

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 237**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

**B65D 65/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2005 PCT/US2005/011824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2005 WO05100018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2005 E 05732281 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 1735154**

54 Título: **Estructuras de multi-componente que tienen adhesión mejorada entre componentes**

30 Prioridad:

**08.04.2004 US 560531 P**

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

**20.09.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)**

**2040 Dow Center**

**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**LEE, ERIC, K.;**

**NAUMOVITZ, JOHN, A. y**

**LADIKA, MLADEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 633 237 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

Estructuras de multi-componente que tienen adhesión mejorada entre componentes

### Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a estructuras de multi-componente; y más particularmente a estructuras de multi-componente que tienen adhesión mejorada.

### Descripción de la técnica anterior

10 Con frecuencia, las estructuras de multi-componente ofrecen ventajas de diferentes propiedades exhibidas por los diversos componentes de la estructura. Las estructuras de multi-componente incluyen películas de multicapa en las que las diferentes capas tienen características específicas así como láminas, tapas y recipientes, por ejemplo, bolsas y tubos. En particular, son necesarias estructuras de multi-componente, en particular películas de multi-capa y estructuras que incluyan envases útiles en aplicaciones de alta temperatura, tales como bolsas apropiadas para llenado en caliente o en alimentos que se pueden cocinar bien en el momento del envasado o por parte del consumidor, por ejemplo, inmersión en agua caliente o exposición a vapor. Dicho procesado térmico, con frecuencia, se denomina cocinado interno, y las películas usadas en dichos procesos se conocen como películas de cocinado interno.

15 Preferentemente, el cocinado interno o el llenado en caliente son capaces de soportar la exposición a condiciones de temperatura elevada apropiadas para el cocinado o llenado durante períodos de tiempo apropiados para el cocinado o llenado sin comprometer su capacidad para contener el producto de alimento. Esto podría variar de un contacto breve con los alimentos calientes para el llenado hasta 12 horas en condiciones de cocinado lento de 20 125°C y más, dependiendo de la aplicación específica. Durante dichos períodos de tiempo ampliados a temperaturas elevadas, el envase formado a partir de una película de cocinado interno preferentemente resiste el fallo (es decir, el deslaminado o separación bien en las juntas o, especialmente, en las interfases entre las capas).

25 Los productos tales como alimentos con frecuencia son sensibles al oxígeno, humedad o aroma. En dichas aplicaciones, es necesario que las estructuras de multi-componente, preferentemente las estructuras de película de multi-capa que contienen los productos, incluyen una o más capas de barrera frente a gases, oxígeno o humedad. Preferentemente, estas capas de barrera incluyen polímeros de cloruro de vinilideno que se sabe que proporcionan excelentes propiedades de barrera.

30 Otras propiedades de los polímeros de cloruro de vinilideno, y con frecuencia otros polímeros implicados en las estructuras de multi-componente, hacen que la adhesión de capas entre dichos polímeros y los polímeros de muchas composiciones diferentes resulte difícil. Por ejemplo, los expertos en la técnica reconocen que incluso las películas de multicapa sometidas a co-extrusión que tienen al menos una capa de polímero de cloruro de vinilideno, esa capa no se adhiere de forma suficiente a polímeros tales como polietileno, especialmente cuando las películas de multicapa se exponen a temperaturas elevadas, o manipulación tal como llenado en caliente o retorta.

35 Las capas intermedias entre las capas de polímero adyacentes con frecuencia se usan para mejorar la adhesión, disminuir el deslaminado o ambas. Estas capas se denominan capas de unión o capas de enlace. En ocasiones, las capas de unión contienen mezclas de polímeros, cada uno de ellos compatible con una capa adyacente. Alternativamente, se usa un polímero que se adhiere a ambas capas adyacentes. Por ejemplo, se han usado copolímeros de etileno con un monómero de éster tal como acetato de etileno vinilo (EVA) y acrilato de etileno metilo (EMA) como capas de unión entre las capas poliméricas de cloruro de vinilideno y las capas de otras composiciones tales como polímeros de etileno y polímeros de propileno. No obstante, puede ocurrir que estas capas de unión no proporcionen la adhesión suficiente a temperaturas elevadas. El fallo puede ocurrir durante las operaciones de llenado en caliente, especialmente durante las operaciones de envasado cuando los contenidos calientes entran en contacto con el envase. En las aplicaciones de retorta, el fallo es más común cuando el envase se calienta cerca de las temperaturas de retorta o durante la manipulación de pos-retorta o las etapas de procesado. Sería deseable 45 aumentar la adhesión entre las capas con respecto a la exhibida por estas capas de unión, preferentemente de forma que tenga lugar menos deslaminado tras el uso de llenado en caliente, bolsa de cocinado interior o retorta.

### Sumario de la invención

50 En un aspecto, la presente invención incluye una estructura de multi-componente que comprende al menos dos componentes que tienen una capa de unión o capa adhesiva directamente unida entre ellas, comprendiendo la capa de unión al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador y opcionalmente un mejorador de reticulación. La capa de unión se irradia preferentemente con suficiente radiación actínica para dar como resultado una mayor resistencia frente a la adhesión entre las capas, entre los dos componentes, en comparación con la resistencia a la adhesión entre capas antes del tratamiento con la radiación actínica o entre los componentes que tienen una capa de unión de la misma composición exceptuando el fotoiniciador añadido o el mejorador de reticulación. Sin el fotoiniciador, opcionalmente el mejorador de reticulación, y la radiación, la resistencia a la adhesión entre las capas de los componentes es preferentemente menor de 55 N/m, medida a 93°C de acuerdo con los procedimientos de ASTM F904-98. Al menos uno de los componentes (primer componente o

capa) preferentemente comprende un halopolímero, más preferentemente un polímero de cloruro de vinilideno, del modo más preferido al menos una mayoría de un polímero de cloruro de vinilideno. En otra realización, al menos un componente exhibe una resistencia de adhesión entre capas similar a la de un polímero de cloruro de vinilideno. Opcionalmente, la estructura es o comprende estructuras tales como una película de multicapa, bolsa o envase, una tubería compuesta o revestida u otra estructura que tenga más de un componente. La capa de unión se irradia con una cantidad de luz UV eficaz para aumentar la resistencia de adhesión entre el primer y segundo componentes.

En otro aspecto, la invención incluye una composición de capa de unión que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y una cantidad eficaz de al menos un fotoiniciador directamente entre un primer y segundo componente, en el que el primer componente comprende un polímero de cloruro de vinilideno (en lo sucesivo componente de PVDC), en el que la capa de unión, tras la irradiación con UV, aumenta la resistencia a la adhesión entre los componentes medida a 93°C al menos un 20 % en comparación con los mismos componentes que tienen una capa de unión de la misma configuración y composición excepto sin el fotoiniciador y la irradiación.

En otro aspecto, la invención incluye una estructura de multi-componente que comprende al menos dos componentes, un primer y segundo componente, que tienen una capa de unión directamente entre ellos, comprendiendo la capa de unión al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador, en el que al menos el primer componente incluye una mayoría de polímero de cloruro de vinilideno o una combinación de polímeros de cloruro de vinilideno (en lo sucesivo un componente de PVDC) en el que la estructura tiene mayor adhesión entre capas tras la irradiación con radiación UV en comparación con la resistencia de adhesión entre capas antes del tratamiento con radiación UV.

En otro aspecto, la invención incluye una estructura de multi-componente que comprende al menos dos componentes, un primer y un segundo componente, que tiene una capa de unión directamente entre ellas, comprendiendo la capa de unión al menos un copolímero de éster de olefina insaturada y al menos un fotoiniciador en el que los componentes en presencia de la capa de unión tienen una resistencia a la adhesión medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C de al menos 50 N/m una vez que la estructura se ha irradiado con radiación UV, en comparación con la resistencia a la adhesión menor de 40 N/m para los componentes y la capa de unión de la misma composición excepto sin el fotoiniciador y la irradiación.

En otro aspecto, la invención incluye una estructura de multi-componente que tiene: (a) al menos un primer componente polimérico que comprende al menos una mayoría de un halopolímero que tiene una resistencia a la adhesión con el segundo componente y una capa de unión en ausencia sustancial de fotoiniciador y radiación UV medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C menor de 55 N/m; y directamente adyacente al primer componente polimérico (b) al menos una capa de unión que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador; y directamente adyacente a la capa de unión en el lado opuesto el primer componente polimérico (c) al menos un segundo componente que comprende al menos un polímero, vidrio, sílice, papel, metal, tejido o una combinación de los mismos.

En otro aspecto, la invención incluye una película que comprende una pluralidad de capas superpuestas sometidas a co-extrusión; comprendiendo las capas una primera capa y una segunda capa y directamente entre la primera y segunda capas una tercera capa que comprende un polímero de base que tiene al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador; en el que la primera capa comprende al menos una mayoría en peso de al menos un copolímero de cloruro de vinilideno y en el que la película se irradia con suficiente radiación actínica UV para aumentar la resistencia a la adhesión entre la primera y la segunda capa en comparación con la resistencia a la adhesión antes de la irradiación.

En otro aspecto, la invención incluye un método de cocinado de un producto alimentario que comprende:

a) rodear de forma sustancialmente completa el producto alimentario en la composición, estructura o película de cualquier aspecto de la presente invención para formar un producto alimentario envasado; y

b) someter el producto alimentario envasado a una temperatura elevada suficiente para cocinar el producto alimentario, en el que la película no experimenta deslaminado de forma espontánea tras la etapa de sometimiento del producto alimentario envasado a una temperatura elevada.

En otro aspecto, la invención incluye un método para adherir una primera capa a una segunda capa en una película que comprende una pluralidad de capas superpuestas, comprendiendo el método 1) someter a co-extrusión la primera capa, comprendiendo la segunda capa al menos 80 % de un polímero de cloruro de vinilideno y directamente entre ellas una tercera capa que comprende un polímero de base que tiene al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador 2) formar una película e 3) irradiar la película con luz UV de forma suficiente para aumentar la resistencia de adhesión entre la primera y segunda capas.

En otro aspecto, la invención incluye una mejora en la preparación de una multicapa, comprendiendo la película termo retráctil una primera capa que comprende un copolímero de cloruro de vinilideno y una segunda capa que comprende un polímero, comprendiendo la mejora proporcionar una capa de unión directamente entre la primera y segunda, comprendiendo al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador e irradiar la capa de unión para mejorar la adhesión entre la primera y la segunda capas.

En otro aspecto, la invención incluye un método para mejorar la adhesión entre una primera capa o estructura que comprende un polímero de cloruro de vinilideno y una segunda capa o estructura de la misma composición o diferente, en el que el método incluye interponer directamente entre la primera y segunda capa una composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador e irradiar la composición con radiación UV suficiente para aumentar la adhesión.

5 En otro aspecto, la invención incluye el uso de una composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador como capa de unión directamente entre un primer componente y un segundo componente de forma que la capa de unión, tras la irradiación, aumente la resistencia de adhesión entre los componentes de menos de 40 N/m a más de 55 N/m.

10 La invención también incluye el uso, en lugar del primer componente o capa que comprende al menos un polímero de cloruro de vinilideno, de un componente o capa de una composición que tiene una resistencia de adhesión interfacial de manera que la resistencia a la adhesión de capas entre ella y la segunda capa o componente en el otro lado de la composición de la capa de unión que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador sea menor de 40 N/m antes de la irradiación y al menos 50 N/m tras la irradiación UV, en particular cuando la diferencia entre las resistencias a la adhesión sea de al menos 20 N/m.

15 En un aspecto alternativo, la invención es una película de multicapa que comprende: a) una primera capa externa que comprende un polímero que comprende unidades de mero procedentes de propileno; b) una segunda capa externa; y dispuesta entre la primera y segunda capas externas, c) una capa interna de barrera que comprende un polímero con una baja permeabilidad frente a oxígeno y al menos una capa de unión entre la capa de barrera y al menos una capa adyacente a la misma; en el que la capa de unión o las capas comprenden un polímero de base que tiene al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador, en el que la capa de unión o las capas se irradian en el sentido de que las capas directamente adyacentes a la capa o capas de unión exhiban al menos un 50 por ciento menos de características debido a deslaminado espontáneo tras el procesado comercial, lo que implica la exposición a temperaturas de al menos 65°C durante un período de al menos 1 minuto en comparación con una película de multicapa de los mismos componentes y estructura sin el fotoiniciador o la irradiación. Los procesos de llenado en caliente y retorta son ejemplos de procesado comercial. Preferentemente, la exposición a la temperatura es hasta al menos 65°C durante al menos 5 minutos o hasta al menos 90 a 93°C durante al menos 1 minuto.

20 Las composiciones que comprenden al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y un fotoiniciador, un mejorador de reticulación o una de sus combinaciones preferentemente no contienen de forma adicional otro polímero insaturado, en particular un polieno debido a que el doble enlace que no ha reaccionado de estos materiales puede afectar de forma negativa a la estabilidad térmica de la composición de la capa de unión durante el proceso de fundido. El polímero insaturado podría formar geles que afecten negativamente a las propiedades físicas o químicas de la película.

30 En cada caso, la composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador se trata preferentemente con radiación actínica suficiente, preferentemente luz UV para dar como resultado una mayor resistencia a la adhesión de capas entre dos componentes directamente adyacentes a esa composición, en comparación con la resistencia a la adhesión entre capas antes del tratamiento con la radiación actínica y alternativamente o en combinación en comparación con la resistencia a la adhesión de una composición que comprende el mismo polímero o polímeros de base pero sin el compuesto o compuestos escogidos entre los fotoiniciadores y los mejoradores de reticulación, ya sea con o sin irradiación. Preferentemente, al menos uno de los componentes comprende un polímero de cloruro de vinilideno. En otra realización, al menos un componente exhibe una resistencia a la adhesión entre capas similar a los polímeros de cloruro de vinilideno. Preferentemente, los dos componentes con una capa de unión de una composición de copolímero de éster de olefina insaturado sin un fotoiniciador o mejorador de reticulación o con dichos compuestos que no se han tratado con radiación actínica suficiente para lograr una resistencia a la adhesión entre capas mejorada, tienen una resistencia a la adhesión entre capas menor de 50 N/m, preferentemente menor de 40 N/m, más preferentemente menor de 35 N/m y del modo más preferido de 30 N/m, todo ello medido a 93°C.

45 En cada realización, de manera ventajosa, se usa al menos un fotoiniciador en combinación con al menos un mejorador de reticulación.

#### Descripción detallada de la invención

Se usan los siguientes términos en la presente memoria como se define a continuación para contribuir a la descripción de la invención y en las reivindicaciones.

55 "Estructura de multi-componente" significa una estructura que tiene al menos dos partes adyacentes o componentes, con frecuencia capas (que se usarán en la presente memoria como ejemplo de las partes o componentes). Los componentes adyacentes se fijan, es decir, por ejemplo se unen, sueldan o adhieren o similar, como queda contrastado, por ejemplo, con una tapa desprendible que se puede sustituir en un recipiente. Los ejemplos de estructuras de multi-componente incluyen películas de multi-capa que tienen al menos dos capas, hojas laminadas

que tienen al menos dos capas, envase compuesto que tiene al menos dos capas, objetos moldeados o conformados que tienen al menos dos capas o componentes conformados unidos o adheridos juntos. Las estructuras de multi-componente preferidas incluyen artículos sometidos a co-extrusión tales como una película, tubos, laminados, tales como una película y una lámina, y artículos moldeados por soplado e inyección.

- 5 "Radiación actínica" se refiere a radiación que produce un cambio químico. Dicha radiación generalmente implica longitudes de onda relativamente cortas e incluye radiación ultravioleta, rayos-X y radiación por haz de electrones. La radiación actínica UV se usa en la práctica de la invención.

10 "Radiado" e "irradiado" significa que el copolímero de éster de olefina insaturado, conformado o en forma de un artículo o película, se somete a la fuente de radiación actínica UV suficiente para dar como resultado un cambio químico, por ejemplo formación de un enlace, o alternativamente, que tiene una potencia de al menos 1 vatio/(metro)<sup>2</sup> incidente sobre el artículo anterior, tanto si existe o no un incremento medible del gel insoluble u otro indicativo de reticulación.

"Ultravioleta" o "UV" significa radiación a una longitud de onda o una pluralidad de longitudes de onda en el intervalo de 150 a 700 nm que incluye luz visible, preferentemente de 170 a 500 nm.

