

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑫ A1
	21	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	22	

(Case 13/75)

PATENTE DE INVENCION

④ PRIORIDADES:		
⑤ NUMERO	⑥ FECHA	⑦ PAIS
24241 A/75	11 Junio 1975	Italia
⑧ FECHA DE PUBLICIDAD	⑨ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑩ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D	
⑪ TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR UNA PELICULA POLIOLEFINICA ACTIVADA SUPERFICIAL- MENTE CON UN MATERIAL DE POLIMERO DE VINILIDENO"		
⑫ SOLICITANTE (S)		
SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Via Grazioli 33, MILAN (Italia)		
⑬ INVENTOR (ES)		
Riccardo BALLONI - Pier Paolo BUZIO - Vito GALLI		
⑭ TITULAR (ES)		
SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.		
⑮ REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para revestir películas poliolefinicas con copolímeros de cloruro de vinilideno (copolímeros de vinilideno) disueltos en un disolvente orgánico, así como a los materiales obtenidos con este procedimiento.

5.

Un campo importante de aplicación de materiales tales como películas y láminas es el del envasado, especialmente de productos alimenticios.

10.

Para estas aplicaciones las películas deben tener características tales como impermeabilidad, flexibilidad y soldabilidad térmica y además deben ser atóxicas y estar exentas de olor tanto como sea posible.

15.

Las películas poliolefinicas no poseen esta combinación de características y, por consiguiente, se recurre en el arte a su revestimiento con un copolímero de vinilideno.

20.

Como se sabe, resulta difícil el revestimiento de películas poliolefinicas, principalmente debido a la pobre reactividad de la superficie de la película que es de estructura no polar e hidrocarbónica.

25.

Por consiguiente, en el arte se recurre a un tratamiento preliminar de activación superficial, como, por ejemplo, con reactivos químicos, descargas eléctricas continuas no perforantes, llamas y similares.

No obstante estos tratamientos, que modifican la estructura química de la superficie (en particular creando ciertos grupos funcionales), la reactividad de la superficie resulta por lo general insuficiente para permitir una buena adhesión con copolímeros de vinilideno convencionales.

Ahora se ha descubierto que es posible superar estas dificultades y aplicar un material de copolímero de vinilideno en películas poliolefinicas, obteniéndose revestimientos perfectamente adherentes, con una simple aplicación.

5. Además, las películas revestidas poseen una combinación de características, tales como soldabilidad térmica, impermeabilidad y flexibilidad, así como ausencia de olor y toxicidad, lo que permite su empleo en el campo del envasado, especialmente envasado de productos alimenticios.
10. Así pues, el invento proporciona un procedimiento para revestir una película poliolefinica tensoactivada con un material de copolímero de vinilideno, que se caracteriza por
  - (a) aplicar a la superficie de dicha película una solución
15. en un disolvente orgánico, de un material de copolímero de vinilideno conteniendo en forma copolimerizada del 35 al 60% en peso de cloruro de vinilideno, del 30 al 50% en peso de uno o mas ésteres alquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico, del 1 al 10% en peso de ácidos acrílicos y/o metacrílicos y del 1 al 10% en peso de uno o mas ésteres hidroxialquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico, manteniéndose en dicho material una relación de 0,5:1 a 5:1 entre el número de grupos carboxílicos y el número de grupos hidroxílicos, estando constituido dicho material por uno o mas copolímeros cada uno de los cuales comprende fracciones de dicho cloruro de vinilideno y de dichos ésteres alquílicos, conteniendo cualquier copolímero que no incluya fracciones de dichos ésteres hidroxialquílicos fracciones de dichos ácidos acrílicos y/o metacrílico, y conteniendo dicha solución un
- 20.
- 25.

catalizador latente para la reticulación de dicho material que constituye una substancia liberadora de ácido a una temperatura de, por lo menos, 70°C, y

- (b) tratar térmicamente la película así revestida a una temperatura comprendida entre 70° y 130°C, para secar dicha película y provocar dicha reticulación.
- 5.

Resultan particularmente útiles como catalizadores las sales que se descomponen a dicha temperatura y que se derivan de ácidos y aminas orgánicos o inorgánicos, especialmente aminas terciarias o ésteres de ácido de ácidos inorgánicos polibásicos o ácidos orgánicos policarboxílicos con alcoholes alifáticos.

10.

Los materiales de copolímero de vinilideno útiles para los fines del presente invento contienen del 35 al 60% en peso de cloruro de vinilideno. Cuando se aumenta el contenido de cloruro de vinilideno se favorecen las características relativas a la impermeabilidad, mientras que un contenido bajo de dicho monómero permite conferir una mayor soldabilidad térmica a las películas revestidas.

