



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0806577-2 B1

(22) Data do Depósito: 04/01/2008

(45) Data de Concessão: 07/08/2018



(54) Título: SUBSTRATOS E LAMINADOS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA EM UMIDADE ELEVADA E SEUS USOS, BEM COMO PROCESSO PARA FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA

(51) Int.Cl.: B32B 27/42; B65D 23/02; B65D 23/08; B65D 81/38; C08J 7/04; C08J 7/06; C09D 161/00

(30) Prioridade Unionista: 11/01/2007 EP 07000505.3, 24/05/2009 EP 07010342.9, 29/01/2007 EP 07001827.0

(73) Titular(es): DSM IP ASSETS B.V.

(72) Inventor(es): SHAHAB JAHROMI; CONSTANTINUS SIMON MARIA LIEBREGTS

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/07/2009

**SUBSTRATOS E LAMINADOS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA EM
UMIDADE ELEVADA E SEUS USOS, BEM COMO PROCESSO PARA
FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS COM PROPRIEDADES DE BARREIRA**

A presente invenção refere-se a substratos com boas
5 propriedades de barreira em altas umidades.

Em uma série de indústrias, as propriedades de
barreira são importantes, por exemplo, em relação à
transmissão de oxigênio. Por exemplo, em alimentos e na
indústria alimentícia, a barreira de oxigênio é importante
10 para preservar os alimentos ou produtos alimentícios. Na
indústria de exibição, a barreira de oxigênio também é
importante para proteger os compostos químicos sensíveis ao
oxigênio. Para ambas as aplicações, as propriedades de
barreira de plásticos com camada delgada única são, em
15 geral, insuficientes. Portanto, as supostas camadas de
barreira são aplicadas nesses substratos com a finalidade
de aperfeiçoá-los. Geralmente, os substratos são filmes,
porém, podem ter, uniformemente, formatos tridimensionais
semelhantes a garrafas.

20 Atualmente, os substratos com boas propriedades de
barreira em altas umidades são bem conhecidos na técnica.
Os substratos comumente utilizados são filmes plásticos com
uma camada de alumina. Esses produtos apresentam como
desvantagens que os mesmos são difíceis de reciclar, o
25 conteúdo de uma embalagem não é visível e não pode ser
expostos a micro-ondas. Como alternativa, utilizam-se
camadas de SiO_x ou AlO_x nos filmes. No entanto, esses
filmes apresentam como desvantagem que se necessita um alto
investimento, pelo fato de a tecnologia de aplicação ser
30 bastante complicada. Para qualquer uma dessas aplicações,

os substratos de filme de polipropileno precisam ser especificamente adaptados, a temperatura pode se elevar durante a aplicação, ou aperfeiçoar a adesão, que limita os possíveis substratos. Além disso, os revestimentos de SiO_x e AlO_x são bastante sensíveis, o que limita sua utilização.

Portanto, há uma necessidade por uma camada de barreira transparente alternativa, que tenha boas propriedades de barreira em altas umidades, que apresente fácil aplicação em uma variedade de substratos, tenha uma reciclagem aceitável e que apresente melhores propriedades mecânicas.

Atualmente, este problema é solucionado proporcionando-se um substrato que compreenda uma camada de triazina cristalina com um composto protetor tendo uma retenção da barreira de oxigênio em umidade relativa de 85% igual a 50% ou superior.

Em uma modalidade preferencial, o composto protetor consiste em um composto que pode reagir com a triazina cristalina. Em outra modalidade preferencial, o composto que pode reagir com a triazina cristalina é reagido em uma extensão suficiente para que as propriedades adequadas em altas umidades sejam obtidas.

De preferência, a retenção é igual a 80% ou superior, com mais preferência 90% ou superior, e com a máxima preferência, 95% ou superior. A OTR do veículo medida em umidade relativa de 0% sem uma camada de triazina cristalina menos a OTR em umidade relativa de 0% do veículo com uma camada de triazina cristalina é considerado como 100%. Logo, a porcentagem é calculada pela OTR em umidade relativa de 85% menos a OTR em umidade relativa de 0%.

Realiza-se a medição a 23°C. De modo inesperado, o valor de OTR é ainda menor quando medido a 40°C. A partir deste ponto, fica claro que os filmes de barreira são bastante eficazes também sob altas umidades.

5 De preferência, a camada de triazina induz uma redução na OTR até cerca de 1/3 ou superior da OTR sem uma camada de barreira de triazina medida em umidade relativa de 0%. Com mais preferência ainda, a camada de triazina cristalina induz uma redução na OTR de cerca de 1/5 ou superior da OTR
10 sem a camada de triazina, e com mais preferência ainda, de cerca de 1/8 ou superior. Os valores absolutos dependem do tipo e espessura do substrato, e podem variar em uma ampla faixa.

As camadas de triazina cristalina, tais como, por
15 exemplo, as camadas de melamina cristalina, têm sido descritas como uma camada de barreira que serve para reduzir a transmissão de oxigênio ou a transmissão de dióxido de carbono através de substratos de plástico, tais como de polipropileno ou tereftalato de polietileno
20 (consulte, por exemplo, os documentos US 6632519, WO2004/101662 ou WO2004/101843). Muito embora a transmissão de oxigênio seja, de fato, substancialmente reduzida em baixas umidades, as propriedades aperfeiçoadas de barreira desaparecem quando medidas em umidades relativas de 85%.

25 Um objetivo adicional da invenção consiste em proporcionar uma camada de triazina cristalina com propriedades de barreira que sejam substancialmente retidas em umidade relativa de 85%.

Atualmente, os inventores descobriram adicionalmente
30 um substrato que compreende uma camada de triazina

cristalina com uma resina curada de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído.

Descrivem-se, mais adiante no presente documento, modalidades preferenciais destas resinas.

5 Em uma modalidade preferencial, as camadas de triazina cristalina são utilizadas como camadas de barreira "única", pelo fato de as mesmas proporcionarem um filme de barreira reciclável transparente com aplicação relativamente fácil.

10 No entanto, há uma necessidade adicional na indústria de se ter outras propriedades aperfeiçoadas de barreira.

Em outra modalidade preferencial da invenção, a resina de triazina cristalina é utilizada como um revestimento superior em uma camada de barreira de alumina ou óxido metálico tanto para aperfeiçoar as propriedades de 15 barreira, como proteger as camadas de alumina ou óxido metálico. Aplica-se outro composto protetor na camada de triazina cristalina com a finalidade de manter as propriedades de barreira em altas umidades.

De preferência, os filmes de barreira são capazes de 20 serem submetidos a uma variedade de etapas de processo, que podem compreender um grande conjunto de condições de processamento. Por exemplo, em geral, um substrato com propriedades de barreira é laminado em um outro filme plástico. As condições de laminação compreendem, por 25 exemplo, laminação por solvente, laminação por extrusão, ou laminação por dispersão (à base de água). Em geral, a laminação por extrusão ocorre em 200 a 400 °C. Além disso, o substrato é, em geral, impresso, por exemplo, com um texto, imagens, ou até mesmo com cores. A impressão pode 30 ser realizada em outro filme, porém, geralmente prefere-se

que seja impressa no filme com propriedades de barreira, já que este filme é mais espesso, e, portanto, pode resistir melhor à pressão de impressão. Existem várias técnicas de impressão, tais como impressão por cilindros macios e 5 duros; utilizando-se solvente, água, ou tintas curáveis por UV. Uma camada de triazina cristalina exposta pode resistir a uma série dessas condições de processamento, porém, não a todas. Em particular, os adesivos ou tintas à base de água são prejudiciais, já que a camada muito delgada de triazina 10 pode se dissolver em água ou álcool. Além disso, a laminação por extrusão pode - particularmente em altas temperaturas- fazer com que a triazina se sublime. Um grande impacto mecânico por uma impressora de cilindro duro pode causar propriedades de barreira reduzidas. Em uma 15 série de aplicações, os filmes de barreira são usados como tais (opcionalmente após a impressão), e selados entre si, ou a um substrato.

Outro objetivo da invenção consiste em proporcionar uma camada de triazina cristalina que possa suportar uma 20 grande variedade de condições de processamento.

Atualmente, os inventores descobriram, ainda, um substrato com uma camada de triazina cristalina dotada de uma resina curada, sendo que tal resina antes do processo de cura compreendia uma resina de azina-formaldeído ou 25 fenol-formaldeído.

Em uma modalidade da presente invenção, a resina curada forma um revestimento, com mais preferência, um revestimento protetor.

Em outra modalidade da presente invenção, a resina 30 curada funciona como uma camada adesiva em um laminado.

De preferência, a resina compreende, ainda, um polímero de formação de filme.

O polímero de formação de filme pode ser reticulável ou substancialmente não-reativo. De preferência, o polímero
5 é reticulável.

Em uma modalidade preferencial da invenção, o polímero é capaz de reagir com a resina de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído.

Em outra modalidade preferencial da invenção, a resina
10 é composta por um reticulador adicional capaz de reagir com o polímero de formação de filme e, de preferência, capaz de reagir, também, com a resina de azina ou fenólica.

Em uma modalidade preferencial da invenção, o substrato com propriedades de barreira é selável.

Em outra modalidade preferencial, o substrato com
15 propriedades de barreira retém, substancialmente, suas propriedades de barreira mediante a impressão. Por exemplo, o substrato que compreende uma camada de triazina cristalina com um composto protetor apresenta uma retenção
20 de barreira de oxigênio mediante a impressão de 70% ou superior, de preferência, 90% ou superior. Sendo que a retenção é definida de modo análogo à retenção em altas umidades.

A presente invenção se refere, ainda, a um processo
25 para fabricação de substratos com propriedades de barreira

a) proporcionando-se um substrato

b) aplicando-se uma camada de triazina cristalina

c) aplicando-se uma composição de resina

d) curando-se, ao menos parcialmente, a composição de
30 resina

com a finalidade de se obter um substrato com uma camada de triazina cristalina e uma resina curada.