- 15 "Fotoiniciador" significa una composición química que, tras exposición a radiación UV, genera radicales o especies que puede llevar a cabo abstracción de hidrógeno tal como nitrenos, y carbenos sin unión covalente a la cadena polimérica principal.

20 "Mejorador de reticulación" en la práctica de la presente invención significa una composición química que, en presencia de un fotoiniciador forma una reticulación covalente entre las dos cadenas poliméricas. El mejorador de reticulación también se denomina en la presente memoria un foto-reticulador.

"Fotoiniciador/reticulador" significa una composición química que tras exposición a radiación UV genera especies más reactivas (por ejemplo, radicales libres, carbeno y nitreno) que pueden formar una reticulación covalente entre las dos cadenas de poliolefina.

25 "Película" se refiere a una lámina, red tejida o no tejida o similar o combinaciones de las mismas, que tiene dimensiones de longitud y anchura y que tiene dos superficies principales con un espesor entre las mismas. Una película de multicapa puede estar formada por más de una capa (laminado, capas), preferentemente formada por al menos dos composiciones diferentes, que sustancialmente amplían las dimensiones de longitud y anchura de la película. Normalmente, las capas de película de multicapa se unen juntas por medio de uno o más de los siguientes métodos: co-extrusión, revestimientos por extrusión, revestimiento por deposición de vapor, revestimiento con disolvente, revestimiento por emulsión o revestimientos por suspensión. Una película, en la mayoría de los casos, tiene un espesor de hasta 20 milésimas de pulgada ( $5 \times 10^{-4}$  m).

"Capa" significa un miembro o componente que forma la totalidad o una fracción del espesor de una estructura en la que el componente es de forma preferida y sustancial co-extensivo con la estructura y tiene una composición sustancialmente uniforme. En una película de monocapa, la "película" y la "capa" son una y la misma.

35 "Extrusión" y "someter a extrusión" se refieren al proceso de formación de formas continuas haciendo pasar un material plástico fundido a través de una boquilla, seguido de enfriamiento o endurecimiento químicos. Inmediatamente antes de la extrusión a través de la boquilla, se alimenta el material polimérico de viscosidad relativamente elevada en el interior de un husillo rotatorio, que lo hace pasar a través de la boquilla.

40 "Co-extrusión" y "someter a co-extrusión" se refieren al proceso de extrusión de dos o más materiales a través de una boquilla individual con dos o más orificios dispuestos para que las fracciones sometidas a extrusión salgan y se suelden juntas para dar lugar a una estructura laminar antes del enfriamiento, es decir, la inactivación. Con frecuencia, la co-extrusión se emplea como aspecto de otros procesos, por ejemplo, en el soplado de película, película moldeada y procesos de revestimiento por extrusión.

45 "Reticulado" o "reticulación" significa la formación de enlaces químicos directa o indirectamente (por medio de determinada entidad estructural química) entre dos o más de las cadenas moleculares de polímeros. Mientras que los grados de reticulación se muestran típicamente por medio de un cambio en el índice de flujo en masa fundida, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D-1238, con respecto a la composición no reticulada del mismo tipo, o grados más elevados de reticulación se presentan típicamente como fracción de gel tal y como se mide de acuerdo con ASTM D-1238, en la práctica de la presente invención, la reticulación no se puede medir de esta forma. Se piensa que la reticulación tiene lugar debido a que sucede un cambio en la exposición a radiación UV, lo cual parece ser coherente con la reticulación ligera. El uso del término reticulación para describir este cambio es por motivos de conveniencia y para facilitar la descripción. La reticulación es simplemente la explicación teórica de una mayor adhesión entre capas. La invención no se limita a los cambios de adhesión realmente provocados por la reticulación.

55 "Sustituido" tal y como se usa en la presente memoria significa el resultado de una reacción química en la que un átomo o grupo de átomos sustituye a otro átomo o grupo de átomos en la estructura de una molécula. Especialmente se refiere a la sustitución de un átomo de hidrógeno, de un resto de hidrógeno-carbono, con un

sustituyente de alquilo, arilo, hidróxido, halógeno u otro sustituyente químico.

"Cocinar" se refiere a calentar un producto alimentario llevando a cabo de este modo un cambio en una o más de las propiedades físicas o químicas del mismo (por ejemplo, color, textura y sabor).

5 "Cocinar internamente" tal y como se usa en la presente memoria hace referencia a envases capaces de soportar la exposición a condiciones de temperatura-tiempo de cocinado interno al tiempo que contienen un producto alimentario. Los alimentos envasados de cocinado interno son alimentos esencialmente pre-ensados, pre-cocinados que van destinados directamente al consumidor en una configuración apta para consumo con o sin calentamiento. Típicamente las condiciones de temperatura-tiempo de cocinado-interno se refieren a un cocinado lento y prolongado, por ejemplo inmersión en agua a al menos 70°C y preferentemente hasta 80°C durante al menos 10 4 horas, preferentemente al menos 6 horas, más preferentemente hasta 12 horas. Dichos requisitos de temperatura-tiempo de cocinado interno son representativos de los requisitos de cocinado institucional. En tales condiciones, un envase de cocinado interno mantiene de forma ventajosa la integridad de sellado y es resistente al deslaminado.

15 El "llenado en caliente" se refiere a procesos en los que se envasan los materiales calientes. Por ejemplo, los alimentos calientes pueden envasarse en bolsas. Los materiales calientes están comúnmente a temperaturas de al menos 65°C, preferentemente al menos 85°C. Los procesos de llenado en caliente en la mayoría de los casos implican enfriar inmediatamente después del contacto con los materiales o alimentos calientes.

"Retorta" significa la exposición a temperaturas de al menos 100°C, preferentemente al menos 121°C, durante un período de tiempo suficiente para cocinar, pasteurizar, esterilizar o, de lo contrario, tratar térmicamente al material.

20 "Temperatura elevada" o "temperaturas elevadas" a las cuales se puede exponer la estructura de multi-componente de la invención son las que se encuentran en el llenado en caliente, aplicaciones de cocinado interno o retorta.

Como nombre "laminado" se refiere a una estructura de componente múltiple que tiene dos o más partes, preferentemente capas, láminas o películas unidas juntas por cualquier medio, incluyendo unión adhesiva; modificación superficial reactiva (por ejemplo, tratamiento de corona, tratamiento de llama o tratamiento por plasma); tratamiento térmico, y tratamiento por presión, incluyendo combinaciones de los mismos.

25 Como verbo, "laminar" significa fijar o adherir (por medio de, por ejemplo, unión adhesiva, unión por presión y laminado de corona) dos o más artículos de película formados por separado, uno al otro, para formar una estructura de multicapa; como nombre "laminado" se refiere a un producto generado por medio de la fijación o adhesión anteriormente descrita.

30 "Deslaminar" o "deslaminado" se refiere generalmente a la separación interna de partes de una estructura de multi-componente, por ejemplo las capas de una película o laminado. Más frecuentemente, los términos se refieren más específicamente, a la separación de la película de multi-capa sometida a co-extrusión, dentro de una capa o en una interfaz de capa intermedia (que es una capa/capa) o ambas, dentro de la película sometida a co-extrusión cuando dicha película, o laminado del cual la película sometida a co-extrusión es un componente, se somete a una fuerza de despegado de magnitud suficiente. Las expresiones "deslaminado espontáneo" y "deslaminar de forma espontánea" 35 se refieren a deslaminado sin aplicación deliberada de fuerza de despegado. El deslaminado espontáneo puede ocurrir, por ejemplo, durante el transcurso del procesado comercial, por ejemplo el llenado en caliente o el procesado de retorta o la manipulación normal posterior.

40 "Despegar" o "despegado" se refieren generalmente al acto de retirada de una o más capas de una película de multi-capa, agarrando manual o mecánicamente o tirando hacia atrás de las capas a lo largo de un plano o interfaz de resistencia de enlace relativamente baja o dentro de una capa que tiene una cohesión entre capas relativamente débil.

"Fuerza de despegado" se refiere a la cantidad de fuerza aplicada a las capas de dos capas separadas, o separación interna de una capa o combinación de capas, de una película o laminado de multi-capa, tal y como se mide de acuerdo con ASTM F904-98.

45 "Resistencia de adhesión" referida como "resistencia de adhesión-despegado" y "resistencia de adhesión entre las capas" se refieren a la cantidad por unidad de área necesaria para despegar, deslaminar o separar las capas de una película de multicapa, tal y como se mide de acuerdo con los procedimientos de ASTM F904-98. Para los fines de la presente invención, la medición es a 93°C, a menos que se afirme lo contrario.

50 "Resistencia de enlace" se refiere generalmente a la fuerza adhesiva con la cual se conectan dos películas adyacentes o dos capas de película adyacentes. La resistencia de enlace se puede medir por medio de la fuerza necesaria para separar dos películas o capas de película que se encuentran conectadas, por ejemplo, por medio de termo-soldadura, de acuerdo con ASTM F88-94.

"Dirección longitudinal" significa la dirección a lo largo de la longitud de una película, es decir, en la dirección de la película tal y como se forma durante la extrusión, revestimiento o ambos.

"Dirección transversal" significa la dirección transversal a la película y perpendicular a la dirección de la máquina.

"Directamente adheridas", tal y como se aplica a las capas de película, significa adhesión de la capa de película en cuestión a la capa de película del objeto, sin una capa de unión, adhesivo u otra capa entre las mismas.

5 "Entre", tal y como se aplica a las capas de película, significa que la capa en cuestión se encuentra dispuesta en el medio de las dos capas del objeto, independientemente de si la capa en cuestión está directamente adherida a las capas del objeto o de si la capa en cuestión está separada de las capas del objeto por una o más capas adicionales.

10 "Orientado" u "orientado-estirado" se refiere a un material que contiene polímero que se ha estirado a una temperatura elevada (temperatura de orientación), seguido de un "ajuste" en la configuración estirada por medio de enfriamiento del material al tiempo que sustancialmente conserva las dimensiones estiradas. Se puede estirar un material en una dirección (orientación uniaxial), dos direcciones (orientación biaxial) o direcciones múltiples. Típicamente la orientación biaxial tiene lugar en dos direcciones que son perpendiculares una con respecto a otra, tales como la dirección longitudinal y la dirección transversal.

15 "Sellado" (nombre) significa un enlace de una primera región de una superficie de película o superficie de componente a una segunda región de una superficie de película o superficie de componente (o superficies opuestas). En el termo sellado, se crea por medio de calentamiento (por ejemplo, por medio de una barra caliente, alambre caliente, aire caliente, radiación infrarroja y sellado por ultrasonidos) de las regiones (o superficies) a al menos sus respectivos puntos de reblandecimiento;

20 "Termo sellado" (también conocido como "soldadura térmica") se refiere a la unión de dos películas por medio de contacto entre ellas, o al menos estrecha proximidad, una con la otra y posterior aplicación de calor y presión suficientes en un área pre-determinada (o áreas) de las películas para provocar que las superficies de contacto de las películas en el área predeterminada se fundan y entre-mezclen unas con otras, formando de este modo una unión esencialmente inseparable entre las dos películas en el área predeterminada y cuando se retiran el calor y la presión de las mismas y se deja enfriar el área.

25 "Permeancia" (en la industria de envasado, "permeancia" con frecuencia se refiere a la "tasa de transmisión") significa el volumen de gas (por ejemplo, O<sub>2</sub>) que pasa a través de un corte transversal concreto de película (o capa de una película) a una temperatura y humedad relativa particulares cuando se mide de acuerdo con un ensayo normalizado tal como, por ejemplo, ASTM D 1434 o D 3958.

"Capa de barrera" significa una capa de película con baja permeancia frente a uno o más gases (por ejemplo, oxígeno, vapor de agua, olores, preferentemente oxígeno).

30 "Capa interna" significa una capa de una película que tiene cada una de sus superficies principales directamente adherida a otra capa de la película.

"Capa externa" significa una capa de una película que tiene menos de sus dos superficies principales adheridas directamente a las otras capas de la película.

35 "Capa interior" significa una capa externa de una película en la que se envasa el producto que está más próxima, con respecto a otras capas de la película, al producto envasado.

"Capa exterior" significa la capa externa de una película en la que se envasa el producto que está más lejos, con respecto a las otras capas de la película, del producto envasado.

40 "Capa de uso indebido" significa una capa externa, una capa interna o ambas, que resiste la abrasión, perforación y otras causas potenciales de reducción de la integridad del envase, calidad de aspecto o una combinación de los mismos.

"Capa de unión" o "capa adhesiva" significa una capa interna que tiene un fin principal de proporcionar adhesión entre las capas a las capas adyacentes. La capa de unión también puede conferir otras características a la estructura de multi-componente de la cual forma parte.

45 "Capa de volumen" significa cualquier capa que tenga la finalidad de aumentar la resistencia frente al uso indebido, tenacidad, módulo, aptitud de orientación, etc, de una película de multi-capa y preferentemente comprende polímeros que son baratos con respecto a otros polímeros de la película.

"Capa de sellado" (o "capa sellante" o "capa de termo sellado" o "capa de sellante") significa la(s) capa(s) externa(s) involucrada(s) en el sellado de la película a sí misma, otra capa de la misma película o de otra, otro artículo que no sea una película o una combinación de las mismas.

50 "Sustrato de tejido", en la presente memoria, pretende ser una expresión general que englobe cualquier material natural o sintético, ya sea tejido, no tejido, unido por hilado, de deposición en seco o húmedo, tricotado, perforado con agujas, de fieltro o formado de cualquier otra forma. Por ejemplo, el tejido se puede escoger entre el grupo que consiste en nailon, algodón, polipropileno, PBI (polibencimidazol), cáñamo, celulosa, seda, poliéster, material

viscoso, acrílico, acetato, lino, fibra de vidrio, lana, polietileno, aramida, rayón, yute, manila, material de NOMEX<sup>TM</sup> y mezclas de los mismos.

"Polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye los homopolímeros así como también interpolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc., y mezclas y modificaciones de cualquiera de los anteriores.

"Unidad de mero" significa la parte de un polímero procedente de una molécula de reaccionante individual; por ejemplo, una unidad de mero procedente de etileno tiene la fórmula general  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

"Homopolímero" significa un polímero que consiste esencialmente en un tipo individual de mero de repetición.

"Interpolímero" o "copolímero" se refiere a un polímero que incluye unidades de mero procedentes de al menos dos reaccionantes (normalmente monómeros) e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, de injerto, etc., así como también terpolímeros y tetrapolímeros. En la presente invención, los términos copolímero e interpolímero se usan para polímeros que se cree que son polímeros aleatorios a menos que se afirme lo contrario.

"Olefina" se refiere a compuestos alifáticos (opcionalmente ramificados), alicíclicos y aromáticos que tienen uno o más dobles enlaces. Las olefinas representativas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, ciclohexeno, dicitlopentadieno, estireno, tolueno y  $\alpha$ -metilestireno. Se prefieren olefinas monoinsaturadas alifáticas y tienen la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , tales como etileno, propileno y buteno.

"Poliolefina" o "polímero de olefina" significan un polímero termoplástico procedente de una o más olefinas. La poliolefina puede soportar uno o más sustituyentes, por ejemplo, un grupo funcional tal como carbonilo, sulfuro, etc. En una poliolefina, algunas unidades de mero procedente de un monómero olefínico que puede ser lineal, ramificado, cíclico, alifático, aromático, sustituido o no sustituido (por ejemplo, homopolímeros de olefina, copolímeros de dos o más olefinas, copolímeros de una olefina y un comonómero que no es olefina tal como un monómero vinílico). El término se refiere preferentemente a polímeros de etileno y propileno y copolímeros, y a materiales poliméricos que tienen al menos un comonómero olefínico alifático, tal como copolímero e ionómero de acetato de etileno vinilo. Las poliolefinas pueden ser lineales, ramificadas, cíclicas, alifáticas, aromáticas, sustituidas o no sustituidas. Se incluyen en el término poliolefina los homopolímeros de una olefina, copolímeros de olefinas, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico copolimerizable con la olefina, tal como monómeros de vinilo, polímeros modificados de los anteriores. Las poliolefinas modificadas incluyen polímeros modificados preparados por medio de copolimerización del homopolímero o la olefina o su copolímero, con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similar, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, sal metálica de éster o similar. También se incluyen poliolefinas que se obtienen por medio de incorporación en el homopolímero de olefina o copolímero, de un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similar, o uno de sus derivados tales como anhídrido, sal metálica de éster y similar.

