeños de un material de caucho. La película se somete a fuerzas mecánicas de curva relativamente pequeña, ya que el tambor interno grande determina la curva a

la que está sometida la película. Por otra parte, las fuerzas de presión son mayores que en el huecograbado, ya que los rodillos pequeños con los patrones de impresión ejercen presión en los lugares en los que va a imprimirse el patrón. Sin embargo, el rodillo es de material de caucho, lo que suaviza algo la presión. La presión ejercida es relativamente pequeña ya que demasiada presión puede dar como resultado una mala calidad de impresión. Las tintas en flexografía se basan generalmente en una mezcla de alcohol y acetato de etilo. Los disolventes basados en acetato de etilo sólo deteriorarían el rodillo de caucho. Generalmente, se usan varias estaciones de impresión (por ejemplo, con diferentes colores y diferentes patrones), y las tintas se secan en cierta medida, pero no totalmente, entre las diferentes estaciones de impresión. Esta tecnología de impresión se aproxima a la impresión húmedo sobre húmedo.

La impresión por huecograbado (también denominada rotograbado) se proporciona teniendo múltiples estaciones con tambores más pequeños; siendo los tambores de metal. La película se somete a fuerzas mecánicas de mayor curva, ya que cada vez los tambores más pequeños hacen que la película se curve a lo largo de un radio menor que el tambor grande en flexografía. Sin embargo, las fuerzas de presión son menores que en flexografía, porque la tinta está presente en pequeños rebajes en el rodillo de metal. Las tintas en huecograbado se basan generalmente por completo en acetato de etilo, ya que esto permite un secado de alta velocidad. Generalmente, cada capa aplicada se seca en un horno, lo que conduce a una impresión seco sobre seco sustancial.

Las tintas comprenden generalmente un aglutinante, un pigmento, aditivos y disolventes. La tinta usada en la invención comprende un pigmento, un aglutinante y un disolvente. El aglutinante es generalmente un polímero como poliuretano, poliamida (PA), (PVB) polivinilbutiral, (CAB) acetato-butirato de celulosa, (PVC) poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico) (PVA) y poli(acrilatos (componente acrílico). El aglutinante usado en la invención comprende un poliuretano, poliamida o poli(butirato de vinilo). Los pigmentos están ampliamente disponibles y generalmente son pigmentos concentrados dispersos en dispersantes. Los pigmentos pueden basarse en materiales inorgánicos tales como TiO_2 para tinta blanca o materiales orgánicos. Aditivos son por ejemplo ceras, agentes de flujo y dispersantes como nitrocelulosa. El disolvente es generalmente en la práctica o bien acetato de etilo o bien una mezcla de acetato de etilo y un alcohol.

A veces, se usa una imprimación sobre algunas películas; una imprimación consiste generalmente en un aglutinante, aditivos y disolvente. Una imprimación generalmente no contiene pigmentos y como tal es transparente (también denominada tinta transparente). A veces, se usa un barniz sobre el patrón impreso, protegiendo el patrón impreso. El barniz puede tener los mismos componentes que la imprimación. La aplicación de barniz puede ser necesaria, por ejemplo en aplicaciones en etiquetas (etiquetas tanto sensibles a la presión como envoltantes) mediante lo cual el área impresa puede someterse a condiciones muy húmedas durante el procedimiento de llenado y usos posteriores.

Las películas usadas más comúnmente, son películas termoplásticas como polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), poliamida orientada (OPA), poli(tereftalato de etileno), poliésteres orientados (PET), polietileno (PE), poli(ácido láctico) (PLA). A tales películas se les puede proporcionar una capa que tiene propiedades funcionales (propiedades de barrera para oxígeno y/o agua) como metales u óxido de metal. Tales capas proporcionan propiedades de barrera. Las películas de metal también proporcionan propiedades decorativas, como decoración metálica.

La imprimibilidad sobre películas desnudas, sobre películas metalizadas (películas con una capa de metal depositada en fase de vapor) o sobre películas con una capa de óxido de metal tienen cada una sus propios desafíos. Estos desafíos se agravan en caso de que sea necesario preservar las propiedades funcionales, a la vez que se obtiene buena adhesión de los patrones de tinta al sustrato o con cualquiera de las capas adicionales.

Los inventores han encontrado que una capa de compuesto orgánico cristalino, que tiene propiedades de barrera por sí mismo, puede tener las mismas propiedades funcionales, en combinación con un patrón impreso usando otras capas funcionales con propiedades protectoras. Sin embargo, estas características pueden depender del grosor de la capa del compuesto orgánico; el tipo de tinta; el tipo de método de impresión; el uso de una imprimación y el uso de un recubrimiento protector. Por tanto, a continuación en el presente documento se facilitan las enseñanzas de varias variantes diferentes, lo que lleva al experto a entender de qué manera pueden obtenerse buenos sustratos multicapa y materiales laminados para una variedad de usos, mientras se usa una capa de compuesto orgánico cristalino.

Por tanto, la presente invención proporciona una variedad de métodos para mejorar las prestaciones de películas con un patrón imprimible, y también comprende productos que pueden obtenerse con tales procedimientos.

Dependiendo de la tecnología usada, parecía que las tintas de impresión podían dañar la capa de compuesto orgánico, como una capa de melamina, en tal grado que se reducían las propiedades de barrera, y/o que se reducía la adhesión de la tinta al sustrato.

Por tanto, en una primera realización, se solucionó este problema aplicando una capa de triazina de aproximadamente 10 a 300 nanómetros. Generalmente, para propiedades de barrera, un grosor de aproximadamente 50 nanómetros parecía ser suficiente. A veces un grosor menor es suficiente, pero se mejoraron mucho las propiedades con capas de mayor grosor de compuesto de triazina. Así, preferiblemente, se usa un grosor

de aproximadamente 105 a 200 nm.

En una segunda realización, se solucionó este problema mientras se usa una técnica de impresión flexográfica y tintas de bajo impacto, usando menos del 50% en peso de alcohol como disolvente.

- 5 En una realización adicional, se solucionó el problema de la reducción de una o más propiedades provocado por la impresión, usando una imprimación por sustancialmente toda el área superficial de la película con la capa de compuesto orgánico cristalino. Esta solución es particularmente ventajosa, porque soluciona la mayor parte de los problemas de manera convencional. Se prefiere que la imprimación sea una capa de secado rápido que produce una capa cerrada continua. Puede ser útil tener un sistema de disolventes ajustado para optimizar la calidad de la capa de imprimación y el secado de la misma. En una realización preferida, el sistema de disolventes de la
- 10 imprimación que va a aplicarse sobre la capa de compuesto orgánico cristalino contiene una mezcla de disolventes de secado rápido y de secado más lento; preferiblemente, el sistema de disolventes comprende entre el 5-50% en peso de alcohol y entre el 50-95% en peso de acetato de etilo.

