

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 894**

51 Int. Cl.:

C08F 214/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2007 PCT/US2007/022128**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08051410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 07861423 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2079768**

54 Título: **Un copolímero de cloruro de vinilideno que presenta estabilidad de burbuja mejorada y un proceso para obtenerlo**

30 Prioridad:

25.10.2006 US 854391 P

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

17.10.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**BEYER, DOUGLAS E.;
JEON, HYUN K. y
LEE, ERIC K.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 894 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

Un copolímero de cloruro de vinilideno que presenta estabilidad de burbuja mejorada y un proceso para obtenerlo

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N.º de Serie 60/854.391, presentada el 25 de Octubre de 2006.

5 Antecedentes

Esta invención se refiere a una composición polimérica mejorada y a un proceso de soplado de película particularmente adecuado para utilizar las composiciones poliméricas. Más particularmente, esta invención se refiere a la fabricación de películas a partir de polímeros tales como poli (cloruro de vinilideno), PVDC.

10 Los polímeros, particularmente los polímeros de cloruro de vinilideno, se usan ampliamente en envasado. En innumerables casos se utilizan en formas que requieren la formación de una película a partir del polímero. Los polímeros se conforman típicamente para dar lugar a diversas formas, incluidas las películas, mientras se encuentran en un estado fundido o semisólido, en un estado bastante menos cristalino o sólido que la forma más cristalina o sólida del polímero a temperatura ambiente. Es importante evitar orificios y otras discontinuidades durante los procesos de conformación. Los procesos de conformación a los que esta invención resulta más aplicable
15 incluyen aquéllos en los que una masa o película polimérica se alarga, estira o manipula, especialmente se manipula, para formar una parte más delgada.

Entre estos procesos, los procesos de soplado de película, especialmente los procesos de burbuja doble, resultan especialmente sensibles a la formación de discontinuidades debido a que las burbujas sopladas necesarias en el proceso fallan, es decir se rompen, se vuelven irregulares en cuanto a espesor, adoptan formas irregulares, colapsan o similares, conduciendo todo ellos a roturas con el tiempo, colapsos o discontinuidades del proceso de soplado si se observa la irregularidad antes de la rotura o colapso. El funcionamiento eficaz de un proceso de soplado para producir una película de uniformidad deseable en cuanto a espesor requiere que se eviten estas discontinuidades, es decir, que la burbuja permanezca estable durante el proceso de soplado. Aunque la presente invención trata de evitar las discontinuidades en otros procesos u otras etapas de procesado, el efecto se denomina
20 "estabilidad de burbuja" en la presente memoria, ya que las pruebas sensibles con burbujas formadoras de película pueden demostrar el efecto de la invención.

La estabilidad de burbuja en otros polímeros, tales como polímeros como etileno/acetato de vinilo, se ha mejorado por medio de reticulación ligera o acoplamiento tal como el que se muestra en las patentes de EE.UU. 4515745 y 6506848. Sin embargo, estos métodos han eludido la aplicación a polímeros tales como polímeros de cloruro de vinilideno. Sería deseable mejorar la estabilidad de burbuja de los polímeros, especialmente los polímeros de cloruro de vinilideno, mediante acoplamiento o ramificación.
30

La ramificación para mejorar la estabilidad de burbuja es particularmente aplicable a la formación de películas de monocapa porque capas de polímeros diferentes de poli(cloruro de vinilideno) pueden compensar las tendencias a la formación de discontinuidades en una capa de poli(cloruro de vinilideno). Por lo tanto, existe la necesidad de estructuras de monocapa, particularmente películas y estructuras de monocapa que incluyan envases tales como láminas, tapas y recipientes, por ejemplo, bolsas, tubos y bolsas, especialmente aquellos útiles en aplicaciones de alta temperatura tales como bolsas adecuadas para relleno en caliente o en las que los alimentos se puedan cocinar en el momento del envasado o por parte del consumidor, por ejemplo, inmersión en agua caliente o exposición al vapor. Dicho procesado térmico a menudo se denomina cocinado interno o retorta, y las películas usadas en tales procesos se conocen como películas de cocinado interno o retorta.
35
40

Sumario de la invención

La invención incluye un copolímero de cloruro de vinilideno con al menos un comonomero monoinsaturado y al menos un monómero ramificado en una cantidad suficiente para aumentar el peso molecular con respecto al de un polímero preparado usando el mismo proceso y los mismos monómeros en las mismas cantidades relativas, excepto
45 sin el monómero de ramificación, pero preferiblemente el monómero de ramificación está presente en una cantidad que no es suficiente para dar lugar a una reticulación medible tal y como se determina por medio de solubilidad en tetrahidrofurano a 83°C. La invención incluye un proceso para preparar el polímero y procesos para conformar el copolímero o sus composiciones, así como artículos que comprenden el copolímero y sus composiciones. El copolímero presenta una estabilidad de burbuja mejorada y es particularmente útil en procesos en los que el copolímero está al menos parcialmente orientado en formación, tales como moldeo por soplado, formación de fibra de monofilamento y soplado de película.
50

La invención también incluye un proceso que comprende etapas de (a) suministrar monómero de cloruro de vinilideno, (b) suministrar al menos un comonomero monoinsaturado, (c) suministrar al menos un monómero de ramificación; y (d) exponer la combinación resultante a condiciones que den lugar a polimerización para generar un copolímero que comprenda los monómeros suministrados
55

Adicionalmente, la invención incluye un proceso que comprende etapas de (a) suministrar un polímero preparado a partir de una composición que comprende cloruro de vinilideno, al menos un comonomero monoinsaturado y al menos un monómero de ramificación; (B) someter a extrusión la composición a través de una boquilla anular en forma de tubo; (C) inactivar el tubo sometido a extrusión en un baño de agua fría (tanque frío); y (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta.

Adicionalmente, la invención incluye artículos fabricados a partir de un copolímero, composición o película de acuerdo con la práctica de la invención.