"Copolímero de etileno/alfa-olefina" designa copolímeros de etileno con uno o más comonómeros escogidos entre alfa olefinas  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{20}$ , tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y metil penteno. Se incluyen moléculas poliméricas que comprenden cadenas largas con pocas ramificaciones de cadena lateral obtenidas por medio de procesos de polimerización de baja presión y la ramificación lateral que está presente es corta en comparación con los polietilenos no lineales (por ejemplo, LDPE, un poli(homopolímero de etileno) de baja densidad). Generalmente, los copolímeros de etileno/alfa-olefina tienen una densidad dentro del intervalo de 0,86 g/cc a 0,94 g/cc. Se comprende generalmente que la expresión polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) incluye ese grupo de copolímeros de etileno/alfa-olefina que se encuentran dentro del intervalo de densidad de 0,915 a 0,94 g/cc. En ocasiones, el polietileno lineal en el intervalo de densidad de 0,926 a 0,94 se denomina polietileno lineal de densidad media (LMDPE). Los copolímeros de etileno/alfa-olefina de densidad baja se pueden denominar polietileno de muy baja densidad (VLDPE, con frecuencia usado para hacer referencia a los copolímeros de etileno/buteno disponibles en Union Carbide Corporation con una densidad que varía de 0,88 a 0,91 g/cc) y polietileno de ultra-baja densidad (ULDPE, típicamente usado para hacer referencia a determinados copolímeros de etileno/octeno proporcionados por The Dow Chemical Company). Los copolímeros de etileno/alfa-olefina son poliolefinas preferidas en la práctica de la invención.

La frase "copolímero de etileno-alfa olefina" también incluye polímeros homogéneos tales como resinas de copolímero de etileno/alfa-olefina lineal y homogéneo EXACT<sup>TM</sup> catalizadas por metaloceno, comercialmente disponibles en Exxon Chemical Company, de Baytown, Tex.; resinas de copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneo y lineal TAFMER<sup>TM</sup> comercialmente disponibles en Mitsui Petrochemical Corporation; y copolímeros de etileno/alfa-olefina homogéneos catalizadores por metaloceno ramificados de cadena larga comercialmente disponibles en The Dow Chemical Company, por ejemplo, conocidos como resinas de AFFINITY<sup>TM</sup>. La frase "polímero homogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de distribución de peso molecular relativamente estrecha y distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos (por ejemplo, ULDPE; VLDPE, LLDPE y LMDPE) ya que los polímeros homogéneos exhiben una secuenciación relativamente uniforme de comonómeros en la cadena, una formación de imagen especular de la distribución de secuencia en todas las cadenas, y una similitud de longitud en todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Además, los polímeros homogéneos



se preparan, de la manera más frecuente, usando metaloceno, u otros catalizadores de tipo de sitio único, en lugar de catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Dichos catalizadores de sitio único típicamente tienen únicamente un tipo de sitio catalítico, que se piensa que es la base para la homogeneidad de los polímeros que son el resultado de la polimerización.

5 "Ácido (met)acrílico" significa ácido acrílico, ácido metacrílico o una combinación de los mismos.

"(Met)acrilato" significa acrilato, metacrilato o una combinación de los mismos.

"Copolímero de acrilato de etilen alquilo" (EAA) se usa en la presente memoria para definir un copolímero formado a partir de comonómeros de etileno y acrilato de alquilo en el que las unidades procedentes de etileno en el copolímero están presentes en cantidades principales, y los grupos alquilo incluyen grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>,  
10 preferentemente grupos etilo, metilo y butilo.

"Polieno" significa un compuesto, posiblemente útil como monómero, que comprende cualquier compuesto alifático o alicíclico insaturado que contenga al menos cuatro átomos de carbono en la cadena y que tenga al menos dos enlaces dobles carbono-carbono en la cadena carbonada. Mientras que el polieno está opcionalmente sustituido, al menos dos enlaces dobles carbono-carbono del compuesto no están separados por un enlace múltiple carbono-nitrógeno o carbono-oxígeno o un heteroátomo. De este modo, mientras que butadieno es un polieno, cianurato de trialilo y acrilato de vinilo no lo son.  
15

LLDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad y se refiere a copolímeros de etileno que tienen: (1) una alfa-olefina superior tal como buteno, octeno, hexeno, etc, como comonómero; (2) una densidad de 0,910 a un valor tan elevado como 0,935 gramos por centímetro cúbico; (3) moléculas que comprenden cadenas largas con escasas o nulas ramificaciones o estructuras reticuladas; y (4) que se produce a presiones de bajas a medias por medio de copolimerización usando catalizadores heterogéneos basados en compuestos de metal de transición de valencia variable.  
20

VLDPPE es una abreviatura de polietileno de muy baja densidad y se refiere a copolímeros de etileno que tienen: (1) una proporción de alfa-olefina superior como comonómero, en general, mayor que LLDPE; (2) una densidad de 0,910 a 0,86 o menos; (3) una escasa fragilidad a baja temperatura; y (4) producido posteriormente por medio de un proceso catalítico de baja presión a una presión no superior a 7.000 kPa.  
25

PVDC se refiere a copolímeros de cloruro de vinilideno en los que el monómero de cloruro de vinilideno comprende al menos 51 por ciento del copolímero. Generalmente, PVDC resulta deseable como capa en las construcciones de película termoplástica de multi-capa debido a sus propiedades de barrera frente a oxígeno.

30 EVA se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo. El contenido de acetato de vinilo puede variar de un valor tan bajo como 2 o 3 por ciento a un valor elevado de 40 a 50 por ciento, dependiendo de las propiedades deseadas.

EBA se refiere a un copolímero de etileno/acrilato de butilo y el contenido de monómero de acrilato de butilo varía de un valor bajo como 2 por ciento a 25 por ciento o más en peso.

35 EMA se refiere a copolímeros de etileno y acrilato de metilo. El contenido de acetato de vinilo varía de 2 o 3 por ciento a 30 o 40 por ciento dependiendo de las propiedades deseadas.

EEA se refiere a copolímeros de etileno y acrilato de etilo. Típicamente, el acrilato de etilo varía de 2 a 3 por ciento a un valor de 20 a 25 por ciento dependiendo de las propiedades deseadas.

Todos los porcentajes, cantidades preferidas o mediciones, intervalos y criterios de valoración de la presente memoria son inclusivos, es decir, "menos de 10" incluye 10.

40 *Polímero de Cloruro de Vinilideno*

Preferentemente, las estructuras de multi-componente y las películas de multi-capas de la invención tienen al menos un componente o capa que comprende al menos un polímero de cloruro de vinilideno. El polímero o polímeros de cloruro de vinilideno ventajosamente comprenden una mayoría, preferentemente al menos 51 por ciento en peso, más preferentemente al menos 80 por ciento, del modo más preferido al menos 90 por ciento en peso, del componente o capa.  
45

Los polímeros de cloruro de vinilideno (también conocidos como resinas de cloruro de vinilideno, interpolímeros de cloruro de vinilideno, interpolímeros de cloruro de vinilideno, copolímeros de cloruro de vinilideno, y PVDC) se conocen bien en la técnica. Véanse por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 3.642.743 y 3.879.359. Las resinas de PVDC conocidas como resinas de Saran<sup>TM</sup>, fabricadas por The Dow Chemical Company se encuentran comercialmente disponibles, como son muchos otros tipos de interpolímeros de cloruro de vinilideno, tales como resinas de PVDC proporcionadas por Kureha Chemical Industry Co. Ltd de Japón. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "interpolímero de cloruro de vinilideno", "interpolímero de cloruro de vinilideno" o "PVDC" engloba copolímeros, terpolímeros y polímeros superiores en los que el componente principal es cloruro de vinilideno y el resto es uno o más monómeros mono-etilénicamente insaturados copolimerizables con el monómero  
50

de cloruro de vinilideno tal como cloruro de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Para su uso en la práctica de la invención, se prefiere un interpolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno y un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo. El interpolímero opcionalmente contiene uno o más de otros monómeros insaturados como se ha descrito  
 5 previamente, preferentemente en cantidades menores que la cantidad de cloruro de vinilo, acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo (en base en peso). Dichos interpolímeros, especialmente los que tienen cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo son apropiados para la formación de película de mono-capa en un proceso de película soplada. Por el contrario, los interpolímeros de cloruro de vinilideno que no tienen comonómeros de cloruro de vinilo con frecuencia tienen capas adyacentes de película para formación de película comercial y se prefieren para la práctica  
 10 de la invención.

Preferentemente, el interpolímero de cloruro de vinilideno se forma a partir de una mezcla monomérica que comprende un monómero de cloruro de vinilideno ventajosamente en una cantidad de al menos 50, más ventajosamente al menos 60, preferentemente al menos 75, más preferentemente al menos 80, y del modo más preferido al menos 90 por ciento, ventajosamente hasta 99,9, preferentemente hasta 98 por ciento y el comonómero  
 15 mono-etilénicamente insaturado en una cantidad ventajosamente de al menos 0,1, preferentemente al menos 3, más preferentemente al menos 5, del modo más preferido al menos 10 por ciento en peso y ventajosamente hasta 50, preferentemente menor o igual que 40, más preferentemente menor o igual que 25 por ciento en peso, basado en el peso total del interpolímero de cloruro de vinilideno.

Se incorpora adicionalmente una diversidad de aditivos dentro de la experiencia en la técnica en la composición de interpolímero de cloruro de vinilideno. El tipo de aditivo y la cantidad depende de diversos factores. Uno de dichos factores es el uso pretendido de la composición. Un segundo factor es la tolerancia de la composición frente a los aditivos. Es decir, la cantidad de aditivo que se puede añadir antes de que las propiedades físicas de las mezclas se vean afectadas de forma negativa en un nivel aceptable. Otros factores resultan evidentes para los expertos en la técnica de la formulación de polímeros y formación de compuestos.  
 20

Los aditivos a modo de ejemplo incluyen plastificantes, estabilizadores térmicos, pigmentos, coadyuvantes de procesado, lubricantes, cargas y antioxidantes. Cada uno de estos aditivos se encuentra dentro de la experiencia en la técnica y diversos tipos de cada uno de ellos se encuentran comercialmente disponibles. Preferentemente, la composición de polímero de cloruro de vinilideno contiene únicamente aditivos comúnmente usados tal como los tipos listados.  
 25

Los lubricantes a modo de ejemplo incluyen ácidos grasos, tales como ácido esteárico; ésteres, tales como ésteres grasos, ésteres de cera, ésteres de glicol y ésteres de alcohol graso; alcoholes grasos, tales como alcohol n-estearílico; amidas grasas, tales como N,N'-etilen bis estearamida; sal metálica de ácidos grasos, tales como estearato de calcio y estearato de magnesio; y ceras de poliolefinas, tales como polietileno parafínico y oxidado. Las ceras de parafina y polietileno y sus propiedades y síntesis se describen en 24 Kirk-Othmer Encyc. Chem. Tech. 3ª edición, Waxes, en 473-77 (J. Wiley & Sons 1980), que se incorpora por referencia en la presente memoria.  
 30  
 35

Los aditivos se incorporan de forma apropiada en la composición de interpolímero de cloruro de vinilideno usando cualquier proceso de mezcla que no tenga efectos adversos sustanciales sobre el interpolímero o los aditivos, preferentemente por medio de técnicas de mezcla, alternativamente mezcla en masa fundida u otros medios dentro de la experiencia en la técnica.

En la película de multi-capa, una capa de PVDC tiene ventajosamente un espesor de al menos 2 micrómetros ( $2 \times 10^{-6}$  m), preferentemente al menos 4 micrómetros ( $4 \times 10^{-6}$  m), más preferentemente al menos 5 micrómetros ( $5 \times 10^{-6}$  m) para lograr las propiedades de barrera.  
 40

Mientras que el problema que aborda la presente invención generalmente tiene que ver con la mejora de la adhesión de polímeros de cloruro de vinilideno, la invención resulta aplicable a otros materiales en una estructura de multi-componente que puede mostrar menos adhesión deseable, especialmente en condiciones de temperaturas elevadas. Resulta particularmente aplicable a otros materiales o combinaciones de materiales que exhiban una resistencia al despegado o resistencia de adhesión similar o menor que la de los polímeros de cloruro de vinilideno adyacentes a LLDPE. Ventajosamente, los dos componentes con una capa de unión de una composición polimérica de éster de olefina insaturado (ya sea con o sin fotoiniciador o mejorador de reticulación o con dichos compuestos pero no tratados con suficiente radiación actínica para lograr la resistencia mejorada de adhesión entre las capas o ambas) tienen una resistencia a la adhesión entre las capas menor de 55, preferentemente menor de 50, preferentemente menor de 40, más preferentemente menor de 35, del modo más preferido menor de 30 N/m. Más específicamente, cuando la capa de unión es el copolímero de una olefina y un éster alquílico de un ácido insaturado, la adhesión entre las capas es ventajosamente menor de 55, preferentemente menor de 50, más preferentemente menor de 40 N/m. Cuando la capa de unión es un copolímero de una olefina y el éster de un alcohol insaturado y ácido saturado, la adhesión es ventajosamente menor de 40, preferentemente menor de 35, más preferentemente menor de 30, del modo más preferido menor de 25 N/m, todo ello medido a 93°C. Mientras que se ha ejemplificado la presente invención en términos de polímeros de cloruro de vinilideno, resulta similarmente aplicable, por ejemplo, a otros materiales poliméricos. Estos otros polímeros incluyen halopolímeros, poliolefinas, poliésteres, poliamidas, policarbonatos o una combinación de los mismos que también exhibe adhesión insuficiente  
 45  
 50  
 55  
 60

en determinadas circunstancias, referidos en la presente memoria como halopolímeros tales como poli(homopolímeros y copolímeros de (clorotrifluoroetileno)), copolímero de etileno clorotrifluoroetileno, copolímero de etileno tetrafluoroetileno, copolímero de propileno-etileno fluorado, polímero de perfluoroalcóxido, poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímeros o mezclas de tetrafluoroetileno, copolímeros o mezclas de fluoruro o cloruro de vinilideno, copolímeros o mezclas de fluoruro o cloruro de vinilo, y mezclas de dos o más de los anteriores, a veces exhiben problemas de adhesión que se solucionan mediante la aplicación de la invención. Los halopolímeros preferidos incluyen preferentemente poli(cloruro de vinilo) (PVC) o policlorotrifluoroetileno (PCTFE) así como también los copolímeros de cloruro de vinilideno previamente descritos y referidos en la presente memoria como poli(cloruro de vinilideno) o PVDC y combinaciones del mismo.

*Polímero de éster de poliolefina insaturado*

En la práctica de la invención, la adhesión entre capas de los componentes se aumenta usando una composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador, opcionalmente con al menos un mejorador de reticulación.

El copolímero de éster de olefina insaturado es un copolímero o interpolímero que comprende al menos un monómero de olefina y al menos un monómero que es un éster y tiene insaturación, preferentemente al menos un doble enlace interpolimerizable con el monómero o monómeros de olefina. El éster es preferentemente un éster de ácido carboxílico y se denomina en la presente memoria como éster insaturado. Bien el resto de ácido o bien el resto de alcohol del éster está opcionalmente insaturado, o ambos. Ejemplos de ésteres insaturados en los que el resto de ácido está insaturado incluyen acrilatos y metacrilatos. Estos ésteres son preferentemente ésteres de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. Ejemplos de ésteres insaturados en los que el resto de alcohol está insaturado incluyen ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo así como también propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo.

