

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 722**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 39/00 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C09D 139/00 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2009 E 09740079 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2344577**

54 Título: **Barreras a gases imprimibles**

30 Prioridad:

07.10.2008 US 195414 P

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

16.04.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**CHIAPPINI, EMANUELA;
GARDI, STEFANO;
NAISBY, ANDREW, J.;
TELESCA, ROSANNA;
TAPLIN, WALTER y
FORSYTHE, NEIL, COLIN, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 455 722 T3

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

DESCRIPCIÓN

Barreras a gases imprimibles

5 Las propiedades de barrera a los gases de sustratos, tales como los materiales utilizados en el envasado, se han mejorado mediante la aplicación de una composición que comprende un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica, un reticulante y, opcionalmente, un diacrilato u otro poli(acrilato) y un fotoiniciador al material y reticulando la composición, ya sea por fotocurado, que es la exposición a la irradiación por la luz UV, luz visible, radiación IR y/o de haz de electrones, o por reticulación térmica. Opcionalmente, el material puede ser sometido a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona antes de aplicar la composición. El procedimiento proporciona, por ejemplo, materiales de envasado flexibles, tales como películas de plástico, con excelentes propiedades de barrera a los gases y una excelente capacidad de impresión. Además, la invención se refiere a una composición mencionada anteriormente.

15 Los materiales de envasado, como las de envasado de alimentos, medicamentos etc., se utilizan a menudo para proteger su contenido del envejecimiento o el deterioro. Se sabe que los polímeros de poli(alcohol vinílico) (PVA) actúan como barreras al oxígeno y se encuentran con frecuencia en los envases, a menudo como un recubrimiento o laminado de los materiales de envasado flexibles, para evitar su deterioro debido a la acción del oxígeno. El poli(alcohol vinílico) es soluble en agua y puede ser aplicado como un recubrimiento o laminado para el envasado de materiales sin el uso de disolventes orgánicos o agentes dispersantes. Sin embargo, el poli(alcohol vinílico) es altamente sensible al agua y a medida que aumenta la humedad relativa, el poli(alcohol vinílico) se vuelve más permeable al oxígeno, presumiblemente debido a la alteración de la cristalinidad de la película de polímero.

20 Se han hecho intentos para superar la sensibilidad al agua o a la humedad del PVA. Por ejemplo, se ha utilizado la reticulación del PVA para aumentar la resistencia al agua de una película fabricada de PVA. Por ejemplo, se conoce un procedimiento de reticulación empleando un compuesto de isocianato o ácido bórico. Otros procedimientos que utilizan una amplia variedad de reticulantes son también bien conocidos.

25 Los copolímeros de PVA preparados por copolimerización de acetato de vinilo y otros monómeros de vinilo, seguido por hidrólisis de al menos una parte de los grupos acetato también se conocen y se pueden utilizar como barreras al oxígeno. También se ha empleado la reticulación para disminuir la sensibilidad al agua con tales copolímeros.

30 El documento US Pub. Pat. Appl. 20060116471 divulga una composición de resina soluble en agua, útil como una película de barrera a los gases y material de envasado que contiene un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y un reticulante que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos amino seleccionados de entre el grupo que consiste en grupos formados por una reacción de un grupo amino secundario con epíclorhidrina, grupos acetoacetilo, grupos anhídrido de ácido, grupos formamida y grupos éster. Por ejemplo, los reticulantes incluyen una resina de poliamida-epíclorhidrina, un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado, un copolímero de anhídrido maleico con metil vinil éter, un copolímero de anhídrido maleico con isobutileno con anhídrido maleico, una poli(N-vinilformamida), un copolímero de (N-vinilformamida) y un éster multifuncional.

35 También es deseable que se pueda imprimir sobre los materiales de envasado. Los polímeros y copolímeros de PVA también aceptan fácilmente la tinta, tales como las tintas a base de agua y se utilizan como componentes en los materiales receptores de tinta, tales como medios de chorro de tinta. La sensibilidad al agua también puede crear problemas para la permanencia de las imágenes impresas, por ejemplo, se pueden crear imágenes con poca firmeza frente al lavado.

40 El documento US Pub. Pat. Appl. 200701160780 divulga medios de chorro de tinta que comprenden copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que presenta excelentes características de impresión. El copolímero está presente generalmente en una capa aplicada a un soporte, por ejemplo, papel o una lámina de película de plástico rígida o flexible. La capa que comprende el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica también puede ser ventajosamente reticulada para limitar o ajustar la solubilidad de la capa.

45 La patente US-6.548.121 y el documento US Pub. Pat. Appl. 20050147919 divulgan procedimientos para la producción de recubrimientos fuertemente adherentes sobre un sustrato que comprende someter el sustrato a una descarga de plasma de baja temperatura, una descarga en corona, etc., aplicando uno o más fotoiniciadores que contienen al menos un grupo etilénicamente insaturado o una mezcla de fotoiniciador(es) con monómero(s) al sustrato tratado, antes de aplicar una capa de recubrimiento. La patente US-6.048.660 divulga fotoiniciadores éster fenilgloxálico y composiciones que son útiles, por ejemplo, en la formación de estos recubrimientos fuertemente adherentes.

50 El documento WO 98/33761 divulga diversos ésteres fenilgloxálico que pueden utilizarse como iniciadores para la fotopolimerización. Además, se describen las composiciones fotocurables que comprenden dichos ésteres y compuestos etilénicamente insaturados.

55 El documento WO 2007/002322 está dirigido a películas de barrera al oxígeno que comprenden un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica combinado con un copolímero de un ácido maleico y un ácido acrílico.

El documento GB 2 427 575 se refiere a estructuras de película de olefinas poliméricas que comprenden un sustrato poliolefínico y una película formada por copolímeros de poli(alcohol vinílico)-co-poli(amida vinílica) y un reticulante que contiene aldehído.

5 Como se ha mencionado anteriormente, un inconveniente importante del poli(alcohol vinílico) como una barrera al oxígeno es su sensibilidad a los cambios en la humedad relativa. A medida que aumenta la humedad relativa, el polímero se vuelve más permeable al oxígeno y sus propiedades de barrera se deterioran. La presente invención supera esta debilidad proporcionando películas de fácil preparación de composiciones de copolímero de poli(alcohol vinílico) reticulado que presentan buenas propiedades de barrera al oxígeno en niveles bajos y altos de humedad.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para mejorar las propiedades de barrera a los gases de materiales, tales como materiales de envasado, por ejemplo, materiales de envasado flexibles tales como películas de plástico, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del material, una composición que comprende:

- 15 A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica
 B) un reticulante, por ejemplo, un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica de A
 C) opcionalmente, un acrilato multifuncional, por ejemplo, una diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc. y/o un fotoiniciador, y

efectuar la reticulación por cualquiera de fotocurado de la composición, por irradiación con luz UV, luz visible, y/o de haz de electrones y/o exponiendo la composición al calor.

20 Por ejemplo, el procedimiento mejora las propiedades de barrera de los materiales a los gases, tales como el oxígeno, dióxido de carbono, gases nitrosos, vapor de agua y cloro, etc., una realización particular, está dirigida al oxígeno.

En el procedimiento, el material puede opcionalmente ser sometido a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona antes de aplicar la composición.

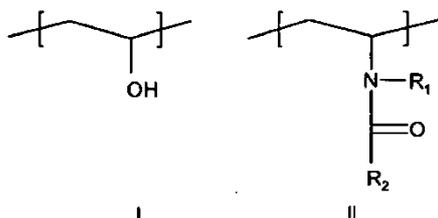
25 Aunque el Componente B del agente reticulante puede comprender casi cualquier reticulante que contenga al menos dos grupos que reaccionarán con el copolímero A, se logran excelentes resultados cuando el Componente B es un polímero o copolímero de alcohol vinílico que actúa como un reticulante con el Copolímero A, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) acetoacetilado. En ciertas realizaciones que utilizan un polímero o copolímero de alcohol vinílico como un reticulante, la cantidad de componente B en la composición es igual o superior a la cantidad de copolímero
 30 de alcohol vinílico / amida vinílica.

También se proporciona una composición que comprende los componentes A, B y opcionalmente C, como se ha descrito anteriormente, en la que el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica del componente A comprende menos de 2% en moles de unidades de monómero que contienen amina y el reticulante es una resina polimérica, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) modificado, tal como un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado, composición que
 35 puede formar una película independiente con excelentes propiedades de barrera a los gases, por ejemplo, propiedades de barrera al oxígeno, o se puede aplicar a la superficie de un sustrato formando un recubrimiento con excelentes propiedades de barrera a los gases, preferiblemente al oxígeno, cuando se cura, es decir, reticulado mediante la aplicación de calor, irradiación por luz UV, luz visible, radiación IR y/o de haz de electrones.