Breve descripción de los dibujos

No aplicable

10 Descripción detallada de la invención

Definiciones

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

"Peso molecular" es el peso molecular medio expresado en peso en Daltons. Se mide por cromatografía de exclusión de tamaño usando calibración de poliestireno. La preparación de la muestra incluye disolver una muestra de resina de poli(cloruro de vinilideno) en tetrahidrofurano (THF) a 50°C. Las muestras de resina que contienen más de aproximadamente 94 por ciento de cloruro de vinilideno no se disuelven fácilmente a esta temperatura y la disolución a temperatura elevada puede dar como resultado una degradación del peso molecular del polímero. Por lo tanto, las muestras de resina que contienen más de aproximadamente 94 por ciento de cloruro de vinilideno se pre-disuelven como una disolución al 1 por ciento (%), en THF inhibido a 63°C. Las muestras pueden disolverse hasta 83°C durante 4 horas sin pérdida de peso molecular, aunque es deseable minimizar el tiempo de disolución y la temperatura. Los polímeros se analizan después para la determinación del peso molecular mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando el Polymer Laboratories Software en un cromatógrafo Hewlett Packard 1100 equipado con dos columnas en serie. Estas columnas contienen perlas de copolímero de estireno/divinilbenceno de 5 µm comercialmente disponibles en Polymer Laboratories bajo la designación comercial PLGel 5 µ MIXED-C. El disolvente THF de Calidad de HPLC purgado con nitrógeno. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 50 microlitros. La determinación del peso molecular se deduce utilizando diez patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (comercialmente disponibles en Polymer Labs bajo la designación comercial de conjunto Narrow PS (~ 3.000.000 a 2000 Mp)) junto con sus volúmenes de elución.

El término "cristalización" tal como se utiliza en la presente memoria significa el reordenamiento de una porción de moléculas de polímero en estructuras más densas y organizadas, comúnmente llamadas cristales, según se mide mediante el ensayo descrito de temperatura de cristalización. La cristalización del polímero ocurre normalmente durante la operación de soplado de burbujas de los procesos de película de monocapa.

"Película" se refiere a una lámina, red no tejida o tejida o similar o combinaciones de los mismos, que tiene dimensiones de longitud y anchura y que tiene dos superficies principales con un espesor entre ellas. Una película puede ser una película de monocapa (que tiene solamente una capa) o una película de multicapa (que tiene dos o más capas). Una película, en la mayoría de los casos, tiene un espesor de hasta 20 milésimas de pulgada (5×10^{-4} metros).

"Capa" significa en la presente memoria un miembro o componente que forma toda o una fracción del espesor de una estructura en la que el componente es de forma preferible y sustancial coextensivo con la estructura y tiene una composición sustancialmente uniforme.

El término "película monocapa", como se usa en la presente memoria, significa una película que tiene sustancialmente una capa. Opcionalmente, sin embargo, se utiliza más de una capa de película monocapa en una aplicación con o sin uno o más adhesivos entre capas adyacentes. Por lo tanto, una película se considera monocapa si se forma en un proceso considerado en la técnica como un proceso de monocapa, por ejemplo, formado por un proceso de doble burbuja en lugar de un proceso de coextrusión, incluso si dos capas de una composición de acuerdo con la práctica de la invención se utilizan adyacentes entre sí o incluso con un adhesivo entre las capas. Cuando se usa adhesivo, cada aparición tiene comúnmente un espesor de como máximo aproximadamente 10 por ciento, preferiblemente como máximo aproximadamente 5 por ciento del espesor total de la estructura de la cual forma parte. Para los fines de esta invención, una película que es monocapa cuando se produce se considera monocapa incluso cuando se usa en envases que pueden implicar adyacencia, adherencia o ambos a otros materiales.

La expresión "película de multicapa" significa una película que tiene dos o más capas. Una película de multicapa está compuesta por más de una capa preferiblemente compuesta por al menos dos composiciones diferentes, extendiéndose ventajosamente sustancialmente las dimensiones de longitud y anchura de la película. Las capas de

una película multicapa suelen estar unidas entre sí mediante uno o más de los siguientes métodos: coextrusión, laminado, revestimiento por extrusión, revestimiento por deposición en fase de vapor, revestimiento con disolvente, revestimiento en emulsión o revestimiento en suspensión. Una película, en la mayoría de los casos, tiene un espesor de hasta 20 milésimas de pulgada (5×10^{-4} metros).

5 "Laminado" se refiere a un material constituido por dos o más capas de material, incluyendo una película de multicapa.

"Extrusión" y "extruir" se refieren al proceso de conformación de formas continuas forzando un material plástico fundido a través de una boquilla, seguido de enfriamiento o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través de la boquilla, el material polimérico de alta viscosidad se alimenta a un tornillo giratorio, que lo hace pasar a través de la boquilla.

10 "Coextrusión" y la "coextruir" se refieren al proceso de extrusión de dos o más materiales a través de un sola boquilla con dos o más orificios dispuestos de manera que las fracciones sometidas a extrusión se fusionan y se sueldan en una estructura laminar antes del enfriamiento, es decir, la inactivación. La coextrusión se emplea a menudo como un aspecto de otros procesos, por ejemplo, en procesos de soplado de película, película de moldeo y procesos de revestimiento por extrusión.

15 "Película soplada" o "soplado de película" se refiere a un proceso para fabricar una película en la que se somete a extrusión un polímero o copolímero termoplástico para formar una burbuja rellena de aire caliente u otro gas caliente con el fin de estirar el polímero. A continuación, la burbuja se colapsa y se recoge en forma de película plana.

20 "Orientado" u "orientado al estiramiento" se refiere a un material que contiene polímero que se ha estirado a una temperatura elevada (la temperatura de orientación), seguido por el "ajuste" en la configuración estirada enfriando el material mientras que sustancialmente retiene las dimensiones estiradas. Un material se puede estirar en una dirección (orientación uniaxial), dos direcciones (orientación biaxial) o múltiples direcciones. La orientación biaxial se produce típicamente en dos direcciones que son perpendiculares entre sí, tales como la dirección longitudinal y la dirección transversal.

25 "Dirección de máquina" se refiere a la longitud de una película en la dirección en la que se produce, en oposición a "dirección transversal" que se refiere a la anchura de una película en una dirección generalmente perpendicular a la dirección de la máquina.

30 "Dirección transversal" se refiere a la anchura de una película en una dirección generalmente perpendicular a la dirección en la que se produce, en oposición a la "dirección de la máquina" que se refiere a la longitud de una película en la dirección en la que se produce.

"Relación de extracción" se refiere a una cantidad de estiramiento y es, más específicamente, una relación de una longitud estirada o extraída con respecto a una longitud original. Para los propósitos de esta invención, el término "extraer" no se equipara necesariamente con la orientación molecular.

35 "Sellado" (sustantivo) 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).