Em uma modalidade preferencial, a presente invenção se refere, ainda, a um processo destinado à fabricação de laminados com propriedades de barreira que compreende

- a) proporcionar um primeiro substrato de filme
- b) proporcionar, opcionalmente, uma camada de alumina, ou óxido metálico
- c) aplicar uma camada de triazina cristalina
- 10 d) aplicar uma composição de resina
- e) curar, ao menos parcialmente, a composição de resina

e aplicar um filme adicional após a etapa d ou e, ou aplicar um filme com uma composição de resina de acordo com a etapa (d), com a finalidade de se obter um laminado com pelo menos uma camada de triazina cristalina e uma resina curada.

Além disso, a presente invenção refere-se à utilização de resinas de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído para a proteção de camadas de barreira de triazina cristalina.

Em outra modalidade, a presente invenção se refere a recipientes feitos de plástico, tais como, por exemplo, garrafas ou barris feitos, por exemplo, tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE) ou polipropileno (PP) com propriedades de barreira de gás aperfeiçoadas. Além disso, a invenção se refere a um processo e aparelho para fabricação de tais recipientes.

Os recipientes de plástico não-tratado, tais como garrafas de PET, PP ou PE apresentam propriedades de barreira de gás razoáveis, por exemplo, propriedades de

barreira de oxigênio ou dióxido de carbono. No entanto, se o conteúdo da garrafa for muito sensível à permeação de gás, tal como, por exemplo, sensível a oxigênio, como sucos de frutas ou cerveja, as propriedades de barreira são
5 insuficientes. Da mesma forma, refrigerantes gasosos e cerveja necessitam de um tipo de garrafa que apresente boas propriedades de barreira voltadas ao gás dióxido de carbono. Atualmente, os recipientes plásticos, tais como garrafas estão em uso, porém, os conteúdos apresentam,
10 genericamente, estabilidade de armazenamento (bastante) limitada.

Sugeriu-se uma série de formas de aperfeiçoar as propriedades de barreira semelhantes à barreira de gás. No entanto, há uma necessidade por recipientes plásticos com
15 propriedades aperfeiçoadas de transmissão de oxigênio, sem as desvantagens das soluções sugeridas pela técnica anterior.

Os presentes inventores descobriram uma forma de aperfeiçoar as propriedades de barreira de gás que não
20 apresenta tais desvantagens. Os presentes inventores descobriram uma forma de se obter recipientes plásticos com boas propriedades de barreira de gás que possam ser reciclados, sejam transparentes, e possam ser utilizados em um processo com pasteurização.

25 De acordo com a presente invenção, um recipiente plástico compreende uma camada de triazina cristalina, e um revestimento termofixo adicional que protege a camada de triazina.

As resinas de azina são conhecidas na técnica.
30 Exemplos de azinas incluem uréia; melamina, benzguanamina e

glicouril, que opcionalmente podem ser parcialmente alquiladas. O fenol é bem conhecido, e as resinas de fenol-formaldeído podem ser constituídas por fenol, alquil fenóis, bisfenóis, fenóis clorados e similares.

5 Em uma modalidade da invenção, prefere-se utilizar uma resina de azina, já que essas resinas são genericamente água-brancas, logo, nenhuma cor é induzida pelo revestimento. As azinas preferenciais são a melamina, a uréia e misturas dos mesmos. Em uma modalidade preferencial
10 da invenção, a resina de azina compreende hexametilmelamina, ou derivados alquilados da mesma como hexametilmelamina.

As resinas de azina ou fenol são constituídas reagindo-se formaldeído com a azina ou fenol. Em geral, a
15 reação é realizada em água, em particular, uma mistura de água/formaldeído. Já que a água não consiste em um solvente preferencial para uso no revestimento da triazina cristalina, prefere-se remover substancialmente toda a água, e utilizar a resina como 100% sólida, ou substituir
20 por outro solvente. Prefere-se, particularmente, utilizar resinas de azina ou fenol alcoxiladas. Nessas resinas, parte, ou todos os grupos metilol são eterificados com um álcool, em geral, um álcool primário. Em uma modalidade da invenção, os grupos metilol são apenas parcialmente
25 eterificados, como tais resinas podem ser mais reativas, o que consiste, em particular, em uma vantagem para cura em baixas temperaturas nos substratos sensíveis ao calor.

Em uma modalidade preferencial, as resinas de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído são substancialmente 100%
30 sólidas, ou dissolvidas em solventes não-aquosos.

Em uma outra modalidade preferencial, as resinas de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído são parcialmente eterificadas com um composto alquil alcoólico. De preferência, o composto alquil alcoólico tem de 1 a 24
5 átomos de carbono, de preferência, de 1 a 12, e, com a máxima preferência, de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos de compostos alquil alcoólicos incluem, mas não se limitam a, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, i-butanol, t-butanol, n-pentanol, cicloexanol,
10 dodecanol e similares.

Como o solvente na composição de resina, podem-se utilizar solventes comuns. Prefere-se que se tenha uma baixa quantidade de água no solvente. De preferência, a quantidade de água no solvente é de cerca de 4%, em peso,
15 ou menor, de preferência, cerca de 1%, em peso, ou menor. Prefere-se adicionalmente que a quantidade de composto alcoólico também seja baixa. De preferência, a quantidade de composto alcoólico é de cerca de 20%, em peso, ou menor, de preferência, cerca de 10%, em peso, ou menor. Em geral,
20 algum composto alcoólico estará presente como o solvente destinado à resina de formaldeído alquilada e/ou como o solvente destinado a catalisadores e similares. De preferência, os solventes compreendem solventes à base de hidrocarbonetos. Os solventes à base de hidrocarbonetos
25 adequados incluem; xileno, etil benzeno, cortes de nafta, tolueno, n-hexano, octano e similares. Outros solventes adequados incluem ésteres como acetato de etila, metóxi propil acetato, dietil éster do ácido butano dicarboxílico, cetonas como etil metil cetona, acetona e similares. No
30 entanto, os ésteres e cetonas podem ser menos

preferenciais, já que os mesmos afetam adversamente a camada de triazina. Os ésteres e cetonas estão, de preferência, presentes em cerca de 20%, em peso, do solvente ou inferior, com mais preferência, cerca de 10%,
5 em peso, do solvente ou inferior.

De preferência, não se utiliza nenhum solvente, ou se um solvente for utilizado, de preferência, solventes à base de hidrocarbonetos, tais como solventes aromáticos ou alifáticos, são utilizados para cerca de 50%, em peso, ou
10 superior, ou com mais preferência, para cerca de 70% ou superior, e, com a máxima preferência, cerca de 85% ou superior.

Pode-se utilizar a resina de azina ou fenólica (de preferência, a resina eterificada de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído) como tal, de preferência, com um
15 catalisador. Neste caso, cerca de 90%, em peso, ou mais da composição de resina consiste na resina de azina ou fenólica.

Em uma modalidade preferencial da invenção, utiliza-se
20 um polímero adicional com a resina de azina ou fenólica. Este polímero pode ser uma resina reticulável; ou polímero não-reticulável.

Em uma modalidade preferencial, a quantidade de resina de azina ou fenólica é cerca de 3%, em peso, ou mais da
25 composição de resina (os sólidos orgânicos), de preferência, cerca de 5%, em peso, ou mais, com mais preferência, cerca de 8%, em peso, ou mais, e com ainda mais preferência, cerca de 15%, em peso, ou superior. Se outro polímero estiver presente, o mesmo encontra-se
30 presente, de preferência, cerca de 10%, em peso, ou

superior, de preferência, cerca de 30%, em peso, ou superior, e, com ainda mais preferência, cerca de 50%, em peso, ou superior.

Em uma modalidade da invenção, o outro polímero
5 consiste em um poliéster, poliéter, polímero acrílico, policarbonato, poliidrocarboneto ou misturas e/ou copolímeros dos mesmos. Exemplos adequados desses polímeros incluem, mas não se limitam a, resinas alquídicas ou alquídicas modificadas; sendo o alquida modificado consiste
10 em alquidas acrilados ou epoxidados, poliéster saturado; poliéster modificado acrílico; resina acrílica, poliésteres (como óxido de polietileno; óxido de polipropileno, politetraidrofurano, poli(metil)tetraidrofurano, copolímeros de óxido de etileno-óxido de butileno,
15 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-funcionais; ésteres de epóxi; resina fenólica epóxi funcional ou resina
20 fenólica de poliéster; polibutileno hidroxilado, resinas C9 hidroxiladas, resinas C5 hidroxiladas, e resinas de hidrocarboneto de enxerto de ácido maléico anidrido. Além disso, podem-se utilizar polímeros baseados em materiais naturais, tais como oligômeros de celulose.

25 De preferência, o peso molecular numérico médio do outro polímero é cerca de 50000 ou menor, de preferência, cerca de 20000 ou menor, e cerca de 500 ou maior, de preferência, cerca de 1000 ou maior.

De preferência, o outro polímero tem grupos reativos e
30 pode formar uma rede reticulada. Em uma modalidade da

invenção, o outro polímero é reativo com a resina de azina ou fenólica. De preferência, o outro polímero tem grupos hidroxila reativos. De preferência, o valor hidroxila é igual a cerca de 3 ou maior, de preferência, cerca de 20 ou maior. Em geral, o valor OH será igual a cerca de 200 ou menor, de preferência, cerca de 150 ou menor. Em geral, o valor ácido será igual a cerca de 50 ou menor, de preferência, cerca de 10 ou menor.

Exemplos adequados de resinas não-reticuláveis consistem, por exemplo, em resinas acrílicas, metilcelulose, resinas de hidrocarboneto (acentuadores de pegajosidade), e similares.

Assim como os aditivos, a composição de resina pode compreender estabilizantes, agentes de fluxo, agentes umectantes, agentes de proteção, agentes de tingimento, agentes anti-blocantes, promotores de adesão, agentes antiestáticos, agentes anti-incrustante como materiais florados, fluidos de silício, polímeros acrílicos, agentes de aderência que servem para tornar o filme selável, e similares. Em geral, esses aditivos constituirão cerca de 0,1%, em peso, ou maior da composição de resina, geralmente, cerca de 1%, em peso, ou maior. Em geral, a quantidade será igual a cerca de 20%, em peso, ou menor, de preferência, cerca de 10%, em peso, ou menor.