Los copolímeros de olefinas y ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos insaturados se conocen en la técnica y se encuentran comercialmente disponibles tales como copolímeros de acrilato de etilen metilo y copolímeros de acrilato de etilen butilo comercialmente disponibles en Eastman Chemical Company con las designaciones comerciales EMAC, EMAC+, EBAC y EBAC+ con designaciones numéricas que comienzan con las letras SP, tales como SP 2255, SP 2258, SP 2205, SP1400, SP 1307 y SP 1903, copolímeros de etileno y acrilato de metilo comercialmente disponibles en Gulf Oil and Chemicals Co. con la designación comercial POLY-ETH 2205 EMA, acrilato de etilen etilo (EEA) comercialmente disponible en The Dow Chemical Company con las designaciones comerciales tales como EA 100, EA 101 y EA 103 e ionómeros de ácido etilen metacrílico comercialmente disponibles en DuPont con la designación comercial SURYLN; copolímeros de etileno/ácido acrílico; y poliolefinas modificadas con anhídrido maleico y copolímeros de poliolefinas, comercialmente disponibles en Mitsubishi Chemical Company con la designación comercial de resinas de MODIC. Las olefinas preferidas son alfa olefinas, es decir, compuestos etilénicamente insaturados que tienen un doble enlace en la posición alfa o primera. De las alfa olefinas, preferentemente olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, más preferentemente alfa olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; etileno es la más preferida; otras alfa olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre los ésteres de alquilo eficaces de ácidos carboxílicos insaturados, los ésteres alquílicos de ácido acrílico y metacrílico resultan preferidos, siendo los acrilatos más preferidos. De los ésteres de alquilo, se prefieren los grupos de alquilo de cadena lineal, prefiriéndose los tamaños de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, prefiriéndose más los grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y siendo los preferidos los grupos metilo, etilo o butilo, y prefiriéndose incluso más los grupos etilo o metilo, en cada ejemplo incluyendo las combinaciones de los mismos. Los copolímeros son opcionalmente, pero no preferentemente, terpolímeros o polímeros superiores, que tienen hasta 30, ventajosamente menos de 20, preferentemente menos de 10, más preferentemente menos de 5, del modo más preferido menos de 3 por ciento en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado interpolimerizado con los mismos. Estos monómeros opcionales incluyen estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo. Acrilato de metilo es el éster alquílico más preferido. Ventajosamente, el copolímero tiene al menos 1, más preferentemente al menos 20 por ciento en peso de éster de alquilo basado en el peso total del copolímero de olefina y éster alquílico de ácido carboxílico insaturado. Mientras que 50 por ciento en peso o más de éster alquílico resulta útil, más preferentemente menos o igual que 40, del modo más preferido menos de 30 por ciento en peso de éster alquílico está presente en el copolímero para lograr la unión deseada o la resistencia a la adhesión.

Los copolímeros de olefinas y ésteres de ácido carboxílico de restos de alcohol insaturado se conocen en la técnica y se encuentran comercialmente disponibles, tales como copolímeros de acetato de etilen vinilo comercialmente disponibles en DuPont con la designación comercial de series ELVAX y comercialmente disponibles en Quantum Chemical Corp., con la designación comercial serie ULTRATHENE y los copolímeros de etileno carboxilado/acetato de vinilo, comercialmente disponibles en DuPont con las designaciones comerciales tales como CXA 3101. Las olefinas preferidas son alfa olefinas, es decir, compuestos etilénicamente insaturados que tienen un doble enlace en la posición alfa o primera. De las alfa olefinas, se prefieren C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, se prefieren más alfa olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; etileno es la más preferida; otras alfa olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre los ésteres de ácido carboxílico eficaces de alcoholes insaturados, se prefieren los ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, prefiriéndose más acetatos y butiratos. De los ésteres insaturados, se prefieren los grupos insaturados de cadena lineal, prefiriéndose los tamaños de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, prefiriéndose más los grupos C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub> y siendo los grupos

vinílicos los más preferidos. Los ejemplos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo y hexanoato de vinilo. Los copolímeros son opcionalmente, pero no preferentemente, terpolímeros o polímeros superiores, que tienen hasta 30, ventajosamente menos de 20, preferentemente menos de 10, más preferentemente menos de 5, del modo más preferido menos de 3 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado interpolimerizado con los mismos. Estos monómeros opcionales incluyen estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo. Los acrilatos de metilo y etilo son los ésteres alquílicos más preferidos. Ventajosamente, el copolímero tiene al menos 1, más preferentemente al menos 10 por ciento en peso de éster insaturado basado en el peso total del copolímero de olefina y éster insaturado de ácido carboxílico insaturado. Mientras que hasta 50 por ciento en peso o más de éster alquílico es útil, más preferentemente menos o igual que 40, del modo más preferido menos de 30 por ciento en peso de éster alquílico está presente en el copolímero para lograr la unión deseada o resistencia a la adhesión.

El copolímero preferido de ácido insaturado de olefina que tiene un resto de alcohol insaturado es acetato de etilen vinilo (EVA). Los EVAs preferidos son los que tienen un contenido superior de acetato de vinilo (VA), típicamente mayor que 12 por ciento en peso. Los EVAs que tienen un contenido de VA superior tienden a formar capas de EVA que tienen mayor adhesión a, por ejemplo, la capa copolimérica de cloruro de vinilideno. De este modo, se prefieren los contenidos superiores de VA, dentro del intervalo de al menos 12 por ciento, preferentemente al menos 18 por ciento (en peso) de acetato de vinilo. Ventajosamente, el contenido de acetato de vinilo es menor o igual que 40 por ciento en peso. También se prefiere un índice en masa fundida menor de 6.

Los copolímeros de éster insaturado de olefina están opcional, pero preferentemente, modificados por introducción de grupos funcionales adhesivos tales como anhídrido maleico, funcionalidad de hidroxilo y funcionalidad de alcoxi silano. Los ejemplos de copolímeros modificados de éster de olefina insaturado incluyen EVA modificado con anhídrido, comercialmente disponible en DuPont con la designación comercial Bynel, EVA modificado funcionalmente con glicidilo, comercialmente disponible en DuPont con la designación comercial Elvaloy, polímeros de acrilato de etileno modificados con glicidilo, comercialmente disponibles en Atofina con la designación comercial Lotader, y resinas de acrilato de etilen metilo modificado con alcoxi-silano experimental, comercialmente disponibles en DuPont con la designación comercial Elvaloy.

Las mezclas de copolímeros de éster insaturado también son apropiadas para su uso en la práctica de la invención. Las mezclas útiles incluyen aquellos polímeros que tienen diferentes identidades monoméricas, así como también los que tienen los mismos monómeros en diferentes proporciones o tienen diferencias en al menos una característica tal como el peso molecular, índice en masa fundida u otra propiedad. Cualquiera de los copolímeros de éster insaturado se usan opcionalmente cuando se mezcla con otro copolímero de éster insaturado en cualquier proporción compatible. Por ejemplo, las mezclas de EVA y al menos uno de EMA, EEA, EBA o EVA de composición, peso molecular, índice en masa fundida u otra propiedad diferente son eficaces en la práctica de la invención. Las proporciones se determinan sin experimentación costosa por parte de los expertos en la técnica, de manera que el artesano reconoce esa compatibilidad y eficacia en cada aplicación particular que considera dichos factores como capas adyacentes, pudiendo las capas servir para otros fines y condiciones a las que puedan verse expuestas. Por ejemplo, partes iguales de los polímeros mezclados se encuentran entre las mezclas eficaces. Similarmente, los copolímeros de éster insaturado se mezclan opcionalmente con polímeros que no son copolímeros de éster insaturado. En dichas mezclas un factor adicional importante es la concentración de éster insaturado, por ejemplo acrilato o acetato de vinilo. Las cantidades de éster insaturado en la mezcla son preferentemente las cantidades preferidas en cada éster insaturado cuando se usa solo. Por ejemplo, EVA, EEA y EMA usados solos preferentemente contienen al menos 12 por ciento en peso de acetato de vinilo o éster de acrilato, una mezcla de uno o más de esos polímeros con un polímero que no contiene un éster insaturado preferentemente contendría 12 por ciento en peso de éster de acrilato o acetato de vinilo, obtenido, por ejemplo, mezclando un copolímero de éster insaturado que contiene un porcentaje en peso elevado de éster insaturado con el otro polímero. Por ejemplo, se puede mezclar 33 por ciento en peso de polietileno, por ejemplo LDPE, con 67 por ciento en peso de EVA que contiene 18 por ciento en peso de acetato para obtener una mezcla que tiene 12 por ciento de acetato de vinilo.

En una realización preferida la capa de unión incluye al menos dos copolímeros de éster de olefina insaturado que tienen diferentes peso moleculares, referido en la presente memoria como un peso molecular superior o inferior, aunque están opcionalmente presentes más de dos de dichos copolímeros de pesos moleculares diferentes y cada peso molecular, con frecuencia, en realidad, representa una colección de pesos moleculares. Los diferentes pesos moleculares son preferentemente compatibles, y más preferentemente bien ambos copolímeros de ácido insaturado de olefina o bien ambos ésteres de ácido carboxílico de olefina de copolímeros de alcohol insaturado, preferentemente ambos copolímeros de ácido insaturado de olefina, del modo más preferido ambos se escogen entre copolímeros de EMA, EBA y EEA. Por motivos de conveniencia, en lugar de hacer referencia a un peso molecular medido, se usa el índice en masa fundida determinado de acuerdo con los procedimientos de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190°C y un peso de 2,16 kg para indicar los pesos moleculares relativos. Al menos entre los polímeros similares, los expertos en la técnica comprenden que un polímero con índice en masa fundida (MI, también denominado como  $I_2$ ) tiene un peso molecular inferior. El polímero de peso molecular más elevado, índice en masa fundida más bajo, es suficiente, de manera ventajosa, para aumentar el entrelazado de cadena, reticulación, o ambos, preferentemente presentando un índice en masa fundida menor de 2 g/10 minutos, más preferentemente menor de 1 g/10 minutos, del modo más preferido menor de 0,6 g/10 minutos, y ventajosamente no es un peso molecular suficientemente elevado para presentar dificultades en la fusión de la mezcla polimérica a las

temperaturas que frecuentemente se encuentran en la preparación de estructuras de multi-componente y en particular a temperaturas nocivas para los polímeros de cloruro de vinilideno tal y como se usa en la práctica de la invención, preferentemente que tienen un índice en masa fundida mayor de 0,1 g/10 minutos, más particularmente mayor que 0,3 g/10 minutos. El polímero de peso molecular más bajo, que tiene el índice en masa fundida más elevado, tiene ventajosamente un peso molecular suficientemente bajo para proporcionar un flujo de co-extrusión bueno con las otras capas de polímero, preferentemente presentando un índice en masa fundida menor de 10 g/10 minutos, más preferentemente menor de 6 g/10 minutos, del modo más preferido menor de 3 g/10 minutos, y es menor que el peso molecular del componente de peso molecular más elevado, que ventajosamente tiene un índice en masa fundida de al menos 0,5 g/10 minutos, preferentemente al menos 1,5 g/10 minutos, más preferentemente al menos 1,0 g/10 minutos y del modo más preferido al menos 2,0 g/10 minutos. Los pesos moleculares más elevado y más bajo preferentemente difieren en el índice en masa fundida en al menos 1 g/10 minutos, más preferentemente al menos 2 g/10 minutos, preferentemente menos de 8 g/10 minutos, más preferentemente menos de 6 g/10 minutos, y del modo más preferido menos de 4 g/10 minutos. Los componentes de los pesos moleculares que difieren se combinan de forma ventajosa en cantidades que proporcionan una adhesión mejorada en comparación con la fracción sola de índice elevado en masa fundida, pero también se pueden someter a co-extrusión de forma satisfactoria sin los problemas de flujo evidenciados con la fracción sola de índice bajo en masa fundida. Ventajosamente, el polímero de peso molecular más elevado (índice en masa fundida más bajo) está presente en una cantidad de al menos 10 por ciento en peso, preferentemente al menos 20 por ciento en peso, más preferentemente al menos 30 por ciento en peso, y ventajosamente menos de 60 por ciento en peso, preferentemente menos de 50 por ciento en peso, más preferentemente menos de 40 por ciento en peso de la combinación de copolímeros de éster insaturado. Se piensa que estas mezclas copoliméricas son el resultado de una resistencia a la adhesión mejorada en comparación con el componente de peso molecular bajo solo y un procesado mejorado en comparación con el componente de peso molecular elevado solo, preferentemente una resistencia a la adhesión mejorada en comparación con cualquier componente solo incluso cuando se usa sin el fotoiniciador y, opcionalmente, mejorador de reticulación como se muestra en la presente memoria.

Ventajosamente, el copolímero de éster de olefina insaturado se escoge por su aptitud de procesado, es decir, facilidad de extrusión en condiciones comúnmente usadas en la industria y amplitud de la ventana de temperaturas en la cual tiene lugar la extrusión. Su aptitud de procesado en masa fundida se mejora usando copolímeros de una olefina y un éster alquílico de un ácido carboxílico insaturado que tiene un índice en masa fundida (en el caso de una mezcla de copolímeros de éster insaturado una media aritmética simple de índices en masa fundida) de al menos 0,1, preferentemente 0,5, más preferentemente al menos 1, y ventajosamente menos de 500, preferentemente menos de 10, más preferentemente menos de 6, del modo más preferido 2, por ejemplo dentro del intervalo de 1,5 a 2,5 g/10 minutos. El índice en masa fundida viene determinado de acuerdo con los procedimientos de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190°C y un peso de 2,16 kg.

El espesor de la capa de éster de olefina insaturado es ventajosamente al menos 2, preferentemente al menos 3, más preferentemente al menos 5, y del modo más preferido al menos 7 por ciento, ventajosamente 50, preferentemente 30, más preferentemente 20, aún más preferentemente 15 y del modo más preferido 10 por ciento (incluido) del espesor total de la película de multi-capas. Cada capa de unión puede tener un espesor dentro del intervalo de 1 a 15 micrómetros, y se escoge preferentemente entre el grupo que consiste en acetato de etilen vinilo, acrilato de etilen metilo, acrilato de etilen etilo, acrilato de etilen butilo y combinaciones de los mismos.

Los copolímeros de éster de olefina insaturado se usan opcionalmente con aditivos dentro del estado de la técnica. Los expertos en la técnica reconocerán que ciertos de los citados aditivos podrían interferir con la práctica de la invención especialmente si se usa en cantidades grandes. Las identidades y cantidades que podrían interferir difieren de las identidades y cantidades de los polímeros, fotoiniciadores y mejoradores de reticulación usados. La determinación y eliminación de interferencias se encuentra dentro de la experiencia en la técnica sin experimentación costosa. Preferentemente, se evitan las interferencias significativas.

#### *Fotoiniciadores*

Las composiciones implicadas en la presente invención incluyen uno o más fotoiniciadores, y las composiciones opcionalmente también incluyen uno o más mejoradores de reticulación.

Los ejemplos de fotoiniciadores útiles incluyen cetonas aromáticas, monoacetales aromáticos de 1,2-dicetonas,  $\alpha$ -hidroxi cetonas aromáticas, quinonas, peróxidos orgánicos, compuestos azo, compuestos nitrosos, haluros de acilo, hidrazonas, compuestos mercapto, compuestos de pirilio, triacilimidazoles, óxidos de acilfosfina, bisimidazoles, cloroalquiltriazinas, éteres de benzoína, bencil acetales, tioxantonas y mezclas de los mismos.

Los fotoiniciadores preferidos usados en la práctica de la invención son cetonas aromáticas o monoacetales de 1,2-dicetonas. Existen dos mecanismos de foto-iniciación con estos fotoiniciadores. En el caso de las cetonas aromáticas, cuando la funcionalidad de carbonilo se encuentra ligada a uno o dos grupos aromáticos, el grupo carbonilo se excita bajo exposición a radiación UV en un estado de triplete. Dicho grupo carbonilo excitado puede abstraer un átomo de hidrógeno de una cadena polimérica y generar un sitio de radicales en un polímero. Se piensa que la recombinación de los radicales libres a partir de cadenas poliméricas separadas tiene como resultado una reticulación covalente. Por otra parte, se piensa que la foto-reacción primaria de los monoacetales es una escisión

de enlace homolítico para proporcionar radicales acilo y dialcoxialquilo o dialcoxiarilo conocidos como reacción de Norris de Tipo I. Esos mecanismos de foto-iniciación se describen más completamente en W. Horspool y D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment*, Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, N.Y., 1992; N. J. Turro, et al., *Acc Chem. Res.*, 1972, 5, 92; y J. T. Banks, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473. La síntesis de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas, Ar-CO-C-(OR)<sub>2</sub>-Ar' se describe en la patente de Estados Unidos N.º 4.190.602 de Ger. Offen. 2, 337, 813.