40 "Sellado térmico" (también conocido como "soldadura térmica") se refiere a la unión de dos películas poniendo las películas en contacto, o al menos en estrecha proximidad, entre sí y aplicando después suficiente calor y presión a una zona predeterminada (o zonas) de las películas para hacer que las superficies de contacto de las películas en la zona predeterminada se fundan y se mezclen entre sí, formando de este modo una unión esencialmente inseparable entre las dos películas en la zona predeterminada cuando se elimina el calor y la presión y se deja enfriar la zona.

45 "Barrera" significa (una película o capa con) una menor permeabilidad frente a uno o más gases (por ejemplo, oxígeno, vapor de agua, olor, preferiblemente oxígeno) que otras capas en una estructura de multicapa. Una "resina de barrera" o "polímero de barrera" significa un polímero o composición polimérica adecuada para su uso en la formación de una barrera.

La expresión "envoltorio para salchichas" tal como se usa en la presente memoria significa cualquier película, envoltorio o tubo que rodee una masa de materia comestible ilustrada por una salchicha, preferiblemente con una forma generalmente cilíndrica.

50 "Cocinar" significa calentar un producto alimenticio con lo que se produce un cambio en una o más de sus propiedades físicas o químicas (por ejemplo, color, textura y sabor).

Se entiende por "cocinado interna" como se usa en la presente memoria descriptiva el envase estructuralmente capaz de soportar la exposición a las condiciones de tiempo de cocinado interno al tiempo que contiene un producto alimenticio. Los alimentos envasados para cocinado interno son esencialmente alimentos pre-ensados y precocinados que van directamente al consumidor en una configuración apta para consumo con o sin calentamiento.

- Las condiciones de tiempo-temperatura para cocinado interno normalmente se refieren a un cocinado lento y largo, por ejemplo, inmersión en agua de al menos aproximadamente 70°C y preferiblemente de hasta aproximadamente 80°C durante al menos aproximadamente 4 horas, preferiblemente por lo menos durante aproximadamente 6 horas, más preferiblemente hasta aproximadamente 12 horas. Estos requisitos de temperatura-tiempo de cocinado interno son representativos de los requerimientos institucionales de cocinado. En tales condiciones, un envase de cocinado interno mantiene ventajosamente la integridad del sellado y es resistente al deslaminado.
- "Relleno en caliente" se refiere a procesos en los que se envasan materiales calientes. Por ejemplo, los alimentos calientes se pueden envasar en bolsas. Los materiales calientes están comúnmente a temperaturas de al menos aproximadamente 65°C, preferiblemente al menos aproximadamente 85°C. Los procesos de llenado en caliente en la mayoría de los casos implican enfriamiento inmediatamente después del contacto con los materiales o alimentos calientes.
- "Retorta" se refiere a la exposición a temperaturas de al menos aproximadamente 100°C, preferiblemente al menos aproximadamente 121°C, durante un período de tiempo suficiente para cocinar, pasteurizar, esterilizar o tratar térmicamente el material.
- "Temperatura elevada" o "temperaturas elevadas" a las que puede estar expuesta una estructura de la invención son las que se encuentran en las aplicaciones de llenado en caliente, cocinado interno o retorta.
- "Polímero" significa el producto de polimerización de uno o más monómeros e incluye homopolímeros así como interpolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros y similares y mezclas y modificaciones de cualquiera de los anteriores, incluyendo formas de bloque, injerto, adición o condensación de polímeros.
- "Unidad mero" significa la porción de un polímero derivada de una única molécula reaccionante; por ejemplo, una unidad de mero de etileno tiene la fórmula general $-CH_2CH_2-$.
- "Homopolímero" significa un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de unidad de mero de repetición.
- "Interpolímero" o "copolímero" se refiere a un polímero que incluye unidades de mero derivadas de al menos dos reaccionantes (normalmente monómeros) e incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados, injertados y similares, así como terpolímeros, tetrapolímeros y trímeros y oligómeros. En esta invención, los términos copolímero e interpolímero se usan para polímeros que se cree que son copolímeros aleatorios a menos que se indique lo contrario.
- "Termoplástico" describe un material que se ablanda cuando se expone al calor y que retorna sustancialmente a una condición no reblandecida cuando se enfría a temperatura ambiente. El término, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a polímeros, tanto cristalinos como no cristalinos, que se pueden procesar en estado fundido en condiciones normales de procesamiento en estado fundido y no incluyen polímeros tales como politetrafluoroetileno que en condiciones extremas pueden ser termoplásticos y se pueden procesar en estado fundido.
- "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.
- Como se usa en la presente memoria, el término "PVDC" designa copolímeros de poli(cloruro de vinilideno). Los copolímeros de PVDC típicos incluyen copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo y copolímero de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo.
- "Coadyuvante de procesamiento" significa una sustancia o material incorporado en una película o capa de película para aumentar la flexibilidad, la trabajabilidad o la aptitud de extrusión de la película. Estas sustancias incluyen tanto plastificantes monoméricos como plastificantes poliméricos y son generalmente aquellos materiales que funcionan reduciendo las fuerzas intermoleculares normales en una resina, permitiendo así que las macromoléculas se deslicen entre sí de manera más libre. La técnica se refiere a muchos plastificantes como estabilizadores. Por lo tanto, los términos "plastificante" y "estabilizador" están destinados a ser utilizados indistintamente en el presente documento.
- El término "tenacidad" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la energía requerida para romper una muestra de película durante un ensayo de tracción estándar, medido por los procedimientos de ASTM D-882.
- La expresión "resistencia al desgarro" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la fuerza necesaria para propagar el desgarro de una muestra de película entallada, también conocido como desgarro de Elmendorf según se mide por los procedimientos de la norma ASTM D-1922.
- La expresión "resistencia al impacto por caída de dardo" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la resistencia a la rotura mediante un dardo que se deja caer y se mide mediante los procedimientos de ASTM D-1709.