A composição de resina pode compreender, ainda, cargas, ou aditivos sólidos, como nanopartículas, argila, silício, anti-estático, carbono, AlOx para dureza e similares. Os aditivos sólidos não são adicionados nos cálculos da resina, solvente e similares, já que essas partículas são amplamente não-reativas. A quantidade dos

aditivos sólidos pode ser igual a cerca de 5%, em peso, ou maior, de preferência, cerca de 10%, em peso, ou maior, e pode ser tão alto quanto 200%, em peso, ou menor em relação à quantidade de resina, de preferência, cerca de 100%, em peso, ou menor.

De preferência, a composição de resina contém um catalisador que serve para aumentar a velocidade de cura e/ou reduzir a temperatura de cura.

Em uma modalidade, a composição de resina compreende um catalisador suficiente para se obter uma cura adequada para a resina de azina ou fenólica a 120°C em 10 min. De preferência, a cura é suficiente a 120°C em cerca de 5 min ou menos. Esta modalidade é, por exemplo, adequada se for utilizado um veículo de PET.

Em outra modalidade, a composição de resina compreende um catalisador suficiente para se obter uma cura adequada a 70°C em 20 min, de preferência, em 10 min, e, com mais preferência, em 5 min. Esta modalidade é, por exemplo, adequada se for utilizado em veículo de PP.

Em outra modalidade da presente invenção, a composição de resina compreende compostos destinados a uma cura dupla. Por exemplo, a resina pode ser curada com luz UV se a resina contiver constituintes etilenicamente insaturados, e com calor, de modo a curar a resina de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído. Alternativamente, parte das funções hidroxila pode ser reticulada com isocianato, e outra parte com calor, de modo a curar a resina de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído. Alternativamente, parte dos compostos pode ser curada através de uma reação ácido/epóxi ou amina/epóxi, e a outra parte por calor, com a finalidade de

curar a resina de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído. Um mecanismo de cura dupla pode ser particularmente vantajoso se a composição de resina for utilizada como o adesivo para o segundo filme.

5 Em geral, a viscosidade da composição de resina a 23 °C será igual a cerca de 0,1 Pa.s ou superior, de preferência, cerca de 1 Pa.s ou superior. Em geral, a viscosidade será igual a cerca de 50 Pa.s ou inferior, de preferência, cerca de 10 Pa.s ou inferior medida em um
10 viscosímetro.

A composição de resina pode ser aplicada por uma revestidora de gravura ou através de outros meios conhecidos. De preferência, a composição de resina é aplicada em uma espessura de cerca de 100 nm ou superior,
15 de preferência, cerca de 1 µm ou superior. Em geral, a espessura será igual a cerca de 100 µm ou inferior, de preferência, cerca de 10 µm ou inferior. A espessura adequada pode ser, por exemplo, igual a 1,5, 2, 3 ou 4 µm.

Pode-se obter a cura aquecendo-se o substrato com a
20 composição de resina em um forno, ou através de irradiação infravermelha.

Em uma modalidade da invenção, o revestimento protetor é pós-curado no veículo a 20-60°C; já que a reação de metilol-eterificação procede para curar adicionalmente
25 nessas temperaturas.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, o laminado compreende uma camada de triazina cristalina em um filme plástico, que é protegido por uma composição de resina curada, e tem uma camada adesiva entre a camada
30 protetora e um outro filme plástico.

Em uma modalidade adicional, o laminado compreende um padrão ou impressão na resina curada que protege a camada de triazina cristalina.

Em uma modalidade adicional, um filme é diretamente
5 extrudado sobre a camada protegida de triazina cristalina, que pode ser impressa.

Em uma modalidade adicional, a invenção se refere a uma embalagem que compreende um substrato de PET, uma camada de triazina cristalina que é protegida por um
10 composto reativo, uma camada de poliolefina, camada de papel ou papelão e uma camada de poliolefina adicional.

Em uma modalidade adicional, a invenção se refere a um laminado que consiste em um laminado esterilizável em autoclave, que, por sua vez, compreende camadas de plástico
15 independentemente escolhidas a partir de PP, PET e Poliamida, uma camada de triazina cristalina e um composto protetor. O laminado compreenderá, ainda, um adesivo que seja adequado para suportar às condições esterilizáveis em autoclave. O adesivo pode compreender o composto protetor,
20 ou o laminado pode compreender um revestimento protetor e um adesivo esterilizável em autoclave.

A espessura da camada de triazina cristalina formada sobre o substrato na etapa de deposição a vapor depende de seu propósito pretendido, e pode, portanto, variar em
25 amplos limites. De preferência, a espessura da camada é igual a cerca de 100 μm ou inferior, com mais preferência, cerca de 10 μm ou inferior, e, com a máxima preferência, cerca de 1 μm ou inferior, já que com tal espessura inferior aperfeiçoa-se a transparência. A espessura pode
30 ser, por exemplo, igual a cerca de 500 nm ou inferior por

razões de custos. A espessura mínima é, de preferência, igual a cerca de 2 nm ou superior, com mais preferência, cerca de 10 nm ou superior, e, com ainda mais preferência, cerca de 100 nm ou superior, já que tal espessura
5 aperfeiçoa as propriedades protetoras. Por exemplo, a espessura pode ser igual a cerca de 200 ou 300 nm ou superior.

A camada de triazina cristalina de acordo com a invenção pode compreender, a princípio, qualquer composto
10 de triazina, por exemplo, melamina, melam, melem, ou melon ou misturas dos mesmos. De preferência, o composto de triazina é melamina. Em uma modalidade adicional preferencial, a triazina cristalina é uma mistura de melamina e melam, já que tal mistura aperfeiçoa
15 adicionalmente a resistência contra água. Tal mistura pode conter de 10 a 40%, em peso, de melam, e de 90 a 60%, em peso, de melamina.

De preferência, o substrato com a camada de triazina cristalina, quando laminado no lado da camada de triazina
20 cristalina com um adesivo e um filme plástico, é capaz de exibir uma resistência à laminação de cerca de 2,5 N/pol ou maior, com mais preferência, de cerca de 3 N/pol ou maior, com ainda mais preferência, de cerca de 3,5 N/pol ou maior, conforme medido com um aparelho de teste de tensão em 30
25 mm/min e a 90 graus. Em geral, o limite superior da resistência à laminação não é crítico, mas, em geral, o mesmo será igual a cerca de 20 N/pol ou menor. A laminação do substrato com triazina cristalina destinada ao teste é, de preferência, realizada com um adesivo de uretano
30 apropriado e laminada com um filme de polietileno delgado

de 10 µm. Posteriormente, a resistência à laminação das duas películas pode ser medida, e o modo de falhas pode ser observado. Um adesivo apropriado consiste em um adesivo que tenha tal resistência à adesão onde não se observa o modo
5 de falhas na camada de adesão. A adesão pode ser tão alta que o filme plástico se rompe. O valor da força necessária para romper um filme pode, neste caso, ser tomado como um valor para a adesão.

O substrato compreende um material que serve como um
10 veículo, e o mesmo será, genericamente, um plástico ou papel sob a forma de um filme ou manta.

Os materiais de embalagem flexível são, em geral, baseados em materiais tipo filme ou folha, no presente documento denominados como filme.

15 O substrato dotado de uma camada de triazina protegida de acordo com a invenção, em particular, os dotados de um filme como substrato pode ser usado como tal, porém, também pode ser aplicado em plástico, papel, papelão e similares.

Em uma modalidade da invenção, o substrato com uma
20 camada de triazina protegida é parte de uma embalagem destinada a produtos alimentícios e bebidas. Os produtos alimentícios e bebida adequados incluem, mas não se limitam a, grãos de café ou grãos de café moído, cerveja, suco de frutas, ketchup, leite, queijo, alimentos preparados e
25 similares. A embalagem também pode ser usada para outros produtos, tal como para componentes elétricos, cuidados pessoais e produtos farmacêuticos.

Em outra modalidade da invenção, o substrato dotado de uma camada de triazina protegida, opcionalmente em um
30 laminado, é usado em telas ou outros produtos eletrônicos.

As telas podem ser flexíveis ou rígidas. Um exemplo de um produto eletrônico flexível consiste em uma tela flexível. Por exemplo, em uma tela rígida (uma tela em uma folha de vidro), sendo que o substrato dotado de uma camada de triazina protegida pode ser usado para proteger o OLED
5 contra o ataque de oxigênio.

As propriedades de barreira e/ou a adesão da camada de triazina podem ser aperfeiçoadas se o substrato for tratado primeiramente com uma camada de primer, tratamento de
10 radiação ou plasma. Assim como o primer, podem-se utilizar vários tipos de compostos. Exemplos incluem monômeros curáveis por UV, como acrilatos e epóxis e vários tipos de resinas termofixas, tais como epóxis, isocianatos ou adesivos à base de poliéster. A aplicação do primer pode
15 ocorrer em linha (na câmara a vácuo) aplicando-se, primeiramente, o primer, por exemplo, através de vaporização, atomização ou CVD seguido pela deposição do composto de triazina, ou fora de linha, isto é, aplicando-se o primer fora da câmara de vácuo. A combinação dos
20 métodos em linha e fora de linha que utilizam diferentes tipos de primers e adesivos também é possível. Com a finalidade de se obter maiores propriedades de barreira, este processo pode ser repetido muitas vezes para produzir uma estrutura compósita que consiste em um substrato de
25 base (por exemplo, PET), primer, camada de triazina, primer, camada de triazina, primer e assim por diante.

O filme de substrato pode consistir em um material homogêneo, ou pode ser não-homogêneo ou um material compósito. O filme de substrato pode compreender várias
30 camadas. De preferência, o filme compreende um material

polimérico. Exemplos de compostos poliméricos consistem em compostos termoplásticos e compostos termofixos. Exemplos adequados de compostos termoplásticos incluem poliolefinas, copolímeros de poliolefina, polivinil álcool, poliestirenos, poliésteres e poliamidas. Exemplos adequados desses polímeros incluem polietileno HD ou LD (PE), polietileno LLD, copolímeros de etileno-propileno, copolímero de etileno-vinil acetato, polipropileno (PP) e tereftalato de polietileno (PET). Esses compostos termoplásticos são, geralmente, usados sob a forma de um filme, como tais ou orientados; sendo que tal orientação pode ser biaxial, tal como, por exemplo, filme de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), filme de tereftalado de polietileno biaxialmente orientado (BOPET) e filme de poliamida biaxialmente orientado (BOPA). O filme pode compreender, também, uma camada de papel.