En una realización adicional, la impresión por huecogrado se aplica con el uso de tintas basadas en acetato de etilo.

- 15 En una realización adicional, una capa de compuesto orgánico cristalino de un grosor de entre 75-250 nm se combina con una capa de imprimación de 200 nanómetros a 3 micrómetros. Preferiblemente, se combinan capas de compuesto orgánico más delgadas con capas de imprimación relativamente más delgadas, y capas de compuesto orgánico más gruesas con capas de imprimación más gruesas. Para grosores de capa cristalina de entre 100-200 nm se usa preferiblemente una capa de imprimación de 0,3-0,6 gm^{-2} .
- 20 En una realización adicional, en particular en aplicaciones que no requieren propiedades de barrera de la capa de compuesto orgánico, el sustrato comprende una capa de metal, una capa de compuesto orgánico cristalino, un patrón de impresión y una capa de barniz de cobertura sustancialmente por toda la anchura de la película. El compuesto orgánico cristalino potencia la imprimabilidad, y la calidad del patrón impreso. En esta realización, preferiblemente la capa de compuesto orgánico cristalino tiene un grosor de aproximadamente 80 nanómetros o
- 25 menos. De esta manera, se impide la interferencia de color de la capa de compuesto orgánico cristalino y la capa metalizada. Además, preferiblemente, las tintas y la capa de barniz de cobertura tienen buena resistencia a la humedad.

El sustrato multicapa, preferiblemente con una imprimación por todo el sustrato de película puede usarse muy bien en materiales laminados con una película de plástico adicional.

- 30 En una realización adicional preferida de la presente invención, el material laminado comprende una capa de adhesivo entre la capa de triazina cristalina con el patrón de impresión y una película de plástico adicional.

Generalmente se producen materiales laminados en una estación de laminación. La película sobre la que se aplica el adhesivo generalmente se transporta por una pluralidad de rodillos para aplicar el adhesivo, y después de eso, se presiona la película con el adhesivo contra la segunda película que se guía por un rodillo de guiado más grande.

- 35 En una realización preferida según la invención, el procedimiento de laminación se realiza de tal manera que el sustrato multicapa se transporta por el rodillo de guiado más grande, y que a la película de plástico adicional se le proporciona el adhesivo. En este caso, se aplica el pegamento, que puede ser o bien sin disolvente o bien basado en disolvente, sobre la película sellante (por ejemplo de PE o CPP) y se lamina contra la película recubierta con compuesto orgánico. Este procedimiento se prefiere en particular, en caso de que el sustrato con la capa de
- 40 compuesto orgánico cristalino no comprenda un patrón impreso, porque por ejemplo no se requiere un patrón impreso, o el patrón impreso se imprime "en negativo" sobre la película de plástico adicional. La impresión en negativo es posible, pero generalmente menos preferida, porque la película adicional a menudo es más flexible, provocando dificultades en la impresión.

- 45 En una realización preferida la película recubierta con la capa orgánica cristalina se lamina entre otros dos sustratos, denominados materiales laminados triplex. Por ejemplo, se lamina un PET u OPA recubierto con melamina sobre una cara contra un OPP, que opcionalmente se imprime (en negativo), y sobre la otra cara contra una película sellante (por ejemplo de PE o CPP). Se ha encontrado que tales estructuras de material laminado tienen excelentes propiedades de barrera especialmente a alta humedad.

- 50 Como adhesivo, pueden usarse adhesivos basados en disolvente o sistemas sin disolvente. En una realización preferida de la invención, el adhesivo tiene una buena adhesión a las capas impresas, y tiene una alta resistencia. De manera adecuada, el adhesivo tiene una baja expansión, alta Tg, alta densidad de reticulación y una alta barrera al agua intrínseca. Los ejemplos de adhesivos incluyen diversos tipos de resinas curables con UV o de manera térmica basadas en acrilatos, resinas epoxídicas, isocianatos (uretanos) y poliéster. Se prefieren particularmente los adhesivos basados en poliéster.

- 55 En una realización adicional, se extruye una película directamente sobre la capa de compuesto orgánico cristalino que opcionalmente puede tener un patrón de impresión. En este caso, no es común la impresión en negativo, y un