La expresión "estabilidad a burbujas" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a la capacidad de una burbuja soplada en un proceso de formación de película para resistir el fallo, en particular la rotura, durante el proceso de formación de película. La estabilidad de la burbuja se puede medir en cualquier equipo soplador de película, comercial o experimental, comparando el número de roturas de burbuja observado en el procesado de una cantidad dada de material. La estabilidad relativa de burbujas de dos o más composiciones se puede observar de esta manera usando la misma cantidad de material para cada composición y utilizando las mismas condiciones para cada uno o condiciones que dan como resultado el mismo efecto, tales como condiciones que permiten una cantidad dada de cada composición a procesar en un tiempo dado. Sin embargo, es deseable comparar la estabilidad de burbuja entre composiciones en cantidades menores de material que podrían producir resultados comparativos reproducibles bajo condiciones comerciales. Un método para lograr este resultado es añadir una cantidad conocida de concentradores de tensión de tamaños conocidos a cantidades iguales de composición de polímero que se comparan. En las mediciones de este documento, los concentradores de tensión añadidos son perlas de vidrio de tamaño uniforme con un intervalo de tamaños de 38 micrómetros a 594 micrómetros disponibles comercialmente de Potters Industries bajo la designación comercial Spacer Beads. Se añaden estas perlas de vidrio de tamaño uniforme a un tamaño de 0,002 por ciento en peso a cada cantidad de composición de polímero para producir un "material impurificado" que a continuación se somete a extrusión para dar lugar a una película de monocapa usando el mismo proceso de película soplada de doble burbuja en cada caso. Una serie de materiales impurificados se somete a soplado para dar lugar a películas. Se observa y registra el tamaño de la perla de vidrio que se necesita para dar lugar a una rotura de burbuja en la extrusión de 6,8 kg (15 lbs.) del material impurificado. También se registra la frecuencia de las roturas de burbuja durante la extrusión de la muestra de material impurificado. Cuanto mayor sea el tamaño de la perla de vidrio necesaria para provocar la rotura de burbuja, mayor es la resistencia a la rotura de burbuja de los concentradores de tensión. Además, cuando se necesita el mismo tamaño de perla de vidrio para provocar roturas de burbuja, el material que tiene un menor número de roturas de burbuja es más resistente a las roturas de burbuja, es decir, más estable.

La expresión "concentrador de tensión" se utiliza en la presente memoria para referirse a cualquier material o irregularidad, por ejemplo una pequeña burbuja, que aumente la magnitud del esfuerzo de tracción o de cizallamiento en su proximidad a un polímero que se está sometiendo a soplado para dar lugar a una película.

La "permeabilidad al oxígeno" tal como se usa en este documento es el volumen de oxígeno que pasa a través de un área de sección transversal dada (1 metro cuadrado) de una película (o capa de una película) de un espesor unitario (1 micra) a partir de la resina formulada. Se mide de acuerdo con los procedimientos de ASTM D 3985 a 23°C y 50 % de Humedad Relativa (HR) con una unidad de medición de centímetros cúbicos-micras/metro cuadrado-24 horas-atmósfera.

Todos los porcentajes, cantidades preferidas o mediciones, intervalos y extremos de los mismos son inclusivos, es decir, "menos de aproximadamente 10" incluye aproximadamente 10. "Al menos" es, por lo tanto, equivalente a "mayor o igual que", y "como máximo" es, por tanto, equivalente a "menor o igual que". Los números de este documento no tienen más precisión de lo indicado. Por lo tanto, "105" incluye al menos de 104,5 a 105,49. Además, todas las listas incluyen combinaciones de dos o más miembros de la lista. Todos los intervalos van desde un parámetro descrito como "al menos", "mayor que", "mayor o igual que" o similar, a un parámetro descrito como "como máximo", "hasta", "menor que" "menor o igual que" similarmente son intervalos preferidos sin importar el grado relativo de preferencia indicado para cada parámetro. Por ejemplo, se prefiere un intervalo que tenga un límite inferior ventajoso combinado con un límite superior más preferido para la práctica de esta invención. Todas las cantidades, proporciones y otras mediciones son en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los porcentajes se refieren a porcentaje en peso basado en la composición total de acuerdo con la práctica de la invención a menos que se indique lo contrario. A menos que se indique lo contrario o se reconozca por los expertos en la técnica como de otra manera imposible, las etapas de los procesos descritos en la presente memoria se realizan opcionalmente en secuencias diferentes de la secuencia en la que se discuten las etapas en la presente memoria. Además, las etapas tienen lugar opcionalmente por separado, simultáneamente o con solapamiento en el tiempo. Por ejemplo, etapas tales como calentamiento y mezcla son a menudo separadas, simultáneas o se solapan parcialmente en el tiempo en la técnica. A menos que se indique lo contrario, cuando un elemento, material o etapa capaz de causar efectos indeseables está presente en cantidades o en una forma tal que no provoque el efecto en un grado inaceptable, se considera sustancialmente ausente para la práctica de esta invención. Además, los términos "inaceptable" e "inaceptablemente" se usan para referirse a una desviación de la que puede ser comercialmente útil, de otra manera útil en una situación dada, o fuera de límites predeterminados, límites que varían con situaciones y aplicaciones específicas y que pueden fijarse por predeterminación, como las especificaciones de rendimiento. Los expertos en la técnica reconocen que los límites aceptables varían con el equipo, las condiciones, las aplicaciones y otras variables, pero pueden determinarse sin experimentación excesiva en cada situación en la que resultan aplicables. En algunos casos, la variación o desviación en un parámetro puede ser aceptable para lograr otro fin deseable.

El término "comprender" es sinónimo de "incluir", "contener", o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos, materiales o etapas adicionales, no apreciados. La expresión "que consiste esencialmente en" indica que además de los elementos, materiales o etapas especificados; pueden estar presentes elementos, materiales o etapas no citados en cantidades que no afecten inaceptable y materialmente a al menos una

característica básica y novedosa de la materia. La expresión "consistente en" indica que sólo están presentes los elementos, materiales o etapas establecidos.

Los polímeros de cloruro de vinilideno (también conocidos como resinas de cloruro de vinilideno, interpolímeros de cloruro de vinilideno, interpolímeros de cloruro de vinilideno y PVDC) se conocen bien en la técnica. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.642.743 y 3.879.359. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "interpolímero de cloruro de vinilideno", "interpolímero de cloruro de vinilideno" o "PVDC" abarca copolímeros, terpolímeros y polímeros superiores en los que el componente principal es cloruro de vinilideno, opcional y preferiblemente uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados (comonómero monoinsaturado) copolimerizables con el monómero de cloruro de vinilideno tal como cloruro de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. En la práctica de la invención, el PVDC también incluye al menos un monómero ramificado. Un polímero formado por cloruro de vinilideno, al menos un comonómero monoinsaturado y al menos un monómero ramificado se denomina aquí "polímero ramificado de cloruro de vinilideno."