O substrato dotado de uma camada protegida de triazina cristalina pode ser impresso através de métodos conhecidos na técnica, tais como, por exemplo, flexografia, impressão de gravura ou texto. Podem-se utilizar tintas adequadas, tais como, por exemplo, tintas à base de solventes, à base de água ou curáveis por UV. A impressão também pode ser realizada no laminado.

O substrato com a camada de melamina cristalina pode ser adicionalmente processado em um laminado. A etapa adicional de laminação pode ser realizada aplicando-se um adesivo e um filme, ou pode ser realizada por laminação por extrusão direta. Assim como um adesivo, podem-se utilizar adesivos à base de solventes ou à base de água ou sistemas isentos de solventes. Em uma modalidade preferencial da

invenção, o adesivo e o revestimento protetor são constituídos pelo mesmo material. Exemplos de adesivos incluem vários tipos de resinas curáveis por UV ou termocuráveis à base de acrilatos, epóxis, isocianatos, 5 poliéster, e resinas de melamina formaldeído.

Em outra modalidade da invenção, realiza-se a laminação por extrusão direta na camada protegida de triazina cristalina em temperaturas relativamente baixas. Uma baixa temperatura economiza energia e aperfeiçoa as 10 características de barreira. Em geral, a laminação por extrusão a cerca de 400 °C para oxidar o filme extrudado com a finalidade de aperfeiçoar a adesão em outros sistemas. Parece que essa alta temperatura não é necessária, logo, de preferência, a laminação por extrusão 15 é realizada a uma temperatura de cerca de 300 °C ou inferior, com ainda mais preferência, cerca de 250 °C ou inferior, e, com a máxima preferência, cerca de 200 °C ou inferior.

O substrato com triazina cristalina e composto 20 protetor de acordo com a invenção apresenta propriedades de barreira favoráveis, por exemplo, uma baixa taxa de transmissão de oxigênio (OTR) e uma baixa taxa de transmissão de vapor d'água (WVTR), e suficiente resistência ao uso.

Em outra modalidade preferencial da invenção, o 25 laminado é usado em uma embalagem esterilizável em autoclave. Esta embalagem é - com seu conteúdo final-submetida a condições de esterilização (por exemplo, ligeiramente acima de 120 °C durante 30 min até, por 30 exemplo, 3 h a 130 °C em uma atmosfera de vapor). Esses

laminados requerem filmes plásticos específicos (por exemplo, o PE não é capaz de suportar essas temperaturas) e adesivos específicos.

Em geral, a OTR é medida em uma atmosfera de 20 a 30
5 °C (por exemplo, 23 °C) e umidade relativa entre 0 % e 85%. Em geral, os valores preferenciais dependem do substrato. No caso de o substrato ser polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), a OTR será genericamente igual a 400
10 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor, de preferência, cerca de 300 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor e, com ainda mais preferência, cerca de 200 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor. Em geral, no caso de BOPP, a OTR será igual a cerca de 20 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou maior, e, por exemplo, pode ser igual a cerca de 50
15 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou maior. A OTR pode ser medida através de um aparelho adequado, tal como, por exemplo, um OXTRAN 2/20 fabricado pela Modern Control Co. No caso de o substrato ser um filme de PET, a OTR será genericamente igual a cerca de 50 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor, de preferência, cerca de 30
20 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor e, com ainda mais preferência, cerca de 10 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou menor. Em geral, no caso de PET, a OTR será igual a cerca de 0,3 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou maior, e, por exemplo, pode ser igual a cerca de 0,5 ou 1
30 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ou maior.

A permeabilidade de vapor d'água (WVTR) pode ser
25 medida através de um PERMATRAN 3/31 fabricado pela Modern Control Co, em uma atmosfera de 25 a 40 °C e umidade relativa entre 50 e 90%. Os valores preferenciais dependerão do substrato. Por exemplo, para BOPP, o WVTR é genericamente igual a cerca de 3 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor, de
30 preferência, cerca de 2 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor, e, com mais

preferência, cerca de $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor. Em geral, a permeabilidade de vapor será igual a cerca de $0,1 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou maior, por exemplo, cerca de $0,2 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou maior. Por exemplo, para PET, o WVTR é genericamente igual a cerca de
5 $8 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor, de preferência, cerca de $7 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor, e, com mais preferência, cerca de $4 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou menor. Em geral, a permeabilidade de vapor será igual a cerca de $0,5 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou maior, por exemplo, cerca de $2 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ou maior.

10 De preferência, o laminado tem uma OTR e WVTR também para outros substratos que se conformam aos valores fornecidos nos dois últimos parágrafos.

O substrato com uma camada protegida de triazina cristalina, opcionalmente processado, por exemplo, através
15 de impressão e laminação, pode ser aplicado a todo tipo de materiais de embalagem, por exemplo, papel, folha e filmes. O material de embalagem protege muito bem seu conteúdo contra, por exemplo, oxigênio, aumentando, assim, a vida útil em prateleira, por exemplo, de produtos alimentícios
20 ou produtos para cuidados pessoais ou protege os componentes eletrônicos contra o ataque do oxigênio.

Em uma modalidade, o laminado compreende um filme de PET ou BOPP como o substrato, uma camada de triazina cristalina como a camada de barreira e um revestimento
25 protetor. O laminado compreende, ainda, sobre a camada protegida de triazina cristalina um padrão ou figura e, opcionalmente, um adesivo e, sobre a mesma, outro filme, que pode ser um filme de poliolefina, tal como, de preferência, um filme de PE. Em outra modalidade
30 preferencial, o filme de poliolefina tem impressão reversa

ao invés de impressão direta sobre a camada protegida de triazina.

Em outra modalidade da presente invenção, o substrato consiste em um recipiente plástico constituído a partir de polímero termoplástico. Os polímeros termoplásticos adequados incluem poliésteres, poliolefinas e cloreto de polivinila.

Os recipientes plásticos podem ser garrafas, barris, tambores, embalagens do tipo "bag-in-box" (bolsa plástica com bocal inserida dentro de uma caixa de papelão) e outras formas que possam ajudar a manter o líquido. Parte do conteúdo pode ser sólida, tais como azeitonas, queijo, cebolas, pickles, temperos e frutas cítricas ou outras. Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o recipiente consiste em uma garrafa. Em outra modalidade da invenção, o recipiente consiste em um barril.

Em uma modalidade da invenção, o polímero consiste em um poliéster termoplástico e, opcionalmente, outros polímeros, sendo que o poliéster está presente em ao menos 80%, em peso, do material termoplástico. De preferência, o poliéster contém ao menos 80% de tereftalato de polietileno; outros polímeros que podem ser misturados com PET são: naftaleno de polietileno, poliamida, tereftalato de polibutileno e similares. De preferência, o recipiente de PET consiste em cerca de 90% ou mais de PET. O recipiente de PET pode ser uma garrafa de camada única ou um recipiente com múltiplas camadas. De preferência, as múltiplas camadas são usadas com PET reciclado como uma camada externa, e o PET novo como uma camada interna.

Em outra modalidade da presente invenção, o recipiente

é constituído por polímeros baseados em materiais de ocorrência natural, tal como, poliéster ácido poli-lático.

Por exemplo, as garrafas PET podem ser preparadas através de moldagem por injeção de pré-formas, e
5 subsequente formando-se por sopro a pré-forma em um formato de garrafa real.

Os recipientes constituídos por poliolefinas incluem garrafas, barris e outras formas constituídas, de preferência, por polietileno ou polipropileno. Esses
10 recipientes são, em geral, constituídos através de moldagem por sopro.

Em outra modalidade da invenção, as garrafas são constituídas a partir de polipropileno. O PP é relativamente pouco dispendioso, porém, apresenta
15 propriedades mecânicas que o tornam um material bastante adequado para produção de garrafas. Além disso, o PP pode ser processado em garrafas virtualmente tão transparentes quanto as garrafas PET.

Ainda em outra modalidade da invenção, os recipientes
20 são constituídos a partir de polietileno. O PE é ainda menos dispendioso do que o PP e também apresenta propriedades mecânicas muito boas que o tornam um material bastante útil para recipientes, como garrafas. Em uma modalidade, prefere-se utilizar o HDPE, já que as
25 propriedades intrínsecas de barreira do HDPE são melhores do que as propriedades do LDPE.

Conforme descrito anteriormente, os recipientes estão mantendo o líquido. Em uma modalidade da invenção, o recipiente é mantido - opcionalmente em parte- em um membro
30 de fortalecimento. Os membros de fortalecimento incluem,

mas não se limitam a, uma caixa de papelão ou madeira em um fundo adicional.

Os recipientes com propriedades de barreira podem ser usados para alimentos e bebidas, produtos para cuidados
5 pessoais, produtos farmacêuticos e outras aplicações onde tal embalagem pode ser usada. Em geral, os conteúdos terão uma natureza fluida, tal como cerveja, suco, óleo ou unguento. No entanto, o conteúdo sólido, tal como produtos farmacêuticos também podem precisar de uma barreira de
10 oxigênio.

Os recipientes podem ter um conteúdo útil de 0,05, ou superior, tal como 0,2 litro (L) ou superior. Exemplos adequados de tamanhos incluem 0,05L, 0,1L, 0,2L, 0,25L, 0,33L, 0,5L um quartilho, 1L, 1,5L, 2L, 2,5L, 3L, um galão,
15 5L, 10L e similares. Grandes volumes também podem ser adequados, e o limite superior não é crítico. Pode-se imaginar barris, tambores ou embalagens do tipo "bag-in-box", de preferência, destinados à serviços alimentícios e aplicações industriais com tamanhos de 50L, a 100 L até
20 2000, 5000, 10.000 ou 50.000 litros adequados para que sejam usados com cerveja, vinho ou ingredientes alimentícios líquidos.