40 Las películas o capas de la invención tienen excelentes características de adhesión, durabilidad y capacidad de impresión y se imprimen fácilmente utilizando técnicas comerciales comunes.

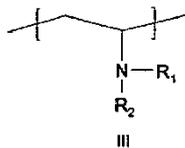
Por lo tanto, se proporciona un procedimiento para mejorar las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, por ejemplo, las propiedades de barrera al oxígeno de un sustrato, tal como un material de envasado, por ejemplo, materiales de envasado flexibles tales como películas de plástico, por ejemplo, una película de ácido poli-láctico (PLA) o tereftalato de polietileno (PET), procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato
 45 una composición que comprende:

- A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de las fórmulas (I) y (II)



en las que R_1 y R_2 son independientemente H o alquilo C_1-C_{12} , por ejemplo, H o alquilo C_1-C_6 , por ejemplo al menos uno de R_1 y R_2 es H, a menudo ambos son H; copolímero que contiene menos de 6% en moles, por ejemplo, 0-6% en moles, 0-5% en moles, 0-3% en moles, 0-2% en moles o 0-1% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,

5



por ejemplo, una unidad repetitiva de fórmula III en la que R_1 es H o alquilo C_1-C_{12} y R_2 es H, tal como una unidad de monómero obtenida de la hidrólisis de la unidad que contiene amida de fórmula II,

10

B) un reticulante que contiene grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica, por ejemplo, un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica de A,

C) opcionalmente un acrilato multifuncional, por ejemplo, un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., y/o un fotoiniciador, por ejemplo un fenilglioalato,

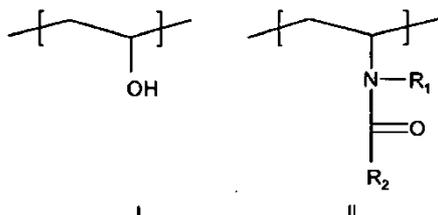
15

y exponer la composición a la irradiación con luz UV, luz visible, haz de electrones y/o calor para efectuar el curado, es decir, la reticulación.

En consecuencia, se proporciona un procedimiento para mejorar las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende:

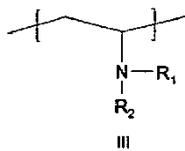
20

A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de las fórmulas (I) y (II)



25

en las que R_1 y R_2 son independientemente H o alquilo C_1-C_{12} , preferiblemente, H o alquilo C_1-C_6 , más preferiblemente al menos uno de R_1 y R_2 es H, más preferiblemente ambos son H; copolímero que contiene menos de 6% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,



30

B) un reticulante que contiene grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica

C) opcionalmente un acrilato multifuncional, por ejemplo, un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., un fotoiniciador, preferiblemente un fenilglioalato o una mezcla del mismo.

y exponer la composición a la irradiación con luz UV, luz visible, haz de electrones y/o calor para efectuar el curado.

Preferiblemente, el copolímero A contiene 0-2% en moles de la unidad de repetición que contiene un grupo amino de la fórmula III, más preferiblemente 0-1% en moles.

35

Además, se prefiere un procedimiento en el que en el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica R_1 y R_2 son H y el fotoiniciador es un fotoiniciador fenilglioalato.

En el procedimiento, el material de la superficie, opcionalmente, puede ser sometido a una descarga de plasma de baja temperatura o una descarga en corona antes de aplicar la composición.

Preferiblemente, se proporciona un procedimiento, en el que las propiedades de barrera a los gases para gases, tales como oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, cloro, vapores nitrosos y mezclas de los mismos, de

sustratos como los mencionados anteriormente, se han mejorado. Más preferiblemente, se proporciona un procedimiento, en el que las propiedades de barrera al oxígeno de los sustratos se han mejorado.

A menudo, la luz ultravioleta y/o la luz visible se utiliza para curar la composición. El calentamiento también se puede emplear ya sea junto con radiación o como una etapa separada.

5 En la literatura se han descrito con frecuencia posibles formas de obtener plasmas en condiciones de vacío. La energía eléctrica puede acoplarse por medios inductivos o capacitivos. Puede ser corriente continua o corriente alterna, la frecuencia de la corriente alterna puede oscilar desde unos pocos kHz hasta el intervalo de MHz. También es posible una fuente de alimentación en el intervalo de microondas (GHz). Los principios de producción de plasma y mantenimiento se describen, por ejemplo, en los artículos de revisión de T. Bell "Fundamentos de Química del Plasma" en "Tecnología y Aplicación de la Química del Plasma", editado por J. R. Holahan y A. T. Bell, Wiley, Nueva York (1974) y H. Suhr, Plasma Chem. Process 3(1), 1, (1983). Como gases de plasma primarios es posible utilizar, por ejemplo, He, argón, xenón, N₂, O₂, H₂, vapor o aire.

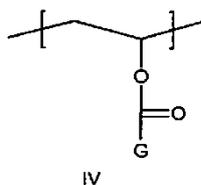
15 El proceso también puede llevarse a cabo bajo en condiciones de descarga en corona. Las descargas en corona se producen bajo condiciones de presión normales, siendo el aire el gas ionizado utilizado más frecuentemente. En principio, sin embargo, también son posibles otros gases y mezclas, como se describe, por ejemplo, en Coatings 2001, nº 12, 426. La ventaja del aire como gas de ionización en las descargas en corona es que la operación puede llevarse a cabo en un aparato abierto al exterior y, por ejemplo, una película puede ser estirada continuamente entre los electrodos de descarga. Tales disposiciones de proceso son conocidas y se describen, por ejemplo, en J. Adhesion Sci. Technol., 7(10), 1993, 1105. Las piezas de trabajo tridimensionales pueden ser tratadas con un chorro de plasma, siguiéndose los contornos con la asistencia de robots.

25 Los grupos alquilo pueden ser dentro de los límites dados de átomos de carbono, lineales o ramificados, siempre que sea posible. Ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 2-etil-hexilo, n-nonilo, decilo, undecilo, dodecilo. Se prefiere alquilo C₁-C₆.

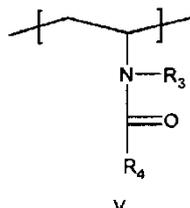
En una realización, la composición se aplica como parte de una solución o dispersión en agua, un disolvente orgánico, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, la composición se aplica como una solución en agua.

30 En otra realización, la composición se aplica al sustrato mediante un procesamiento térmico, tal como extrusión, coextrusión u otro procedimiento de tratamiento en masa fundida. Por ejemplo, el sustrato comprende un polímero termoplástico que puede coextruirse con la composición de la invención para formar un sustrato multicapa. Cuando la composición se aplica al sustrato por medio de procedimientos de procesamiento térmico, puede producirse reticulación durante la etapa de tratamiento térmico, por ejemplo, durante la extrusión o coextrusión o en un calentamiento posterior de la etapa de fotocurado.

35 El copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A también puede contener otras unidades de monómero adicionales. Por ejemplo, generalmente están presentes unidades de éster no hidrolizado (IV)



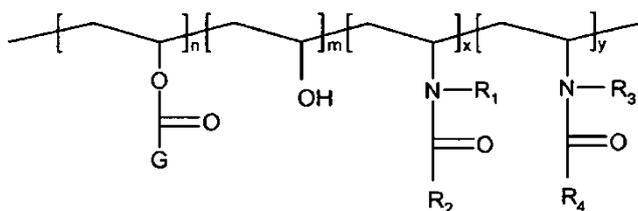
en la que G es alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo; y se puede usar más de un monómero de amida vinílica en la preparación del copolímero incorporando así en el copolímero adicional, diferentes unidades de amida (V)



40 en las que R₃ y R₄ son como se ha descrito para R₁ y R₂.

Otros monómeros, tales como otros monómeros de vinilo, también pueden estar presentes durante la polimerización dando lugar a unidades de repetición adicionales en el copolímero. También se pueden añadir grupos a los grupos hidroxilo del copolímero para crear diversos copolímeros funcionalizados.