La expresión "monómero de ramificación" se usa en la presente para designar cualquier monómero que tenga más de un doble enlace carbono-carbono que sea copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero de ramificación tiene al menos 2 enlaces dobles, y preferiblemente como máximo 4, más preferiblemente como máximo 3, del modo más preferido 2 enlaces dobles. Los monómeros de ramificación preferidos incluyen di(met)acrilatos, es decir, ésteres de ácido acrílico o metacrílico con dioles, tri(metacrilatos), monómeros de di- y trialilo, tales como ésteres de ácidos di- o tri-carboxílicos con alcoholes sustituidos con alilo, (met)acrilatos de alilo, acrilato de alilo divinil benceno, diacrilato de etileno y similares y combinaciones de los mismos; se prefieren diacrilatos de alquileo como diacrilato de etileno, di- y tri-acrilatos y combinaciones de los mismos; di- y tri-acrilatos y sus combinaciones resultan más preferidos; y los diacrilatos y sus combinaciones son los más preferidos. Se prefieren los acrilatos porque su reactividad es similar al cloruro de vinilideno en comparación con los metacrilatos que se incorporan de forma preferida y los compuestos de alilo que se incorporan de forma más lenta. Se observa que los di- y trimetacrilatos conducen a reticulación a concentraciones inferiores a di o tri acrilatos. Los diacrilatos incluyen los diésteres de ácido acrílico de tales alcoholes tales como 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y similares y combinaciones de los mismos. Los triacrilatos incluyen los triésteres de ácido acrílico de alcoholes tales como 1,1,1-trimetilopropano, glicerol y similares y combinaciones de los mismos.

En una realización, esta invención es particularmente aplicable a polímeros de acrilato de alquilo y cloruro de vinilideno (acrilato PVDC). El polímero de cloruro de vinilideno tiene unidades monoméricas de cloruro de vinilideno y al menos un acrilato de alquilo. Tales acrilatos de alquilo incluyen acrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, preferiblemente acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, o combinaciones de los mismos, más preferiblemente acrilato de metilo o butilo o combinaciones de los mismos, acrilato de butilo, o combinaciones de los mismos, y más preferiblemente en otra realización, acrilato de metilo o combinaciones de los mismos. En una realización, se prefiere el acrilato de butilo porque da como resultado una cristalización más rápida (temperatura más baja) de los copolímeros con cloruro de vinilideno y debido a la tenacidad (durabilidad) y al rendimiento mejorado de las películas de estos copolímeros cuando se exponen a condiciones de retorta. En otra realización, se prefiere el acrilato de metilo porque el acrilato de metilo da como resultado una permeabilidad inferior a un porcentaje molar comparable de acrilato de alquilo. En una tercera realización, se prefiere el acrilato de etilo porque proporciona un equilibrio entre tenacidad y barrera o permeabilidad. En una realización alternativa, el polímero de cloruro de vinilideno opcionalmente también tiene al menos un comonómero monoinsaturado adicional polimerizable con cloruro de vinilideno y un acrilato de alquilo, tal como cloruro de vinilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y combinaciones, preferiblemente metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, o combinaciones de los mismos. En otra realización, la invención es particularmente útil en copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo.

Preferiblemente, el interpolímero de cloruro de vinilideno se forma a partir de una mezcla de monómeros que comprende un monómero de cloruro de vinilideno ventajosamente en una cantidad de al menos 50, más ventajosamente al menos aproximadamente 75, preferiblemente al menos aproximadamente 84, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de los monómeros en un polímero. Más específicamente, las cantidades preferidas de cloruro de vinilideno son el resto cuando están presentes las cantidades preferidas de comonómero monoinsaturado. En general, el comonómero monoinsaturado se utiliza ventajosamente en una cantidad de al menos aproximadamente 1,1, preferiblemente al menos aproximadamente 2,5, más preferiblemente al menos aproximadamente 3,8, más preferiblemente al menos aproximadamente 4,2 por ciento en moles, y ventajosamente como máximo aproximadamente 25, preferiblemente como máximo aproximadamente 16, más porcentaje en moles basado en el interpolímero total de cloruro de vinilideno. Cuando el cloruro de vinilo es el comonómero monoinsaturado, la cantidad es preferiblemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 6 por ciento en moles, con los máximos preferidos generales. Cuando se usa un comonómero monoinsaturado de acrilato de alquilo o una combinación de los mismos, las cantidades mínimas ventajosas y preferidas son como se ha indicado anteriormente, y la cantidad es ventajosamente como máximo de aproximadamente 16,6, preferiblemente como máximo de aproximadamente 10, más preferiblemente como máximo de aproximadamente 7,5 y lo más preferiblemente como máximo de

aproximadamente 6,5 por ciento en moles, basado en moles de monómeros monoinsaturados, incluyendo cloruro de vinilideno.

El monómero de ramificación o combinación de los mismos es suficiente para dar lugar a ramificación pero no reticulación según se mide por insolubilidad en tetrahidrofurano (THF) hasta aproximadamente 83°C. Dicha reticulación resultaría en geles que son perjudiciales para la formación de película, especialmente soplado de películas poliméricas. Cuando se somete a extrusión, un material que está ramificado, pero no reticulado, tiene ventajosamente una masa fundida uniforme y una superficie lisa. Una ligera reticulación resultará en una masa fundida no uniforme y una superficie granulada o coriácea. La reticulación pesada resultará en un material gelificado que no se puede someter a extrusión. Las cantidades de monómero de ramificación son al menos aproximadamente 3, más preferiblemente al menos aproximadamente 6, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 8 por ciento en moles y como máximo aproximadamente 30, más preferiblemente como máximo aproximadamente 25, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 20 por ciento en moles basado en el peso en moles del polímero de base (en lugar de moles de monómeros monoinsaturados). Los expertos en la técnica reconocerán que estas cantidades son, en la mayoría de los casos y ventajosamente menores que aproximadamente 0,49 por ciento en peso, más ventajosamente menores que aproximadamente 0,45, preferiblemente menores que aproximadamente 0,4, más preferiblemente menores que aproximadamente 0,2, más preferiblemente menores que aproximadamente 0,15 por ciento en peso dependiendo del peso molecular del agente de ramificación y del peso molecular medio expresado en número del polímero no ramificado. Los pesos del monómero de ramificación que corresponden a los porcentajes molares preferidos son relativamente bajos debido al peso molecular relativamente alto del polímero. Las unidades en la concentración de monómero de ramificación se determinan dividiendo los moles de monómero de ramificación entre los moles de tiempo de polímero de base multiplicado por 100. El número de moles de monómero de ramificación se determina dividiendo el peso del monómero de ramificación utilizado en la polimerización entre el peso molecular del monómero de ramificación. El número de moles de polímero de base se determina dividiendo el peso total de monómero utilizado en la polimerización entre el peso molecular medio expresado en número de un polímero que se produciría mediante una polimerización similar sin monómero de ramificación. Teóricamente, la concentración máxima de monómero de ramificación que se puede usar sin crear cierto grado de reticulación es de 25 %. En la práctica, se puede evitar la reticulación medible o perjudicial hasta aproximadamente un 30 por ciento en moles de monómero de ramificación.