Em uma modalidade preferencial da invenção, o recipiente consiste em uma garrafa com um conteúdo de 0,2 a
25 0,5 L, tal como, por exemplo, 0,2, 0,25, 0,33, 0,5L ou 1 quartilho. Este conteúdo é particularmente útil para doses únicas de cerveja, refrigerantes, sucos de frutas, vinhos e similares. As garrafas de um tamanho, por exemplo, de 0,05L, 0,1L ou superior podem ser adequadas para aplicações
30 de cuidados pessoais, tais como, por exemplo, cremes,

loções e similares, para produtos alimentícios, tais como pequenas doses de ketchup e similares, para aplicações farmacêuticas, pequenas garrafas com cápsulas, drágeas, pílulas e similares.

5 Em outra modalidade preferencial, o recipiente consiste em uma garrafa com um conteúdo de 0,5 a 3L, tal como, por exemplo, 0,75, 1, 1,5, 2, 2,5 ou 3L ou similares. Este conteúdo é particularmente útil para doses múltiplas de cerveja, sucos de frutas, refrigerantes, vinhos e
10 similares.

 Em outra modalidade preferencial, o recipiente consiste em um barril, tambor ou embalagens do tipo "bag-in-box" relativamente pequenos com um conteúdo de 3 a 10L, tal como, por exemplo, 3, 5, ou 10L, 1, 2 ou 3 galões e
15 similares. Este conteúdo é particularmente útil para doses múltiplas de cerveja, vinhos ou água mineral carbonizada.

 Em geral, a camada de triazina cristalina é depositada através de deposição a vapor. A melamina tem uma temperatura de sublimação em pressão atmosférica de cerca
20 de 350 °C, que pode ser reduzida até cerca de 200 a 250 °C no vácuo. Pode-se aquecer um pó de triazina em um forno até a temperatura apropriada para induzir a sublimação da triazina. O substrato encontra-se em uma temperatura de tal modo que a triazina se deposite (se condense) sobre a
25 superfície do substrato. A triazina se condensa como pequenas cristalitas ou grãos.

 A camada de triazina cristalina pode estar presente na parte interna do recipiente plástico, ou na parte externa, ou em ambas.

30 De preferência, a camada de triazina é diretamente

aplicada sobre a superfície do recipiente após sua fabricação, e, desse modo, constitui a primeira camada sobre o plástico.

Em uma modalidade da invenção, o plástico é tratado
5 através de tratamento por plasma, tratamento por radiação, radiação por UV ou feixes de elétrons, com a finalidade de aperfeiçoar a adesão entre a superfície plástica e a triazina cristalina. De preferência, aplica-se um tratamento por plasma.

10 Em uma modalidade da invenção, pode ser útil primeiramente depositar uma camada de óxido de metal, subsequentemente, uma camada de triazina, e subsequentemente, uma camada protetora.

Em outra modalidade da invenção, prefere-se
15 primeiramente depositar uma camada de triazina cristalina, e, posteriormente, uma outra camada de barreira ou protetora. As camadas adicionais adequadas com propriedades de barreira e/ou protetoras incluem, mas não se limitam a, camadas de óxido de metal, tais como óxido de alumina ou
20 óxido de silício, camadas metálicas, tais como camadas de alumina ou prata e orgânicas.

De preferência, aplica-se a camada de triazina em tal quantidade em que a difusão de oxigênio seja reduzida por um fator de cerca de 6 ou maior em comparação à garrafa
25 não-revestida, de preferência, um fator de cerca de 10 ou maior.

O fato de as propriedades de barreira da camada de triazina cristalina não serem afetadas por estresse térmico e/ou estresse mecânico, que são causados mediante o
30 aquecimento de uma garrafa a cerca de 60 °C durante cerca

de 20 a 30 minutos, consiste em uma vantagem da presente invenção.

Além disso, a melamina cristalina apresenta uma vantagem de que se permite a mesma em materiais para
5 contato com alimentos, e que uma camada delgada de melamina (<1000 nm) é completamente transparente.

Além disso, a camada de triazina cristalina fornece proteção contra a luz UV. Em particular, este fato é vantajoso em aplicações em que a garrafa seja transparente,
10 como água-branca, e, ainda, em que o conteúdo seja sensível à luz UV. Portanto, em uma modalidade da invenção, utiliza-se uma camada de triazina cristalina em uma garrafa plástica transparente com cerveja.

No caso de a melamina ser escolhida para a camada de
15 triazina cristalina, bloqueia-se, substancialmente, a UV com comprimento de onda curto. Em média, obtém-se uma redução de cerca de 30% em um revestimento delgado de 100 nm, de comprimentos de onda entre 320 e 360 nm. A UV é medida como uma transmissão. O filme de PET apresentou 90%
20 de transmissão em comprimentos de onda de 320 nm ou maiores. O filme revestido por melamina apresentou uma inclinação na transmissão de 50% em cerca de 320 a 70% em 380 nm para uma camada de melamina cristalina de cerca de 100 nm.

25 Em uma modalidade da invenção, o recipiente é revestido com melamina suficiente para se obter as propriedades de bloqueio de UV, de tal modo que, em média, cerca de 30% ou mais da luz com um comprimento de onda entre 380 e 320 nm seja bloqueada em relação a um
30 recipiente não-revestido, de preferência, de tal modo que,

em média, cerca de 40% ou mais seja bloqueada, e, com a máxima preferência, que, em média, cerca de 50% ou mais seja bloqueada.

Além disso, a camada de triazina cristalina não
5 deteriora a integridade mecânica do recipiente de plástico, conforme pode ser o caso de sistemas com múltiplas camadas em que, por exemplo, um filme não constituído por PET esteja entre duas camadas de PET.

Em uma modalidade preferencial da invenção, o
10 revestimento externo da garrafa consiste em um revestimento com propriedades funcionais. As propriedades funcionais adequadas incluem, mas não se limitam a, propriedades de barreira contra UV, ângulos de contato com a água diferentes do plástico e dureza maior do que a do plástico.

15 Em uma modalidade da invenção, o revestimento apresenta características de bloqueio contra luz UV, de tal modo que, junto as características de bloqueio da camada de triazina cristalina, o conteúdo receba cerca de 50% ou menor da luz UV média em relação a um comprimento de onda
20 entre 380 e 310 nm em comparação com uma garrafa não-revestida. De preferência, as propriedades de bloqueio contra luz UV são de tal modo que o conteúdo receba cerca de 30% ou menor da luz UV média, com a máxima preferência, cerca de 10% ou menor. Devido ao fato de a camada de
25 barreira de triazina já exibir determinadas propriedades de bloqueio contra luz UV, o requisito para as propriedades de bloqueio contra luz UV do revestimento adicional pode ser menos limitada do que para um recipiente desprovido de um revestimento de barreira de melamina. As propriedades de
30 bloqueio contra luz UV podem ser obtidas adicionando-se

absorvedores de luz UV ao revestimento adicional.

Em outra modalidade, o revestimento adicional apresenta propriedades anti-incrustantes, que servem tanto para manter as garrafas mais limpas como para evitar um
5 bio-incrustação. Essas propriedades anti-incrustantes podem ser obtidas utilizando-se revestimentos hidrofílicos, tais como aqueles baseados em oligômeros de polietileno glicol, polímeros à base de hidróxi etil metacrilato, polímeros de polivinil pirrolidona e similares. Prefere-se que o ângulo
10 de contato estático de água desse revestimento seja igual a cerca de 30° ou menor.

O ângulo de contato e o ângulo de rolamento podem ser medidos com água deionizada em um instrumento Dataphysics OCA 30 em temperatura ambiente (~ 21°C). Os ângulos de
15 contato e os ângulos de rolamento são determinados calculando-se os valores médios medidos em três pontos diferentes em cada superfície da amostra. Os ângulos de avanço e retrocesso dinâmico podem ser registrados enquanto se adiciona e se remove o líquido de ensaio da gota,
20 respectivamente.

Em outra modalidade da invenção, o revestimento externo exhibe tais propriedades de modo que seja similar a artigos de vidro. Prefere-se, por exemplo, que se tenha uma
25 revestimento com propriedades mais hidrofóbicas (porém, menos hidrofóbicas do que os revestimentos anti-incrustantes descritos anteriormente). De preferência, as propriedades hidrofóbicas são de tal modo que uma garrafa gelada exiba a formação de gotículas de água em ambientes úmidos quentes semelhantes a uma garrafa de vidro. Nesta
30 modalidade, o ângulo de contato estático de água no

revestimento é, de preferência, igual a cerca de 30° ou maior, e cerca de 90° ou menor. Com mais preferência, o revestimento exibe um ângulo de contato estático igual a cerca de 40° ou maior. Esse ângulo de contato pode ser
5 obtido utilizando-se revestimentos hidrofóbicos, por exemplo, que compreendam polipropileno glicol ou poliésteres com cadeias laterais parcialmente de etileno glicol ou hidróxi.

Ainda em outra modalidade, revestimentos fortemente
10 hidrofóbicos podem ser vantajosos. O PP tem um ângulo de contato estático de cerca de 100°. Pode ser vantajoso se ter ângulos maiores, tais como, por exemplo, cerca de 112° utilizando-se PTFE, ou ainda maiores e o uso de alguns compostos fluorados, oligômeros de silicone e similares.

15 Em uma modalidade adicional preferencial, o revestimento apresenta propriedades de barreira contra água, que protegem a camada de triazina cristalina contra o contato direto com a água.

Os revestimentos adicionais podem ser aplicados
20 através de aspersão, revestimento por imersão, atomização e similares, e, posteriormente, secos ou curados por aquecimento, resfriamento, radiação ou algo do gênero. Nas partes que se seguem do presente documento, a descrição dos revestimentos é especificamente adequada para revestimentos
25 em recipientes, porém, o ensinamento também é útil para o revestimento protetor em filmes.