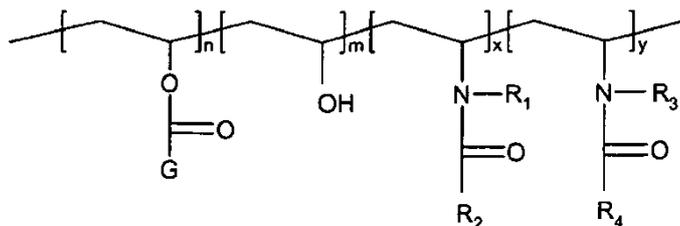
A menudo, el copolímero será un copolímero aleatorio o de bloque, en general, un copolímero aleatorio de la fórmula general



en la que

- 5 G es alquilo C₁-C₁₂,
 R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂,
 n es de aproximadamente 0 a aproximadamente 20% en moles, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en moles,
 m es de aproximadamente 50 a aproximadamente 99% en moles, por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 96% en moles, por ejemplo, de aproximadamente 68 a aproximadamente 92% en moles,
 10 x es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en moles, por ejemplo, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20% en moles, por ejemplo de aproximadamente 6 a aproximadamente 12% en moles, e
 y es de aproximadamente 0 a aproximadamente 20% en moles.

Por consiguiente, se prefiere un procedimiento, en el que el copolímero A es de la fórmula general

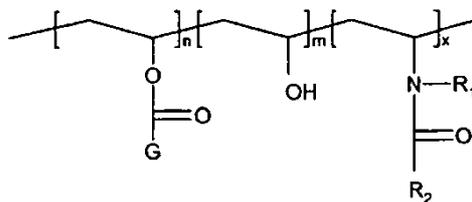


15

en la que

- G es alquilo C₁-C₁₂,
 R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente H o alquilo C₁-C₆;
 n es de 0 a 20% en moles,
 m es de 50 a 99% en moles,
 20 x es de 1 a 50% en moles
 y es de 0 a 20% en moles.

Generalmente, y es 0 y el copolímero es de la fórmula



- 25 Las tres fórmulas anteriores son, evidentemente, las estructuras idealizadas y representan sólo las cantidades relativas de las diversas unidades de repetición sin ningún intento de describir la forma en que se unen las unidades de repetición. Además, los copolímeros reales pueden incluir una pequeña cantidad de otras especies tal como se observa con cualquier reacción de polimerización común.

- 30 El reticulante B puede ser cualquier reticulante que contiene al menos dos grupos que reaccionarán con el copolímero A. La estructura del reticulante no está particularmente limitada siempre y cuando la composición se cure eficazmente en las condiciones de curado mencionadas en la presente memoria. Los grupos pueden ser iguales o diferentes e incluyen, por ejemplo, aldehídos, compuestos metálicos, éteres de melamina, halohidrinatos, grupos formados por una reacción de un grupo amino secundario con epíclorhidrina, grupos acetoacetilo, glioxilatos, grupos anhídrido de ácido, grupos formamida y grupos éster. Los reticulantes pueden ser compuestos "monoméricos"
 35 pequeños, tales como glutaraldehído, glioxal, epíclorhidrina o un carbonato de zirconio y amonio, o los reticulantes pueden ser compuestos diméricos, oligoméricos o poliméricos que contienen grupos que reaccionan con el

copolímero A.

Cuando se utiliza un compuesto "monómero" como reticulante, por ejemplo, un compuesto con un peso molecular de menos de aproximadamente 500, la composición comprenderá una relación ponderal entre copolímero y reticulante de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 10.000 a 1.

5 Por ejemplo, una realización proporciona un procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A,

B) aproximadamente de 0,01% a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso del copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica, de un compuesto reticulante con un peso molecular de menos de aproximadamente 500,

10 y
C) de 0-50% en peso, por ejemplo, de 1 a 50% basado en el peso del copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica, de una mezcla (combinación) que contiene 15-70 partes de un acrilato multifuncional, por ejemplo un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 30-70 partes de un fotoiniciador y 0-10 partes de un tensioactivo y curar la composición por irradiación o exposición al calor, por ejemplo, irradiación con luz UV y/o luz visible (las partes son en peso).

15 En consecuencia, un procedimiento preferido comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,

20 B) de 0,01% a 10% en peso, basado en el peso del copolímero A, de un compuesto reticulante con un peso molecular de menos de aproximadamente 500, y

C) de 0 a 50% en peso, basado en el peso del copolímero A, de una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 30-70% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla y

curar la composición por exposición a luz ultravioleta, luz visible y/o calor.

25 En una realización del procedimiento, los reticulantes son resinas poliméricas, por ejemplo, una resina de poliamida-epiclorhidrina, un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado, un poli(alcohol vinílico) que tiene grupos acetoacetilo), un copolímero de anhídrido maleico con metil vinil éter, un copolímero de anhídrido maleico con isobutileno con anhídrido maleico, una poli (N-vinilformamida), un copolímero de (N-vinilformamida) y un éster o cetona multifuncional.

30 En una realización particular, el reticulante es un poli(alcohol vinílico) que ha sido modificado para incluir los grupos que pueden reaccionar del copolímero o es un copolímero de poli(alcohol vinílico), en el que los grupos que pueden reaccionar del copolímero se incorporan a través de un co-monómero. Por ejemplo, el reticulante es poli(alcohol vinílico) acetoacetilado o un copolímero de PVA con un monómero de vinilo que comprende un grupo cetona o éster, por ejemplo, un monómero de vinilo que comprende un sustituyente nitrobenzoilo. Un reticulante preferido
35 comprende un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado.

Por ejemplo, la composición aplicada al material para mejorar las propiedades de barrera a los gases, en particular al oxígeno, de acuerdo con el presente procedimiento comprende un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica como se describe anteriormente y un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado como reticulante.

40 Cuando el reticulante es una resina polimérica, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) modificado, la cantidad de resina reticulante en la composición puede superar el peso del copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica. Por ejemplo, la relación ponderal entre el copolímero de A y el reticulante B derivado del polímero puede ser de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 1 a 10. Por ejemplo, en una realización, la composición comprende una mezcla de un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado en una relación ponderal de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, por ejemplo, una relación ponderal entre el copolímero de alcohol
45 vinílico / amida vinílica y el poli(alcohol vinílico) acetoacetilado de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3.

Por ejemplo, una realización proporciona un procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato, a menudo como una dispersión o solución, una composición que comprende

A) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,

50 B) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de un polímero o copolímero de alcohol vinílico, por ejemplo un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado, que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica como un reticulante,

C) de 0 a 5, por ejemplo aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes, de una combinación que contiene 15-70 partes, por ejemplo, 25 a 50 partes, de un acrilato multifuncional, por ejemplo, un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, etc., 30-75 partes, por ejemplo 45 a 70 partes, de un fotoiniciador y 0-10 partes, por ejemplo de 0,1
55 a 6 partes, de un tensioactivo y

curar la composición mediante irradiación con luz UV y/o luz visible, curar la composición por exposición al calor o curar la composición mediante una etapa de calentamiento combinada con una etapa de irradiación. Cuando la composición se aplica como una solución o dispersión en disolvente, se emplea generalmente un paso de fotocurado.

5 En consecuencia, se prefiere un procedimiento, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

- A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
- B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante,

10 C) opcionalmente una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 30-75% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla

en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:0 a 10:5, y curar la composición por exposición a luz UV, luz visible y/o calor.

15 Es más preferido un procedimiento, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende los componentes A, B y C, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:5 a 5:1.

20 El más preferido es un procedimiento, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende los componentes A, B, y C, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:8 a 5:2 y la relación ponderal entre A y C es de 1:5 a 5:1.

Por ejemplo, la mezcla del componente C contiene 25-50% en peso de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 45-70% en peso de un fotoiniciador y 0-7,5% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla.

Por ejemplo, la mezcla del componente C contiene 25-50% en peso de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 45-70% en peso de un fotoiniciador y 0,1-6% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla.

25 Por ejemplo, la mezcla del componente C contiene 25-45% en peso de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 50-70% en peso de un fotoiniciador y 0,1-6% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla.

30 En una realización, la composición anterior se aplica como una masa fundida a la superficie de un sustrato y, o bien posteriormente se cura por calentamiento adicional o se cura por irradiación con luz UV y/o luz visible. Por ejemplo, una mezcla fundida que comprende a) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica, B) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de un polímero o copolímero de alcohol vinílico, por ejemplo un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado, que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y opcionalmente C), se aplica a través de técnicas comunes a la superficie de un sustrato y luego se irradia con luz UV y/o luz visible. También es posible que la reticulación se produzca durante la aplicación térmica de la composición.

35 En una realización particular, la mezcla fundida anterior, generalmente sin componente opcional C), se extruye sobre, o se coextruye con un polímero termoplástico para proporcionar un sustrato multicapa, en la que la reticulación de la composición de la invención se produce durante el proceso de extrusión o coextrusión.