La ramificación aumenta el peso molecular con respecto al de un polímero formado a partir de los mismos comonómeros monoinsaturados en las mismas cantidades que reaccionan con la misma cantidad de cloruro de vinilideno en las mismas condiciones de proceso durante el mismo tiempo. La práctica de la invención se utiliza ventajosamente para conseguir un aumento de peso molecular al menos suficiente para aumentar la viscosidad en estado fundido, el alargamiento de tracción o la tenacidad del polímero, preferiblemente al menos aproximadamente 5000, más preferiblemente al menos aproximadamente 10.000 unidades Dalton. Preferiblemente, el aumento de peso molecular es al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 10, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 33 por ciento, y preferiblemente como máximo aproximadamente 75 por ciento antes de que se observe la reticulación. Aunque se podría conseguir teóricamente un aumento de peso molecular mediante la continuación de una reacción de polimerización durante un período más largo, hacerlo es indeseable porque los períodos de calor más largos requieren más tiempo y energía y dan como resultado menos productividad del equipo. Además, el calentamiento prolongado de un polímero de poli(cloruro de vinilideno) da lugar a menudo a una decoloración. Los pesos moleculares del polímero de cloruro de vinilideno ramificado de la invención para uso en la fabricación de películas son ventajosamente al menos aproximadamente 50.000, más ventajosamente al menos aproximadamente 60.000, preferiblemente al menos aproximadamente 70.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 75.000, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 80.000 y como máximo aproximadamente 500.000, más ventajosamente como máximo alrededor de 300.000, preferiblemente como máximo alrededor de 250.000, más preferiblemente como máximo alrededor de 225.000, lo más preferiblemente como máximo alrededor de 200.000 basado en pesos moleculares medios expresado en peso medidos por cromatografía de exclusión por tamaños usando calibración de poliestireno. La distribución del peso molecular (definida como el peso molecular medio expresado en peso dividido entre el peso molecular medio expresado en número) de un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo preparado en una polimerización en suspensión discontinua es típicamente de aproximadamente 1,9. La adición de monómero ramificado añade una fracción de resina de mayor peso molecular a la distribución y, de este modo, aumenta la distribución del peso molecular, preferiblemente hasta al menos aproximadamente 2, más preferiblemente hasta al menos aproximadamente 2,1, lo más preferiblemente hasta al menos aproximadamente 2,2.

El cloruro de vinilideno, opcionalmente uno o más monómeros monoinsaturados, y al menos un monómero de ramificación o combinaciones de los mismos se combinan por polimerización, preferiblemente polimerización en emulsión o en suspensión. El proceso incluye al menos una etapa de (a) poner en contacto una composición que comprende al menos un cloruro de vinilideno y al menos un acrilato de alquilo y (b) exponerlos a condiciones eficaces para su polimerización. La polimerización está dentro de la experiencia en la técnica tal como la que se muestra en las patentes US 2.968.651, US 3.007.903, US 3.879.359, US 6.627.679 y "Vinylidene Chloride Monomer and Polymers" de la Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, vol. 24, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1997, pp 882-923, excepto que se usan monómeros específicos y composiciones de monómeros necesarias para conseguir las composiciones poliméricas deseadas junto con y selecciones específicas

de condiciones de polimerización incluyendo; tiempo, temperatura, iniciadores para conseguir los pesos moleculares deseados. El proceso es opcionalmente por lotes o continuo, preferiblemente por lotes, y con o sin adición continua o escalonada de monómeros, monómero de ramificación o una combinación de los mismos. Se prefiere la adición continua de monómero ramificado cuando el monómero ramificado contiene una funcionalidad que preferentemente incorpora un monómero, es decir, una funcionalidad que se incorpora más rápidamente con cloruro de vinilideno que el comonómero insaturado o la combinación de comonómeros usados, por ejemplo; 1,6-hexanodiol dimetacrilato o divinil benceno. Se prefiere la adición por lotes del monómero de ramificación al comienzo de la polimerización cuando el monómero ramificado contiene una funcionalidad que preferentemente no incorpora monómero, por ejemplo; diacrilato de 1,6-hexanodiol. Normalmente se usa un iniciador de radicales libres. Los ejemplos incluyen perésteres, tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo; peróxidos de diacilo, tales como peróxido de benzoílo o lauroílo; peroxidicarbonatos tales como diisopropilperoxidicarbonato; y compuestos azo.

Las composiciones que contienen al menos un copolímero de cloruro de vinilideno de la invención también contienen opcionalmente al menos un plastificante. Dichos plastificantes incluyen aceites epoxidados tales como aceite de soja epoxidado o aceite de linaza epoxidado; sebacato de dibutilo; citrato de acetiltributilo; otros aceites éster poliméricos o de alto peso molecular, que tienen ventajosamente un peso molecular de al menos aproximadamente 300; y combinaciones de los mismos, preferiblemente aceites epoxidados y ésteres alifáticos y combinaciones de los mismos, más preferiblemente aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo y combinaciones de los mismos.