Em uma modalidade, o revestimento consiste em um revestimento curável por radiação tendo ao menos um composto funcional de acrilato. Os revestimentos curáveis
30 por radiação adequados podem ser macios ou duros, e podem

ter múltiplas camadas. Exemplos de revestimentos adequados consistem em revestimentos que compreendem:

(a) um oligômero com ao menos um grupo curável por radiação

5 (b) um diluente reativo com ao menos um grupo curável por radiação

(c) opcionalmente, um ou mais fotoiniciadores.

O oligômero pode ser um oligômero de acrilato de uretano que compreende um oligômero de cadeia principal que
10 possa ser, por exemplo, um poliéster, um poliéter, uma poliolefina ou um policarbonato. Preferem-se as cadeias principais do tipo poliéster ou poliéter. O oligômero pode ser um poliéster ou poliéter acrílico acrilado. Os oligômeros à base de uretano fornecem, em geral,
15 revestimentos mais rígidos.

Em geral, o oligômero terá um peso molecular teórico médio igual a cerca de 500 ou maior. Em geral, o oligômero induz a flexibilidade do revestimento.

Proporcionam-se, abaixo, alguns exemplos de
20 composições curáveis. Compreender-se-á por parte dos indivíduos versados na técnica que este ensinamento pode ser usado separadamente ou em combinação.

O diluente reativo pode ser monofuncional ou polifuncional, e o diluente terá um peso molecular de cerca
25 de 500 ou menor.

As composições de revestimento macio curável por radiação podem compreender, em geral,

(a) 20 a 98%, em peso, de ao menos um oligômero tendo um peso molecular igual a cerca de 1000 ou maior, de
30 preferência, 20 a 80%, em peso, com mais preferência, 30 a

70%, em peso

(b) 0 a 80%, em peso, de um ou mais diluentes reativos, de preferência, 5 a 70%, em peso, com mais preferência, 10 a 60%, em peso, com a máxima preferência, 5 15 a 60%, em peso

(c) 0,1 a 20%, em peso, de um ou mais fotoiniciadores destinados à iniciação de uma reação de polimerização de radical, de preferência, 0,5 a 15%, em peso, com mais preferência, 1 a 10%, em peso, com a máxima preferência, 2 10 a 8%, em peso,

(d) 0 a 5%, em peso, de aditivos.

De preferência, o oligômero (a) consiste em um oligômero de (met)acrilato de uretano, que compreende um grupo (met)acrilato, grupos uretano e uma cadeia principal. 15 O (met)acrilato inclui acrilato, assim como funcionalidade de metacrilato. A cadeia principal é derivada a partir de um polioliol que foi reagido com um poliisocianato e um grupo hidroxila contendo (met)acrilato. No entanto, podem-se utilizar, também, oligômeros insaturados etilenicamente 20 isentos de uretano.

A viscosidade das composições de resina curáveis líquidas é, de preferência, igual a 0,1 a 100 Pa·s/25°C, com mais preferência, de 0,2 a 50 Pa·s/25°C, com ainda mais preferência, de 0,45 a 40 Pa·s/25°C e, particularmente 25 preferencialmente, de 1,0 a 15 Pa·s/25°C.

De preferência, o módulo de Young a 23°C do produto curado obtido curando-se a composição de resina curável líquida utilizando-se radiação ou calor é, de preferência, igual a 1 a 250 kg/mm² para revestimentos secundários, 30 materiais de matriz de fita, materiais de agrupamento e

revestimentos de tinta, com mais preferência, de 10 a 200 kg/mm² e, particularmente preferencialmente, de 20 a 150 kg/mm². Quando a composição for usada como um material de matriz de fita ou como um material de matriz de agrupamento para fibras ópticas, o módulo de Young da composição após a cura é, normalmente, igual a cerca de 10 a 200 kg/mm², e, de preferência, cerca de 20 a 150 kg/mm².

A resistência ao alongamento e tensão desses materiais também pode ser otimizada dependendo dos critérios de projeto para um uso particular. Os revestimentos curados formados a partir de composições curáveis por radiação formuladas para uso como revestimentos protetores em garrafas, o alongamento na ruptura encontra-se, tipicamente, entre 6% e 100%, e, de preferência, maior que 10% e, com mais preferência, maior que cerca de 15%.

A resistência à tensão dos revestimentos protetores encontra-se, de preferência, entre 10 e 100 MPa, com mais preferência, entre 20 e 60 MPa e, particularmente preferencialmente, entre 25 e 50 MPa.

A temperatura de transição vítrea (T_g), medida como o pico da curva tan-delta determinado pela análise mecânica dinâmica (DMA), pode ser otimizada dependendo da aplicação em particular. A temperatura de transição vítrea pode variar de 10°C a 150°C ou superior, com mais preferência, acima de 30°C, para composições projetadas para uso como revestimentos protetores. De preferência, o revestimento protetor tem uma T_g igual a pelo menos cerca de 40°C e, particularmente preferencialmente, pelo menos cerca de 60°C.

Em outra modalidade da invenção, o revestimento protetor consiste em um poliéster funcional hidroxila ou

ácido. O revestimento compreende o poliéster funcional. O fato de o revestimento de poliéster suportar à pasteurização e ter propriedades mecânicas muito boas consiste em uma vantagem da presente invenção. Além disso, esse revestimento pode ser aprovado para aplicações alimentícias (de acordo com o parágrafo da FDA 175300 ou Diretriz 90/128/EEC e emendas), e/ou uma boa adesão da composição de revestimento sobre o substrato.

Os poliésteres adequados para a composição de revestimento podem ser constituídos através de diversos métodos destinados à preparação de poliésteres conhecidos pelos indivíduos versados na técnica. Os métodos destinados à preparação de poliésteres se encontram descritos, por exemplo, em Brock et.al. "European Coatings Handbook", 2000, Vincentz Verlag, pg 53 a 58. Por exemplo, os poliésteres podem ser produzidos através de uma reação de esterificação entre os alcoóis polifuncionais e ácidos polifuncionais e/ou anidridos ácidos polifuncionais. O tipo de monômeros a ser utilizado para preparar os poliésteres pode ser selecionado pelos indivíduos versados na técnica dependendo do uso desejado.

Em uma modalidade da invenção, os poliésteres adequados para a composição de revestimento são baseados, de preferência, em pelo menos 80%, em peso, de ácidos aromáticos e/ou anidridos de ácidos aromáticos (com base no peso total dos monômeros ácidos e anidridos de ácidos usados). De acordo com uma modalidade preferencial da invenção, utiliza-se mais de 90%, em peso, de ácidos aromáticos e/ou anidridos de ácidos aromáticos, de preferência, mais de 95%, em peso, com mais preferência,

entre 97 e 100%, em peso, com ainda mais preferência, entre 99 e 100%, em peso, e, com a máxima preferência, 100%, em peso.

Os poliésteres adequados para a composição de
5 revestimento da invenção precisam ser curados por um reticulador ou por uma mistura de reticuladores. O reticulador ou mistura de reticuladores pode ser selecionado dependendo do uso desejado. Os indivíduos versados na técnica podem facilmente determinar o(s)
10 reticulador(es) (ou misturas de reticuladores) mais adequado(s) para o uso desejado.

De preferência, a composição de revestimento compreende pelo menos um reticulador à base de fenol. Os reticuladores à base de fenol adequados são, por exemplo,
15 resinas fenólicas epoxidadas não-plastificadas curáveis, resina fenólica n-butilada, resina fenólica epoxidada não-eterificada.

Pode-se adicionar outro reticulador ou uma mistura de outros reticuladores à composição de revestimento
20 opcionalmente em combinação com um reticulador à base de fenol ou uma mistura de reticuladores à base de fenol. De preferência, o reticulador externo compreende pelo menos um reticulador carbóxi anidrido.

Em uma modalidade preferencial da invenção, a cura
25 ocorre a uma temperatura igual a cerca de 100 °C ou menor, de preferência, a uma temperatura igual a cerca de 80 °C ou menor, e, com a máxima preferência, a uma temperatura igual a cerca de 60 °C ou menor. Em uma modalidade preferencial da invenção, utiliza-se um iniciador sensível à radiação
30 para iniciar a cura. Os fotoiniciadores funcionais ácidos

ou básicos são conhecidos e adequados para tal propósito.

Em uma modalidade preferencial da invenção, pelo menos entre o (foto)iniciador de bloqueio de UV e/ou outros aditivos faz parte de uma estrutura polimérica que serve para limitar a difusão ao alimento, e permitiria o contato do alimento do próprio revestimento.

Em uma modalidade da invenção, um recipiente de PP ou PE é revestido com triazina suficiente e pelo menos uma camada adicional que aperfeiçoe as propriedades de barreira, de tal modo que o recipiente de PP ou PE revestido apresente melhores propriedades de barreira do que um recipiente de camada única comparável (não revestido) constituído a partir de PET.

O recipiente revestido de acordo com a invenção apresenta propriedades de barreira favoráveis, por exemplo, uma taxa de transmissão de oxigênio baixa (OTR) e uma taxa de transmissão de dióxido de carbono baixa, e suficientemente resistente ao uso. Portanto, a garrafa revestida da invenção pode se tornar adequada para impressão.

Em geral, a OTR é medida em uma atmosfera de 23 °C e umidade relativa igual a 0% ou 70%. A OTR pode ser medida por um aparelho adequado, tal como, por exemplo, um OXTRAN 2/22 fabricado pela Modern Control Co. No caso de o substrato consistir em uma forma tridimensional semelhante a uma garrafa, a OTR é genericamente denominada como um fator de aperfeiçoamento adimensional, Fator de Aperfeiçoamento de Barreira (BIF). Cola-se um recipiente plástico semelhante a uma garrafa a sua abertura em uma entrada de gás, e uma garrafa ou recipiente de vidro é

colocado sobre a garrafa de plástico com a finalidade de criar uma cavidade fechada fora da garrafa, sendo que tal cavidade tem uma entrada e uma saída de gás. No presente caso, a parte interna da garrafa foi preenchida com gás hidrogênio/nitrogênio, e a parte externa foi preenchida com oxigênio puro (99,99995%). As medições foram realizadas durante cerca de 7 dias. O Fator de Aperfeiçoamento de Barreira obtido pelas garrafas de acordo com a invenção é, de preferência, igual a cerca de 6 ou maior, com mais preferência, o BIF é igual a cerca de 10 ou maior, com a máxima preferência, igual a cerca de 13 ou maior.