15.

Obviamente, el contenido de cloruro de vinilideno del material de copolímero se elige en cada caso, si bien siempre dentro de la gama de valores antes definida, según la propiedad que se pretende realzar en la película poliolefínica revestida.

20.

Por lo general se prefieren los materiales copoliméricos con un contenido de cloruro de vinilideno comprendido entre 40 y 60% en peso, puesto que éstos se adhieren perfectamente a las películas poliolefínicas y confieren una combinación deseada de características a dichas peli-

25.

culas.

5. En cualquier caso nunca resulta beneficioso hacer descender el contenido de cloruro de vinilideno en el material copolimérico por debajo del 35% en peso para evitar una excesiva depresión de las características de impermeabilidad. Por otra parte, no son deseables contenidos superiores al 60% en peso de este monómero debido a que resulta pobre la resistencia a la soldadura de la película revestida y, por consiguiente, no se satisfacen todas las exigencias para el envasado.
- 10.

Los materiales de copolímero de vinilideno utilizados para los fines del presente invento contienen uno o mas ésteres alquílicos de ácidos acrílicos y/o metacrílicos en una cantidad comprendida entre 30 y 50% en peso.

15. Los ésteres alquílicos preferidos para los fines que nos ocupan son aquellos cuyo radical alquílico contiene de 1 a 12 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, isobutilo y 2-etilhexil-acrilatos y metacrilatos.

20. Los mejores resultados se obtienen con un contenido de éster alquílico comprendido entre 34 y 45% en peso en el material copolimérico, por cuanto que en dicha gama se obtienen los mejores resultados por lo que atañe a la combinación de características de las películas poliolefínicas revestidas.

25. El material copolimérico contiene también en calidad de constituyentes esenciales del 1 al 10% en peso de ácido acrílico o metacrílico, o una mezcla de ambos, y del 1 al 10% en peso de uno o mas ésteres hidroxialquílicos de dichos ácidos.

El radical hidroxialquílico de dichos ésteres puede contener de 1 a 12 átomos de carbono y el grupo hidroxílico puede situarse en el extremo de la cadena o en una posición intermedia.

5. Ejemplos de dichos ésteres son: 2-hidroxietilacrilato y metacrilato y 2-hidroxipropil acrilato y metacrilato. El contenido en ácido y en éster hidroxílico del copolímero es crítico, ya que no se obtiene una reticulación satisfactoria con valores inferiores al 1% en peso, con una disminución resultante de las características físicas de la película revestida. Por otra parte un grado excesivamente elevado de reticulación, tal como se ha experimentado con valores superiores al 10% en peso, resulta indeseable debido a que se afectan las características de soldabilidad térmica.
- 10.
15. Se ha descubierto que el valor de la relación entre los grupos carboxílicos o hidroxílico en el material de copolímero de vinilideno es también crítica con respecto a las características que se pretende conferir a las películas poliolefinicas revestidas.
20. En particular una elevada adhesión del material de copolímero de vinilideno a la película poliolefinica se obtiene manteniendo la relación entre los grupos carboxílicos y grupos hidroxílicos en dicho material a un valor comprendido entre 0,5:1 y 5:1. Los mejores resultados con respecto
25. a la adhesión, así como las características restantes de las películas poliolefinicas revestidas se obtienen cuando los ácidos acrílicos y/o metacrílicos, y también los ésteres hidroxialquílicos de estos ácidos, se encuentran presentes en el material de copolímero de vinilideno en una cantidad

comprendida entre 3,0 y 7,5% en peso y cuando los grupos hidroxílicos y los grupos carboxílicos son iguales en número o casi igual.

- El material de copolímero de vinilideno se aplica
5. a la película peliolefínica en forma de una solución en un disolvente apropiado que puede elegirse de una amplia clase de compuestos como, por ejemplo: cetonas (metilacetil-cetona, metilisobutil-cetona, dimetilcetona, dietilcetona y dibutil-cetona), éteres glicólicos de etilenglicol (particularmente metil, etil y butil monoésteres),
10. ésteres de ácidos alifáticos, saturados, en particular de ácido acético (especialmente metil, etil y butil acetatos) y monoésteres de dietilenglicol (especialmente los metil, etil y butil monoésteres).