En una realización, se usa ventajosamente una combinación de plastificantes. La combinación preferiblemente incluye al menos un plastificante que tiene al menos un grupo epoxi (en lo sucesivo, plastificante epoxi) y al menos un plastificante que contiene al menos una funcionalidad éster (en lo sucesivo éster de plastificante). Los plastificantes epoxídicos incluyen aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceites vegetales epoxidados y otros triglicéridos epoxidados y sus combinaciones, preferentemente aceites vegetales epoxidados, aceite de linaza epoxidado, aceite de soja epoxidado y sus combinaciones, más preferiblemente aceite de soja epoxidado. Los plastificantes de éster incluyen sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo, otros ésteres de citrato, otros aceites éster poliméricos o de alto peso molecular, que tienen ventajosamente un peso molecular de al menos aproximadamente 300 y sus combinaciones, preferiblemente sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo y combinaciones de los mismos, más preferiblemente sebacato de dibutilo. Las combinaciones son ventajosas porque el plastificante epoxi proporciona protección frente a la degradación térmica del polímero de cloruro de vinilideno, mientras que el plastificante de éster es más eficaz en la plastificación y, por tanto, reduce el porcentaje en peso total de plastificante necesario para alcanzar un nivel predeterminado de plastificación en comparación con un plastificante epoxi solo.

Una variedad de otros aditivos dentro de la experiencia en la técnica se incorporan opcionalmente en el polímero ramificado de cloruro de vinilideno de la invención. El tipo de aditivo y la cantidad dependerán de varios factores. Uno de estos 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 inaceptable. Otros factores resultarán evidentes para los expertos en la técnica de formulación polimérica y formación de compuestos.

Ejemplos de aditivos incluyen plastificantes, estabilizadores térmicos, pigmentos, coadyuvantes de procesado, lubricantes, materiales de relleno y antioxidantes. Cada uno de estos aditivos está dentro de la experiencia en la técnica y varios tipos de cada uno de ellos se encuentran comercialmente disponibles. Preferiblemente, la composición de polímero de cloruro de vinilideno contiene sólo aditivos comúnmente usados tales como los tipos enumerados.

Los lubricantes ejemplares incluyen ácidos grasos, tales como ácido esteárico; ésteres, tales como ésteres grasos, ésteres de cera, ésteres de glicol y ésteres de alcoholes grasos; alcoholes grasos, tales como alcohol n-estearílico; amidas grasas, tales como N,N'-etilen bis estearamida; sal metálica de ácidos grasos, tal como estearato de calcio, y estearato de magnesio; y poli(ceras de olefina), tales como parafina, y polietileno oxidado. Las ceras de parafina y poli(ceras de etileno) y sus propiedades y síntesis se describen en 24 Kirk-Othmer Encyc. Chem. Tech. 3rd Ed., Waxes, en 473-77 (J. Wiley & Sons 1980), que se incorpora aquí como referencia.

Los aditivos, incluyendo la composición estabilizante de acuerdo con la práctica de la invención, se incorporan convenientemente en el polímero de cloruro de vinilideno ramificado o en la composición de interpolímero de cloruro de vinilideno utilizando cualquier proceso de mezcla que no tenga efectos adversos sustanciales sobre el polímero o aditivos de cloruro de vinilideno ramificado, preferiblemente técnicas de mezcla en seco, alternativamente mezcla en masa fundida u otros medios dentro de la experiencia en la técnica. Aunque se ha hablado de que la composición estabilizadora se mezcla con el polímero de cloruro de vinilideno ramificado, está dentro de la práctica de la invención incorporar los componentes de la composición estabilizadora en algunos o la totalidad de uno o más componentes del polímero de cloruro de vinilideno ramificado y otros aditivos en cualquier secuencia. Los métodos preferidos de combinación de componentes incluyen la mezcla in situ de aditivos en el tren de polimerización durante las etapas de polimerización o acabado del interpolímero de cloruro de vinilideno ramificado, mezcla en seco del polímero de vinilideno ramificado terminado con los aditivos en una operación de post-reacción con mezcladores

de varias configuraciones e intensidad de mezcla, mezcla en masa fundida o co-alimentación de los aditivos y el interpolímero de vinilideno ramificado directamente a un extrusor y similares y combinaciones de los mismos.

De manera similar, las composiciones de acuerdo con la práctica de la presente invención contienen opcionalmente otros polímeros dentro de la experiencia en la técnica. El tipo y cantidad de polímero dependerá de varios factores.

5 Uno de estos factores es el uso pretendido de la composición. Un segundo factor es la compatibilidad de los polímeros, es decir, si los polímeros pueden formar una mezcla suficientemente homogénea que no se separe indeseablemente para el propósito previsto. Otros factores son evidentes para los expertos en la técnica. En una realización, las composiciones contienen al menos dos polímeros de cloruro de vinilideno de acuerdo con la práctica de la invención. En otra realización, las composiciones contienen al menos un polímero de cloruro de vinilideno de acuerdo con la práctica de la invención y al menos un polímero de cloruro de vinilideno diferente de los mostrados en el presente documento, tal como al menos un polímero de cloruro de vinilideno que no sea un polímero de cloruro de vinilideno ramificado.

15 El polímero de cloruro de vinilideno ramificado se utiliza ventajosamente para cualquier proceso en el que el polímero esté orientado según se procesa, por ejemplo, fabricación de película soplada, moldeo por soplado, moldeo por soplado por inyección, formación de fibras de monofilamento y similares. El polímero de cloruro de vinilideno ramificado se utiliza preferiblemente para fabricar una película por medio de al menos un método de formación de película dentro de la experiencia en la técnica. Preferiblemente, el método de formación de película es un método de soplado de película, más preferiblemente un método de película soplada de monocapa.

20 Ventajosamente, se observa que el polímero de cloruro de vinilideno ramificado de la invención aumenta la estabilidad de burbuja en un proceso de película soplada, en comparación con el uso de un polímero formado con las mismas cantidades de los mismos monómeros, excepto que no usa el monómero de ramificación

25 Se describen procesos simples de película de burbuja soplada, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 y Vol. 18, pp. 191-192, cuyas descripciones se incorporan por referencia en la presente memoria. Los procesos para la fabricación de películas orientadas biaxialmente tales como el proceso de "burbuja doble" descrito en la patente de EE.UU. N.º 3.456.044 (Pahlke), y otros procesos adecuados para preparar películas estiradas biaxialmente u orientadas se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.865.902 (Golike et al.), 4.352.849 (Mueller), 4.820.557 (Warren), 4.927.708 (Herran et al.), 4.963.419 (Lustig et al.) y 4.952.451 (Mueller), las descripciones de cada una de las cuales se incorporan por referencia en la presente memoria

30 La composición se sopla del modo más preferido usando un método de película soplada de monocapa conocido comúnmente por los expertos en la técnica como el método de burbuja doble. Por ejemplo, los procesos de la experiencia en la técnica para formación de una película incluyen los descritos en A. T. Widiger, R. L. Butler, en O. J. Sweeting, ed., The Science and Technology of Polymer Films, Wiley Interscience, Nueva York, (1971); Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, Vol. 24, Nueva York, John Wiley & Sons Inc. 1997, pp. 912-913 y las referencias citadas en el mismo, así como las explicadas con detalle en las patentes de EE.UU. 6824734 y 5674607.

