



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **333151**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

C08J 7/06 (2006.01)

C23C 14/12 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20006359	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.04.15 PCT/NL1999/00219
(22)	Inng.dag	2000.12.13	(85)	Videreføringsdag	2000.12.13
(24)	Løpedag	1999.04.15	(30)	Prioritet	1998.06.15, NL, 1009405
(41)	Alm.tilgj	2000.12.13			
(45)	Meddelt	2013.03.18			

(73)	Innehaver	DSM IP Assets BV, Het Overloon 1, NL-6411TE HEERLEN, Nederland
(72)	Oppfinner	Shahab Jahromi, Maastricht, Nederland Olav Marcus Aagaard, Geleen, Nederland Jan Maria Houben, Oirsbeek, Nederland Karel Gerardus Hubertus Raemaekers, Sittard, Nederland
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge

(54)	Benevnelse	Komposittmateriale omfattende et substrat og barrierelag på ført substratet og framgangsmåte for fremstilling av samme
(56)	Anførte publikasjoner	JP 09239938 GB 946365
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen omfatter et komposittmateriale omfattende et substrat og et dampavsatt barrierelag, barrierelaget omfatter en triazinforbindelse valgt fra melamin, ammelin, ammelid, cyanursyre, 3-ureidomelamin, melam, melem, melon og melaminsalter. Komposittmaterialet kan anvendes innen emballasjeindustrien som følge av en nedsatt oksygenpermeabilitet. Fremgangsmåten ved fremstilling av komposittmaterialet er også vist.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et komposittmateriale omfattende et substrat og minst ett lag påført substratet. Oppfinnelsen vedrører spesielt et komposittmateriale omfattende et substrat med permeabilitetbarriere-egenskaper på substratet. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av et komposittmateriale omfattende et substrat og et barrierelag påført substratet, ved anvendelse av dampavsetning.

Et komposittmateriale omfattende et substrat og et lag på substratet er vist i US-A-3.442.686. Dette patent beskriver en komposittfilm som innbefatter et organisk basisark, et varmeforseglbart toppbelegg og et mellomliggende barrierelag av et uorganisk materiale. Det viste barrierelag omfatter fortrinnsvis et uorganisk oksid eller salt, og blir typisk dampavsatt på basisarket og deretter dekket med et ekstrudert toppbelegg. Barrierelaget, som generelt er minst 0,02 μm tykt, og mer typisk 0,06 - 0,6 μm tykt, er påført for å nedsette permeabiliteten av komposittfilmen for gasser og vanndamp.

Imidlertid, til tross for anvendelse av "glassaktig tilstand" uorganiske materialer, foretrukket fremfor mer krystallinske materialer for å danne laget, så forblir de viste uorganiske barrierelag relativt sprø. Denne sprøhet er en ulempe ved at det tillater at det dannes sprekker i barrierelaget når filmen ble deformert. Denne sprekkdannelse degraderer på en alvorlig måte barrierelagets effekt, og tillater at gasser og vanndamp penetrerer filmen. En annen ulempe assosiert med de viste uorganiske lag er den høye temperatur som utvikles i filmen under vakuumavsetningsprosessen, vanligvis over 100°C. Disse høye temperaturer begrenser på en alvorlig måte anvendelse av de viste uorganiske lag på temperaturfølsomme substrater, så som polymerer med en lav glassovergangstemperatur. Ytterligere ulemper assosiert med de viste filmer er deres høye omkostninger, nedsatt optisk klarhet og misfarging så som gulfarge (silisiumoksid) eller gulrød farge (jernoksider).

Det er nå utviklet et forbedret komposittmateriale omfattende et substrat og et lag på substratet som er et triazinforbindelse-barrierelag som overvinner visse av de ulemper som er assosiert med uorganiske barrierelag.

5 Følgelig er oppfinnelsen karakterisert ved at laget omfatter en triazinforbindelse valgt fra melamin, ammelin, ammelid, cyanursyre, 2-ureidomelamin, melam, melem, melon og melaminsalter.

10 I tillegg er det utviklet en fremgangsmåte for fremstilling av det forbedrede komposittmateriale, hvor triazinbarrierelaget kan dampavsettes på varmfølsomme substratmaterialer. Følgelig er fremgangsmåten karakterisert ved at det dampavsatte lag omfatter en triazinforbindelse valgt fra melamin, melam, melem, melon eller en kombinasjon derav.