- Estos compuestos pueden utilizarse solos o en combinación y las concentraciones del material de copolímero de vinilideno en la solución se mantiene, por lo general, a un valor comprendido entre 20 y 40% y preferentemente del orden del 30% en peso. La solución contiene también un catalizador reticulante capaz de instigar la interacción entre los grupos
15. carboxílicos e hidroxílicos presentes en el material copolímero.
- 20.

- Este material debe tener naturaleza ácida y debe ejercer su efecto a temperaturas no inferiores a 70°C. Los compuestos apropiados para esta finalidad son los productos
25. de salificación de un ácido orgánico o inorgánico con una amina, especialmente una amina terciaria, que se descomponga en la gama deseada de temperatura con liberación del ácido, o ésteres de ácido de ácidos inorgánicos polibásicos o ácidos orgánicos policarboxílicos con alcoholes alifáticos.

En la práctica estos compuestos son catalizadores latentes ya que no ejercen su actividad a baja temperatura (por ejemplo a la temperatura del ambiente), permitiendo por tanto almacenar y manipular la solución sin que surjan fenómenos indeseados de reticulación prematura.

5.

Ejemplos de estos catalizadores son los productos de la salificación de ácidos maleico, fumárico, para-toluen-sulfónico o fosfórico, con una amina terciaria como la trimetilamina, trietilamina, propildimetilamina y tri-isopropilamina.

10.

Los catalizadores de éster de ácido útiles para los fines de este invento son, por ejemplo monobutilfosfato, dibutilfosfato, monobutilmaleato y monobutil-ftalato.

15.

Este catalizador latente se encuentra generalmente presente en la solución en una cantidad comprendida entre 0,005 y 5% en peso, y de preferencia entre 0,1 y 1% en peso con respecto al material copolimérico.

20.

Los copolímeros de vinilideno útiles para los fines del presente invento pueden obtenerse siguiendo cualquier método de polimerización conocido en el arte.

25.

Sin embargo, los preferidos se obtienen siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente copendiente de la peticionaria Serial nº 440.340 depositada el 20 de agosto de 1.975, según la cual se ponen en contacto los monómeros con un sistema catalítico constituido por un per-compuesto orgánico, un compuesto organo-metálico de zirconio o cobalto (generalmente un naftonato, octoato o acetil-acetonato) y un compuesto según la definición de Lewis-Brønsted, de preferencia ácido p-toluen-sulfónico. Según

- dicha solicitud de patente la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico en donde son solubles los monómeros, el copolímero y el sistema catalítico, produciéndose la polimerización a elevada velocidad, a baja temperatura (inferiores a 30-35°C) y con conversión prácticamente completa de los monómeros. Así pues, se obtiene como un producto de la reacción una solución de material de copolímero de vinilideno en el disolvente orgánico, directamente utilizable para revestir las películas poliolefínicas. Además, el ácido, una vez concluida su función catalítica en la polimerización, puede salificarse con la cantidad estequiométrica de una amina terciaria, produciendo por consiguiente el catalizador reticulante latente antes citado.
- 5.
- 10.

- Los materiales de copolímero de vinilideno útiles para los fines del presente invento pueden obtenerse mediante copolimerización de dos monómeros en forma de un solo copolímero. Sin embargo, son también útiles las mezclas de copolímeros, cuya composición general queda comprendida dentro de los valores antes definidos. Así pues, por ejemplo, es posible copolimerizar cloruro de vinilideno con ácido acrílico y/o metacrílico y sus ésteres alquílicos, produciéndose de este modo copolímeros que tienen grupos carboxílicos, y copolimerizar cloruro de vinilideno por separado con dichos ésteres alquílicos y dichos ésteres hidroxialquílicos de ácidos acrílicos y/o metacrílicos, produciéndose así copolímeros con grupos hidroxílicos.
- 15.
- 20.
- 25.

Con la simple mezcla de estos copolímeros puede obtenerse material de copolímero de vinilideno con los valores deseados de la relación de grupos carboxílicos frente

a grupos hidroxílicos.

Las películas poliolefinicas que se revisten según el procedimiento del presente invento pueden obtenerse según métodos convencionales a partir de polímeros o copolímeros de etileno o alfa-olefinas con 5 átomos de carbono a lo sumo. Para los fines de este invento se prefieren películas de polietileno o polipropileno con espesores comprendidos entre 10 y 100 micras, sin estirar o mono- o bi-axilmente estiradas.

10. Los mejores resultados se obtienen utilizando como soporte películas polipropilónicas isotácticas biaxilmente estiradas.