- 5 sustrato con una capa de compuesto orgánico cristalino y se prefiere o bien una imprimación, o bien un barniz por toda la superficie del sustrato. La laminación por extrusión directa se realiza preferiblemente a una temperatura relativamente baja. Una temperatura baja ahorra energía y mejora las características de barrera. Generalmente, se realiza laminación por extrusión a aproximadamente 400°C para oxidar la película extruida para mejorar la adhesión en otros sistemas. Pareció que no es necesaria una temperatura tan alta, de modo que, preferiblemente, se realiza la laminación por extrusión a una temperatura de aproximadamente 350°C o menor, incluso más preferible de aproximadamente 300°C o menor, y lo más preferido de aproximadamente 200°C o mayor.
- 10 En una realización preferida de la invención, el material laminado con propiedades de barrera puede sellarse. Esto puede lograrse laminando la película recubierta con compuesto orgánico contra sellantes basados en polietileno (PE) o polipropileno colado (CPP). También es posible que un sustrato portador, sobre el que se deposita el compuesto orgánico cristalino, puede sellarse por una cara, tal como BOPP sellable. También es posible que el sustrato portador con compuesto orgánico cristalino y opcionalmente un patrón impreso se recubra con un denominado recubrimiento de sellado en caliente. Estos últimos dos ejemplos se denominan aplicaciones de monobanda.
- 15 Preferiblemente el sustrato multicapa, cuando se lamina en la cara de la capa de compuesto orgánico cristalino con la imprimación y una impresión, con un adhesivo y una película de plástico puede presentar una fuerza de laminación de aproximadamente 98,4 N/m (2,5 N/pulgada) o más, más preferiblemente de aproximadamente 118 N/m (3 N/pulgada) o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente 138 N/m (3,5 N/pulgada) o más tal como se mide con un aparato de ensayos de tracción a 0,5 mm/s (30 mm/min) y a 90 grados. Generalmente, el límite superior de la fuerza de laminación no es crítico, pero generalmente, esto será de aproximadamente 787 N/m (20 N/pulgada) o menos. La laminación de la capa de material compuesto para ensayos se realiza preferiblemente con un adhesivo de uretano apropiado y se lamina con una película de polietileno delgada de 30-100 µm o películas de CPP con un intervalo de grosor similar. El grosor preciso no tiene una influencia sustancial sobre el valor umbral; en cuanto se observe influencia, debe realizarse el ensayo con un polietileno de 50 µm; y si CPP está definiendo el valor, CPP de 50 µm (polipropileno colado). Después de eso, puede medirse la fuerza de laminación de las dos películas, y puede observarse el modo de fallo. Un adhesivo apropiado es un adhesivo que tiene tal fuerza de adhesión que no se observa el modo de fallo sobre la capa de adhesión. 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 ese caso como valor para la adhesión.
- 20 La capa de compuesto orgánico según la invención puede comprender en principio, cualquier compuesto orgánico. Un compuesto orgánico preferido es un compuesto de triazina cristalino tal como por ejemplo melamina, melam, melem y melón.
- 25 El compuesto orgánico tiene preferiblemente una presión de vapor de aproximadamente 1 Pa (0,01 mBar) o mayor a 30°C por debajo de su temperatura de descomposición. Preferiblemente, la presión de vapor es de aproximadamente 10 Pa o mayor. Generalmente, la presión de vapor será de aproximadamente 1000 Pa (100 mBar) o menor.
- 30 Para obtener propiedades de barrera mejoradas, el compuesto debe ser cristalino, y tener una $T_m > 50^\circ\text{C}$, preferiblemente $>100^\circ\text{C}$. Para proteger la actividad de alúmina, se prefiere que el compuesto orgánico tenga una T_m (o T_g o una transición de fases de caucho a plástico), de 70°C o más, preferiblemente 100°C o más.
- 35 El M_w del compuesto orgánico en general será menor de 1000. Preferiblemente, el compuesto orgánico no polimeriza sobre la superficie, ya que eso provoca problemas de procesamiento sustanciales. Además, el compuesto orgánico preferiblemente es no alifático (por tanto, tiene grupos éter, éster, amida, cetona y similares) de tal manera que el compuesto es suficientemente polar como para adherirse bien al sustrato.
- 40 La presión de saturación es preferiblemente de más de 4 veces la raíz cuadrada de la masa molar del compuesto dividida entre la temperatura absoluta a la que se evapora el compuesto en el calentador.
- 45 El calor específico de sublimación es preferiblemente de aproximadamente 0,5 kJ/g o mayor, preferiblemente de aproximadamente 0,6 kJ/g o mayor. Generalmente, el calor específico de sublimación es preferiblemente de aproximadamente 2 kJ/g o menor, más preferiblemente de aproximadamente 1,5 kJ/g o menor, y lo más preferible de aproximadamente 1,2 kJ/g o menor.
- 50 En una realización adicional preferida, el compuesto orgánico comprende uno o más grupos que tienen la capacidad para formar enlaces de hidrógeno, tales como por ejemplo -NH₂, -OH, -COOH, -NRH y similares.
- En una realización adicional preferida, el compuesto orgánico comprende grupos cíclicos, tales como uno o más grupos aromáticos, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexilo, adamantano o ciclohexenilo; se prefieren uno o más grupos aromáticos.
- 55 En una realización adicional preferida, el anillo cíclico comprende un átomo heterogéneo como oxígeno, azufre y preferiblemente nitrógeno como pirimidina.

En una realización adicional preferida el compuesto orgánico comprende dos anillos aromáticos que se unen entre sí mediante una unidad de espaciador flexible. La unidad de espaciador flexible puede contener grupos -NH- o -CH₂-.

Los ejemplos de compuestos distintos de triazina adecuados incluyen derivados de pirimidin-triona, piran-2,4,6-triol, bupiridina, naftalenoheptol, diamino-dihidro-oxo-pirimidina, mio-inositol, diazo-espiro-decano-triona, bencenotriol, ácido ciclohexanotricarboxílico, ácido hidroxibenceno-carboxílico, ésteres del ácido piridindicarboxílico, 9-metilantraceno, 9-metilcarbazol, dibenzotiofeno, ácido nonanodioico, 4,4'-azoxianisol, 4-hidroxibenzaldehído, trifenilamina, 4,4'-diclorodifenilsulfona, ácido adípico, p-fenilfenol, p-aminofenol, acetoacetato de aluminio, ácido 3-hidroxibenzoico y ácido tereftálico.

En una realización preferida de la invención, el compuesto orgánico cristalino es una triazina que puede comprender en principio, cualquier compuesto de triazina, por ejemplo melamina, melam, melem o melón. Preferiblemente, el compuesto de triazina es melamina.

La capa de compuesto orgánico puede proteger la capa de metal (en particular alúmina) frente a la desactivación. Las capas de alúmina no protegidas requieren tratamiento corona después de algunos meses de almacenamiento, en caso de que un convertidor quiera producir un material laminado. Parece que la capa orgánica supera la necesidad de realizar un tratamiento corona, ahorrando de ese modo dinero, y acelerando el procedimiento de laminación.

En una realización preferida, la capa de compuesto orgánico también mejora las propiedades de barrera. La capa de compuesto orgánico ayuda a proteger la capa de metal u óxido de metal frente al impacto de procedimientos de impresión tanto con rodillos blandos como con rodillos duros que se usan para imprimir películas, lo que se mejora adicionalmente según la presente invención.

En una realización adicional preferida, la capa orgánica mejora además la imprimibilidad, no sólo protegiendo la capa de metal u óxido de metal, sino también porque es un compuesto con mejores características de imprimibilidad intrínseco.

El grosor de la capa de compuesto orgánico cristalino tal como se forma sobre el sustrato en la etapa de deposición en fase de vapor depende de su fin pretendido, y por tanto puede variar dentro de límites amplios. Preferiblemente, el grosor de la capa es de aproximadamente 400 nm o menos, más preferiblemente de aproximadamente 250 nm o menos. El grosor mínimo es preferiblemente de aproximadamente 2 nm o más, más preferiblemente de aproximadamente 10 nm o más, e incluso más preferido de aproximadamente 75 nm o más ya que tal grosor mejora las propiedades protectoras. El grosor puede ser, por ejemplo, de entre aproximadamente 105 y aproximadamente 200 nm como, por ejemplo, de aproximadamente 200 o aproximadamente 150 nm.