15 Komposittmaterialet i henhold til oppfinnelsen er funnet å gi en overraskende varig barriere mot gasser, spesielt oksygen, under anvendelse av et barrierelag omfattende en triazinforbindelse. Det er også overraskende funnet at komposittmaterialene i henhold til foreliggende oppfinnelse
20 utviser utmerket forseglbarhet og ytterligere tilveiebringer god malbarhet, trykkbarhet og skrapresistens.

Komposittmaterialet i henhold til foreliggende oppfinnelse utnytter et triazinforbindelse-barrierelag i stedet for et uorganisk barrierelag, så som silisiumoksid, ytterligere
25 utviser materialet forbedret resistens mot mekanisk ødeleggelse. Dette betyr at materialene fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse er bedre i stand til å bibeholde sine barriere-egenskaper etter å ha vært utsatt for deformasjon og økende sin anvendelse som emballasjematerialer.

30 En ytterligere fordel er avledet fra de lave temperaturer som er nødvendig for å påføre triazinforbindelseslaget på substratmaterialet. Disse lave temperaturer tillater at et triazinforbindelseslag kan påføres på temperaturfølsomme materialer, så som polyetylen som ellers ikke ville tole-

rere temperaturene som er nødvendige for påføring av et uorganisk barrierelag.

I tillegg er fremstillingsomkostningene for komposittmaterialer med et triazinforbindelse-barrierelag lavere enn omkostningene assosiert med fremstilling av ekvivalente komposittmaterialer under anvendelse av et uorganisk barrierelag. Ytterligere er det funnet at komposittmaterialene hvori er innarbeidet et triazinforbindelse-barrierelag, selv ved tykkelse på 1 μm eller mer, bibeholder en tilfredsstillende transparens.

Eksempler på triazinforbindelser som kan anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse er triaziner så som melamin, ammelin, ammelid, cyanursyre, 2-ureidomelamin, melam, melem, melon, melaminsalter, så som eksempelvis melamin-cyanurat, melaminfosfat, dimelaminpyrofosfat eller melaminpolyfosfat. De foretrukne triazinforbindelser er melamin, melam, melem, melon eller kombinasjoner derav, melamin er spesielt foretrukket. Temperaturen ved hvilken melamin eller andre triazinforbindelser kan dampavsettes er lavere enn 600°C, fortrinnsvis lavere enn 400°C.

Oppfinnelsen kan anvendes hvor laget omfatter kun en triazinforbindelse, men det er også mulig at laget kan omfatte en kombinasjon av to eller tre triazinforbindelser. Det er også mulig å ha flere distinkte lag av en eller flere triazinforbindelser, eksempelvis et melaminlag så vel som et melam- eller melemlag, for å danne barrierelaget. Fordelen ved denne prosedyre er at det tillater at spesifikke egenskaper for de forskjellige triazinforbindelser kan kombineres.

I henhold til oppfinnelsen er det også mulig at barrierelaget kan inneholde forbindelser i tillegg til de beskrevne triazinforbindelser. Fortrinnsvis utgjør en triazinforbindelse, eller en kombinasjon av triazinforbindelser hoveddelen av barrierelaget i komposittmaterialene i henhold til

oppfinnelsen. Mer spesielt inneholder barrierelaget fortrinnsvis minst 75 vekt% og mer foretrukket minst 90 vekt% av triazinforbindelsen eller forbindelsene. I komposittmaterialene i henhold til oppfinnelsen er barrierelagets tykkelse fortrinnsvis mindre enn 50 μm , mer foretrukket mindre enn 10 μm , og enda mer foretrukket mindre enn 5 μm . Det minimale barrierelagets tykkelse vil imidlertid tilveiebringe et kontinuerlig monomolekulært lag av triazinet, og mer foretrukket vil det ha en tykkelse på minst 5 nm.

10 Passende substrater for anvendelse av triazinbarrierelaget i henhold til oppfinnelsen innbefatter, men er ikke begrenset til polymerer, glass, papir og fortrinnsvis forbelagt papir, kartong og fortrinnsvis forbelagt kartong, samt metall. Typen av valgt substrat så vel som form og tykkelse
15 av substratet vil i stor grad være avhengig av den påtenkte anvendelse for sluttproduktet, og vil derfor ikke begrense omfanget av oppfinnelsen. Eksempler på polymerer som kan anvendes som substrat innbefatter polyetylen, polypropylen, akrylnitril-butadien-styrenkopolymer, polyetylentereftalat, polyamid, polykarbonat, men oppfinnelsen er heller ikke be-
20 grenset til disse polymerer.