A permeabilidade de dióxido de carbono pode ser medida de forma análoga. Como regra geral, a transmissão de dióxido de carbono é igual a um quarto da transmissão de oxigênio. Portanto, como uma primeira aproximação, é possível utilizar o valor absoluto da transmissão de oxigênio, e dividi-la por quatro.

Descreve-se a deposição a vácuo de uma triazina como a melamina, por exemplo, na Patente US 6632519 para filmes contínuos.

A presente invenção se refere, também, a um aparelho destinado ao revestimento de recipientes com uma camada de triazina cristalina, sendo que tal recipiente é mantido e confinado em uma câmara a vácuo, sendo que tal câmara pode ser despressurizada em 1 mbar (101,4kPa) ou menor, e tal aparelho compreende, ainda, um crizol adequado para evaporação de triazina.

No presente caso, os recipientes são, de preferência, processado em um processo de semi-lote.

De acordo com um processo da presente invenção, um ou

mais recipientes são colocados em uma câmara, sendo que tal câmara é fechada, e aplica-se vácuo em 1 mbar (101,4kPa) ou menor, e, posteriormente, um ou mais revestimentos são depositados, sendo que pelo menos um dos revestimentos
5 consiste em uma camada de triazina cristalina. Exemplos adequados de camadas de revestimento compreendem, por exemplo, primeiramente, um revestimento de melamina, e, posteriormente, um revestimento de óxido de silício através de revestimento de CVD ou parileno. De preferência, as
10 entradas de material de revestimento podem ser fechadas durante o tempo em que esses revestimentos não são aplicados.

No caso de a parte interna de uma garrafa precisar ser revestida, isto pode ser realizado através da abertura da
15 garrafa. Para barris, prefere-se revestir a parte interna do barril antes de fabricar a válvula ou torneira.

Portanto, o aparelho da presente invenção compreende, ainda, canos que podem ser colocados próximos a uma abertura de um recipiente que precisar ser revestido.

20 No caso de a parte externa da garrafa ser revestida, o aparelho de acordo com a presente invenção compreende, de preferência, dois ou mais crisóis para aquecer os materiais para deposição.

Descrevem-se os filmes com uma camada de triazina
25 cristalina e um processo para fabricação de tal camada no documento WO2004/101662. No documento WO2004/101662, descreve-se um processo onde em uma etapa de deposição de vapor um composto de triazina, de preferência, melamina, é depositado em um substrato, em pressão reduzida, sendo que
30 a temperatura do substrato encontra-se abaixo da

temperatura da triazina vaporizada. O documento WO2004/101662 sugere que antes ou durante a etapa de deposição de vapor, o substrato pode ser tratado com plasma, radiação, radiação UV, feixe de elétrons, ou um gás reativo, tal como água, com a finalidade de criar grupos reativos sobre a superfície do substrato, e, desse modo, aperfeiçoar a adesão da camada ao substrato.

De preferência, o substrato é mantido a uma temperatura de cerca de 50 °C ou menor. No caso de a triazina ser usada como uma camada de barreira única, este objetivo é razoavelmente fácil de se alcançar, pelo fato de a triazina não ser aquecida até uma temperatura muito alta (como Al ou óxidos metálicos).

A deposição a vácuo consiste em um processo conhecido pelos indivíduos versados na técnica. Conforme se sabe, uma etapa de deposição a vapor é, geralmente, realizada a uma pressão reduzida, isto é, uma pressão abaixo da pressão atmosférica. No processo de acordo com a invenção, a pressão se encontra, de preferência, abaixo de cerca de 1000 Pa, de preferência, abaixo de cerca de 100 Pa, com ainda mais preferência, abaixo de cerca de 1 Pa, com mais preferência, abaixo de cerca de 1×10^{-2} Pa. Embora possam se utilizar pressões inferiores, o fato de um vácuo superior não ser necessário consiste em uma vantagem da presente invenção. A presente invenção tem como vantagem que um vácuo suficiente pode ser obtido através de bombas de óleo, e não é necessário utilizar bombas de difusão.

Uma camada de triazina cristalina, sem uma camada de metal ou óxido metálico apresenta uma vantagem adicional, que a aplicação é realizada a uma temperatura relativamente

baixa. A triazina evapora a 300-400 °C, apesar de que o metal ou óxidos metálicos utilizar temperaturas acima de 1000 °C. A presente invenção apresenta uma vantagem de que se podem utilizar substratos sensíveis à temperatura, tal como polietileno, e que os substratos, tal como polipropileno não precisam de aditivos especiais.

Durante a etapa de deposição a vapor, a temperatura do substrato é, de preferência, igual a cerca de -20°C ou maior, e, com a máxima preferência, cerca de -15°C ou maior. A temperatura do substrato será, em geral, igual a cerca de +125°C ou menor, de preferência, cerca de +100°C ou menor, com ainda mais preferência, cerca de +80°C ou menor, e, com a máxima preferência, cerca de 30 °C ou menor. A temperatura do substrato é definida no presente documento como a temperatura da parte do substrato que não é depositada a vapor. Por exemplo, se a etapa de deposição a vapor é realizada em um filme que é orientado sobre um tambor de revestimento com temperatura controlada, a temperatura do substrato é a temperatura na qual se controla o tambor de revestimento, portanto, a temperatura da seção superficial do filme que se encontra em contato imediato com o tambor de revestimento. Nesse caso, e tendo em vista o fato de que os compostos depositados geralmente têm uma temperatura maior do que 125°C, isto ocorrerá tipicamente - conforme é conhecido - onde a temperatura do lado do substrato que está sendo depositada é maior que a temperatura do lado que não está sendo depositado.

Os métodos que servem para garantir que o substrato tem uma temperatura definida são conhecidos. Um método conhecido de garantir que o substrato tem uma temperatura

definida é aplicável no caso em que existe ao menos uma seção, plano ou lado do substrato onde nenhuma camada precisa ser depositada a vapor; a dita seção, plano ou lado pode, então, ser colocada em contato com uma superfície
5 resfriada ou aquecida com a finalidade de trazer a temperatura até um nível desejado e mantê-la neste ponto. Como um exemplo, sabe-se que no caso do substrato ser um filme e a etapa de deposição a vapor ser executada como um processo semicontínuo ou contínuo, por meio do qual a
10 camada será depositada em um lado do filme, e o dito filme pode ser orientado acima de um cilindro com temperatura controlada, também conhecido com um tambor de revestimento, de tal modo que o outro lado do filme - onde nenhuma camada será depositada - fique em contato com o cilindro com
15 temperatura controlada antes e/ou durante e/ou após a etapa de deposição a vapor.

Um dos efeitos da diferença de temperatura entre o vapor de melamina e o substrato, combinado com o número de pontos de nucleação, é que o tamanho de grão da camada de
20 melamina cristalina pode ser influenciado. O tamanho de grão também pode ser alterado pela pressão; quanto menor a pressão menor o tamanho de grão ou fluxo de melamina, isto é, a quantidade de melamina vaporizada, mais melamina fornecendo menores grãos. Além disso, o tamanho de grão
25 pode ser influenciado por deposição contínua (função-a-função) ou estática no substrato, e pelo projeto do evaporador. Em uma modalidade preferencial da invenção, o processo de deposição é afetado de tal modo que o tamanho de grão da camada de malamina cristalina seja relativamente
30 grande, seja que aperfeiçoa, em particular, as

características de barreira sob condições de umidade. De preferência, o tamanho de grão é igual a cerca de 200 nm ou maior, com mais preferência, cerca de 300 nm ou maior. Por exemplo, os grãos são cerca de 400 nm ou maior em diâmetro
 5 médio. Em geral, os grãos serão iguais a cerca de 1000 nm ou menor, de preferência, cerca de 700 nm ou menor, já que isto permite um processamento mais rápido.

A invenção será adicionalmente elucidada através dos seguintes exemplos não-limitadores.

10 Exemplos I-V e experimentos comparativos A-C

As seguintes composições de revestimento foram constituídas misturando-se os componentes, conforme mostrado na Tabela 1; as quantidades estão expressas em partes por peso

15

Tabela 1

| Componente | Revesti- mento 1 | Revesti- mento 2 | Revesti- mento 3 | Revesti- mento 4 |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Poliéster Uralac SN859 | 35,7 | 42,4 | 40,1 | |
| Poliéster Uralac SN820 | | | | 35,7 |
| Cymel 325 (como 100% sólido) | 11,6 | 5,1 | 2,4 | 11,6 |
| Tolonato IDT (IPDI, como 100% sólido) | | | 4,8 | |
| CAB 551,02 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Nacure 2500 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Solvente nafta 100 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| Solvente nafta 150D | 28,6 | 33,9 | 32,0 | |
| Xileno / etilbenzeno | | | | 15,3 |
| Isopropanol | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Isobutanol | 2,9 | 1,3 | 0,6 | 2,9 |

| | | | | |
|----------------------|-------|-------|-----------------|-------|
| Butilglicol | 10,4 | 11,8 | 11,3 | 3,3 |
| Solvente de tolonato | | | 2,0 | |
| Aparência | Clara | Clara | Levemente turvo | Clara |

O Uralac SN 859 e o Uralac SN 820 são poliésteres de Resinas DSM, tendo um valor OH de cerca de 50, um Mw de cerca de 5000. O Uralac SN 859 tem uma Tg de cerca de 70°C, Uralac SN 820 tem uma Tg de cerca de 7°C.

5 O CAB 551 é um agente de molhabilidade

O Nacure 2500 é um catalisador de cura de ácidos.

Um filme de PET (Melinex S) com 23 µm de espessura foi revestido por uma camada contínua de melamina cristalina em um revestidor de caixa através de melamina de deposição a vapor, que foi aquecida até 250°C a uma pressão de cerca de 5*10⁻⁵ mBar (101,8x10⁻⁵ kPa). Posteriormente, o revestimento foi aplicado através de revestimento por rolagem. A espessura do revestimento era de cerca de 4 µm. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 2.