Los compuestos preferidos de la clase de cetonas aromáticas incluyen, pero sin limitarse a, benzofenona, 4-metilbenzofenona, 4-aminobenzofenona, 4-metoxibenzofenona, 4-morfolinobenzofenona, dimetilbenzofenona, dimetoxibenzofenona, difenoxibenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)-benzofenona, acetofenona, p-metilacetofenona, p-metoxiacetofenona, butirofenona, α-fenil-butirofenona, valerofenona, 1'-acetonaftona, 2'-acetonaftona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, p-morfolinopropiofenona, 2-hidroxi-2-fenilacetofenona (benzoína), éter metílico de benzoína, éter tetrahidropiránico de benzoína, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, p-diacetilbenceno, 1,3,5-triacetilbenceno, antrona, antraquinona, acenaftenquinona, 2-acetilfenantreno, 3-acetilfenantreno, 9-acetilfenantreno, 7H-bez[de]antracen-7-ona, benz[a]antracen-7,12-diona, 9-fluorenona, α-tetralona, dibenzosuberona, xantona, xanten-9-ona, isopropiltioxantona, tioxanten-9-ona, tioxanten-10-ona, 1-indanona y bencilo. Los fotoiniciadores más preferidos de esta clase son benzofenona, antrona, xantona, y sus derivados con sustitución de acilo y alquilo tales como 4-metilbenzofenona, 2-hidroxi-2-fenilacetofenona (benzoína), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, siendo benzofenona las más preferida.

El compuesto preferido de la clase de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona que se encuentra comercialmente disponible en Ciba-Geigy como Irgacure 651.

Los fotoiniciadores preferidos tienen baja migración a partir de la resina formulada, así como también baja presión de vapor a temperaturas de extrusión y suficiente solubilidad en el polímero o mezclas poliméricas para dar lugar a buena eficacia de reticulación. La presión de vapor y la solubilidad, o la compatibilidad de polímero, de muchos fotoiniciadores familiares se pueden mejorar de forma sencilla si se somete el fotoiniciador a derivatización. Los fotoiniciadores derivatizados incluyen, por ejemplo, derivados de peso molecular elevado de benzofenona, tales como 4-fenilbenzofenona, 4-alilbenzofenona y 4-dodeciloxibenzofenona. En una realización, el fotoiniciador se une opcionalmente de forma covalente a un polímero o un diluyente de polímero, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 5.993.922. En una realización, los fotoiniciadores preferidos son sustancialmente no migratorios a partir de la estructura de multi-componente.

Ventajosamente, los fotoiniciadores se usan en una cantidad eficaz, que es una cantidad eficaz para aumentar la resistencia a la adhesión medida a 93°C entre dos capas o componentes que tienen directamente entre ellos una composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado, el fotoiniciador y opcionalmente al menos un mejorador de reticulación tras el tratamiento con una cantidad eficaz de radiación UV a una longitud de onda eficaz. La cantidad de fotoiniciador es suficiente, de manera ventajosa, para aumentar la resistencia a la adhesión tras el tratamiento con radiación UV con respecto a la medida sin fotoiniciador o radiación. La diferencia entre las resistencias a la adhesión de los casos con y sin el uso de la composición de copolímero de éster de olefina insaturado y la irradiación usada en la práctica de la invención es ventajosamente de al menos 20, más preferentemente al menos 30, del modo más ventajoso al menos 40, preferentemente al menos 50, más preferentemente al menos 75, y del modo más preferido al menos 100 N/m. Alternativamente, el aumento de la resistencia a la adhesión es ventajosamente al menos 30, más ventajosamente al menos 40, del modo más ventajoso al menos 50, preferentemente al menos 75, más preferentemente al menos 100, del modo más preferido al menos 150 por ciento.

Ventajosamente, las cantidades eficaces son cantidades de al menos 100 partes por millón (ppm), más ventajosamente de al menos 500 ppm, del modo más ventajoso al menos 0,10 por ciento, más preferentemente al menos 0,2 por ciento en peso. La cantidad de fotoiniciador es ventajosamente menor o igual que 10 por ciento en peso, preferentemente menor o igual que 4 por ciento en peso, más preferentemente menor o igual que 2 por ciento en peso. La cantidad más preferida de fotoiniciador depende de la aplicación real. Se piensa que los niveles elevados de fotoiniciador (al menos 1 por ciento en peso y menos o igual que 2 por ciento en peso) aumentan la densidad de reticulación de la composición curada. En aplicaciones tales como aplicaciones de alimentos en las que puede resultar preocupante la posibilidad de que determinados fotoiniciadores entren en contacto con el alimento o, por el contrario, no queden confinados en la capa de unión u otras capas que no estén en contacto con el alimento u otra sustancia en la que el contacto no resulta preferido, se prefieren los niveles más bajos de fotoiniciador que sean coherentes con la adhesión suficiente, es decir menor de 1 por ciento resulta ventajoso, menor de 0,5 por ciento más ventajoso, menor de 0,1 por ciento (todos ellos incluidos). De lo contrario, algunos otros medios para evitar el contacto tales como la barrera frente a la migración del fotoiniciador, reticulación, mejorador o ambos, resultan preferidos.

#### *Mejoradores de reticulación*

En una realización de la invención, se usa el fotoiniciador en combinación con un mejorador de reticulación también denominado foto-reticulador. Se puede usar cualquier foto-reticulador que, tras la generación de los radicales libres

o especies que llevan a cabo la abstracción de hidrógeno tal como nitrenos, y carbenos, una dos o más cadenas principales poliméricas juntas a través de la formación de enlaces covalentes con las cadenas principales, en la presente invención. Preferentemente, estos foto-reticuladores son poli-funcionales, es decir, comprenden dos o más sitios capaces de formar un enlace covalente con un sitio sobre la cadena principal del polímero. Los foto-reticuladores representativos incluyen, pero sin limitarse a, compuestos de alilo o vinilo poli-funcionales, incluyendo acrilatos y metacrilatos multifuncionales. Los acrilatos y metacrilatos multifuncionales típicos tienen pesos moleculares de 150 a 1.000 y contienen al menos dos grupos insaturados polimerizables por molécula. Los foto-reticuladores preferidos incluyen, pero sin limitarse a, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, éter trialílico de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de etilen glicol, diacrilato de tetraetilen glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de metoxi-1,6-hexanodiolpentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargil monoalilo, poli(uretanos de metacrilato), epoxi acrilatos poliméricos, monómeros de poli(acrilato de éster) y oligómeros, diacrilatos de poli-n-butilenoóxido y glicol y diacrilatos de aducto de óxido de alquileno y bisfenol A y combinaciones de los mismos. Los foto-reticuladores particularmente preferidos son cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, éter trialílico de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano que se encuentran comercialmente disponibles.

En general, los foto-reticuladores difuncionales son menos eficaces que sus análogos que tienen un nivel elevado de funcionalidades. En las composiciones que contienen foto-reticuladores con nivel elevado de funcionalidades, la deformación permanente por compresión, la formación de gel u otro indicador de la densidad de reticulación se mejoran en comparación con las composiciones que contienen foto-reticuladores difuncionales. Por consiguiente, se prefieren los foto-reticuladores de la clase que tienen funcionalidades más elevadas para los fines de la presente invención.

Determinados compuestos actúan como foto-iniciador y como foto-reticulador en la práctica de la presente invención. Estos compuestos se caracterizan por la capacidad de generar dos o más especies reactivas (por ejemplo, radicales libres, carbenos y nitrenos) tras la exposición a luz-UV y el enlace posterior de unión covalente con dos cadenas poliméricas. Se puede usar cualquier compuesto que pueda desempeñar estas dos funciones en la práctica de la presente invención. Los compuestos representativos incluyen sulfonil azidas descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.211.302 y 6.284.842, que se incorporan por referencia en la presente memoria para la descripción de sulfonil azidas. Debido a que dichos compuestos funcionan como foto-iniciadores, el término foto-iniciador, tal y como se usa en la presente memoria, engloba estos compuestos. Similarmente, se incluyen en el término los mejoradores de reticulación. Como tal, se usan opcionalmente en combinación con otros foto-iniciadores, mejoradores de reticulación o ambos.

El uso de mejoradores de reticulación es opcional. Preferentemente, los mejoradores de reticulación se usan cuando el nivel deseado de reticulación supera el que se puede obtener de forma apropiada usando una concentración deseada de foto-iniciador. Esto puede suceder, por ejemplo, cuando el copolímero de éster de olefina insaturado experimenta reticulación de forma menos fácil, se desea un elevado grado de reticulación, la actividad o la concentración deseada de foto-iniciador es relativamente baja o una combinación de factores.

Los mejoradores de reticulación se usan en una cantidad eficaz, que es una cantidad que mejora la resistencia de adhesión para una concentración dada de foto-iniciador. Dichas cantidades son ventajosamente al menos 0,001, preferentemente al menos 0,01, más preferentemente al menos 0,1, del modo más preferido al menos 0,2 por ciento en peso. Preferentemente, los mejoradores de reticulación se usan en cantidades menores que las que provocarían una reticulación excesiva o afectarían negativamente a dichas calidades como estabilidad térmica durante el procesado. Dichas cantidades son ventajosamente menores de 5, preferentemente menores de 4, más preferentemente menores de 3, del modo más preferido menores de 2 por ciento en peso.

Las composiciones implicadas en la presente invención también pueden incluir uno o más compuestos que pueden actuar como antioxidantes, estabilizadores de luz o combinaciones de los mismos en la foto-reticulación del polímero. Los antioxidantes preferidos se escogen entre la clase de fenoles con impedimento estérico, un ejemplo incluye, pero sin limitarse a, Irganox 1076 que es 3-(3',5'-diterc-4'-hidroxifenil)propanoato de octadecilo comercialmente disponible en Ciba Geigy Corp.). Los estabilizadores de luz preferidos son aminas con impedimento estérico (estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico, o HALS). Un ejemplo incluye, pero sin limitarse a, Tinuvin 770 que es sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) comercialmente disponible en Ciba Geigy Corp.

El copolímero de éster insaturado de olefina y el foto-iniciador (y opcionalmente un foto-reticulador, foto-aditivos o una combinación de los mismos) se mezclan de forma apropiada en cualquier momento y por cualquier medio dentro de la experiencia en la técnica. Se mezclan de forma ventajosa durante la etapa de extrusión con formación de película, por ejemplo, usando un extrusor de husillo individual o gemelar en cualquiera de las diversas secciones de mezcla de la manera dentro de la experiencia en la técnica. Por ejemplo, se mezclan uno o más foto-iniciadores, mejoradores de reticulación y foto-aditivos, en forma sólida o líquida con o sin diluyentes, con el polímero, por ejemplo en forma de pella o polvo y se introducen en el equipo que incluye uno o más extrusores. En algunos casos,

puede resultar preferido someter el(los) foto-aditivo(s) a pre-formación de compuestos antes de la etapa de extrusión. En dicho enfoque, el(los) foto-aditivo(s) se introduce(n) de forma ventajosa por ejemplo usando un concentrado de lote maestro que comprende la misma resina de base o una resina de base diferente como polímero de éster de poliolefina insaturado. Preferentemente, la concentración de foto-aditivo para el lote maestro varía de 2 a 25 por ciento en peso (basado en el peso total del concentrado).

#### *Radiación actínica*

La radiación actínica UV se proporciona a la composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un foto-iniciador para lograr un aumento de la adhesión entre capas o entre componentes. Para los fines del proceso de la presente invención, el espectro de longitud de onda de la radiación se corresponde ventajosamente con el máximo de absorción de un foto-iniciador o un mejorador de reticulación que se activa por medio de radiación. La irradiación se puede llevar a cabo por cualquier medio convencional. En el proceso de irradiación, preferentemente la estructura de multi-componente o la película de multi-capa se someten a tratamiento con radiación UV, que se cree que induce la reticulación entre las moléculas del material irradiado. Mientras que la invención se explica de forma apropiada en términos de reticulación, no debería limitarse a esta teoría científica del mecanismo de aumento de la adhesión.

En el caso de la mayoría de los foto-iniciadores preferidos y mejoradores de reticulación, el máximo de absorción varía normalmente de 170, preferentemente de 200 a 700 nanómetros, preferentemente hasta 500 nanómetros. Este intervalo está generalmente en el espectro UV. Las fuentes de radiación UV apropiadas incluyen lámparas de vapor de mercurio de presión media, lámpara sin electrodos, lámparas de xenón por pulsos y lámparas híbridas de vapor de mercurio/xenón. Una configuración preferida comprende una o más lámparas juntas con un reflector, que difunde la radiación de manera uniforme sobre la superficie objeto de irradiación. Cuando la invención implica el tratamiento de una película de multicapa en un proceso que incluye la extrusión a través de una boquilla, se coloca de forma conveniente una fuente de UV capaz de aumentar la adhesión de la composición de la capa de unión de acuerdo con la práctica de la invención cerca de la boquilla para irradiar la película en estado fundido. Alternativamente, la fuente UV se coloca ventajosamente para irradiar la película después, por ejemplo, una vez que se ha inactivado, durante las etapas posteriores de manipulación de película. Esta etapa es opcionalmente parte de los procesos convencionales de fabricación de película, o una etapa separada para aumentar la adhesión de al menos una capa de unión de acuerdo con la práctica de la invención.

La dosificación de radiación es una cantidad eficaz, es decir, suficiente para aumentar la adhesión entre capas o entre componentes, que se piensa que es el resultado de la reticulación de la composición. Las cantidades de aumento son, ventajosamente, las que se han descrito con anterioridad. Preferentemente, la dosificación es suficiente para lograr la adhesión máxima entre capas, lo que viene determinado por los expertos en la técnica por medio de ensayo de las dosificaciones hasta que la dosificación aumentada no provoque un aumento de la adhesión. La dosificación, incluyendo la potencia de la radiación electromagnética y el tiempo de irradiación, se escogen para permitir una mejora de adhesión eficaz sin niveles inaceptables de degradación polimérica, defectos dimensionales o una combinación de los mismos. La dosificación ventajosa para una aplicación particular depende de factores tales como la configuración del componente o capa en la estructura o película, la composición de las capas y aditivos, la temperatura del material que se irradia y la longitud de onda particular usada. La determinación de la dosificación requerida para una adhesión mejorada para cualquier conjunto particular de condiciones se encuentra dentro de la experiencia en la técnica.

Una dosificación de al menos 1 julio por metro cuadrado, preferentemente al menos 10.000 J/m<sup>2</sup>, más preferentemente al menos 100.000 J/m<sup>2</sup> es suficiente en la mayoría de los casos. En algunas composiciones, una dosificación excesiva puede tener como resultado cierto color de uno o más componentes o capas de una estructura de multi-capa. Los niveles no deseados de dicho color se evitan preferentemente reduciendo la dosificación hasta obtener un color aceptable, por ejemplo menos de 5.000.000 J/m<sup>2</sup>. La dosificación es la intensidad de la fuente (o potencia) (en vatios) multiplicado por el tiempo de exposición (en segundos) dividido entre el área de la película tratada (metros cuadrados). El área tratada es función de la fuente y la distancia a partir de la fuente de radiación UV. En la mayoría de los casos, se puede obtener un grado aceptable de tratamiento por medio de exposiciones de al menos 0,1 segundos, más ventajosamente al menos 0,5, preferentemente al menos 0,75, más preferentemente al menos 1, del modo más preferido al menos 1,5 segundos. La exposición es ventajosamente menor o igual que 30 segundos, más ventajosamente menor o igual que 15, preferentemente menor o igual que 10, más preferentemente menor o igual que 5, del modo más preferido menor o igual que 2 segundos, usando una lámpara u otra fuente de 4.800 W, sobre 0,0155 metros<sup>2</sup> de película tratada que corresponde a una intensidad de exposición UV de 310.000 J/m<sup>2</sup>. El valor de 0,1 a 5 segundos corresponde a la exposición a fuentes de luz comercialmente disponibles a una velocidad lineal apropiada para preparar y procesar una película de multi-capa. Los ajustes apropiados para la potencia de la lámpara, la distribución del rendimiento con respecto al intervalo UV, el espesor de la muestra así como también el componente polimérico, el nivel de foto-iniciador y el mejorador de reticulación presente se encuentran dentro de la experiencia en la técnica.

Ventajosamente, la fuente de irradiación es cualquier generador de luz UV que opere en un intervalo de 50 vatios a 25.000 vatios con un rendimiento energético capaz de proporcionar la dosificación deseada. El ajuste del vatiaje en niveles apropiados para una estructura de multi-componente particular o película y el equipo usado para ello se



encuentra dentro de la experiencia en la técnica. La irradiación se lleva a cabo de forma conveniente a temperatura ambiente, aunque otras temperaturas también se encuentran dentro de la práctica de la invención. Los procesos foto-iniciados son normalmente más rápidos a temperaturas elevadas. Preferentemente, la irradiación se lleva a cabo tras conformar o fabricar la estructura o la película.