Spesielt er det utviklet et komposittmateriale med et substrat og et barrierelag hvor barrierelaget omfatter en triazinforbindelse. Anvendt heri så henviser barrierelag til
25 et lag, som når det er påført et substrat, gir et komposittmateriale som utviser nedsatt gasspermeabilitet, spesielt nedsatt oksygenpermeabilitet, sammenlignet med et ikkebelagt substrat.

Det er funnet at triazinforbindelser er spesielt egnet for
30 påføring på et bredt antall substratmaterialer til å gi et barrierelag. Ytterligere er det foretrukket at alt, eller i det minste en del av den anvendte triazinforbindelse i barrierelaget har en krystallinsk struktur. Uten å være bundet av noen vitenskapelig teori er det antatt at de
35 foretrukne triazinforbindelser er i stand til å danne krys-

tallinske strukturer omfattende et antall triazinringer sammenbundet med hydrogenbindinger. Fordelen med en slik krystallinsk struktur er rapportert av M. Salame; Journal of Plastic Films & Sheeting; vol. 2; oktober 1986.

5 Gassbarrierevirkningen av komposittmaterialet i henhold til den foreliggende oppfinnelse gir fordeler for emballering av matvarer. For anvendelse ved matvareemballering kan komposittmaterialet i henhold til oppfinnelsen tilveiebringes i form av en komposittfilm. Et antall filmer, inn-
10 befattende eksempelvis polymerer så som polyetylen, polypropylen, biaksialt orientert polypropylen, polyetylen-tereftalat, polybutylenterftalat og polyamid, kan anvendes som egnede substrater. Valget av substratstruktur er imidlertid ikke begrenset til filmer, men innbefatter polymerer
15 eller kopolymerer eller polymerblandinger formet til plater, kartonger, bokser, flasker, kasser og andre beholdere. Tilsvarende er ikke området for egnede substratblandinger begrenset til polymerer og kopolymerer, men innbefatter papir og fortrinnsvis forbelagt papir, kartong og fortrinnsvis
20 forbelagt kartong, samt andre vanlige emballeringsmaterialer.

Hvis komposittmaterialet i henhold til oppfinnelsen er påtenkt for anvendelse ved emballering av matvarer er det fordelaktig å påføre minst et ytterligere lag over barriere-
25 relaget av triazinforbindelsen. I denne foretrukne utførelsesform vil komposittmaterialet omfatte et substrat, et mellomliggende barriereleg omfattende en triazinforbindelse dannet på substratet, samt et dekklag dannet over barriere-
laget. Valget av passende dekklagmateriale gir et kompo-
30 sittmateriale med forbedret fuktighetsresistens. Egnede dekklagmaterialer innbefatter polyetylen, polypropylen, biaksialt orientert polypropylen, polyetylentereftalat og polybutylentereftalat. Det er viktig at det er tilstrekkelig adhesjon mellom triazinforbindelse-barrierelaget og dekkla-
35 get for å unngå delaminering. For å sikre tilstrekkelig adhesjon er et klebemiddel eller klebemiddellag foretrukket

for å knytte dekklaget til barrierelaget. Triazinformbindelsen kan i seg selv virke som klebemiddel, eller i det minste være en hovedkomponent av klebemidlet. Flerlagsstrukturer bygget opp av repeterende lag av filmer og triazinformbindelser er også mulig for å produsere komposittmaterialer som er fuktighetsresistente og har lav gasspermeabilitet.

Triazinformbindelsene kan påføres på et substrat i henhold til oppfinnelsen under anvendelse av kjente dampavsetningsteknikker og utstyr. Dampavsetning av triazinformbindelsen på substratet kan finne sted ved forhøyet trykk eller atmosfæretrykk, men reduserte trykk er foretrukne. Ytterligere kan prosessen finne sted i en inert atmosfære så som en nitrogenatmosfære. For eksempel kan en dampavsetningsprosess i henhold til oppfinnelsen utføres i et vakuumkammer med et trykk på mindre enn 1000 Pa, fortrinnsvis mindre enn 100 Pa, og mest foretrukket, mindre enn 10 Pa. Hvis en inert gass er tilstede blir den inerte gass, eksempelvis nitrogen, omtalt som gass eller gassene tilstede i avsetningskammeret, andre enn forbindelsen eller forbindelsene som blir dampavsatt.