15

Tabela 2

| Exemplo | Tempo de deposição de melamina | Composição de revestimento | Teste de Fita | OTR em UR de 0% | OTR em UR de 85% | Remarca-ções |
|---------|--------------------------------|----------------------------|---------------|-----------------|------------------|--------------|
| I | 2 seg | 1 | boa | 2,1 | 2,6 | |
| II | 2 seg | 2 | boa | 2,3 | 7,5 | |
| III | 2 seg | 3 | boa | 1,3 | 19,2 | Cura dupla |
| IV | 20 seg | 1 | razoável | 1,2 | 1,3 | Camada mais |

| | | | | | | |
|---|---|---|-----|------|------|---|
| | | | | | | espessa de melamina |
| V | 2 | 4 | boa | 0,5 | 1,5 | |
| A | - | - | - | 65,5 | 50,2 | PET exposto |
| B | - | 1 | boa | 65,7 | 46,9 | Apenas composi- ção de revesti- mento |
| C | 2 | - | - | 4,4 | 43,8 | Apenas melamina |

O teste de fita foi realizado constituindo-se um pano cross-hatch de 5*5 mm, e determinando-se se com a fita Scotch todos os quadrados foram removidos.

A OTR foi medida com um OXTRAN 2/20 fabricado por Modern Control Co, de acordo com seu manual. Os valores fornecidos são os valores de estado estável (genericamente) após 48 hr. As medições foram realizadas a 23 °C. A OTR é expressa como cm³ per m² por 24 hr.

Os experimentos mostram, que um filme de PET exposto tem uma transmissão de oxigênio de cerca de 65 (Exp A), sendo que a OTR não é influenciada pelo revestimento que compreende uma resina de melamina (Exp B). A aplicação de uma camada de melamina cristalina não aperfeiçoa a OTR substancialmente (por um fato maior que 14) (Exp C), porém, em altas umidades, as propriedades de barreira boas desaparecem. Conforme fica claro a partir dos exemplos, a camada de melamina cristalina com um composto protetor é

adequada para uma boa barreira de oxigênio em uma umidade relativa de 85%, que torna este filme de barreira adequado para embalagens transparentes.

Os filmes dos Exemplos I e IV também foram medidos a 5 40 °C e umidade relativa de 85%. Os valores de OTR medidos foram, por exemplo I: 2,0 cm³ por m² durante 24 hr, e, por exemplo, IV 1,1 cm³ por m² durante 24 hr. Logo, o filme com propriedades de barreira ainda tem um valor de OTR inferior em temperatura superior.

10 Exemplos VI-XII e experimento comparativo D

As garrafas foram revestidas por dentro em um equipamento laboratorial que compreende uma câmara a vácuo, um forno dotado de uma abertura, ou um pequeno cano (2 cm de diâmetro; 2 cm de altura), sendo que a abertura ou cano 15 tinha uma válvula que foi aberta quando a temperatura do forno estava igual a 290 a 310 °C (conforme mostrado na tabela) com a finalidade de se obter um fluxo substancial e contínuo de melamina ao substrato. Conforme adicionalmente mostrado na tabela, o cano poderia ser estendido de tal 20 modo que o cano tivesse cerca de 10 cm de comprimento, e poderia ser colocado substancialmente no interior de uma garrafa.

Utilizaram-se garrafas novas PET contínuas de 1,5 l.

Cada garrafa foi separadamente colocada na câmara a 25 vácuo, e aplicou-se um vácuo de cerca de $2-5 \times 10^{-5}$ mbar ($101,5 - 101,8 \times 10^{-5}$ kPa).

A melamina foi aquecida no forno, este processo levou, em geral, de 4 a 5 min. Após a abertura da tampa, a garrafa foi revestida durante um período de tempo, conforme 30 fornecido pela tabela 3. Nos exemplos XI e XII, as garrafas

foram movidas sobre o cano em incrementos de 2 cm.

As garrafas revestidas foram testadas para transmissão de oxigênio de oxigênio puro na parte externa da garrafa, medindo a transmissão com hidrogênio/nitrogênio interno em 5 umidade relativa de 0% durante 160 a 190 hr. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 3.

Tabela 3

| Exp | Tubo no forno | Temp. Inicial de Revestime nto (°C) | Tempo de Revest imento | Cm ³ /embal agem/ Dia | Tempo de Teste (h) | Fator de Aperfeiço amento de Barreira |
|-------|---------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| VI | Não | 290 | 2 m 30 s | 0,0126 | 167 | 17 |
| VII | Não | 290 | 2 m 25 s | 0,0198 | 190 | 11 |
| VII I | Não | 290 | 1 m 30 s | 0,0195 | 190 | 11 |
| IX | 2 cm | 310 | 2 m 00 s | 0,0189 | 162 | 11 |
| X | 2 cm | 310 | 1 m 00 s | 0,0342 | 160 | 6 |
| XI | 10 cm | 310 | 2 m 10 s | 0,0166 | 166 | 13 |
| XII | 10 cm | 310 | 1 m 40 s | 0,0199 | 166 | 11 |
| D | - | - | - | 0,2094 | 162 | - |

As propriedades de barreira pode ser adicionalmente aperfeiçoadas mediante a aplicação de um revestimento de 10 vidro ultra-fino na parte interna da garrafa revestida.

Os resultados comparáveis podem ser obtidos pelo revestimento da parte externa das garrafas, quando uma proteção apropriada contra o desgaste for imposta revestindo-se a camada de melamina.

5 Experimentos Comparativos E - F

Realizaram-se experimentos modelo com a finalidade de determinar a resistência à umidade de um filme de barreira de melamina cristalina. Os filmes de PET com 75 µm foram revestidos por uma camada de melamina cristalina delgada com 100 nm. As medições de OTR foram realizadas em atmosfera seca (umidade relativa de 0% (UR)), e atmosfera úmida (umidade relativa de 85%), ambas a 22 °C. Da mesma forma, após a medição na atmosfera úmida, realizou-se outro experimento, novamente em atmosfera seca. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 2.

Tabela 2

| Experimento | E | F |
|---|------|-----------------|
| OTR em cm ³ .mm/m ² .dia | PET | melamina de PET |
| OTR em umidade relativa de 0% | 1,5 | 0,4 |
| OTR em umidade relativa de 85% | 1,3 | 1,25 |
| OTR em umidade relativa de 0%, após 85% do tratamento | 1,55 | 0,5 |

Conforme fica claro a partir desses experimentos, a melamina desprotegida perde suas propriedades de barreira de oxigênio em altas umidades. No entanto, as propriedades de barreira são recuperadas após a secagem, mostrando que a camada de triazina cristalina mantém sua integridade.

Exemplos XIII-XIV

Os filmes de melamina de PET são revestidos, um por uma resina de acrilato de HMMM curável por UV com uma

resistência à tensão de 50 MPa a 20 °C e uma Tg de 65 °C, e outro por uma resina de melamina curável por UV que compreende uma resina de diacrilato de bisfenol A. Aplica-se uma pós-cura deixando-se os filmes durante 12 h a 60 °C.

5 Comparam-se as OTRs medidas sob condições secas e úmidas. Em todas as três circunstâncias medem-se virtualmente os mesmos OTRs, para ambos os sistemas protegidos. Portanto, os revestimentos foram capazes de protegerem as propriedades de barreira da camada de melamina cristalina
10 contra a umidade. Por exemplo, as camadas de barreira de EVOH são bastante sensíveis à umidade acima de uma umidade relativa igual a 80%

REIVINDICAÇÕES

1. Substrato **caracterizado** pelo fato de que compreende uma camada de triazina cristalina com um composto protetor, em que o substrato é um plástico escolhido a partir de PET, PA, PE, PLA ou PP, ou papel na forma de um filme ou manta, ou um recipiente de material plástico escolhido de PET, PA, PE, PLA ou PP, e em que o composto protetor é uma composição de resina possuindo, quando aplicada, uma viscosidade a 23° C entre 0,1 Pa.s e 50 Pa.s.

2. Substrato, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende uma camada de triazina cristalina como definida na reivindicação 1, em que a camada de triazina cristalina possui uma espessura de 2nm ou mais e de 50nm ou menos.

3. Substrato, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que a camada de triazina cristalina é uma camada de melamina cristalina.

4. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o substrato é um filme plástico escolhido a partir de BOPP, BOPA ou PET.

5. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o composto protetor é um revestimento compreendendo um composto reativo de triazina cristalina e um composto de formação de filmes.

6. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o composto protetor compreende uma resina curada de azina-

formaldeído ou fenol-formaldeído.

7. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o composto protetor compreende uma resina de melamina ou uréia.

8. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o substrato ainda compreende uma camada de metal ou óxido de metal escolhido a partir de óxido de alumínio, óxido de silício, alumina ou prata.

9. Laminado, **caracterizado** pelo fato de que compreende o substrato como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 e um filme de poliolefina adicional.

10. Processo para fabricação de substratos com propriedades de barreira como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de

a. fornecer um substrato em que o substrato é um plástico escolhido a partir de PET, PA, PE, PLA ou PP ou papel na forma de um filme ou manta, ou um recipiente de material plástico escolhido a partir de PET, PA, PE, PLA ou PP;

b. aplicar uma camada de triazina cristalina;

c. aplicar uma composição de resina possuindo uma viscosidade a 23°C entre 0,1 Pa.s e 50 Pa.s;

d. curar a composição de resina;

obter um substrato com uma camada de triazina cristalizada e uma resina curada.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o processo compreende

e. aplicar um filme de poliolefina adicional sobre o

substrato com uma camada de triazina cristalina e uma resina curada para obter um laminado.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **caracterizado** pelo fato de que a camada de triazina
5 cristalina é uma camada de melanina cristalina.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o substrato ainda compreende uma camada de metal ou óxido de metal escolhido a partir de óxido de alumina, óxido de
10 silício, alumina ou prata.

14. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **caracterizado** pelo fato de que o composto protetor compreende uma resina curada de azina-formaldeído ou fenol-formaldeído.

15. Uso de um substrato ou laminado como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 ou obtidos pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações
10 a 14, **caracterizado** pelo fato de ser em embalagens de alimentos ou embalagens farmacêuticas.