5 En una realización preferida, al menos un foto-iniciador, opcionalmente con al menos un mejorador de reticulación, otro aditivo foto-activo o una combinación de los mismos con suficiente estabilidad térmica se mezclan con una resina de éster de poliolefina insaturado, se conforman para dar lugar a una estructura, y se irradian en un proceso continuo usando una fuente de energía o diversas unidades conectadas en serie. Las ventajas de usar un proceso continuo en comparación con el proceso por lotes para curar una película o lámina incluyen menores requisitos de manipulación y equipo.

10 En otra realización de la invención, no es necesario tratar el componente o capa tras la extrusión, pero se pueden irradiar en cierto instante posterior, según la conveniencia del procesador, y típicamente junto con otras etapas de procesado. En la presente realización, el tratamiento opcionalmente tiene lugar a temperatura ambiente o a una temperatura elevada por debajo del punto de fusión de la estructura o película en su totalidad. Por ejemplo, se puede calentar una película que tiene capas con diferentes puntos de fusión hasta una temperatura entre los puntos de fusión y posteriormente se puede irradiar. Cabe esperar que el efecto del tratamiento se mejore en la capa con el punto de fusión más bajo.

15 La presente invención, tal y como se describe en la presente memoria, se refiere especialmente a métodos mejorados y materiales para la preparación de películas termoplásticas de multi-capas, no obstante, el experto en la técnica reconocerá de forma sencilla que resulta aplicable a objetos termoplásticos de una diversidad de formas tales como copas, botellas, bandejas y otros envases. Además, opcionalmente se usa una película o capa de acuerdo con la presente invención con una diversidad de sustratos, incluyendo otros materiales poliméricos, papel, vidrio, sílice y metal, así como también tejidos formados por fibras naturales y sintéticas.

20 Una película plástica de multicapa de acuerdo con la invención se puede producir por medio de métodos tales como co-extrusión, laminado, revestimiento por extrusión, unión por corona, película soplada, película moldeada y laminado por revestimiento por extrusión, preferentemente por medio de co-extrusión, más preferentemente mediante una combinación de co-extrusión y soplado o co-extrusión y moldeo. Una película plástica de multi-capas o estructura de multi-componente de acuerdo con la invención también se puede usar para producir botellas y otros recipientes por medio de moldeo por soplado u otros procesos dentro de la experiencia en la técnica. Dichos métodos se encuentran dentro de la experiencia en la técnica.

25 Las películas se preparan de forma conveniente por medio de un proceso de película soplada dentro de la experiencia en la técnica. Los procesos de extrusión de película soplada se conocen y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 2.409.521, 2.476.140, 2.634.459, 3.750.948, 4.997.616, 5.213.725 y 5.700.489. En procesos de extrusión de película soplada a modo de ejemplo, comúnmente conocidos como proceso de "burbuja doble", se somete a extrusión un polímero termoplástico fundido a través de una boquilla tubular. El polímero fundido sometido a extrusión abandona la boquilla y se inactiva en un baño de agua fría en el interior de un tubo polimérico amorfo. Este tubo polimérico amorfo se colapsa para dar lugar a una cinta y posteriormente se hace pasar a través de un segundo tanque de agua caliente para acondicionamiento antes de dar lugar a la formación de una burbuja o película soplada por medio de presión de aire interno en la burbuja. La película soplada se colapsa para dar lugar a una red plana, que opcionalmente se separa para formar dos capas de película.

30 En una realización de película de multi-capas preferida, la película tiene una orientación insuficiente para proporcionar propiedades de contracción, preferentemente menos de 5 por ciento de contracción en ambas direcciones medida a 100°C. Estas películas bien se producen por medio de un proceso de moldeo o mediante un proceso de película soplada en el que el polímero en masa fundida abandona la boquilla y se enfría por medio de un anillo de aire.

35 Alternativamente, se puede producir una película de barrera de multi-capas de la invención por medio de una técnica de laminado usando una capa adhesiva apropiada. Por ejemplo, es posible que la capa de barrera y la capa de superficie (capa individual o capas plurales) se formen por separado y posteriormente se laminen juntas usando un composición que comprenda al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un foto-iniciador.

40 Una técnica de fabricación de películas de multi-capas de la presente invención puede usar una técnica de co-extrusión, tal como la que se describe en la Publicación Internacional N.º WO 93/07228 o la patente de Estados Unidos N.º 5.660.922 (Herridge et al.). En una técnica de co-extrusión, se transportan diversas corrientes fundidas a una salida de boquilla de extrusión y se juntan en las proximidades de la salida. Los extrusores llevan a cabo los "bombeos" para el suministro de las corrientes en masa fundida hasta la boquilla de extrusión. El extrusor preciso generalmente no resulta crítico para el proceso. Se conoce un número de extrusores útiles e incluyen extrusores de husillo individual o gemelar, y extrusores de descarga. Los extrusores convencionales se encuentran comercialmente disponibles a partir de una diversidad de suministradores tales como Davis-Standard Extruders, Inc. (Pawcatuck, Conn.), Black Clawson Co. (Fulton, N.Y.), Berstorff Corp. (NC), Farrel Corp. (CT) y Moriyama Mfg. Works, Ltd. (Osaka, Japón).

Las películas de la presente invención se atemperan opcionalmente para minimizar o eliminar el estrangulamiento de la película, liberar tensiones asimétricas que puedan dar lugar a contracción y para mejorar la estabilidad dimensional. Comúnmente, las películas se someten a co-extrusión y posteriormente se hacen pasar sobre rodillos calientes, a través de un horno caliente o se someten a un calentador de IR. Resulta deseable calentar las películas bajo tensión mínima para que se liberen las tensiones asimétricas.

Para algunas aplicaciones, es preferible que la película o envase se conforme, al menos sustancialmente, dando lugar a una forma del producto contenido. Con frecuencia, la película se contrae por el calor en las condiciones de cocinado interno para formar un envase de ajuste estanco. Alternativamente, se puede provocar la contracción del envase de película de cocinado interior alrededor del producto alimentario del recipiente antes de iniciar el procedimiento de cocinado interior, por ejemplo, mediante colocación del envase en un entorno caliente antes del cocinado.

Las películas de la presente invención se orientan de forma opcional, ya sea uniaxial (es decir, sustancialmente en una dirección) o biaxialmente (es decir, sustancialmente en dos direcciones), si se desea. Dicha orientación puede tener como resultado unas propiedades mejoradas de resistencia, como queda evidenciado por el módulo elevado y la resistencia a la tracción. Opcionalmente, se puede producir un termo-ajuste a una temperatura seleccionada tras la etapa de orientación.

Además, para los fines de la presente invención, ventajosamente la temperatura de procesado no excede la temperatura a la cual tiene lugar la degradación térmica del copolímero de éster de olefina insaturado, foto-iniciador o mejorador de reticulación. En algunos casos, dicha degradación tendría como resultado composiciones decoloradas debido a la formación de radicales libres. La fragmentación inducida térmicamente del iniciador dentro del equipo de procesado puede tener como resultado la reticulación prematura. En otros casos, las composiciones de curado lento serían el resultado de la inactivación del iniciador. Las temperaturas de degradación difieren para cada copolímero de éster de olefina insaturado, foto-iniciador o mejorador de reticulación. Dependiendo del tipo de polímero y la cantidad de aditivos, la temperatura de procesado con frecuencia varía de forma conveniente entre 140°C y 250°C.

Los métodos de preparación de estructuras de multi-componente de la invención se encuentran dentro de la experiencia en la técnica. Independientemente del método usado para preparar la estructura de multi-componente, incluyendo la película de multi-capas de la invención, existen etapas para proporcionar una composición que comprende al menos un copolímero de olefina insaturado y al menos un compuesto escogido entre el grupo que comprende fotoiniciadores y mejoradores de reticulación, que puede incluir la mezcla de copolímero y compuesto. Preferentemente durante la producción o, alternativamente, entre la producción inicial y el uso, o ambos, se trata o irradia la estructura de multi-componente con radiación UV.

El espesor de la película de multi-capas de acuerdo con la práctica de la invención es ventajosamente de al menos 20, preferentemente al menos 50 micrómetros y preferentemente menos de 300, más preferentemente menor de 100 micrómetros de espesor ( $2 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  m, respectivamente).

La invención resulta aplicable al uso de una capa de unión de la invención directamente entre al menos dos partes de una estructura de multi-componente, referido en la presente memoria como capas por motivos de conveniencia. Mientras al menos una capa, ejemplificado por la primera capa, ventajosamente comprende al menos un polímero de cloruro de vinilideno, otras capas, ejemplificadas en la presente memoria por medio de la segunda capa, son de forma apropiada cualquier material, preferentemente cualquier material para el cual la primera capa puede exhibir adhesión insuficiente, especialmente en condiciones de temperatura elevada. Más preferentemente, la segunda capa es una con la que la primera capa exhibe adhesión insuficiente entre capas a temperaturas elevadas, incluso cuando la capa de unión está formada por el copolímero de olefina insaturado pero sin el fotoiniciador o fotoiniciador y mejorador de reticulación usado en la práctica de la invención o con esos componentes pero antes de la exposición a suficiente radiación actínica. En el caso de las películas de multicapa, el material puede ser cualquier material apropiado para la preparación de las capas de película a partir del mismo. Ventajosamente, el material es polimérico. Opcionalmente, la segunda capa también comprende al menos un polímero de cloruro de vinilideno, que puede ser de la misma composición o composición diferente con respecto a la primera capa. Preferentemente, no obstante, la segunda capa comprende al menos un polímero diferente del polímero de cloruro de vinilideno. Dichos polímeros incluyen poliolefinas, poliésteres, poliamidas y policarbonatos, más específicamente polietileno (PE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE Blanco, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polipropileno (PP), copolímero de etileno y propileno (PPE), nailon, acetato de etileno vinilo (EVA), EVA de alto contenido de VA (por ejemplo EVA de contenido de VA de 12-35 por ciento en peso), copolímero de acrilato de etileno metilo (EMA), copolímero de acrilato de etileno etilo (EEA), copolímero de acrilato de etileno butilo (EBA), poliestireno de alto impacto (HIPS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de etileno y buteno (EB), poliolefinas modificadas con anhídrido maleico (en las que las "poliolefinas" incluyen EVA), poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de PET o CoPET, o un ionómero, por ejemplo, SURLYN (DuPont) o similares, o combinaciones de los mismos o sus mezclas. Como para el nailon, nailon 6; 11; 12; 6, 12 y 6, 66 son apropiados como productos comercialmente disponibles tales como ULTRAMIDKR™ 4600 (BASF), NOVAMID™ 2030 (Mitsubishi Chem. Co.), DURATHANE™ (Farbenfabriken Bayer, A.G.), "1030" (Unitika, Japón), ZYTEL SUPERTUFF™ 811 (DuPont), "4018" (Huels, Alemania) y ELY™ 1256

(Elmser, Suiza). Otros materiales comercialmente disponibles apropiados incluyen Exxon 5610 (mezcla de PP que contiene EVA), Admer™ (Mitsui), por ejemplo Admer™ N°. AT469C, Byne™ (DuPont), por ejemplo se cree que los polímeros Byne™ E361 E361 o 3036), Plexar™ 3342. Admer™, Byne™ y Plexa™ 3342 son poliolefinas modificadas con anhídrido maleico.

- 5 En una película de multicapa la segunda capa ventajosamente tiene un espesor de al menos 3 micrómetros ( $3 \times 10^{-6}$  m), preferentemente al menos 10 micrómetros ( $10^{-5}$  m), más preferentemente al menos 15 micrómetros ( $15 \times 10^{-6}$  m) para lograr resistencia frente al uso indebido, sellado u otras propiedades. La capa, ventajosamente, es menor o igual de 100 micrómetros ( $10^{-4}$  m), preferentemente menor o igual que 50 micrómetros ( $50 \times 10^{-6}$  m), más preferentemente menor o igual que 25 micrómetros ( $30 \times 10^{-6}$  m) para los fines de proporcionar propiedades de sellado o resistencia al uso indebido.

10 La capa o capas superficiales preferentemente comprenden un material escogido entre una o más de las capas listadas como segundas capas, preferentemente homopolímero de polipropileno isotáctico (iPP), copolímero de bloques de etileno y propileno, copolímero aleatorio de etileno y propileno (RCP), copolímero de buteno y propileno (PB), terpolímero de buteno etileno y propileno (EPB), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), alcohol etileno vinílico (EVOH), polietileno de baja densidad (LDPE), acetato de etileno vinilo (EVA) o combinaciones de los mismos, prefiriéndose más los polietilenos. Si existen dos capas superficiales, opcionalmente tienen la misma composición y espesor o diferentes.

15 Una película de multicapa de acuerdo con la presente invención preferentemente incluye al menos una capa que tiene baja permeancia frente a oxígeno, preferentemente una permeancia frente a oxígeno de no más (en orden ascendente de preferencia) de  $150 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $125 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $100 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $75 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $30 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ ,  $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ , y  $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24 \text{ horas}$ . Dicha capa de barrera frente a  $\text{O}_2$  puede incluir uno o más de los siguientes polímeros: EVOH, PVDC, poli(carbonato de alquileño), poliamida y poliéster; de los anteriores, se prefiere particularmente PVDC. Preferentemente, una capa de barrera tiene la estructura preferida para la capa de PVDC previamente descrita.

20 La película de multicapa de la presente invención, en otra realización, incluye uno o más de otras capas, preferentemente de una a cuatro capas adicionales. Dicha(s) capa(s) opcionalmente sirve(n) como capas internas o externas y se clasifican opcionalmente como capas de volumen, capas de barrera, capas de sellado o capas de uso indebido. Dicha capa opcionalmente incluye uno o más polímeros descritos como poliolefinas, polímeros de poli(cloruro de vinilideno), polímeros de éster de poliolefina insaturado, poliuretanos, poliamidas, poliésteres o halopolímeros, y preferentemente incluyen al menos un polímero de al menos una  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , estireno, amida, éster o uretano. En una realización, la película de la presente invención opcionalmente incluye una capa derivada, al menos en parte, de un poliéster, una poliamida o una combinación de los mismos. Esta capa es opcionalmente una capa interna o externa según se desee. Los ejemplos de poliésteres apropiados incluyen (co)poliésteres amorfos, poli(etileno/ácido tereftálico) y poli(etileno/naftaleno), aunque, para determinadas aplicaciones, puede preferirse poli(etileno/ácido tereftálico) con al menos 75 por ciento en moles, más preferentemente al menos 80 por ciento en moles, incluso más preferentemente al menos 85 por ciento en moles y del modo más preferido al menos 90 por ciento en moles de su unidades de mero procedentes de ácido tereftálico.

25 Cuando dicha capa incluye una poliamida, la poliamida incluye opcionalmente uno o más de poliamida 6, poliamida 6/66, poliamida 6, 66, poliamida 6.66, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6I, poliamida 6T, poliamida 69, copolímeros preparados a partir de cualesquiera de los monómeros usados para preparar dos o más de los homopolímeros anteriores, y mezclas de cualesquiera de los homopolímeros anteriores, copolímeros o combinaciones de los mismos.

30 Dichas capas tienen un espesor preferentemente de al menos 0,005 mm, más preferentemente al menos 0,025, del modo más preferido al menos 0,05 mm. El espesor es preferentemente menor o igual que 1, más preferentemente menor o igual que 0,5, del modo más preferido menor o igual que 0,25 mm. En la mayoría de los casos, el espesor es, de manera ventajosa, al menos 1, más ventajosamente al menos 5, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 15, del modo más preferido al menos 25, y ventajosamente hasta 70, más ventajosamente hasta 60, preferentemente hasta 50, más preferentemente hasta 45, y del modo más preferido hasta 40 por ciento del espesor total de la película de multicapa.

35 La presente invención también proporciona una estructura de multi-componente tal como un recipiente moldeado por soplado formado a partir de una película plástica de multi-capa que tiene una serie de capas de componentes y al menos una capa de unión que une al menos dos de dichas capas de componentes juntas, comprendiendo dicha capa de unión al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un foto-iniciador, una barrera adyacente, preferentemente una capa de poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), y preferentemente capas externas que comprenden un homopolímero de poliolefina, copolímero o ionómero, más preferentemente un polímero de etileno, del modo más preferido un LLDPE.