Para la aplicación que implica impresión sobre películas metalizadas, los intervalos adecuados incluyen entre 5 y 80 nm, preferiblemente entre 10 y 70 nm, e incluso más preferible entre 20 y 60 nm. En aplicaciones que implican el uso de sólo un compuesto orgánico como recubrimiento que proporciona propiedades de barrera, el grosor es preferiblemente tal como se describió anteriormente, de aproximadamente 75 a aproximadamente 250 nm. Para películas recubiertas con óxido de metal, tales como óxido de aluminio, óxido de silicio o una combinación de los mismos, los intervalos adecuados son de entre 20 y 300 nm y más preferiblemente 60-200 nm.

La capa de compuesto orgánico cristalino puede ser una única capa, sin embargo también es posible que sobre la capa de triazina cristalina estén presentes capas adicionales, por ejemplo una capa adicional de compuesto orgánico, una capa de polímero adicional y/o una capa de resina curada. En una realización preferida, se depositan diferentes compuestos orgánicos en un bombeo y de manera secuencial unos encima de otros. En una realización, en un bombeo se deposita en primer lugar melamina y posteriormente melam encima de la melamina.

En una realización adicional en un bombeo se aplica en primer lugar un compuesto orgánico cristalino, tal como melamina o melam, y posteriormente se deposita una capa recubierta con metal u óxido de metal encima del compuesto orgánico cristalino. La película sobre la que se deposita el compuesto cristalino es preferiblemente una película de PET que opcionalmente puede recubrirse previamente con una capa de recubrimiento desprendible. Puede usarse el producto final en procedimientos tales como metalización por transferencia usados, por ejemplo, para aplicaciones en etiquetas y tapas sobre papel.

Las propiedades de barrera y / o la adhesión de la capa de compuesto orgánico pueden mejorar si el sustrato (antes de aplicar la capa de compuesto orgánico cristalino) se trata en primer lugar con una capa de imprimación. Como imprimación pueden usarse diversos tipos de compuestos. Los ejemplos incluyen monómeros curables con UV tales como acrilatos y resinas epoxídicas y diversos tipos de resinas termoestables tales como resinas epoxídicas, isocianatos o adhesivos basados en poliéster. También es posible usar métodos de deposición en fase de vapor (CVD) para aplicar la imprimación tal como Parylene. La aplicación de la imprimación puede producirse en línea (en la cámara de vacío) aplicando en primer lugar la imprimación, por ejemplo mediante vaporización, atomización o CVD seguida por deposición del compuesto orgánico, o fuera de línea, es decir aplicando la imprimación fuera de la cámara de vacío. La combinación de métodos en línea y fuera de línea usando diferentes tipos de imprimaciones y adhesivos también es posible. Para lograr mayores propiedades de barrera, este procedimiento puede repetirse muchas veces para producir una estructura de material compuesto que consiste en el sustrato base (por ejemplo

PET), imprimación, capa de triazina, imprimación, compuesto orgánico capa, imprimación, etcétera.

En caso de que se aplique una capa de compuesto orgánico sobre una capa de metal u óxido de metal, puede ser preferible aplicar un tratamiento de plasma tal como se describe por ejemplo en el documento WO2009/121685, y/o un promotor de la adhesión tal como se describe en el documento WO2009/12878.

- 5 En el documento WO2004/101662, se describe una capa que comprende triazina y un procedimiento para producir tal capa. En el documento WO2004/101662, se describe un procedimiento en el que en una etapa de deposición en fase de vapor se deposita un compuesto de triazina, preferiblemente melamina, sobre un sustrato, a presión reducida, siendo la temperatura del sustrato inferior a la temperatura de la triazina vaporizada. Otras referencias son los documentos WO2009/12878; WO2008/92553; WO2008/83934 y WO2010/03965.

- 10 Preferiblemente, la imprimación comprende un aglutinante formador de película y un disolvente.

Preferiblemente, el barniz comprende un aglutinante formador de película y un disolvente.

- 15 El aglutinante formador de película comprende preferiblemente un polímero, que puede ser reticulable o sustancialmente no reactivo. Para impresión flexográfica, el polímero es preferiblemente sustancialmente no reactivo. Para impresión por rotogravado, el polímero preferiblemente es sustancialmente reactivo. La mezcla reactiva consiste preferiblemente en sistemas bicomponente basados en poliuretano y/o polialcoholes e isocianato como agente de reticulación.

- 20 En una realización de la invención, como disolvente en la composición de resina se prefiere tener una baja cantidad de agua. Preferiblemente, la cantidad de agua en el disolvente es de aproximadamente el 4% en peso o menos, preferiblemente de aproximadamente el 1% en peso o menos. Se prefiere además tener también una baja cantidad de compuesto de alcohol. Preferiblemente, la cantidad de compuesto de alcohol es de aproximadamente el 20% en peso o menos, preferiblemente, de aproximadamente el 10% en peso o menos. Preferiblemente, los disolventes comprenden disolventes basados en hidrocarburos. Los disolventes basados en hidrocarburos adecuados incluyen; xileno, etilbenceno, fracciones de nafta, tolueno, n-hexano, octano y similares. Otros disolventes adecuados incluyen ésteres como acetato de etilo, acetato de metoxi-propilo, éster dietílico del ácido butanodicarboxílico, cetonas como etil-metil cetona, acetona y similares. Sin embargo, los ésteres y las cetonas pueden preferirse menos ya que pueden afectar adversamente a la capa de triazina. Los ésteres y las cetonas están presentes preferiblemente en aproximadamente el 20% del disolvente o menos, más preferiblemente en aproximadamente el 10% en peso del disolvente o menos.

- 25 En otra realización de la invención, las tintas comprenden una cantidad sustancial de alcohol, como por ejemplo de entre el 20% en peso y el 60% en peso.

- 30 En la invención, el aglutinante comprende un poliuretano, poliamida o poli(butirato de vinilo). Polímeros (adicionales) adecuados son un poliéster, poliéter, polímero acrílico, policarbonato, polihidrocarburo o mezclas y/o copolímeros de estos. Los ejemplos adecuados de tales polímeros incluyen, pero no se limitan a, resinas alquídicas y alquídicas modificadas; siendo las resinas alquídicas modificadas resinas alquídicas acriladas o epoxidadas, poliéster saturado; poliéster modificado con componente acrílico; poliamida; resina acrílica, poliéteres (como poli(óxido de etileno); poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano, poli(metil)tetrahidrofurano, copolímeros de óxido de etileno-óxido de butileno, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno); policarbonato; copolímeros de PC-PPO; TMP-tri/hexa-caprolactona; pentaeritritol alcoxilado, BPA etoxilado, resina de acrilamida; resinas acrílicas OH-funcionales; epoxi-ésteres; resina fenólica epoxi-funcional o poliéster-resina fenólica; polibutileno hidroxilado, resinas C9 hidroxiladas, resinas C5 hidroxiladas y resinas de hidrocarburos injertadas con anhídrido de ácido maleico. Además, pueden usarse polímeros basados en materiales naturales como oligómeros de celulosa.