La película poliolefinica que ha de revestirse se le confiere actividad superficial por medio de un pretratamiento convencional como, por ejemplo por medio de agentes químicos, generalmente soluciones oxidantes o, de preferencia, mediante un tratamiento de llama o descargas eléctricas en presencia de aire u otros gases.

A la superficie de la película tratada puede aplicarse una capa de un promotor adhesivo ("primer") elegido de los conocidos en el arte, como, por ejemplo, políminas (generalmente polietilenimina), poliésteres prepolymerizados o poliésteres e isocianatos, usualmente en un disolvente orgánico. La aplicación de este promotor de adhesivo es también bien conocida en el arte y, por consiguiente, no se ampliará aquí su explicación.

La aplicación de un promotor de adhesivo no es necesaria para los fines del presente invento mientras que se obtengan películas con elevadas características aplican-

do la solución de copolímero de vinilideno a una película poliolefinica tratada mediante descargas eléctricas o con agentes químicos.

5. Es obviamente posible revestir una o ambas caras de la película poliolefinica, siendo también posible revestir películas poliolefinicas una de cuyas caras combinada con otros materiales.

10. La técnica utilizada para aplicar la solución a la película poliolefinica no es crítica y puede llevarse a cabo según métodos usuales como, por ejemplo, los conocidos como "gravure roll" "reverse roll", "kiss roll", siguiendo a la aplicación de la solución el secado y la reticulación a una temperatura comprendida entre 70 y 130°C y preferentemente del orden de 110°C, haciéndose pasar la película, por ejemplo, a través de un tunel recorrido por un gas caliente (generalmente aire).

15. Los mejores resultados se obtienen aplicando una cantidad comprendida entre 1 y 5 gramos de material de copolímero de vinilideno en cada m<sup>2</sup> de superficie de la película poliolefinica.

20. Por lo general no resulta ventajoso descender por debajo de 1 g/m<sup>2</sup> por cuanto que se obtienen película inadecuadas para diversos fines, mientras que no se obtienen beneficios sustanciales con cantidades de material de copolímero de vinilideno superiores a 5 g/m<sup>2</sup>. Los mejores resultados se obtienen con cantidades de material de copolímero de vinilideno comprendidas entre 1,5 y 3 g/m<sup>2</sup>.

25. El revestimiento de la película poliolefinica se obtiene facilmente mediante una simple aplicación de la so-

lución. Obviamente, si se desea, pueden aplicarse mas capas del revestimiento sin por ello apartarse del alcance del invento.

- Las características de las películas poliolefinicas revestidas resultantes depende, en cierta medida, de la composición del material de copolímero de vinilideno utilizado para el revestimiento. En efecto, constituye un aspecto peculiar del presente invento la capacidad de realzar una o mas características de las películas revestidas variando la composición del material de copolímero de vinilideno y también la relación entre los grupos carboxílicos e hidroxílicos en dicho material y, por tanto, el grado de reticulación en éste.
- 5.
- 10.

- En cada caso, además de la gran adhesión del revestimiento al soporte, las películas revestidas de conformidad con el presente invento muestran excelentes características de impermeabilidad frente al vapor de agua, gases, grasas y olores, y de flexibilidad, así como facilidad de resistir la manipulación a la que están sujetos los productos manufacturados.
- 15.
- 20.

Además, estas películas revestidas pueden soldarse mediante calor, están exentas de olor, son atóxicas y no exhiben la característica indeseable conocida como "blocking".

- En los ejemplos experimentales que siguen el producto que ha de revestirse es una película de polipropileno extruida biaxilmente, de 25-30 micras de espesor, con una resistencia a la tracción de 10-15 kg/mm<sup>2</sup> longitudinalmente y 18-30 kg/mm<sup>2</sup> transversalmente, un alargamiento en la rotura de 50-200% longitudinalmente y 20-50% transversalmente,
- 25.

llevándose a cabo dichas determinaciones según la norma ASTM D-882.

5. Esta película de polipropileno se trata con descarga a corona por medio de un aparato comercial, siendo la humectabilidad de la película así tratada de 35-40 dinas/cm según ASTM D-2578.

10. En el caso de utilizarse un promotor de adhesión se aplica una solución alcohólica acuosa conteniendo 1% en peso de polietilenimina a la película poliolefínica tratada mediante descarga eléctrica, con la técnica "kiss roll", en una cantidad de 5-10 mg (en seco) por cada m<sup>2</sup> de superficie.

La aplicación de la solución de copolímero de vinilideno se lleva a cabo siguiendo la técnica del rodillo "gravuro".