Preferentemente, la película de acuerdo con la presente invención comprende un total de 2 a 20 capas; más preferentemente de 2 a 10 capas; más preferentemente de 2 a 9 capas; más preferentemente, de 3 a 8 capas. Se pueden usar diversas combinaciones en la formación de la película de multi-capa de acuerdo con la presente

invención. A continuación se proporcionan diversos ejemplos de combinaciones preferidas en las cuales se usan letras para representar las capas de película. Aunque únicamente se proporcionan las realizaciones 2 a 9 en este caso con fines ilustrativos, opcionalmente pueden estar presentes más capas o capas adicionales. Las estructuras de la invención incluyen lo siguiente, en la que A es la capa superficial, B es una capa de barrera o una capa que tiene características de adhesión entre capas similares a la del polímero de cloruro de vinilideno, C es una capa de uso indebido, una capa de volumen u otra capa que es, de manera apropiada, rígida o flexible y opcionalmente proporciona propiedades adicionales a la película de multi-capas, y T es una capa de unión en la que la menos una capa designada como "T" comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un fotoiniciador. Nótese que dentro de una estructura que tiene una o más capas representadas por la misma letra, las capas pueden diferir en cuanto a composición. Por ejemplo, A/A (no un ejemplo de la invención, usada con fines únicamente ilustrativos) opcionalmente tiene una primera capa de polietileno y una segunda capa de polipropileno. Similarmente, A/T/B/T/A y A/T2/T1/B/T1/T2/A incluyen películas que tienen una primera capa de unión de acuerdo con la invención y una segunda capa de unión de composición dentro de la experiencia en la técnica, así como también películas que tienen dos capas de unión de acuerdo con la práctica de la invención que son opcionalmente de composición igual o diferente. Las estructuras ilustrativas de acuerdo con la práctica de la invención incluyen A/T/B, A/T/B/T/A, A/t/B/T/C, A/T/B/C, A/B/T/C, A/T/C/T/B/T/C/T/A, A/T/C/T/B, A/C/T/B, A/T/C/T/B/T/C, A/T/B/A, A/T/B/T/C/A, A/T/B/C/A, A/B/T/C/A, A/T/C/T/B/A, A/T/C/T/B/T/C/A, A/T/B/T/A, A/T/B/T/C/T/A, A/T/B/C/T/A, A/B/T/C/T/A, A/T/C/T/B/T/A, A/C/T/B/T/C/T/A, A/C/T/B/T/C/A, A/C/T/B/T/A, así como también variaciones sobre cada uno de estas en las que uno o más de A, B, C o T es opcionalmente capas múltiples tales como A representado por A1/A2, A1/A2/A3, A1/A2/A1, B como B1/B2, B1/B2/B3, B1/B2/B1, C como C1/C2, C1/C2/C3, C1/C2/C1, T como T1/T2, T1/T2/T3, T1/T2/T1 o combinaciones de los mismos en las que las capas con designaciones numéricas tienen opcionalmente la misma composición o composición diferente, al menos un T es una capa de unión de acuerdo con la práctica de la invención y cada designación numérica de T es bien una capa de unión de acuerdo con la práctica de la invención o una capa de unión dentro de la experiencia en la técnica, siendo todas ellas de composiciones iguales o diferentes. La invención incluye, por ejemplo, películas divulgadas en dichas referencias como 4.692.361; 5.993.922; 6.342.282; 6.379.812 y 6.551.674, en las que al menos una capa de unión de acuerdo con la práctica de la presente invención se añade o se sustituye por una capa de unión, capa de enlace o capa de adhesión mostrada en la referencia. Ventajosamente, se usa un polímero de cloruro de vinilideno para una capa, preferentemente una capa de barrera, adyacente a al menos una capa de unión de acuerdo con la práctica de la presente invención, en las películas.

Opcionalmente, se puede laminar una película plástica de multi-capas en una red, preferentemente antes del enfriamiento.

Independientemente de la estructura de la película de multi-capas de la presente invención, opcionalmente se incluyen uno o más aditivos de película de envase convencionales en la presente memoria. Los ejemplos de aditivos que se pueden incorporar incluyen, pero sin limitarse a, agentes anti-formación de bloques, agentes anti-empañado, agentes de deslizamiento, colorantes, aromatizantes, agentes antimicrobianos y conservantes para carne. El experto artesano común es consciente de los numerosos ejemplos de cada uno de los anteriores. Cuando se procesa la película de multi-capas a velocidades elevadas, se prefiere la inclusión de uno o más agentes anti-formación de bloques, o en una o ambas capas externas de la estructura de película.

Las películas y otras estructuras de multi-componente de la invención se tratan opcionalmente además por medio dentro de la experiencia en la técnica tales como corona, plasma o ambos, para aumentar la adhesión a la carne o la misma u otro tratamiento de superficie para mejorar la receptividad frente al metalizado, revestimientos, tintas de impresión o laminado.

Ventajosamente, una película de la invención tiene una resistencia a la adhesión medida de acuerdo con los procedimientos de ASTM 904-98 a 93°C ventajosamente de al menos 50 N/m, más ventajosamente de al menos 55 N/m, del modo más ventajoso de al menos 75, preferentemente al menos 87,5, más preferentemente al menos 90, del modo más preferido al menos 100, incluso más preferentemente al menos 120 N/m. Estas resistencias de adhesión se miden tras la fabricación de una estructura de multi-componente de la invención pero antes de la exposición posterior de las estructuras a temperaturas mayores que temperatura ambiente.

Ventajosamente, una película de la invención puede superar la exposición a, preferentemente el cocinado, sin experimentar deslaminado espontáneo a al menos 65°C, más ventajosamente al menos 70°C, del modo más ventajoso al menos 75°C, preferentemente al menos 80°C, más preferentemente al menos 85°C, del modo más preferido al menos 90°C y especialmente al menos 93°C. Ventajosamente, la película de la presente invención es capaz de sobrevivir a la exposición a esas temperaturas durante al menos 1 minuto, más ventajosamente al menos 2 minutos, del modo más ventajoso al menos 5 minutos, preferentemente al menos 10 minutos, más preferentemente al menos 20 minutos, del modo más preferido al menos 60 minutos, y en realización especialmente favorecidas al menos 120 minutos. Aunque el ensayo se lleva a cabo ventajosamente con un líquido dentro de una bolsa de la película, el producto a cocinar preferentemente incluye carne, otro producto alimentario apto para cocinado, por ejemplo productos alimentarios proteínicos o de verdura, más particularmente alimentos grasos. Mientras el objetivo es eliminar por completo el deslaminado, para los fines de la invención, se considera que la estructura de multi-componente sobrevive a las condiciones afirmadas de exposición térmica si la estructura de la invención exhibe al menos 30, ventajosamente al menos 40, más ventajosamente al menos 50, del modo más

5 ventajoso al menos 60, preferentemente al menos 70, más preferentemente al menos 80, del modo más preferido al menos 90 por ciento menos de deslaminado apreciable a simple vista en comparación con una estructura de multi-componente de la misma composición, componentes y estructura, exceptuando uno de ellos que no tiene el fotoiniciador en la composición de copolímero de éster de olefina insaturado (capa de unión) o que no se irradia con radiación UV.

10 En una realización preferida de la invención, se prepara una bolsa a partir de la película de la presente invención por medio de sellado de la misma con una capa externa, de manera que esa capa se convierta en las capas interiores de la bolsa. Dichas bolsas incluyen bolsas de sellado terminal, bolsas de sellado lateral, bolsas de sellado con forma de L, bolsas de sellado de solape. La película o la bolsa, de manera apropiada, se conforman para dar lugar a un envase para alimentos, por ejemplo mediante conformación en primer lugar de la bolsa o caja a partir de la película, introduciendo el producto en el interior de la bolsa o caja, a continuación sellando el lado abierto de la bolsa o caja. Alternativamente, la película de la presente invención se enrolla de forma sustancialmente completa alrededor del producto y posteriormente se sella térmicamente para formar un envase. Opcionalmente, las películas, bolsas o envases de construcción apropiados se retraen térmicamente alrededor de los contenidos del envase. Los envases o películas o las estructuras son apropiados para la exposición a temperaturas apropiadas para el cocinado u otro tratamiento térmico del envase y los contenidos.

20 Además del uso en envasado de alimentos, especialmente en aplicaciones de retorta o llenado en caliente, la práctica de la invención resulta útil en la formación de cualquiera estructura de multi-capa o multi-componente, en particular cualquier estructura apropiada para aplicación de alta temperatura en la que el deslaminado sería desventajoso. Se encuentra especial aplicación en co-extrusión de estructuras con capas de poli(cloruro de vinilideno) u otras capas que tienen otros polímeros que contienen halógeno, especialmente las que demuestran deslaminado. Adicionalmente, la práctica de la invención resulta útil en la preparación de objetos tales como prendas de ropa y tiendas de acampada, especialmente productos de retardador de llama, que se encuentran dentro de la experiencia en la técnica tal como los divulgados por Romanowski en la patente de Estados Unidos 5.811.359.

25 Los objetos y ventajas de la presente invención se ilustran de forma adicional por medio de los siguientes ejemplos. Los materiales particulares y sus cantidades, así como otras condiciones y detalles, citados en estos ejemplos no deberían usarse para limitar la presente invención. A menos que se afirme lo contrario, todos los porcentajes, partes y relaciones están en peso.

30 Ejemplos 1-6 y Muestra Comparativa C: Mejora de la resistencia a la adhesión-despegado a 93°C de Capa de Unión de EVA modificada con benzofenona con irradiación UV

35 Preparación del material de capa de unión: se incorpora benzofenona en una cantidad de 2 % en peso a acetato de etilen vinilo Elvax 3190 que tiene 25 % en peso de acetato de vinilo y un índice de masa fundida (MI) determinado de acuerdo con los procedimientos de ASTM D-1238 (190°C/2,16 kg) de 2 (comercialmente disponible en DuPont) por medio de formación de compuestos por extrusión de husillo gemelar con un extrusor de husillo gemelar en contra-rotación a una temperatura de fusión de 150°C. Este EVA modificado con benzofenona de 2 % en peso se usa no diluido en co-extrusión para los Ejemplos 1-3, y se diluye hasta una composición de EVA y benzofenona de 1 % en peso antes de la co-extrusión en los Ejemplos 4-6.

Co-extrusión de Estructuras de Multi-Capa:

40 Se prepararon las siguientes estructuras de co-extrusión de cinco-capas (Superficial/capa de Unión/PVDC/Capa de Unión/Superficial) usando un sistema de co-extrusión con extrusor múltiple. Todas las películas tienen espesores de 6 milésima de pulgada (152,4 micrómetros). Cada capa superficial tiene un 40 por ciento de espesor total. Cada capa de unión tiene 5 % de espesor total, y el núcleo de PVDC tiene un espesor total de 10 %.

Muestra A:

45 Capas Superficiales = Un LLDPE con MI = 5,5, Densidad = 0,921 disponible comercialmente en The Dow Chemical Company con la designación comercial de Dowlex 3010, en lo sucesivo LLDPE-1

Capas de Unión = EVA + 2 % en peso de benzofenona como se ha preparado previamente

PVDC = un copolímero de PVDC de cloruro de vinilideno y 7,75 % en peso de acrilato de metilo, en lo sucesivo denominado PVDC-1.

Muestra B:

50 Capas Superficiales = LLDPE-1

PVDC = PVDC-1

Capa de Unión = EVA + 1 % en peso de benzofenona como se ha preparado previamente

## ES 2 633 237 T3

### Muestra C:

Capas Superficiales = Un LLDPE con MI = 1,9, Densidad = 0,926 disponible comercialmente en The Dow Chemical Company con la designación comercial de Dowlex LDPE 5351, en lo sucesivo LLDPE-2

Capas de Unión = EVA sin modificar (sin benzofenona añadida)

5 PVDC = PVDC-1.

### Muestra D:

Capas Superficiales = LDPE-2

Capas de Unión = EVA que contiene 1 % en peso de benzofenona

PVDC = PVDC-1

### 10 Irradiación de Estructuras de Multi-capa de Co-extrusión:

La fuente de irradiación UV es una bombilla UV de tipo H con una longitud eficaz de 8 pulgadas (0,2032 m) de largo. El rendimiento energético total de la bombilla es de 4800 vatios. El rendimiento total de la fuente de UV se focaliza sobre un área de 4 pulgadas y 6 pulgadas (0,1016 m por 0,1524 m).

15 Se cortan las Muestras A, B, C y D en tiras de ensayo de 1 pulgada (0,0254 m) de ancho y 6 pulgadas (0,1524 m) de largo. Las muestras A, B y D se irradian con UV. La muestra C no se irradia. Las tiras de muestras objeto de irradiación UV se colocan en el área de irradiación de la fuente UV. El tiempo de exposición a la luz UV se controla por medio de un obturador. Cada tira se irradia por ambos lados durante el mismo período de tiempo.

### Ensayo de Despegado-Adhesión:

20 En primer lugar se pliegan las tiras de ensayo y se sellan térmicamente usando un Dispositivo de Ensayo de Adhesión en Caliente de JB Instruments. Las capas superficiales de poliolefina se someten a termo-sellado de forma conjunta. La temperatura de las barras selladas superior e inferior se fija en 150°C, con un tiempo de sellado de 0,85 s y una presión de sellado de 0,27 N/mm<sup>2</sup>.

25 Se aplica una pequeña cantidad de acetona con un trapo de algodón al área sellada y se aplica fuerza de forma manual tirando de los lados opuestos del sellado para provocar el deslaminado de la capa de unión. La parte deslaminada se extiende posteriormente a una pulgada (0,0254 m) de longitud para permitir la adherencia en el dispositivo de ensayo Instron MTS Renew Universal Tensile Modelo 1123, con una velocidad de ensayo de 10 pulgadas por minuto (0,0042 m/s) para el ensayo de despegado-adhesión. Una vez que se ha secado la acetona, se adhieren las dos superficies deslaminadas en un Instron para ensayo de despegado a 93°C. Este ensayo de despegado-adhesión es de acuerdo con ASTM F904-98. La fuerza necesaria para propagar el deslaminado se registró como valor de despegado-adhesión.

30 Resultados: La Tabla 1 muestra el valor de Despegado-Adhesión a 93°C de las Muestras A, B y D irradiadas, y la de la Muestra C no irradiada.

Tabla 1: Resultados de Despegado-Adhesión a 93°C de Capas de Unión de EVA modificado con Benzofenona Irradiadas con UV

Ejemplo	Tiempo de irradiación UV / lado, s	Muestra	Adhesión N/m	Desviación Típica de Adhesión, N/m
1	1	A	124,86	25,57
2	2	A	96,67	28,54
3	5	A	105,42	35,90
4	1	B	153,05	31,00
5	2	B	182,30	96,60
6	5	B	142,72	27,32
C*	0	C	22,06	11,74
7	1	D	97,19	8,41
8	2	D	102,97	13,48
9	5	D	86,16	25,92

\* No es un ejemplo de la invención

5 A partir de los resultados de la Tabla 1, se puede apreciar que la adición de benzofenona en porcentajes tanto de 1 como de 2 % en peso a la capa de unión de EVA, seguido de irradiación UV de la película, provoca una mejora significativa de los resultados del ensayo de despegado-adhesión a 93°C con respecto al material de capa de unión de EVA no irradiado con UV y no modificado con benzofenona. Los Ejemplos de Comparación 7, 8 y 9 con los Ejemplos 1-6 muestran también que los datos son comparables para películas de multi-capa que tienen LDPE-1 y LDPE-2 como capas superficiales. Cabe esperar esto ya que la composición y la densidad son similares y la interacción interfacial con la composición de EVA que cabría esperar es muy similar.

10 Ejemplos 10-15 y Muestra Comparativa F: Mejora de la resistencia al despegado-adhesión a 93°C de Capa de Unión de EMA modificada con benzofenona con radiación UV

15 Preparación de material de capa de unión: se incorpora 2 % de benzofenona a un polímero de acrilato de etilen metilo que tiene 29 por ciento de acrilato de metilo y un índice en masa fundida de 3, determinado como en el Ejemplo 1 comercialmente disponible en Atofina Chemical con la designación comercial Lotryl™ 29MA03 (EMA-1) por medio de formación de compuestos por extrusión de husillo gemelar con un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en contra-rotación a una temperatura de fusión de 150°C. Se usa este EMA modificado con benzofenona de 2 % en peso no diluido para la Muestra D y se usó tras dilución hasta un contenido de 1 % en peso de benzofenona para la Muestra E.