En consecuencia, se prefiere un procedimiento, procedimiento que comprende aplicar mediante extrusión o coextrusión a al menos una superficie de un sustrato una composición que comprende

- 40 A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
- B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica como un reticulante,

45 C) opcionalmente una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, 30-75% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla,

en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:0 a 10:5 y la que la composición se reticula por irradiación con luz UV o luz visible o la reticulación se produce durante la extrusión o coextrusión.

50 Es más preferido un procedimiento, en el que la composición comprende

- A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y
- B) un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado como un reticulante

en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1

El acrilato multifuncional del componente C) está más probablemente presente en las composiciones que se aplican como una dispersión o solución a la superficie del sustrato.

El diacrilato del componente C puede ser un diéster de ácido acrílico o metacrílico y un diol o poliol. En el caso de un diéster de un poliol, existirán grupos hidroxilo libres, que en ciertos casos se pueden modificar adicionalmente.

5 El componente diol de los diacrilatos puede ser dioles o polioles alifáticos y cicloalifáticos que contienen por ejemplo de 2 a 12 átomos de carbono, incluyendo etilenglicol, 1,2- propanodiol o 1,3-propanodiol, 1,2- butanodiol, 1,3- butanodiol o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol; polietilenglicoles que tienen pesos moleculares de, por ejemplo, 200 a 1500; 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3- ciclohexanodiol o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetilciclohexano y similares.

10 Polioles que pueden ser bis esterificados con ácido acrílico o metacrílico incluyen, por ejemplo, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol y similares.

Ejemplos de compuestos útiles como el diacrilato del componente C incluyen diacrilato de etilenglicol, diacrilato de propilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de hexametilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol y similares.

15 En la composición de la presente invención también pueden estar presentes triacrilatos y otros poliácridatos, por ejemplo, tri-ésteres, tetra-ésteres, etc. de ácido acrílico o metacrílico y un poliol, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, tetra-acrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato de glicerol y similares.

20 La composición de la presente invención también puede incluir las amidas no sustituidas correspondientes, tales como di- acrilamidas y poli-acrilamidas y di-metacrilamidas y poli-metacrilamidas, tales como hexanodiacrilamida y éteres de vinilo, tales como etilenglicol diviniléter.

Sin embargo, generalmente, cuando los componentes opcionales C están presentes, están presentes diacrilatos u otros poliácridatos, por ejemplo, diacrilatos.

25 Los fotoiniciadores adecuados para uso en la invención son en principio cualquiera de los compuestos y mezclas que forman uno o más radicales libres cuando se irradian con ondas electromagnéticas, por ejemplo, como se describe en los documentos US Pat 6.548.121, US Pat 6.048.660 y US Pub. Pat. Appl. N° 20050147919. Estos incluyen sistemas iniciadores que consisten en una pluralidad de iniciadores y sistemas que funcionan independientemente uno de otro o sinérgicamente. Además de los coiniadores, por ejemplo, aminas, tioles, boratos, enolatos, fosfinas, carboxilatos e imidazoles, también es posible utilizar sensibilizadores, por ejemplo, acridinas, xantenos, tiazenos, cumarinas, tioxantonas, triazinas y colorantes.

30 Por ejemplo, el fotoiniciador puede seleccionarse de las siguientes clases de compuestos: benzoínas, bencil cetales, acetofenonas, acetofenonas halogenadas, hidroxialquilfenonas, aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, incluyendo óxidos de bis-acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, aciloxiiminocetonas, cetonas sustituidas con alquilamino, fenilgloxilatos, fenilgloxalatos diméricos, benzofenonas, oximas y ésteres oxima. También se conocen y se pueden utilizar fotoiniciadores copolimerizables, es decir, derivados de las sustancias químicas anteriores que contienen grupos insaturados etilénicamente que pueden reaccionar.

35 También es posible utilizar combinaciones de los compuestos de las clases antes mencionadas de compuestos y combinaciones con los correspondientes sistemas de coiniador y/o sensibilizadores.

40 Los ejemplos específicos de fotoiniciadores incluyen derivados de acetofenona, tales como α -hidroxifenilcetonas tales como 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona o 2-hidroxi-1 [4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; α -amino-acetofenonas, tales como (4-metilbenzoil)-1-metil-1-morfolino-etano, (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano; 4-aroil-1, 3-dioxolanos; benzofenonas, tales como benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2-metilbenzofenona, 2-metoxicarbonilbenzofenona, 4,4'-bis (clorometil)-benzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, 4,4'-bis (dietilamino)benzofenona, 2-benzoilbenzoato de metilo, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 4-(4-metilfeniltio) benzofenona, 2,4,6-trimetil-4'-fenil-benzofenona o 3-metil-4'-fenil-benzofenona, éteres de alquilbenzoína y bencilo cetales, tales como bencil dimetil cetal; fenilgloxalatos, fenilgloxalatos diméricos y sus derivados, tales como éster del ácido metilfenilgloxílico, 5,5'-oxo-di(etilenoxicarbonilfenil) o 1,2-(benzoilcarboxi)etano; óxidos de monoacilfosfina, tales como óxido (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina; óxidos de bisacilfosfina, tales como óxido de (2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpent-1-il)fosfina, óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina u óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-(2,4-dipentiloxifenil)fosfina; óxidos de trisacilfosfina; ésteres de oxima, tales como 1-(4-fenilsulfanilfenil)-butano-1,2-diona 2-oxima-O-benzoato, 1-(4-fenilsulfanilfenil)-octano-1,2-diona 2-oxima-O-benzoato, 1-(4-fenilsulfanilfenil)octano-1-ona oxima-O-acetato, 1-(4-fenilsulfanilfenil)-butano-1-ona oxima-O-acetato y 1-(4-fenilsulfanilfenil)-octano-1,2-diona 2-oxima-O-benzoato. Fotoiniciadores preferidos son fenilgloxilatos, fenilgloxilatos diméricos y derivados de los mismos.

5 Co-iniciadores son, por ejemplo, sensibilizadores que desplazan o amplían la sensibilidad espectral y como consecuencia causan una aceleración de la fotopolimerización e incluyen, por ejemplo, compuestos de carbonilo aromáticos, tales como, los derivados de benzofenona, derivados de tioxantona, especialmente también isopropiltioxantona, derivados de antraquinona, derivados de 3-acilcumarina, terfenilos, estililcetonas, 3-(aroilmetilen)-tiazolinas, canforquinona, y también eosina, rodamina y eritrosina.

El uso y la preparación de tales compuestos son bien conocidos por la persona experta en la técnica y ya se han descrito en un gran número de publicaciones.

10 Por ejemplo, se logran excelentes resultados usando C como componente, fenilgloxalatos y fenilgloxalatos diméricos como un fotoiniciador junto con un diacrilato de polietilenglicol. A menudo, un tensioactivo también está presente cuando se utilizan un acrilato multifuncional y un fotoiniciador.

Los tensioactivos adecuados pueden ser tensioactivos habituales, tales como tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos. Los ejemplos adecuados se enumeran en la Tabla 1:

Tabla 1:

Tensioactivo	Tipo	HLB*	Solubilidad	Tipo de emulsión
Zephrym® 3300 B	Aniónico, sulfonato de alquilarilo, líquido	11,4	Dispersable en agua	Aceite / Agua
Atlas® G-5000	No iónico, polialquilenglicol éter, sólido ceroso	17	Soluble en agua	Aceite / Agua
Synperonic® 1908	No iónico, copolímero de alcoxilato de etilendiamina, escama	28	Soluble en agua	Aceite / Agua
Hypermer® B246	Tensioactivo polimérico no iónico, pasta marrón	6	Insoluble en agua	Agua / Aceite
Atlox® 4914	Tensioactivo polimérico no iónico, (resina alquídica-PEG), pasta marrón	5-7	Insoluble en agua	Agua / Aceite
Atlox® 4913	Copolímero de injerto acrílico, no iónico, color marrón	11-12	Soluble en agua	Aceite / Agua
Prifer® 6813				
Zephrym® PD 7000	Tensioactivo polimérico, líquido		Soluble en agua	Aceite / Agua

15 Los componentes individuales de la invención son bien conocidos en la técnica, generalmente están disponibles comercialmente y/o se describen en la técnica citada comercialmente.

20 La composición que comprende el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A y el reticulante B y opcionalmente los componentes C de la presente invención se prepara mediante cualquiera técnica de combinación o mezclado convencional y los componentes se pueden añadir en cualquier orden. Pueden estar presentes más de una resina de polímero del componente A, reticulante del componente B o acrilato o fotoiniciador del componente C. Otras sustancias, por ejemplo, estabilizantes, colorantes, agentes de flujo, ajustadores de pH, agentes antiespumantes, agentes de nivelación, etc., que se encuentran a menudo en composiciones de recubrimiento similares, también pueden estar presentes dentro de un intervalo que no altere notablemente los efectos de la presente invención.