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del polímero adicional es de aproximadamente 50000 o menor, preferiblemente de aproximadamente 20000 o menor, y aproximadamente 500 o mayor, preferiblemente de aproximadamente 1000 o mayor.

- 45 Los ejemplos adecuados de resinas no reticulables son por ejemplo resinas acrílicas, metil-celulosa, resinas de hidrocarburos (agentes de pegajosidad), y similares.

- 50 Como aditivos, la composición de imprimación para impresión puede comprender estabilizadores, agentes de flujo, agentes humectantes, agentes de apantallamiento, agentes colorantes, agentes antibloqueo, promotores de la adhesión, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes como materiales fluorados, fluidos de silicio, polímeros acrílicos, agentes de pegajosidad para hacer que la película pueda sellarse y similares. Estos aditivos generalmente constituirán aproximadamente el 0,1% en peso o más de la composición de resina, a menudo aproximadamente el 1% en peso o más. Generalmente, la cantidad será de aproximadamente el 20% en peso o menos, preferiblemente de aproximadamente el 10% en peso o menos.

- 55 En caso de una resina reticulable, la composición de imprimación para impresión puede contener un catalizador para aumentar la velocidad de curado y/o reducir la temperatura de curado.

Generalmente, la viscosidad de la composición de imprimación para impresión a 23°C dependerá del tipo de método de impresión (por ejemplo flexografía frente a rotograbado) y puede ser de aproximadamente 0,001 Pa.s o mayor, preferiblemente de aproximadamente 0,01 Pa.s o mayor. Generalmente, la viscosidad será de aproximadamente 1 Pa.s o menor, preferiblemente de aproximadamente de 0,1 Pa.s o menor tal como se mide en un viscosímetro.

- 5 La composición de imprimación para impresión puede aplicarse con una recubridora de huecograbado o mediante otros medios conocidos. Preferiblemente, la composición de imprimación para impresión se aplica a un grosor de aproximadamente 100 nm o más, preferiblemente de aproximadamente 1 mm o más. Generalmente, el grosor será de aproximadamente 100 µm o menos, preferiblemente de aproximadamente 10 µm o menos. Un grosor adecuado (como imprimación seca) puede ser por ejemplo de aproximadamente 0,4, 0,7, 1,0, 1,5, 2, 3 ó 4 µm.

- 10 Puede lograrse el secado mediante calentamiento del sustrato con la composición de resina en un horno, o mediante irradiación con infrarrojos, o mediante purgado del disolvente orgánico.

- 15 Tal como se explica, el sustrato con la capa de melamina cristalina puede imprimirse con métodos conocidos en la técnica tales como por ejemplo impresión flexográfica, por huecograbado (o tipográfica). Según esta invención, a la capa de triazina cristalina se le proporciona preferiblemente en primer lugar una capa de imprimación para impresión sustancialmente por toda el área de la película, directamente antes de aplicar la impresión figurativa. Pueden usarse los siguientes tipos de tintas: tintas UV; tintas EB (haz de electrones); tintas de PVB (polivinilbutiral); tintas de PVC (poli(cloruro de vinilo)); tintas NC y tintas de poliamida.

- 20 Se prefieren más tintas UV para flexografía que para huecograbado, debido a la viscosidad. La tinta puede tener una viscosidad demasiado alta para huecograbado y por tanto la tinta no podría alcanzar todos los orificios en la placa de huecograbado.

- 25 La tinta para serigrafía curable con UV es un sistema sólido al 100%: es decir, esencialmente no contiene disolvente que deba evaporarse durante la fase de curado. El curado tiene lugar a través de la interacción de los componentes de la tinta y una fuente de luz UV (ultravioleta) intensa en un secador. Las tintas al disolvente pueden tener mejor cobertura, y son relativamente económicas, a la vez que tienen buena durabilidad. Las tintas curables con UV tienen la ventaja de que carecen de COV, un curado rápido y excelente valor de color. Algunas desventajas pueden ser: La tinta no puede aplicarse sobre todos los sustratos, no puede imprimirse sobre sustratos oscuros; la durabilidad en exteriores puede ser limitada, pueden ser menos adecuadas para altos niveles de abrasión; tienden a ser menos flexibles, y son más sensibles a procedimientos de curado apropiado.

- 30 Las tintas EB son adecuadas también. Ambos sistemas UV y EB usan normalmente materiales de acrilato (aunque están disponibles otras químicas especiales) que se curan mediante polimerización por radicales libres. En el caso de curado con UV, se absorbe la luz UV por productos químicos denominados fotoiniciadores. Estos materiales convierten la luz UV en radicales libres. Los radicales libres hacen que los materiales de acrilato reaccionen químicamente y formen polímeros acrílicos. En el curado con EB, no es necesario un fotoiniciador. La energía de los electrones es suficiente para hacer que polimericen directamente los materiales de acrilato mediante la apertura de los enlaces de acrilato para formar radicales libres. Estos radicales atacan entonces los enlaces de acrilato restantes hasta que se logra que se complete la reacción. Las tintas, recubrimientos y adhesivos de curado con UV y curado con EB, cuando se formulan, se aplican y se curan apropiadamente, pueden satisfacer las necesidades de muchas aplicaciones. La química de EB satisface más fácilmente las necesidades de aplicaciones con poco olor, poco gusto residual. Para películas gruesas, colores opacos y curado a través de película, EB es más apropiado. Las tintas UV/EB son bastante comunes en el envasado de alimentos. Las tintas UV se usan principalmente para aplicaciones en etiquetas. El potencial de migración de fotoiniciadores peligrosos al interior del envase limita el uso de tales tipos de tintas.

- 35 Las tintas de PVB también pueden usarse tanto en flexografía como en huecograbado, ya que son muy solubles en alcoholes, y parcialmente solubles en ésteres. Polivinilbutiral (PVB): las tintas basadas en resinas de PVB se usan ampliamente para impresión en retorta por su adhesión eficaz y estabilidad frente al calor: las resinas funden a aproximadamente 110°C (230°F) pero las moléculas son estables hasta aproximadamente 250°C/482°F. Las tintas de PVB tienen algunas desventajas: la más importante es la incompatibilidad entre los promotores de la adhesión usados en tintas de PVB y la nitrocelulosa (NC). Los impresores que usan tintas tanto de NC como de PVB deben limpiar meticulosamente las prensas y los equipos auxiliares (mangueras, bombas de tinta, depósitos de tinta, cilindros, etc.) entre ejecuciones para evitar una mala calidad de impresión.