I en typisk dampavsetningsprosess blir substratet og en tilførsel av triazinformbindelsen plassert i et vakuumkammer under en inert atmosfære. Trykket inne i vakuumkammeret blir deretter redusert og triazinformbindelsen fordampes ved oppvarming. Når den fordampede triazinformbindelse kommer i kontakt med substratet, som holdes ved en lavere temperatur, vil forbindelsen størkne og danne et lag på substratet. Temperaturforskjellen bibeholdt mellom den fordampede triazinformbindelse og substratet fremmer avsetningen og er fortrinnsvis minst 100°C.

Temperaturen nødvendig for å fordampe triazinformbindelsen er avhengig av den valgte type triazinformbindelse og trykket ved hvilket avsetningen utføres. Hastigheten ved hvilken den valgte triazinformbindelse fordampes er temperatur-

og trykkavhengig, hvor høyere temperaturer og lavere trykk gir øket fordampning. Ved valg av passende temperatur- og trykkbetingelser kan fordampningshastigheten eller sublimeringshastigheten av triazinforbindelsen justeres for å kontrollere hastigheten ved hvilken barrierelaget dannes på substratet. Den øvre grense for fordampningstemperaturen vil være temperaturen ved hvilken triazinforbindelsen vil dekomponere.

Det er også funnet at komposittmaterialet i henhold til oppfinnelsen utviser forbedret skraperesistens som et resultat av det dampavsatte triazinlag. En ytterligere økning av skraperesistensen kan oppnås ved fornetning av den dampavsatte triazinforbindelse. Anvendt heri vil fornetning forstås å bety omsetning av triazinforbindelsen med en annen forbindelse til å gi et tredimensjonalt gitter. Et eksempel på en slik forbindelse er formaldehyd.

Det er også funnet at sprekkeegenskapene for keramiske materialer (glass) kan forbedres ved å avsette et lag av triazinforbindelsen på de keramiske materialer. Tilsvarende er det funnet at korrosjonsresistensen for metaller kan forbedres ved å avsette et lag av triazinforbindelsen på metallsubstratet. Triazinforbindelsen påført på denne måte kan eliminere behovet for å påføre et sink- eller kromlag på følsomme metalloverflater for å forhindre korrosjon.

De følgende spesifikke eksempler er påtenkt for ytterligere å illustrere, i stedet for på noen måte å begrense, prinsippene og utøvelsene av den foreliggende oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

I et forsøksapparat ble melamin dampavsatt på et glassplatesubstrat for å danne et triazinlag. Forsøksapparatet innbefattet et vakuumkammer, en smeltedigel inn i hvilken melamin ble plassert, samt et termoelement for å overvåke temperaturen i smeltedigelen. Trykket i vakuumkammeret ble

nedsatt til mellom 5×10^{-3} Pa og 1×10^{-2} Pa og smeltedigelen ble oppvarmet for å fordampe melaminet. Glassplaten ble plassert i forhold til smeltedigelen på en slik måte at fordampet melamin ble avsatt på glassplaten.

- 5 Tre forsøk ble utført med varierende dampavsetningstemperatur og dampavsetningstid. Lagtykkelsen og fargen av hvert dampavsatt lag ble bestemt. I tillegg ble IR-spektret for de dampavsatte lag målt under anvendelse av et IR-spektrometer, nærmere bestemt Perkin Elmer® 1760X. De således
10 beholdte IR-spektra ble sammenlignet med IR-spektret for ikke-dampavsatt melamin.

Resultatene av tykkelsesbestemmelsene og fargebestemmelsene er gjengitt i tabell 1, samt dampavsetningsbetingelsene.

- Ved sammenligning av IR-spektra for de dampavsatte melaminlag og IR-spektret for ikke-dampavsatt melamin ble det konkludert med at dampavsetningsprosessen ikke endrer den kjemiske strukturen for melaminet.
15

TABELL 1 - Dampavsetningsbetingelser

Forsøk	Temp. (°C)	Tid (s)	Lagtykkelse (nm)	Farge
1	219	20	70	transparent
2	230	20	121	transparent
3	270	420	4300	hvit

20 **EKSEMPEL 2**

- Flere forsøk ble utført hvor et melaminlag ble dampavsatt på en 12 μm tykk polyetylentereftalat (PET)film under anvendelse av det samme forsøksapparat som beskrevet i eksempel 1 og varierende tykkelse av det dampavsatte melaminlaget ble dannet.
25

Oksygenpermeabiliteten for de beholdte komposittmaterialer og for det ubelagte PET-substrat ble målt, i duplikat, i

henhold til standard DIN 53 380, del 3, og resultatene ble sammenlignet. Resultatene av disse bestemmelser er vist i tabell 2.