25 Por ejemplo, los componentes se dispersan o disuelven en un disolvente u otro vehículo, por ejemplo, un disolvente orgánico, agua, o una mezcla de los mismos. Muy a menudo el disolvente es agua o fundamentalmente agua. En una realización, el disolvente es un disolvente acuoso, disolvente que comprende más de 75% de agua siendo el resto principalmente disolventes orgánicos. Generalmente, el disolvente es agua. La cantidad de la composición en una dispersión o solución de este tipo es de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de la composición basado en el peso total de la dispersión o solución.

30 Por lo tanto, se prefiere un procedimiento, en el que la composición que comprende los componentes A, B y C se aplica como una solución o dispersión de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total de la dispersión o solución en un disolvente orgánico o acuoso. Más preferido, la solución o dispersión comprende al menos 1% en peso de los componentes A, B y C.

35 En consecuencia, se prefiere un procedimiento, en el que la composición se aplica como una solución o dispersión en un disolvente orgánico o acuoso y dicha composición comprende de 1% a 50% en peso, basado en el peso total de la dispersión o solución, de los componentes A, B y C.

Es más preferido un procedimiento, en el que la composición se aplica como una solución o dispersión en agua.

Ejemplos de disolventes adecuados son alcoholes C₁-C₆, tales como etanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol o 2-butanol, polioles tales como etilenglicol o propilenglicol, ésteres tales como acetato de etilo, cetonas tales como etilmetilcetona y disolventes aromáticos, tales como tolueno, xileno y similares, así como mezclas de los mismos.

- 5 Por ejemplo, los materiales de los componentes A, B y C se pueden añadir por separado a un disolvente mezclando o cualesquiera de dos o más de los materiales se pueden mezclar previamente antes de la adición. Los materiales pueden añadirse puros o como una solución o dispersión en un disolvente.

10 Por ejemplo, los polímeros del componente A y los reticulantes poliméricos del componente B a menudo están disponibles como soluciones o dispersiones en agua: Por ejemplo, el documento US Pub. Pat. Appl. 20070160780 proporciona copolímeros de alcohol vinílico / amida vinílica de la invención en una solución acuosa. Del mismo modo, reticulantes poliméricos tales como el poli(alcohol vinílico) acetoacetilado están disponibles comercialmente en soluciones acuosas. Así, las composiciones de la invención se pueden preparar mediante la mezcla de una cantidad predeterminada de las dos soluciones acuosas, añadiendo cualquiera del componente C u otros componentes que se puedan desear y reajustando la concentración mediante la adición de disolvente adicional, si es necesario.

15 La presente composición también se puede combinar para formar una suspensión u otra forma de mezcla.

20 La solución o dispersión así preparada se aplica a continuación al sustrato apropiado mediante, por ejemplo, pulverización, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por goteo, estirado, cepillado, inmersión o cualquier otra técnica de aplicación de recubrimiento estándar. La formulación de recubrimiento se puede aplicar también en la forma de una suspensión de un polvo.

25 Después de la aplicación, la composición se cura para efectuar la reticulación. Generalmente, la reticulación se lleva a cabo por exposición a la luz, esto es, luz UV, luz visible o una combinación de luz UV y visible. En la técnica se conocen muy bien diversos dispositivos de exposición a la luz y técnicas de fotocurado de composiciones que contienen polímero y que se pueden usar convenientemente. Cualquier agua u otro disolvente utilizado en la aplicación de la composición se puede dejar evaporar, ya sea en condiciones ambientales o con calor y/o presión reducida, ya sea antes o después de la reticulación.

30 El calentamiento también se puede emplear junto con la exposición a la luz para efectuar el curado, ya sea simultáneamente o por etapas. En una realización, se emplean dos etapas, una etapa de calentamiento y una etapa que implica la exposición a la luz después de la aplicación de la composición de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica más reticulante.

Alternativamente, la composición se prepara fundiendo conjuntamente los componentes A, B y opcionalmente C utilizando procedimientos de procesamiento comúnmente utilizados, tales como la extrusión, co-extrusión, mezcla en estado fundido etc. Los componentes pueden mezclarse primero juntos y después añadirse a una extrusora o procesador de masa fundida, o los componentes pueden añadirse por separado al equipo de procesamiento.

35 Hay muchas variantes de la invención que quedan abarcadas, algunos ejemplos de las cuales se describen a continuación, las demás son evidentes en base a la divulgación.

40 Por ejemplo, una realización de la invención abarca un procedimiento en el que una composición que comprende el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A y de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso basado en el peso del copolímero de un compuesto reticulante con un peso molecular de menos de aproximadamente 500, se aplica como un 1% a aproximadamente 30% de una solución o dispersión en agua a la superficie de un sustrato y, a continuación, después de permitir que el agua se evapore, la composición se cura por exposición a la luz UV.

45 En otra realización, la composición también contiene 0-50%, generalmente, 1 a 50% en peso basado en el peso del copolímero A de una combinación que contiene 15-70 partes de un acrilato multifuncional, por ejemplo, un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., 30-70 partes de un fotoiniciador y 0-10 partes de un tensioactivo.

50 En otra realización, la superficie de un sustrato se somete primero a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona y luego se aplica una composición que comprende el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso basado en el peso del copolímero de un compuesto reticulante con un peso molecular de menos de aproximadamente 500 y de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso basado en el peso del copolímero de una combinación que contiene 15-70 partes de un acrilato multifuncional, por ejemplo, diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, etc., 30-70 partes de un fotoiniciador y 0-10 partes de un tensioactivo y, a continuación, después de permitir que el agua se evapore, la composición se cura por exposición a la luz UV.

55 Otra realización de la invención proporciona un procedimiento para mejorar las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, tales como las propiedades de barrera al oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, vapores

nitrosos o cloro de un sustrato, en particular, las propiedades de barrera al oxígeno de un sustrato, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una solución o dispersión que comprende, en peso basado en el peso total de la dispersión o solución, de aproximadamente 50% a aproximadamente 99% de un disolvente orgánico o acuoso, generalmente el disolvente es agua, y de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% de una la solución o dispersión de una composición que comprende:

- A) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
- B) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante,
- C) 0 a 5 partes, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes de una combinación que contiene 15-70 partes de un acrilato multifuncional, por ejemplo un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., 30-75 partes de un fotoiniciador y 0-10 partes de un tensioactivo,

evaporar después el disolvente y curar la composición por irradiación con luz UV y/o luz visible. En una realización relacionada, la superficie del sustrato se somete a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona antes de aplicar la composición.

En una realización específica, la al menos una superficie del sustrato se somete a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona y, a continuación a la superficie se aplica una solución o dispersión que comprende, en peso basado en el peso total de la dispersión o solución, de aproximadamente 50% a aproximadamente 99% de un disolvente orgánico o acuoso, generalmente el disolvente es agua y de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% de una solución o dispersión de una composición que comprende:

- A) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
- B) de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 partes de un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante, y
- C) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes de una combinación o mezcla que contiene de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 partes de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 partes de un fotoiniciador y de aproximadamente 0 a aproximadamente 7,5 partes de un tensioactivo: por ejemplo, de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 partes de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, etc., de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 partes de un fotoiniciador y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 partes de un tensioactivo,

seguido por evaporación del disolvente y curado de la composición mediante irradiación con luz UV y/o luz visible.

En una realización de la invención, el reticulante B comprende como un reticulante polimérico un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado.

Se consiguen excelentes resultados utilizando una solución acuosa que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30%, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 25%, en peso de la composición de la invención.

También se consiguen excelentes resultados cuando el reticulante B es un polímero o copolímero de alcohol vinílico reticulante y está presente en cantidades iguales o superiores al copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A, esto es, cuando la relación ponderal entre B y A es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1, por ejemplo, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 3,5:1.

También se consiguen excelentes resultados cuando el reticulante B es un polímero o copolímero de alcohol vinílico reticulante y la combinación de componente C está presente en una cantidad de menos de 50% de la composición A, B y C, por ejemplo, la composición contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 35% de C en peso basado en el peso combinado de A, B y C.

En una realización particular, una mezcla que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes de un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado se extruye sobre o se coextruye con un polímero termoplástico para producir directamente un artículo multicapas, en la que el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y la capa de poli(alcohol vinílico) acetoacetilado se reticula durante la extrusión o co-extrusión.