- 45 Las tintas de PVC son menos adecuadas en flexografía, y más adecuadas en huecograbado. Se han usado desde hace mucho tiempo copolímeros de PVC en tintas para aplicaciones en retorta en Europa. Estas tintas no requieren promotores de la adhesión y actúan sobre películas lisas y recubiertas, proporcionando excelentes resultados de impresión y pueden laminarse con la mayor parte de adhesivos. Sin embargo, existen dos desventajas: las tintas de PVC sólo son solubles en ésteres y cetonas, haciendo que sean inadecuadas para impresión flexográfica. El contenido en cloro también hace que sea difícil y caro desechar las tintas de PVC, normalmente se requiere incineración a alta temperatura.

Las tintas de nitrocelulosa (tintas NC) son muy adecuadas para flexografía y para huecograbado. Las tintas basadas

en nitrocelulosa son la referencia global moderna para la mayor parte de la flexografía y la impresión por huecogrado; Sin embargo, no son adecuadas para aplicaciones en retorta porque NC se degrada a altas temperaturas. Estas tintas también requieren normalmente co-aglutinantes de PU y PA.

5 Se usan aglutinantes de PA tanto en flexografía como en huecogrado. Las poliamidas (PA) son resinas para tintas convencionales en Norteamérica, usadas normalmente con co-resinas de acetato-butilato de celulosa (CAB) y PVB. Las tintas de PA proporcionan buena fuerza de unión sobre muchos sustratos y excelente imprimibilidad; son adecuadas tanto para flexografía como para impresión por huecogrado. Comparten las limitaciones de las resinas de PVB ya que también requieren promotores de la adhesión, que hacen que las tintas de PA sean incompatibles con NC.

10 Pueden usarse aglutinantes de poliuretanos (PU) tanto para flexografía como para huecogrado. Las resinas de PU en uso actualmente se emplean principalmente como co-aglutinantes en sistemas de NC, PVB y PVC.

Los aglutinantes para las tintas pueden ser iguales que los aglutinantes para la imprimación tal como se describió anteriormente.

15 El color de un sistema de tinta se crea usando pigmentos o colorantes. Normalmente, los pigmentos son insolubles, mientras que los colorantes son solubles, aunque a veces estos términos se usan de manera intercambiable en la bibliografía comercial. Los pigmentos para tinta son tanto inorgánicos como orgánicos. La mayor parte de las tintas blancas contienen dióxido de titanio como pigmento; el color negro se crea con negro de carbono. Se usan pigmentos metálicos como polvo de aluminio (bronce de aluminio) y polvo de aleación de cobre-zinc (bronce de oro) en tintas novedosas con plata y oro. Pigmentos inorgánicos variados proporcionan efectos luminiscentes y nacarados.

20 Pigmentos o colorantes adecuados para tintas de impresión son por ejemplo amarillo de diarilida, bencimidazolona (amarillo o rojo), disazopirazolona (naranja), naftol (rojo), triarilcarbonio (rojo o azul), ftalocianina de Cu (azul o verde).

25 El sustrato comprende un material que sirve como portador, y este será generalmente un plástico o papel en forma de una película o banda.

En envases flexibles para alimentos se usan generalmente dos tipos de estructura de película de polímeros; monobanda y multicapa. En las aplicaciones de monobanda, el compuesto de triazina se recubre sobre una película sellable. La función de sellabilidad sobre la película o bien se induce mediante un procedimiento de co-extrusión durante la producción de la película o aplicando recubrimientos tales como componentes acrílicos. Para aplicaciones en etiquetas sensibles a la presión, la película puede recubrirse con pegamentos sensibles a la presión. Sobre la cara recubierta con triazina, pueden aplicarse diversos tipos de tintas. Preferiblemente, la cara recubierta con triazina se sobrelaca mediante un barniz. En las aplicaciones multicapa, la película recubierta con triazina se lamina contra una o más películas que pueden opcionalmente imprimirse en negativo. Alternativamente, la capa de impresión se aplica directamente sobre la película recubierta con triazina. La laminación puede llevarse a cabo mediante laminación por extrusión/recubrimiento, sin disolvente o basada en disolvente.

40 La película de sustrato puede consistir en un material homogéneo, o puede en ser en sí mismo no homogénea o un material compuesto. La película de sustrato puede comprender diversas capas. Preferiblemente, la película comprende un material polimérico. Ejemplos de compuestos poliméricos son compuestos termoplásticos y compuestos termoendurecibles. Los ejemplos adecuados de compuestos termoplásticos incluyen poliolefinas, copolímeros de poliolefina, poli(alcohol vinílico), poliestirenos, poliésteres y poliamidas. Los ejemplos adecuados de tales polímeros incluyen polietileno (PE) HD o LD, polietileno LLD, copolímeros de etileno-propileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, poli(ácido láctico), polipropileno (PP) y poli(tereftalato de etileno) (PET). Estos compuestos termoplásticos se usan a menudo en forma de una película, o bien tal cual o bien orientada; tal orientación puede ser biaxial, tal como por ejemplo película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), poliamida orientada biaxialmente (BOPA) y poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente (BOPET). La película también puede comprender una capa de papel.

Los materiales de envases flexibles se basan generalmente en película u hoja como materiales, a continuación en el presente documento denominados película.

50 La estructura multicapa según la invención, en particular aquellas con una película como sustrato pueden usarse tal cual, pero también pueden aplicarse sobre plástico, papel, cartón, y similares.

La estructura multicapa, opcionalmente procesada adicionalmente por ejemplo mediante laminación, puede aplicarse como o a cualquier clase de materiales de envasado, por ejemplo papel, hoja y películas. El material de envasado protege muy bien su contenido frente a oxígeno por ejemplo, aumentando de esta manera la vida útil por ejemplo de productos alimenticios o productos para el cuidado personal, productos farmacéuticos o protegiendo componentes electrónicos frente al ataque por parte de oxígeno.

En una realización de la invención, la estructura multicapa forma parte de un envase para productos alimenticios y

de bebida. Los productos alimenticios y de bebida adecuados incluyen, pero no se limitan a granos de café o granos de café molidos, cerveza, zumos de frutas, salsa de tomate, leche, queso, alimentos preparados y similares.