Tabell 2 viser at oksygenpermeabiliteten for et PET-substrat med et dampavsatt melaminlag ble redusert med faktor på 50 - 100, sammenlignet med det ubelagte PET-substrat. Tabell 2 viser også at selv om et dampavsatt melaminlag med en tykkelse på noen få tiendedeler av nm ga en signifikant nedsettelse av oksygenpermeabiliteten, dampavsetning av ytterligere melamin vil ikke gi noen signifikant reduksjon i oksygenpermeabiliteten.

TABELL 2 -Oksygenpermeabilitet for et PET-substrat med et dampavsatt melaminlag, som funksjon av tykkelse av det dampavsatte melaminlag.

Tykkelse av dampavsatt melaminlag (nm)	Oksygenpermeabilitet (cm ³ /m ² døgn bar)	
intet dampavsatt lag	110	110
36	1,4	2,5
1080	1,0	2,4
2100	1,1	1,2

Graden av adhesjon mellom det dampavsatte melaminlag og polymerfilmen ble undersøkt ved å påføre et bånd av klebende tape på melaminlaget og deretter raskt rive av den klebende tape. Fra dette forsøk ble det konkludert med at melaminet ikke løsnet fra polymerfilmen.

EKSEMPEL 3

Ved anvendelse av det samme forsøksapparat beskrevet i eksempel 1 ble ytterligere forsøk utført hvor melaminlag av forskjellig tykkelse ble dampavsatt på biaksialt orientert polypropylen (BOPP) substrater.

Oksygenpermeabiliteten for komposittproduktene erholdt og det ikke-belagte BOPP-substrat ble bestemt i duplikat, i henhold til standard DIN 53 380, del 3, og resultatene sammenlignet. Resultatene av disse målinger er gjengitt i tabell 3.

Tabell 3 viser også at oksygenpermeabiliteten av BOPP-substratet med et dampavsatt melaminlag nedsettes med en faktor på 40 - 68, sammenlignet med det ubelagte BOPP-substrat. Tabell 3 viser også at et dampavsatt melaminlag med kun noen få tiendedeler nm tykkelse ga en signifikant reduksjon av oksygenpermeabiliteten, dampavsetningen av ytterligere melamin vil ikke gi noen signifikant reduksjon i oksygenpermeabiliteten.

TABELL 3 --Oksygenpermeabilitet for et BOPP-substrat med et dampavsatt melaminlag, som funksjon av tykkelse av det dampavsatte melaminlag.

Tykkelse av dampavsatt melaminlag (nm)	Oksygenpermeabilitet (cm ³ /m ² døgn bar)	
intet dampavsatt lag	1600	1600
38	23,5	38,7
2100	32,5	39,7

Graden av adhesjon mellom det dampavsatte melaminlag og polymerfilmen ble undersøkt ved å påføre et bånd av klebende tape på melaminlaget og deretter raskt rive av den klebende tape. Fra dette forsøk ble det konkludert med at melaminet ikke løsnet fra polymerfilmen.

P A T E N T K R A V

1. Komposittmateriale omfattende et substrat og et lag på substratet,
k a r a k t e r i s e r t v e d at laget omfatter en
5 triazinforbindelse valgt fra melamin, ammelin, ammelid, cyanursyre, 2-ureidomelamin, melam, melem, melon og melaminsalter.
2. Komposittmateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at laget omfatter en
10 triazinforbindelse valgt fra melamin, melam, melem, melon eller en kombinasjon derav.
3. Komposittmateriale ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at triazinforbindelsen er melamin.
- 15 4. Komposittmateriale ifølge hvilke som helst av kravene 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at komposittmaterialet har et annet lag på toppen av laget som utgjøres av triazinforbindelsen.
- 20 5. Fremgangsmåte ved fremstilling av et komposittmateriale omfattende et substrat og et dampavsatt lag på substratet,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det dampavsatte lag omfatter en triazinforbindelse valgt fra melamin,
25 melam, melem, melon eller en kombinasjon derav.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det dampavsatte lag omfatter melamin.
7. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av krav 5 - 6,
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturdifferansen mellom den fordampede triazinforbindelse og

substratet på hvilket triazinformbindelsen dampavsettes er større enn 100°C.