15. Las composiciones de los copolímeros de vinilideno utilizadas en los ejemplos que siguen se exponen en la Tabla 1 en donde los porcentajes se expresan en peso.

Tabla 1

Copolímero

	A	B	C	D
20. Cloruro de vinilideno	50%	50%	50%	50%
Acrilato de metilo	25%	25%	25%	25%
Butil-acrilato	10%	7,5%	5%	3,8%
2-etilhexil-acrilato	4,5%	6,8%	9%	10,1%
25. Acido acrílico	7,1%	5,7%	4,3%	3,6%
Hidroxipropil-metacrilato	3,4%	5,0%	6,7%	7,5%
Relación entre grupos carboxílicos y grupos hidroxílicos	4,3:1	2,3:1	2,0:1	1,15:1

EJEMPLOS 1 a 4

Se prepararon soluciones de los copolímeros de vinilideno A-D en acetato de etilo con un contenido de materia seca igual a, aproximadamente; 30% en peso.

5. Estas soluciones contonían también 0,5% en peso con respecto al copolímero vinilidénico de un catalizador reticulante latente constituido por el producto de la neutralización de ácido para-toluensulfónico con la cantidad equivalente estequiométrica de trietilamina.

10. Se trató primero la película de polipropileno mediante una descarga corona y luego se aplicó polietilenimina en la forma antes descrita.

Luego se llevó a cabo la aplicación de la solución de copolímero de vinilideno.

15. Se sometió la película revestida a pruebas cuyos resultados se exponen en la Tabla 2. Mas particularmente en dicha tabla se expone.

En a) el copolímero de vinilideno utilizado.

20. En b) la viscosidad de la solución de dicho copolímero medida a 25°C en una copa Ford nº 4, expresada en segundos.

En c) la cantidad de copolímero de vinilideno depositada, expresada en gramos por m<sup>2</sup> de película de polipropileno.

25. En d) el aspecto de la película de polipropileno revestida.

en e) el efecto de la deslaminación en tiras.

En f), g), h) los valores de resistencia a la soldadura, expresado en g/cm, medidos

en atmósfera húmeda a una temperatura de 110<sup>o</sup>, 120<sup>o</sup> y 130<sup>o</sup>C, respectivamente.

- La característica expuesta bajo e) se determina revistiendo una longitud de unos 30 cm de la película con una tira adhesiva de una pulgada de ancho, con adhesión de tira a tira sobre 1 kg/pulgada, evaluada según la norma ASTM D-1876.
- 5.

Luego se desgarran la tira a velocidad constante tirando a 180<sup>o</sup> con respecto a la posición original.

10. La prueba se lleva a cabo en dirección longitudinal y transversal.

EJEMPLO 5 (comparativo)

- El procedimiento se llevó a cabo como en los ejemplos 1 a 4, utilizando un copolímero de vinilideno (copolímero E) con la siguiente composición en peso: cloruro de vinilideno al 50%, acrilato de metilo al 25%, acrilato de butilo al 11,2%, acrilato de 2-etilhexilo al 3,4%, ácido acrílico al 7,8%, metacrilato de hidroxipropilo al 2,6%.
- 15.

- En este copolímero la relación del número de grupos carboxílicos frente al de grupos hidroxílicos es de 6,3:1.
- 20.

Los resultados se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	
	A alrededor de	18	alrededor de	1,7	bueno	ninguno	230	230	255
25.	B "	18		1,7	"	"	250	250	270
	C "	18		1,7	"	"	250	350	450
	D "	18		1,7	"	"	390	425	455
	E "	18		1,7	"	"	150	150	180

EJEMPLOS 6 a 9

Se siguió el procedimiento de los ejemplos 1, 2, 3 y 4, depositándose alrededor de 2,75 gramos de copolímero de vinilideno por cada m<sup>2</sup> de película de polipropileno.

5. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

EJEMPLO 10 (Comparativo)

Se siguió el procedimiento de los ejemplos 6 a 9, utilizando el copolímero de vinilideno del ejemplo 5.

Los resultados se exponen en la Tabla 3.

10. TABLA 3

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		
A	alrededor de 16	alrededor de 16	2,75	bueno	ninguno	370	370	390	
B	"	16	"	2,75	"	"	400	400	415
C	"	16	"	2,75	"	"	405	560	600
D	"	16	"	2,75	"	"	500	500	600
E	"	16	"	2,75	"	"	200	250	250

15.

EJEMPLO 11.

20. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, aplicándose alrededor de 1,8 g/m<sup>2</sup> de copolímero A a la película poliolfínica tratada mediante descarga corona, sin aplicación de la polietilenimina.

25. Se obtuvo una película revestida de buen aspecto, sin exhibir deslaminación con la prueba de deslaminación por tiras y con un valor de resistencia a la soldadura de 110°C de 200 g/cm.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud italiana nº 24241 A/75 de fecha 11 de Junio de 1975.

5. 1.- Un procedimiento para revestir una película poliolefínica activada superficialmente con un material de copolímero de vinilideno, caracterizado porque comprende, en una primera fase, tratar la superficie de dicha película poliolefínica con una solución en un disolvente orgánico, de un material de copolímero de vinilideno conteniendo en forma copolimerizada del 35 al 60% en peso de cloruro de vinilideno, del 30 al 50% en peso de uno o mas ésteres alquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico, del 1 al 10% en peso de ácidos acrílicos y/o metacrílicos y del 1 al 10% en peso de uno o mas ésteres hidroxialquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico, manteniéndose en dicho material una relación de 0,5:1 a 5:1 entre el número de grupos carboxílicos y el número de grupos hidroxílicos, estando constituido dicho material por uno o mas copolímeros cada uno de los cuales comprende fracciones de dicho cloruro de vinilideno y de dichos ésteres alquílicos, conteniendo cualquier copolímero, que no incluya fracciones de dichos ésteres hidroxialquílicos, fracciones de dichos ácidos acrílicos y/o metacrílicos, y conteniendo dicha solución un catalizador latente para la reticulación de dicho material que constituye una sustancia liberadora de ácido a una temperatura de, por lo menos, 70°C, y en una segunda fase, someter a una acción térmica la película así tratada, bajo una temperatura comprendida

entre 70° y 130° C, para secar dicha película y provocar dicha reticulación.

5. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador latente está presente en dicha solución en una cantidad comprendida entre 0,005 y 5% en peso con respecto a dicho material.

10. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente dicho catalizador latente está presente en dicha solución en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1% en peso con respecto a dicho material.

15. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho catalizador latente es la sal de un ácido orgánico o inorgánico con una amina terciaria.

20. 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho ácido orgánico o inorgánico se elige entre ácido maleico, fumárico, paratoluensulfónico y fosfórico y dicha amina se elige entre trimetilamina, trietilamina, propildimetilamina y trisopropilamina.

25. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho catalizador latente es un éster de ácido de un ácido polibásico inorgánico o ácido orgánico policarboxílico con un alcohol alifático.

7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque dicho catalizador latente se elige entre fosfato de monobutilo, dibutilfosfato, monobutilmaleato y monobutil-ftalato.

- 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente dicho material de copolímero de vinilideno contiene del 40 al 60% en peso de dicho cloruro de vinilideno, del 34 al 45% en peso de dichos ésteres alquílicos, del 3 al 7,5% en peso de dichos ácidos acrílicos y metacrílicos y del 3 al 7,5% en peso de dichos ésteres hidroxialquílicos.
5. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos ésteres alquílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico.
10. 10.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dichos ésteres alquílicos se eligen entre metil, etil, butil, isobutil y 2-etilhexil acrilatos y metacrilatos.
15. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos ésteres hidroxialquílicos contienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical hidroxialquílico.
20. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dichos ésteres hidroxialquílicos se eligen entre 2-hidroxietil acrilato y metacrilato y 2-hidroxipropil acrilato y metacrilato.
25. 13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque preferentemente dicha solución de tratamiento contiene de 20 a 40% en peso de material de copolímero de vinilideno.
- 14.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera

ra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho disolvente orgánico se elige entre cetonas, éteres glicólicos y etilenglicol, ésteres de ácidos alifáticos saturados y monoésteres de dietilenglicol.

5. 15.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque dicho material de copolímero de vinilideno se aplica a la superficie de dicha película poliolefínica en una cantidad comprendida entre 1 y 5 gramos por m<sup>2</sup>.

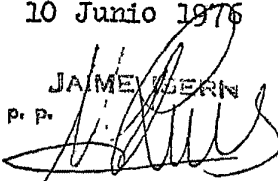
10. 16.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha película activada superficialmente se reviste con una capa de un promotor de adhesivo antes de la aplicación de dicha solución.

15. 17.- Un procedimiento para revestir una película poliolefínica activada superficialmente con un material de polímero de vinilideno.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 Junio 1976

p.a.

JAIME BERN  
p. p.  
  
Firmado: JOSE L. MORA

mpc.