20 Co-extrusión de Estructuras de Multi-Capa:

Se preparan las siguientes estructuras de co-extrusión de cinco capas (Superficial/Capa de Unión/PVDC/Capa de Unión/Superficial) usando un sistema de co-extrusión de extrusor múltiple. Todas las películas tienen un espesor de 6 milésimas pulgadas (152,4 micrómetros). Cada capa superficial tiene un 40 % de espesor total. Cada capa de unión tiene un espesor total de 5 por ciento, y el núcleo de PVDC tiene un espesor total de 10 %.

25 Muestra E:

Superficiales = LLDPE-1

Capas de Unión = EMA-1 que contiene 2 % en peso de benzofenona preparada con carácter previo

PVDC = PVDC-1.

Muestra F:

30 Capas Superficiales = LLDPE-1

PVDC = PVDC-1

Capa de Unión = EMA-1 que contiene 1 % en peso de benzofenona preparada con carácter previo.

Muestra G:

Capas Superficiales = LLDPE-2

Capas de Unión = EMA-1 no modificado (sin benzofenona añadida)

PVDC = PVDC-1

- 5 Para la irradiación de la estructura de multi-capa de co-extrusión, se cortan las Muestras E, F y G como en el Ejemplo 1. Se irradian las Muestras E y F como en el Ejemplo 1. Se preparan las tiras de ensayo y se someten a ensayo como en el Ejemplo 1.

Resultados: La Tabla 2 muestra el valor de despegado-adhesión a 93°C de las muestras E y F irradiadas y el de la muestra G no irradiada.

- 10 Tabla 2: Resultados de Ensayo de Despegado-Adhesión a 93°C de Capas de Unión de EMA modificado con Benzofenona

Ejemplo	Tiempo de irradiación UV / lado, s	Muestra	Adhesión N/m	Desviación Típica de Adhesión, N/m
10	1	E	59,37	19,44
11	2	E	75,83	9,81
12	5	E	69,35	8,23
13	1	F	94,56	13,66
14	2	F	95,43	22,94
15	5	F	75,65	31,52
G*	0	G	38,88	14,01

\* No es un ejemplo de la invención

- 15 A partir de los resultados de la Tabla 1, se puede apreciar que la adición de benzofenona en porcentajes tanto de 1 como de 2 % en peso a la capa de unión de EMA, seguido de irradiación UV de la película, provoca una mejora grande de los resultados del ensayo de despegado-adhesión a 93°C con respecto al material de capa de unión de EMA no irradiado con UV y no modificado con benzofenona.

Ejemplo 16 y Muestra Comparativa H

- 20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 10, Muestra E exceptuando que EMA es diferente y contiene 0,05 por ciento en peso de benzofenona para la Muestra H y se expone la película resultante a radiación UV usando el mismo equipo que se usó en la preparación de la Muestra E. EMA es una mezcla de 71,45 % en peso de EMA-1 y 28,5 % en peso de una resina que tiene 24 % en peso de acrilato de metilo y 76 % en peso de etileno, que tiene un índice de fusión de 0,5 determinado como en el Ejemplo 1, comercialmente disponibles en Atofina bajo la designación comercial LOTRYL 24MA005. La mezcla se denomina en la presente memoria EMA-2.

Muestra H:

- 25 Capas Superficiales = LLDPE-1

Capas de Unión = EMA-2 que contiene 0,05 % en peso de benzofenona

PVDC = PVDC-1.

Resultados: El ensayo de Despegado-Adhesión se lleva a cabo como en el Ejemplo 1 y los valores se muestran en la Tabla 3.

- 30



Tabla 3: Resultados de Ensayo de Despegado-Adhesión a 93°C de Capas de Unión de EMA mixto modificado con Benzofenona e irradiado con UV

Ejemplo	Tiempo de irradiación UV, s por lado	Muestra	Adhesión N/m	Desviación Típica de Adhesión, N/m
16	2	H	175	76
H*	0	H	18	1

\* No es un ejemplo de la invención

5 Los datos de la Tabla 3 muestran que una mezcla de copolímeros de éster de olefina insaturado, en particular copolímeros de olefina con ésteres alquílicos de ácidos insaturados, más particularmente etileno y metacrilatos de alquilo, que tienen características diferentes tales como cantidad de monómero de ácido insaturado, índice en masa fundida o su peso molecular asociado, o ambos, exhiben resultados muy útiles en la práctica de la invención.

Ejemplo 17 y Muestra Comparativa K

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 4, Muestra B, exceptuando que EVA contiene 1000 partes por millón (ppm) de benzofenona para la Muestra J y la película resultante se expone a radiación UV usando el mismo equipo que se usa en la preparación de la Muestra B. El EVA modificado con benzofenona al 2 % en peso se diluye en una relación de 20:1 con EVA para producir la concentración de benzofenona de 1000 ppm. Se preparan las siguientes muestras:

Muestra J:

Capas Superficiales = LLDPE-2

15 Capas de Unión = EVA que contiene 1000 ppm de benzofenona

PVDC = PVDC-1

Muestra K:

Capas Superficiales = LLDPE-2

Capas de Unión = EVA que no contiene benzofenona

20 PVDC = PVDC-1

Resultados: El ensayo de Despegado-Adhesión se lleva a cabo como en el Ejemplo 1 y los valores se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de Ensayo de Despegado-Adhesión a 93°C de Capas de Unión de EVA modificado con benzofenona irradiada con UV

Ejemplo	Tiempo de irradiación UV, s por lado	Muestra	Adhesión N/m	Desviación Típica de Adhesión, N/m
17	2	J	125,03	23,64
K*	0	K	24,69	1,96

25 \* No es un ejemplo de la invención

\*\* Convertido de libras/pulgada a 175,118 N/m por cada libra/pulgada.

Los datos de la Tabla 4 muestran que las cantidades de foto-iniciador en el intervalo de 1000 partes por millón son todavía muy eficaces a la hora de lograr mayor adhesión.

Ejemplo 18-21 y Muestra Comparativa L

30 Se preparan las muestras L a Q como la Muestra B exceptuando que se usan capas superficiales (HDPE) de polietileno de alta densidad y las cantidades de benzofenona listadas en la Tabla 5. Se preparan las muestras R y S como la Muestra H usando la misma mezcla de polímeros de EMA, exceptuando que se usan capas superficiales de HDPE. Se someten las muestras L a S a co-extrusión presentando las siguientes estructuras:

Muestras L a Q:

Capas de Unión = un polietileno de alta densidad (HDPE con un índice en masa fundida = 1,0, Densidad = 0,962 g/cm<sup>3</sup>, comercialmente disponible en Equistar con la designación comercial ALATHON 6210 (en lo sucesivo HDPE-1).

5 Capas de Unión = EVA que contiene el porcentaje de benzofenona indicado en la Tabla 5

PVDC = PVDC-1

Muestras R y S:

Capas Superficiales = HDEPE-1

Capas de Unión = EMA-2 que contiene el porcentaje de benzofenona indicado en la Tabla 5

10 PVDC = PVDC-1

Se irradian las muestras y se cortan como en el Ejemplo 1. Se someten las muestras a ensayo de despegado y adhesión como en el Ejemplo 1 excepto a 100°C.

Resultados: Los valores de Despegado-Adhesión de las Muestras L a S irradiadas a 100°C se listan en la Tabla 5.

15 Tabla 5: Resultados de Ensayo de Despegado-Adhesión a 100°C de Capas de Unión de EVA modificado con Benzofenona

Ejemplo	Tiempo de irradiación UV / lado, s	Concentración de Benzofenona	Muestra	Adhesión N/m	Desviación Típica de Adhesión, N/m
L*	2	0	L	12,96	0,7
18	2	0,05	M	52,54	35
19	2	0,1	N	59,54	24,5
20	2	0,25	P	113,83	31,5
21	2	0,5	Q	157,61	54,3
22	2	0,05	R	175,12	24,5
23	2	0,1	S	152	35

\* No es un ejemplo de la invención

\*\* Convertido a libras/pulgada a 175,118 N/m por cada libra/pulgada

20 Los datos de la Tabla 5 muestra un 300 % de mejora usando incluso 0,05 % en peso de foto-iniciador y 2 segundos de irradiación con respecto a la muestra comparativa L cuando la capa de unión es acetato de etilen vinilo. El aumento de la cantidad de foto-iniciador o el uso de acrilato de etilen metilo de índice en masa fundida mixto como copolímero de éster de olefina insaturado mejora los resultados, mostrando un porcentaje de mejora de 1200 por ciento en la resistencia a la adhesión medida a 100°C con respecto a la muestra L en la que EVA es el copolímero de éster de olefina insaturado. Para contribuir a la comparación, nótese que el valor obtenido a 100°C indica una mejor adhesión que el mismo valor obtenido a 93°C.

25 Al tiempo que se explica la invención en términos de los copolímeros de éster de olefina insaturados, cabe esperar que las capas de unión dentro de la experiencia en la técnica, tal como poliuretano termoplástico, injertos de anhídrido maleico de homopolímeros y copolímeros de poliolefina y polietileno clorado se podrían mezclar de forma similar con un foto-iniciador y opcionalmente un mejorador de reticulación e irradiarse con radiación actínica de longitud de onda apropiada para el foto-iniciador, con el fin de aumentar la resistencia a la adhesión con respecto a la capa de unión sin el foto-iniciador o la irradiación.

30

## REIVINDICACIONES

- 1.-Una estructura de multi-componente que comprende al menos dos componentes, un primer y un segundo componentes, que tiene una capa de unión directamente entre ellos, comprendiendo la capa de unión al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un foto-iniciador, en el que al menos el primer componente incluye una mayoría de polímero de cloruro de vinilideno o una combinación de polímeros de cloruro de vinilideno (en lo sucesivo componente PVDC) en la que la estructura tiene mayor resistencia a la adhesión entre capas, medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C tras la irradiación con radiación UV en comparación con la resistencia a la adhesión entre capas antes del tratamiento con radiación UV.
- 2.- La estructura de la reivindicación 1 en forma de una película de multi-capa.
- 3.- La estructura de la reivindicación 1, en la que al menos un segundo componente comprende al menos un polímero, vidrio, sílice, papel, metal, tejido o una combinación de los mismos.
- 4.- La estructura de la reivindicación 1, en la que el segundo componente comprende un polímero escogido entre al menos un polímero de cloruro de vinilideno, que puede ser de composición igual o diferente a la del primer componente o capa, o al menos un polímero escogido entre poliolefinas, poliésteres, poliamidas, y policarbonatos, polietileno (PE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE Blanco, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polipropileno (PP), copolímero de etileno y propileno (PPE), nailon, acetato de etilen vinilo (EVA), EVA que tiene 12-35 % en peso de contenido de VA, copolímero de acrilato de etilen metilo (EMA), copolímero de acrilato de etilen etilo (EEA), poliestireno de alto impacto (HIPS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímero de buteno y etileno (EB), poliolefinas modificadas con anhídrido maleico (en las que las "poliolefinas" incluyen EVA), poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de PET o u ionómero o combinación de los mismos.
- 5.- La estructura de la reivindicación 1, en la que el copolímero de éster de olefina insaturado comprende al menos un copolímero de etileno/acrilato de etilo o al menos un etileno/acrilato de metilo.
- 6.- La estructura de la reivindicación 1, en la que el copolímero de éster de olefina insaturado comprende al menos dos copolímeros de éster de olefina insaturado.
- 7.- La estructura de la reivindicación 6, en la que al menos dos copolímero de éster de olefina insaturado comprenden los mismos copolímeros de éster de olefina e insaturado del mismo tipo, es decir ésteres insaturados que tienen restos de ácido insaturado o que tienen restos de alcohol insaturado que difieren en el índice de masa fundida en al menos 1 g/10 minutos.
- 8.- La estructura de la reivindicación 1, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo que consiste en cetonas aromáticas, monoacetales aromáticos de 1,2-dicetonas,  $\alpha$ -hidroxi cetonas aromáticas, quinonas, peróxidos orgánicos, compuestos azo, nitroso compuestos, haluros de acilo, hidrozonas, compuestos mercapto, compuestos de pirilio, triacilimidazoles, óxidos de acilfosfina, bisimidazoles, cloroalquiltriazinas, éteres de benzoína, bencil cetales, tioxantonas y mezclas de los mismos.
- 9.- La estructura de la reivindicación 8 en la que el foto-iniciador se escoge entre cetonas aromáticas, monoacetales de 1,2-dicetonas o mezclas de los mismos.
- 10.- La estructura de la reivindicación 1 en la que está presente al menos un mejorador de reticulación.
- 11.- La estructura de la reivindicación 10, en la que el mejorador de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, éter trialílico de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, pentacrilato de dipentaeritritol, diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de etilen glicol, diacrilato de tetraetilen glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de metoxi-1,6-hexanodiolpentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargilo y monoalilo, uretanos de polimetacrilato, epoxi acrilatos poliméricos, monómeros de poli(acrilato de éster) y oligómeros, diacrilatos de poli-n-óxido de butileno y glicol y diacrilatos de aducto de óxido de alquilen y bisfenol A y combinaciones de los mismos.
- 12.- La estructura de la reivindicación 1 que además comprende una capa adicional o un componente que comprende un polímero que comprende unidades de mero procedente de al menos un miembro del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefina C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, estireno, amida, éster, uretano (isocianatos, amina o hidroxilo) y combinaciones de los mismos.
- 13.- La estructura de la reivindicación 1, que tiene de 3 a 11 componentes o capas.
- 14.- La estructura de cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en forma de película, bolsa, tubo, caja, tubería revestida, tubería sometida a co-extrusión, lámina, tapa desprendible, recipiente o envase; bolsa, recipiente o

envase de cocinado interior, llenado en caliente o película apta para retorta; estructura moldeada por soplado; o una combinación de los mismos.

5 15.- La estructura de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que el efecto de la irradiación se muestra por medio de al menos uno de (a) los componentes en presencia de la capa de unión que tienen una resistencia a la adhesión medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C de al menos 50 N/m una vez que se ha irradiado la estructura con radiación UV, en comparación con la resistencia a la adhesión menor de 40 N/m antes de la irradiación; (b) el aumento de la resistencia a la adhesión medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C antes y después de la irradiación es de al menos 20 N/m o 30 por ciento de la resistencia a la adhesión antes de la irradiación; o (c) el primer y segundo componentes separados por la capa de unión tras la irradiación exhiben al menos 50 por ciento menos de fallos por deslaminado espontáneo tras el procesamiento comercial que implica la exposición a al menos uno de: una temperatura de al menos 65°C durante un período de al menos 5 minutos, una temperatura de al menos 80°C durante un período de al menos 2 minutos, una temperatura de al menos 85°C durante un período de al menos 5 minutos o una temperatura de al menos 93°C durante un período de al menos 1 minuto, en comparación con una estructura de la misma composición, componentes y configuración pero sin el foto-iniciador, la irradiación o ambos y expuestos a la misma temperatura durante el mismo período de tiempo.

16.- Un método de cocinado de un producto alimentario que comprende:

- a) rodear de forma sustancialmente completa el producto alimentario en la estructura de cualquiera de las reivindicaciones 1-13 para formar un producto alimentario envasado; y
- 20 b) someter el producto alimentario envasado a una temperatura elevada suficiente para cocinar el producto alimentario.

17.- El uso de una composición que comprende al menos un copolímero de éster de olefina insaturado y al menos un foto-iniciador como capa de unión directamente entre un primer componente y un segundo componente, en el que los componentes tienen una resistencia a la adhesión antes de la irradiación menor de 40 N/m, tratado por radiación UV, en el que el efecto del foto-iniciador y la irradiación se muestra por medio de al menos uno de (a) los componentes en presencia de la capa de unión que tienen una resistencia a la adhesión medida de acuerdo con ASTM F904-98 a 93°C de al menos 50 N/m una vez que se ha irradiado la estructura con radiación UV, en comparación con la resistencia a la adhesión menor de 40 N/m antes de la irradiación; (b) el primer y segundo componentes separados por la capa de unión tras la irradiación exhiben al menos 50 por ciento menos de fallos por deslaminado espontáneo tras el procesamiento comercial que implica la exposición a al menos uno de: una temperatura de al menos 65°C durante un período de al menos 5 minutos, una temperatura de al menos 80°C durante un período de al menos 2 minutos, una temperatura de al menos 85°C durante un período de al menos 5 minutos o una temperatura de al menos 93°C durante un período de al menos 1 minuto, en comparación con una estructura de la misma composición, componentes y configuración pero sin el foto-iniciador, la irradiación o ambos y expuestos a la misma temperatura durante el mismo período de tiempo.