Durante el curado, la composición de la invención forma una película, que en determinadas circunstancias puede ser una película independiente. En general, la película es una capa de recubrimiento que se adhiere fuertemente al sustrato al que se aplica. Como una capa de recubrimiento, la película de la invención puede ser muy delgada, en algunos casos, menos de 0,01 μm (micras) y aun así mejora las propiedades de barrera a los gases del sustrato al que se aplica. En general, sin embargo, el espesor de la película de la capa de recubrimiento de la invención varía de aproximadamente 0,01 μm a aproximadamente 100 μm de espesor y con frecuencia tiene un espesor de aproximadamente 1 μm hasta aproximadamente 75 μm , por ejemplo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 μm .

El sustrato o material sobre el que se aplica la composición de la presente invención no está particularmente limitado y puede ser casi cualquier material sólido orgánico o inorgánico de cualquier forma sólida. Cuando se forma una capa independiente que comprende la presente composición, las composiciones se distribuyen sobre una superficie a la que no se adhiere. Sin embargo, la composición se aplica generalmente a una superficie a la que se adherirá fuertemente durante el curado.

En general, la composición se aplica a la superficie de un material polimérico sintético o de origen natural. Por ejemplo, la composición se aplica a un polímero termoplástico, elastómero o termoestable orgánico sintético que puede ser también reticulado. La composición se puede aplicar a otra capa de recubrimiento, por ejemplo, como parte de un sistema de recubrimiento multicapa y otras capas se pueden aplicar sobre la película formada mediante la presente invención. Como las películas y capas de la presente invención se imprimen fácilmente, es aconsejable, si se desea sobrerrecubrimiento, que la impresión se produzca antes de cualquier sobrerrecubrimiento.

Por ejemplo, los polímeros de origen natural o sintético incluyen poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poliácridatos, poliácridamidas, poli(alcoholes vinílicos), policarbonatos, poliestirenos, poliésteres, poliacetales, polisulfonas, poliéteres, cetonas de poliéter, ácidos polilácticos, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, cauchos naturales o sintéticos, polímeros de vinilo halogenados tales como PVC, resinas alquídicas, resinas epoxi, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimidadas, polímeros fluorados, polímeros que contienen silicio, polímeros de carbamato y copolímeros de los mismos.

Una realización de la invención se refiere a un procedimiento en el que el sustrato es un polímero orgánico termoplástico, elastómero o termoestable sintético, preferiblemente un tereftalato de polietileno o un ácido poliláctico.

El sustrato de polímero también puede tener incorporado en el mismo aditivos tales como antioxidantes, absorbentes de UV, amina impedida u otros fotoestabilizadores, fosfitos o fosfonitos, benzo-furan-2-onas, tiosinergistas, estabilizadores de poliamida, estearatos metálicos, agentes de nucleación, cargas, agentes de refuerzo, lubricantes, emulsionantes, colorantes, pigmentos, dispersantes, abrillantadores ópticos, retardadores de la llama, agentes antiestáticos, agentes de expansión y similares, otros agentes para el procesamiento o mezclas de los mismos.

Tales polímeros y aditivos son artículos comerciales ampliamente conocidos.

Una realización particular de la invención proporciona un procedimiento en el que las propiedades de barrera a los gases, en particular, las propiedades de barrera al oxígeno, de un material de envasado polimérico se ven reforzadas por la aplicación y la reticulación de la presente composición de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica. Los ejemplos más comunes de materiales de envasado poliméricos para artículos percederos incluyen hojas y películas termoplásticas hechas de polietileno y polipropileno, botellas y otros recipientes fabricados a partir de poliésteres, poliamidas y otros polímeros sintéticos. En la vida cotidiana se encuentran muchos otros ejemplos de tales materiales.

Por ejemplo, en una realización, el material de envasado es un sustrato de poliéster, tales como PET, PEN (naftalato de polietileno) o copolímeros de PET o PEN. Se han conseguido resultados excelentes cuando los sustratos de PET se revistieron usando la presente invención.

El ácido poliláctico, PLA, es un polímero respetuoso con el medio ambiente que también puede ser utilizado como un material de envasado. También llamados polímeros de polilactida, el PLA se obtiene de recursos renovables y las películas de PLA son verdaderamente biodegradables. Los polímeros de PLA han sido ampliamente estudiados para su uso en aplicaciones médicas. El PLA puede ser un sustituto para materiales de envasado sintéticos convencionales y se ha usado principalmente en películas de alto valor, termoformados rígidos, recipientes de alimentos y bebidas y papeles revestidos, debido en gran parte a los costos más altos de estos. Actualmente, el PLA se utiliza, por ejemplo, como un polímero para el envasado de alimentos para productos de vida útil corta, tales como frutas y verduras. Una desventaja importante para ampliar el uso del PLA es su alta permeabilidad al oxígeno.

La presente invención proporciona una solución para este problema en particular ya que también se han conseguido excelentes resultados cuando los sustratos de PLA se recubren utilizando la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un material de envasado, preferiblemente un material de envasado flexible, que puede obtenerse por el procedimiento descrito en cualquier aspecto anterior.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un material de envasado flexible, que comprende un sustrato de polímero orgánico sintético y una capa reticulada adherida a su superficie, que puede obtenerse por el procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie de dicho sustrato una composición que comprende

- A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica descrito anteriormente,
- B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante y
- C) opcionalmente, un acrilato multifuncional, un fotoiniciador o una mezcla de los mismos,

y exponer la composición a la irradiación con luz UV, luz visible, haz de electrones y/o calor para efectuar el curado.

El término "material de envasado flexible" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a cualquier material flexible o parcialmente flexible que responde mediante la deformación en presencia de fuerzas externas.

5 Por lo tanto, la presente invención también proporciona un material de envasado, por ejemplo, un material de envasado flexible, que comprende un sustrato de polímero orgánico sintético, incluyendo, pero ciertamente no limitándose a un sustrato de PET o PLA, y una capa reticulada adherida a su superficie, capa que es una película producida de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, un PET, PLA u otro sustrato polimérico sobre el cual se adhiere una composición de película reticulada, composición que comprende

- 10 A) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes de copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
 B) de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 partes de un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado,
 15 C) de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes de una combinación que contiene de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 partes de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., de aproximadamente 45 a aproximadamente 70 partes de un fotoiniciador y de aproximadamente 0 a aproximadamente 7,5 partes de un tensioactivo: por ejemplo, de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 partes de un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato etc., de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 partes de un fotoiniciador y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 partes de un tensioactivo.

20 El sustrato de polímero orgánico sintético puede ser de casi cualquier espesor, conformación y forma. En muchos casos, el sustrato cuando se utiliza como un material de envasado será una película o artículo moldeado tal como una botella, aunque también se pueden emplear láminas y otros materiales, tal vez como parte de una caja de cartón. Por lo tanto, en una realización, el sustrato es una película de 1 o 2 μm hasta 50 o 100 μm de espesor, en otra realización, el sustrato es una botella de plástico, etc.

25 En la práctica de la invención, se ha visto que se pueden obtener buenas mejoras en las propiedades de barrera a los gases, por ejemplo, frente al oxígeno, aplicando a un sustrato de polímero una solución o dispersión de una composición que contiene el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica A y el reticulante B, en particular un polímero o copolímero de alcohol vinílico tal como poli(alcohol vinílico) acetoacetilado como B, sin ninguno del componente C opcional seguido por la exposición a la luz UV y/o visible. Se ha encontrado que el curado por UV de tales sistemas, incluso sin la presencia de fotoiniciadores, a menudo proporciona una adhesión superior de la película que el curado térmico de sistemas similares que contienen reticulantes térmicamente activos cuando se aplica como solución o dispersión.

30 Sin embargo, la adhesión de la película de la invención al sustrato, cuando se aplica como una solución o dispersión, así como la adhesión de una tinta a la película de la invención, a menudo se mejora aún más por la presencia de la mezcla del componente C en la composición, sometiendo la superficie del sustrato a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona antes de la aplicación de la composición, o ambas.

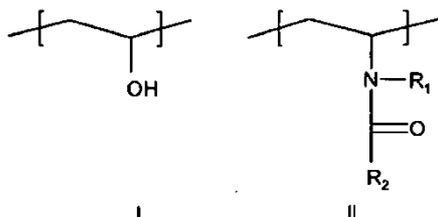
35 El presente procedimiento mejorará las propiedades de barrera a los gases, por ejemplo frente al oxígeno, de un sustrato, tal como una película polimérica, en condiciones de poca humedad y también mostrará una mejora respecto al uso de polímeros de poli(alcohol vinílico) convencionales en condiciones de humedad elevada. Además, el presente procedimiento es fácil de emplear y proporciona una película que es activa incluso con un espesor muy pequeño y que se imprime fácilmente con una buena durabilidad de la tinta utilizando cualquier técnica de impresión común.