En una realización adicional, los envases comprenden un sustrato de PET, capa de triazina cristalina, capa de poliolefina, capa de papel o cartón y una capa de poliolefina adicional.

- 5 En una realización adicional, los envases comprenden un sustrato de PET, BOPP, OPA o PLA, una capa de óxido de aluminio, una capa de melamina, opcionalmente un patrón de impresión sobre la capa de melamina, una capa de adhesivo, una capa sellante tal como PE, CPP u OPA/PPP.

10 En otra realización de la invención, la estructura multicapa o el material laminado se usa en o sobre pantallas u otros productos electrónicos, preferiblemente productos electrónicos flexibles. Un ejemplo de un producto electrónico flexible es una pantalla flexible.

La capa de material compuesto según la invención tiene propiedades de barrera favorables, por ejemplo una baja tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y una baja tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR), y es suficientemente resistente al desgaste.

15 La OTR se mide generalmente en una atmósfera de 20 - 30°C y HR de entre el 0% y el 85%. Los valores preferidos dependen generalmente del sustrato. En caso de que el sustrato sea polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), la OTR será generalmente de aproximadamente 400 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, preferiblemente de aproximadamente 300 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos e incluso más preferido de aproximadamente 200 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos. Generalmente, en caso de BOPP, la OTR será de aproximadamente 20 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o mayor, y por ejemplo puede ser aproximadamente 50 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o mayor. La OTR puede medirse con un aparato adecuado, tal como por ejemplo con un aparato OXTRAN 2/20 fabricado por Modern Control Co. En caso de que el sustrato sea película una de PET, la OTR será generalmente de aproximadamente 50 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, preferiblemente de aproximadamente 30 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos e incluso más preferido de aproximadamente 10 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos. Generalmente, en caso de PET, la OTR será de aproximadamente 0,3 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o mayor, y por ejemplo puede ser de aproximadamente 0,5 ó 1 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o mayor.

25 La permeabilidad al vapor de agua (WVTR) puede medirse con un aparato PERMATRAN 3/31 fabricado por Modern Control Co, en una atmósfera de 25 - 40°C y HR de entre el 50 y el 90%. Los valores preferidos dependerán del sustrato. Por ejemplo para BOPP, la WVTR es generalmente de aproximadamente 3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, preferiblemente de aproximadamente 2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, y más preferiblemente de aproximadamente 1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos. Generalmente, la permeabilidad al vapor será de aproximadamente 0,1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o más, por ejemplo de aproximadamente 0,2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o más. Por ejemplo para PET, la WVTR es generalmente de aproximadamente 8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, preferiblemente de aproximadamente 7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos, y más preferiblemente de aproximadamente 4 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o menos. Generalmente, la permeabilidad al vapor será de aproximadamente 0,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o más, por ejemplo de aproximadamente 2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}$ o más.

35 Preferiblemente, el material laminado tiene una OTR y WVTR también para otros sustratos, que cumple con los valores facilitados en los dos párrafos anteriores.

40 En una realización, el material laminado comprende una película de PET o BOPP como sustrato, una capa de triazina cristalina como capa de barrera, opcionalmente una capa de óxido de metal tal como óxido de aluminio, comprendiendo además el material laminado sobre la capa de triazina cristalina una imprimación de impresión que cubre sustancialmente toda el área de la película recubierta con triazina, y un patrón o figura y un adhesivo y sobre el mismo una película adicional, que puede ser una película de poliolefina, tal como preferiblemente una película de PE. En otra realización preferida, la película de poliolefina tiene impresión en negativo en vez de impresión directa sobre la capa de triazina.

45 La capa orgánica cristalina puede depositarse mediante deposición térmica, calentamiento con infrarrojos, calentamiento con microondas. Las capas de metal u óxido de metal pueden depositarse mediante evaporaciones térmicas (tanto con haz de electrones o ambos tipos), pulverización catódica, deposición química en fase de vapor inducida por plasma (PECVD) o evaporación asistida por plasma. Para la deposición de óxido de aluminio, preferiblemente se usa la evaporación asistida por plasma.

50 En caso de que se aplique una capa de compuesto orgánico sobre una capa de metal u óxido de metal, puede ser preferible aplicar un tratamiento de pulverización catódica tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO2009/121685, un tratamiento con plasma con condiciones tal como se describe en el documento WO2009/121685 (pero sin la pulverización catódica), y/o un promotor de la adhesión tal como se describe en el documento WO2009/12878.

55 Las capas recubiertas con óxido de aluminio son en general quebradizas y no imprimibles. Se ha encontrado que la aplicación de una capa de compuesto orgánico cristalino, preferiblemente un compuesto de triazina, y más preferible de melamina o melam, proporciona una barrera potenciada al oxígeno y al agua e induce imprimibilidad. El grosor más preferido de una capa de melamina cristalina como recubrimiento sobre una capa de AlOx es de entre 60-80 nm.

La invención se dilucidará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos de referencia 1-3 y experimentos comparativos A-B

Se trató con plasma una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de 37 μm y se recubrió con melamina a un vacío de 50 mPa. La velocidad de película era de 5 m/s.

- 5 Después de eso, se trataron las películas tal como se describe en la tabla 1; y en la medida en que era aplicable, se imprimieron en una máquina de impresión con 6 rodillos; se usó el primero para aplicar una imprimación basada en el 50/50% en peso de acetato de etilo/etanol que tenía un aglutinante basado en poliuretano. En el ejemplo 1, se imprimió esta imprimación por toda el área de la película.

- 10 Además se imprimieron las películas con letras (tinta negra), y una foto en color (tres colores); el 6° rodillo estaba inactivo.

Se laminaron las películas con una película de plástico (BOPP) adicional mientras se usaba un adhesivo de uretano, basado en disolvente con acetato de etilo como disolvente.

Se midió la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) con un aparato OXTRAN® 2/20 fabricado por Modern Control Cop. en una atmósfera de 23°C y HR del 0 y el 85%. En la tabla 1, se facilitan los resultados.

- 15 Tabla 1

Experimento	1	2	A	B	3
Muestra	Con imprimación e impresa	Sin imprimación pero impresa	Sin melamina	Sin impresión	Con imprimación en la superficie del área de impresión real sólo, e impresa
Transmisión de oxígeno, HR del 0% en $(\text{cm}^3\text{mm}^{-1}(\text{m}^{-2}\cdot\text{día}))$	10,3	17,6	30,7	9,2	17,1

A partir de estos experimentos, queda claro que la impresión sólo con una imprimación bajo el área impresa, o sin imprimación sí que reduce las propiedades de barrera de la capa de barrera de melamina, pero que la reducción puede impedirse en gran medida aplicando en primer lugar una imprimación por toda el área de la película.