40 Como muchas realizaciones de la presente invención emplean una composición soluble en agua, una película de barrera a los gases se puede producir sin utilizar un disolvente orgánico, lo que supone una ventaja en cuestiones medioambientales y de seguridad. También, en muchas realizaciones no se utiliza ningún dispersante, y cuando se utiliza un dispersante la cantidad es muy baja.

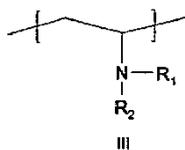
45 Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención proporciona, por ejemplo, un material de envasado que tiene propiedades de barrera frente a los gases muy elevadas, por ejemplo, propiedades de barrera al oxígeno, incluso en condiciones de humedad elevada, preparado utilizando materiales y procedimientos seguros y respetuosos con el medio ambiente.

50 Otra realización de la invención se refiere a composiciones novedosas útiles en la formación de películas con excelentes características de barrera a los gases, por ejemplo, una nueva composición que comprende:

- A) 1 a 10 partes en peso de un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de fórmulas (I) y (II)



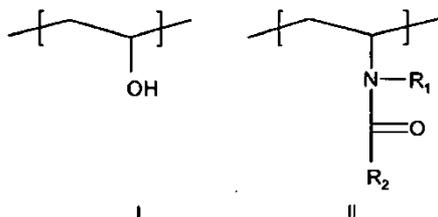
5 en las que R₁ y R₂ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂, por ejemplo, H o alquilo C₁-C₆, por ejemplo al menos uno de R₁ y R₂ es H, a menudo ambos son H; copolímero que contiene menos de 2% en moles, por ejemplo, 0-2% en moles o 0-1% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,



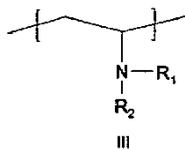
10 en la que R₁ es H o alquilo C₁-C₁₂ y R₂ es H,
 B) 1 a 10 partes en peso de un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) modificado tal como un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado,
 C) 0 a 5 partes en peso, por ejemplo de 1 a 5 partes en peso de un acrilato multifuncional, por ejemplo un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, etc., y/o un fotoiniciador, por ejemplo un fenilgloxalato.

15 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición que comprende

A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de fórmulas (I) y (II)



20 en las que R₁ y R₂ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente, H o alquilo C₁-C₆, más preferiblemente R₁ y R₂ son H; copolímero que contiene de 0-2% en moles, preferiblemente 0-1% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,



en la que R₁ es H o alquilo C₁-C₁₂ y R₂ es H,

25 B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico que lleva grupos capaces de reaccionar con el copolímero A, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico) modificado, más preferiblemente un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado,
 C) opcionalmente un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, un fotoiniciador, preferiblemente, un fenilgloxalato o una mezcla del mismo

30 en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:0 a 10:5.

Preferiblemente, la relación ponderal entre A y C es de 1:1 a 10:5.

35 Esta composición puede ser una solución o dispersión en un disolvente orgánico o acuoso como antes y se puede formar una película independiente con excelentes propiedades de barrera a los gases, tales como propiedades de barrera al oxígeno o ser aplicada a la superficie de un sustrato para formar un revestimiento con excelentes propiedades de barrera a los gases tales como las propiedades de barrera al oxígeno cuando se curan mediante la aplicación de calor, irradiación con luz UV, luz visible, irradiación IR y/o de haz de electrones.

5 La película de barrera a los gases y el material de envasado así obtenidos tienen buenas propiedades de barrera a los gases, incluso en condiciones de humedad muy elevada, tales como propiedades de barrera al oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, cloro o vapores nitrosos, tienen una alta seguridad y están disponibles a un bajo coste, ya que pueden ser fácilmente producidos y son útiles para diversas aplicaciones, tales como aplicación en alimentos, aplicación en medicina y aplicación industrial.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla ("%" y "partes" son en peso a menos que se especifique en contra):

Ejemplos

10 En los siguientes ejemplos, GLASCOL[®] R910 es un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica disponible comercialmente preparado de acuerdo con el documento US Pub. Pat. Appl. N^o 20070160780, que contiene entre aproximadamente 6 y aproximadamente 12% en moles de monómero de amida de vinilo. GOSEFIMER Z-410 es un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado disponible comercialmente. EPICROSS WS500 y EPICROSS CR5L son reticulantes térmicos disponibles comercialmente.

Películas recubiertas con PET

15 Las formulaciones de recubrimiento de 1-9, véase la Tabla 2 dada a continuación, se preparan como soluciones acuosas al 10% en peso de sólidos totales, las soluciones se aplican a continuación utilizando técnicas convencionales de estirado a las películas de PET y se secan para formar recubrimientos de 20 µm. Las muestras preparadas a partir de las formulaciones 2, 3, 5 y 6 se reticulan térmicamente; las muestras preparadas a partir de las formulaciones 7-9 se reticulan por exposición a la radiación de una bombilla FUSION H y V a una dosis de 1.500 mJ en atmósfera ambiente. Cada película recubierta se somete entonces a un ensayo de frotamiento doble húmedo sencillo para la sensibilidad al agua. El número de frotamientos dobles húmedos necesarios para eliminar la película se muestra en la columna final de la Tabla 2.

Tabla 2: Sensibilidad al agua

Formulación	% en peso de Glascol [®] R910	% en peso de Gosefimer Z-410	Reticulante térmico (% en peso)	N ^o de frotamientos
1	-	100	-	5
2	-	95	5% Epicross CR5L	10-15
3	-	95	5% Epicross WS500	10-15
4	100	-	-	3-5
5	95	-	5% Epicross CR5L	10
6	95	-	5% Epicross WS500	10
7	25	75	-	> 30
8	50	50	-	20-25
9	75	25	-	15-20

25 Todos los recubrimientos reticulados demuestran menos sensibilidad al agua que los recubrimientos no reticulados 1 y 4 como se demuestra por el número de frotamientos necesarios para eliminar el recubrimiento. Los recubrimientos reticulados por luz UV 7-9 son superiores a los recubrimientos reticulados térmicamente 2, 3, 5 y 6 cuando se aplica este procedimiento y los materiales anteriores.

Permeabilidad al oxígeno

30 Las muestras curadas con luz UV preparadas a partir de la formulación de 7-8 se ensayaron para determinar las propiedades de BARRERA AL OXÍGENO con una humedad relativa del 0% y una humedad relativa del 60-70%. Aunque el rendimiento de las películas es mejor en condiciones de poca humedad, cada película recubierta muestra un rendimiento de bueno a excelente en relación con las películas de PET sin recubrir en ambas condiciones de humedad.

Películas de PLA recubiertas

35 Las siguientes soluciones acuosas se preparan usando GLASCOL[®] R910 (disponible como una solución acuosa al 10%) como componente A, GOSEFIMER Z-410 (disponible como una solución acuosa al 10%) como componente B, y como componente C una mezcla de 34,2% de polietilenglicol 400 diacrilato como acrilato multifuncional, 61,0% de fenilgloxilato polimérico como fotoiniciador y 4,8% de un tensioactivo (un derivado del ácido dodecibenceno sulfónico) como se muestra en la Tabla 3. Las partes (de sólidos) son en peso, cada formulación se diluye hasta 100 partes en total con agua.

- 5 Cada formulación se recubrió sobre una película de ácido poliláctico sometida a tratamiento Corona (EARTHFIRST™ PLA, SIDAPLAX®, s.t.: 52 g/s²) con un espesor de 12 µm después de secado usando la barra de MAYER y las técnicas estándar de estirado y a continuación se cura usando una lámpara de mercurio de 200 W/cm m.p., velocidad de curado: 35 m/min. La sensibilidad al agua se mide de nuevo usando un ensayo de frotamiento doble mojado y la adhesión se mide mediante una prueba de cinta estándar, se da el porcentaje de película eliminado.

Tabla 3:

Formulación	Comp. A	Comp. B	Comp. C	Nº de frotamientos	Prueba de la cinta
10	2,6	7,4	0	10-15	> 50%
11	1,3	3,7	0	5-10	> 50%
12	2,6	7,4	1	20-25	0%
13	2,6	7,4	2	5-10	0%
14	2,6	7,4	5	15-20	10-20%
15	1,3	3,7	1	5-10	20%
16	2,3	6,7	1	10-15	0%
17	1,7	5,0	3,3	15-20	0%
18	1,3	3,7	5	5-10	0%

* La formulación 10 también se curó térmicamente a 50 °C durante 5 minutos en una prueba independiente que requirió 5 frotamientos o menos para eliminar la película.

Adhesión de la tinta

- 10 Cada formulación 10-18 se recubrió sobre una película de ácido poliláctico sometida a tratamiento Corona (EARTH FIRST™ PLA, SIDAPLAX®, s.t.: 52 g/s²) con un espesor de 4 µm y se curó con luz UV como antes. A continuación las muestras se imprimen con tinta flexo FLINT GROUP® UV cian y la tinta se cura con luz UV utilizando las mismas condiciones que con la película.

Todas las formulaciones de recubrimiento experimentales muestran una excelente capacidad de impresión.

- 15 La evaluación del rendimiento de adhesión se mide con una prueba de cinta estándar (intervalo de tiempo 1 minuto) Las formulaciones 10, 11 muestran adherencia deficiente de la tinta (el 50% o más de la tinta se elimina). La formulación 15 demuestra una mejor adherencia, aproximadamente el 20% de tinta se elimina. Las formulaciones 12-14 y 16-18 muestran una adhesión de la tinta excelente, 0% de tinta se elimina.

20 Permeabilidad al oxígeno

- 25 Las formulaciones 10, 12 y 17 se recubren de nuevo en la película de ácido poliláctico sometida a tratamiento Corona (EARTH FIRST™ PLA, SIDAPLAX®, s.t.: 52 g/s²) como antes para formar películas reticuladas de 12 µm. Las muestras de cada una más las muestras de PLA sin tratar se prueban para determinar la permeabilidad al oxígeno mediante la medición de la tasa de transmisión de oxígeno (TTO) siguiendo los procedimientos ASTM con una humedad del 0% y del 70%. Los resultados se dan en la Tabla 4 siguiente. Si bien hay algunas variaciones en las lecturas en las condiciones de humedad elevada, todas las muestras recubiertas no sólo superan en gran medida el estándar de PLA, sino que muestran buenas propiedades de barrera al oxígeno, incluso en condiciones de humedad elevada (los números más bajos corresponden a menor penetración de oxígeno).

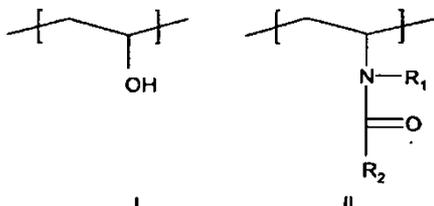
Tabla 4: Resultados de permeabilidad al oxígeno a T: 23 °C a 0% y 70% de humedad (HR: humedad relativa)

Formulación	TTO cm ² (CC)/m ² 24 h bar 23 °C - 0% HR ASTM D3985	TTO cm ² /m ² 24 h bar 23 °C - 70% HR ASTM F 1927-07	TTO cm ² /m ² 24 h bar 23 °C - 70% HR ASTM F 1927-07
		Lado recubierto en contacto con 70% de HR	Lado recubierto en contacto con 0% de HR
PLA Estándar (sin recubrimiento)	362,1 - 367,4 - 364,2	352,8 - 365,5 - 352,8	-
10	5,4 - 1,6 - 2,8	79,7 - 58,6 - 60,2	1,3 - 3,2
12	1,6 - 1,6 - 2,8	6,9 - 5,2 - 57,2	6,0 - 2,8
17	27,3 - 38,0 - 58,0	57,3 - 208,0 - 226,2	43,8 - 52,6

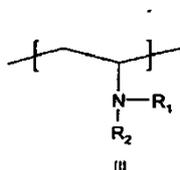
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende:

5 A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de las fórmulas (I) y (II)



10 en las que R₁ y R₂ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente H o alquilo C₁-C₆, preferiblemente R₁ y R₂ son H; copolímero que contiene menos de 6% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,



15 B) un reticulante que contiene grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,

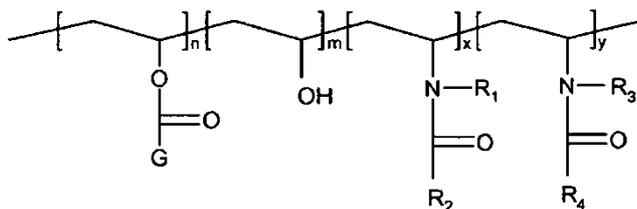
C) opcionalmente un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato o tetraacrilato, un fotoiniciador, preferiblemente un fenilgloxalato, o una mezcla de los mismos

y exponer la composición a la irradiación con luz UV, luz visible, haz de electrones y/o calor para efectuar el curado.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una superficie del sustrato se somete a una descarga de plasma de baja temperatura o a una descarga en corona antes de aplicar la composición.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las propiedades de barrera a los gases seleccionados de oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, cloro, vapores nitrosos o una mezcla de los mismos, preferiblemente al oxígeno, son mejoradas.

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero A es de la fórmula general



25 en la que

G es alquilo C₁-C₁₂,
 R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente H o alquilo C₁-C₁₂,
 n es de 0 a 20% en moles,
 m es de 50 a 99% en moles,
 x es de 1 a 50% en moles, e
 y es de 0 a 20% en moles.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
 B) 0,01% a 10% en peso, basado en el peso del copolímero A, de un reticulante con un peso molecular menor de 500, y

C) 0 a 50% en peso, basado en el peso del copolímero A, de una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, 30-70% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla,
y curar la composición por exposición a la luz UV, luz visible y/o calor.

5 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico portador de grupos capaces de reaccionar con el copolímero A como un reticulante,

10 C) una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, 30-75% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:0 a 10:5,
y curar la composición por exposición a la luz UV, luz visible y/o calor.

15 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, procedimiento que comprende aplicar a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende los componentes A, B, y C, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:8 a 5:2 y la relación ponderal entre A y C es de 1:5 a 5:1.

8. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición que comprende los componentes A, B y C se aplica como una solución o dispersión de 1% a 50% en peso, basado en el peso total de la dispersión o solución, en un disolvente orgánico o acuoso.

20 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la composición se aplica como una solución o dispersión en agua.

10. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 y 6 a 9, en el que el reticulante B comprende un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado.

25 11. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en el que el sustrato es un polímero orgánico sintético termoplástico, elastómero o termoestable, preferiblemente un tereftalato de polietileno o un ácido poliláctico.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, cuyo procedimiento comprende aplicar mediante extrusión o coextrusión a al menos una superficie del sustrato una composición que comprende

A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica,
B) un polímero o copolímero de alcohol vinílico portador de grupos capaces de reaccionar con el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica como un reticulante,

30 C) una mezcla que contiene 15-70% en peso de un acrilato multifuncional, 30-75% en peso de un fotoiniciador y 0-10% en peso de un tensioactivo, basado en el peso de dicha mezcla, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1, y la relación ponderal entre A y C es de 1:0-10:5 y
35 en el que la composición se reticula por irradiación con luz ultravioleta o luz visible o la reticulación se produce durante la extrusión o coextrusión.

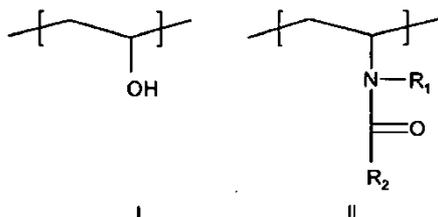
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la composición comprende

A) el copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica y
B) un poli(alcohol vinílico) acetoacetilado como un reticulante,
en el que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1.

40 14. Un material de embalaje flexible obtenido por el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13.

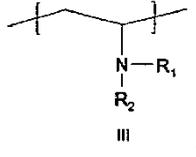
15. Una composición que comprende

A) un copolímero de alcohol vinílico / amida vinílica que comprende unidades de monómero de fórmulas (I) y (II)



45 en las que R_1 y R_2 son independientemente H o alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente, H o alquilo C_1 - C_6 , más preferiblemente R_1 y R_2 son H;

copolímero que contiene de 0-2% en moles, preferiblemente 0-1% en moles de una unidad de repetición que contiene un grupo amino de fórmula III,



5 en la que R₁ es H o alquilo C₁-C₁₂ y R₂ es H,

B) es un polímero o copolímero de alcohol vinílico portador de grupos capaces de reaccionar con el copolímero A, preferiblemente un poli(alcohol vinílico) modificado, más preferiblemente un poli(alcohol vinílico)acetoacetilado,

10 C) un acrilato multifuncional, preferiblemente un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato, un fotoiniciador, preferiblemente, un fenilglioxalato o una mezcla de los mismos, en la que la relación ponderal entre A y B es de 1:10 a 10:1 y la relación ponderal entre A y C es de 1:0 a 10:5.