Ejemplos de referencia 4-5 y experimentos comparativos C - E

- 20 Se recubrió una película de PET (12 μm) o BOPP (17 μm) con óxido de aluminio, y se recubrió además con melamina. Como película sellante, se laminó una película de CPP con adhesivo NeoRez® P900. Se midió la fuerza de unión. Parecía que con este pegamento, la fuerza de unión era alta con capas de melamina de aproximadamente 10-20 nm. A mayores grosores, la fuerza de unión era baja. Con otros adhesivos, también era posible obtener suficiente fuerza de unión a altos grosores de la capa de melamina, pero tales procedimientos eran más críticos.

Experimento	Sustrato	Sellante	Pegamento	Fuerza de unión (N / 25 mm)
Ejemplo de referencia 4	PET-AlOx-20 nm	CPP (70 μm)	SB P900 NeoRez®	D180 13
Experimento comparativo C	PET-AlOx-60 nm	CPP (70 μm)	SB P900 NeoRez®	0,5
Experimento comparativo D	PET-AlOx-80 nm	CPP (70 μm)	SB P900 NeoRez®	0,2
Ejemplo de referencia 5	OPP-AlOx-10 nm	CPP (70 μm)	SB P900 NeoRez®	4,2
Experimento comparativo E	OPP-AlOx-40 nm	CPP (70 μm)	SB P900 NeoRez®	0,5

- 25 Ejemplos de referencia 6-11

Se recubrieron varias películas (de PET de 12 μm , o BOPA de 15 μm) con melamina mediante deposición en fase de vapor (capa individual, sin recubrimiento de metal u óxido de metal). La OTR antes de la impresión, y laminación opcional, era de aproximadamente 2. Se imprimieron las películas con tintas que tenían un aglutinante de poliéster, y co-aglutinante de nitrocelulosa. El disolvente era una mezcla del 75/25% vol. de acetato de etilo y alcohol. También se laminaron cuatro películas impresas (con una película de sellante de PE). La OTR después de la impresión y laminación opcional se facilita en la siguiente tabla. Aunque los grosores de recubrimiento por debajo de 60 nm

- 30

todavía proporcionaron una mejora de la OTR, la OTR mejoró sustancialmente con mayores grosores, como de entre 60-200 nm o 100-200 nm.

Ejemplos de referencia	Sustrato	Grosor de Mx (nm)	Tinta	Material laminado	OTR después de impresión ($\text{cm}^3\text{m}^{-2}/\text{día}$)*
6	PET	47	Huecograbado	No	18,59 (1,9)
7	PET	197	Huecograbado	No	67,56 (2,0)
8	BOPA	50	Flexografía	sí, PE	64,2 (2,0)
9	BOPA	155	Flexografía	sí, PE	17,85 (1,8)
10	PET	41	Huecograbado	sí, PE	72,8 (5,0)
11	PET	212	Huecograbado	sí, PE	17,4 (2,2)

*Los números entre paréntesis son de la película de referencia, recubierta con melamina, antes de la impresión y laminación

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una estructura multicapa con un patrón impreso mediante
a) proporcionar un sustrato de película que tiene una capa de compuesto orgánico cristalino,
5 en el que el sustrato tiene opcionalmente una capa de metal u óxido de metal entre el sustrato de película y la capa de compuesto orgánico;
b) aplicar un patrón impreso mediante una pluralidad de rodillos de impresión en el que se realizan las siguientes etapas:
b1) opcionalmente, aplicar como primera capa una imprimación por toda la superficie,
b2) aplicar una o más capas de tinta sobre la película para obtener un patrón impreso, y
10 b3) opcionalmente, aplicar una capa de barniz de cobertura;
para obtener un sustrato de película con una capa orgánica cristalina y un patrón impreso, en el que la tinta comprende un pigmento, un aglutinante y un disolvente, en el que el aglutinante comprende un poliuretano, poliamida o poli(butirato de vinilo).
- 15 2. Procedimiento para producir materiales laminados con propiedades de barrera y un patrón impreso mediante
a) proporcionar una estructura multicapa según la reivindicación 1, y
c) aplicar una película adicional,
para obtener un material laminado.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el procedimiento de laminación se realiza de tal manera que el sustrato multicapa se transporta por un primer rodillo de guiado, y que a la película de plástico adicional se le proporciona el adhesivo por varios rodillos de guiado, en el que el adhesivo se aplica sobre la película de plástico adicional y se lamina contra la película recubierta con compuesto orgánico.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el procedimiento de laminación se realiza de tal manera que una película se extruye directamente sobre la película de sustrato que tiene la capa de compuesto orgánico cristalino que tiene opcionalmente el patrón de impresión,
en el que al sustrato con una capa de compuesto orgánico cristalino se le ha proporcionado una imprimación, o un barniz por toda la superficie del sustrato antes de laminación por extrusión.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la imprimación y/o impresión se realiza mediante rotograbado o impresión flexográfica.
- 30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 5, en el que la imprimación y/o impresión se realiza usando una técnica de impresión flexográfica con una tinta que contiene acetato de etilo o una mezcla de acetato de etilo y un alcohol.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el sistema de disolventes de la imprimación que va a aplicarse sobre la capa de compuesto orgánico cristalino contiene una mezcla disolventes de secado rápido y de secado más lento; preferiblemente, el sistema de disolventes comprende entre el 5-50% en peso de alcohol y entre el 50-95% en peso de acetato de etilo.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el sustrato tiene una capa de metal u óxido de metal entre el sustrato de película y la capa de compuesto orgánico.
- 40 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que una imprimación se aplica o está presente por sustancialmente toda la superficie del compuesto orgánico cristalino.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el compuesto orgánico cristalino se aplica o está presente sobre el sustrato de un grosor de 10-300 nm.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el compuesto orgánico cristalino es una triazina, preferiblemente melamina.
- 45 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-11, en el que el material laminado comprende una capa de adhesivo entre la capa de triazina cristalina y una de las películas de plástico.

- 5
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la capa de sustrato es BOPP o PET o poliamida.
 14. Material laminado obtenido con un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-13, en el que la adhesión es de al menos 98,4 N/m (2,5 N/pulgada), preferiblemente al menos 118 N/m (3 N/pulgada).
 15. Uso de un material laminado obtenido con un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-13, o según la reivindicación 14, en envases flexibles o rígidos, o para pantallas flexibles.