35 En una realización, el método de soplado de película implica preferiblemente las etapas de (a) suministrar un polímero formado por una composición que comprende cloruro de vinilideno, al menos un comonómero monoinsaturado y al menos un monómero de ramificación; (B) someter a extrusión la composición a través de una boquilla anular en una forma de tubo; (C) inactivar el tubo sometido a extrusión en un baño de agua fría (tanque frío); y (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta, preferiblemente usando un conjunto de rodillos de presión, preferiblemente en la parte inferior del tanque frío. En una realización, el dimensionamiento de este tubo y la anchura de la cinta colapsada se proporcionan mediante un volumen de fluido (llamado el fluido de impacto) que se mantiene dentro de este tubo sometido a extrusión por medio del conjunto de rodillos de presión. El tubo sometido a extrusión con el fluido de impacto dentro de él, antes de experimentar colapso por parte de los rodillos de presión del tanque frío, es la primera burbuja del proceso de "burbuja doble". La temperatura del tanque frío se elige preferiblemente para optimizar la nucleación de cristalización del copolímero de poli (cloruro de vinilideno). La cinta colapsada se recalienta a medida que sale del tanque de agua fría pasando a través de un tanque de agua caliente, para calentarlo a una temperatura que es propicia para el crecimiento del núcleo cristalino durante el paso subsiguiente de soplado de burbuja. A continuación, se forma una burbuja de la composición para dar lugar a una película, atrapando aire para empujar la cinta colapsada que sale del tanque caliente. Esta burbuja expandida de la película final es la segunda burbuja del proceso de burbuja doble. La burbuja de película se colapsa y se enrolla sobre al menos un rollo. En una realización preferida, las etapas incluyen la etapa (a) y al menos tres de las etapas (b) a (i) de: (a) suministrar una composición que comprende al menos un copolímero de cloruro de vinilideno de la invención, (b) someter a extrusión la composición para dar lugar a una forma de tubo, (c) inactivar el tubo sometido a extrusión, (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta, (e) recalentar la cinta colapsada en un tanque caliente, (f) dimensionar el tubo para alcanzar un ancho deseado del tubo colapsado usando un volumen de fluido mantenido en el interior del tubo sometido a extrusión (g) formar una burbuja de la composición, (h) colapsar la burbuja de película, y (i) enrollar la película resultante sobre al menos un rollo.

Las condiciones ventajosas para un método de soplado de película incluyen cualquier temperatura que sea suficiente para permitir una tasa suficiente de inflado de la cinta colapsada para formar la burbuja pero insuficiente para provocar la adhesión del borde de la cinta a los rodillos de presión que salen del tanque caliente, cualquier presión que sea suficiente para expandir la burbuja hasta el tamaño deseado pero insuficiente para provocar roturas de burbuja por expansión excesiva. Preferiblemente, la temperatura del tanque caliente es al menos aproximadamente 5°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 10°C, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 20°C. La temperatura del tanque caliente es preferiblemente como máximo aproximadamente 80°C, más preferiblemente como máximo aproximadamente 60°C, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 40°C. Preferiblemente, la temperatura del tanque frío es al menos aproximadamente 5°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 7°C, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10°C. La temperatura del tanque frío es preferiblemente como máximo aproximadamente 50°C, más preferiblemente como máximo aproximadamente 35°C, lo más preferiblemente como mucho aproximadamente 20°C. En una realización preferida, la película, particularmente una película de monocapa, es útil para fabricar al menos un envoltorio para salchichas, a menudo denominada "chub". Un envoltorio para salchichas utiliza propiedades de las composiciones de acuerdo con la práctica de la invención tales como durabilidad de la película, propiedades de barrera, contracción y adhesividad al contenido del envoltorio. En una realización, la película se contrae cuando se calienta para ajustarse firmemente al contenido y se adhiere suficientemente para evitar burbujas que podrían conducir al deterioro del contenido. Los envoltorios para salchichas de composiciones diferentes de las de acuerdo con la práctica de la invención a menudo muestran al menos una insuficiencia en cuanto a durabilidad de la película, propiedades de barrera, contracción y adhesividad al contenido del envoltorio. La fabricación de envoltorios para salchichas comprende ventajosamente (a) doblar una tira de película, (b) sellar para formar una costura lateral, (c) llenar el tubo resultante y (d) cortar y cerrar a intervalos. La tira es preferiblemente continua para longitudes de al menos aproximadamente 750 m. Los intervalos son preferentemente regulares. La formación de envoltorios para salchichas es por cualquier medio dentro de la experiencia en la técnica, por ejemplo según lo mostrado por la patente de EE.UU. 6.713.105 B1 y la patente europea 0029316 A1.

Las películas resultantes de la presente invención son útiles como películas de envoltorio y envasado y pueden ser películas de monocapa o de multicapa. En cualquier realización, la capa o película de PVDC opcionalmente comprende de forma ventajosa como máximo aproximadamente 50, preferiblemente como máximo aproximadamente 25, más preferiblemente como máximo aproximadamente 15, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 10 por ciento en peso de al menos otro polímero. Las películas de la presente invención se pueden usar solas o laminadas en otra película o en un componente de película de envasado formando así un envase que contiene un producto. Las películas de la presente invención son particularmente útiles para el envasado. Las propiedades de barrera frente a oxígeno son importantes en aplicaciones de película tales como el envasado de cortes primarios de carne (es decir, cortes grandes de carne que se envían a una tienda específica para un corte adicional destinado a consumo específico por parte del consumidor). Según lo descrito por Davis et al. en la patente de EE.UU. N.º. 4.886.690, la capa de barrera frente a oxígeno también se puede diseñar como "desprendible" para permitir la retirada una vez que el corte primario envasado llega al carnicero/charcutero; una construcción o diseño desprendible es particularmente útil para envases de superficie al vacío "case ready" de porciones individuales y elimina la necesidad de re-ensado a un envase permeable al oxígeno para devolver una tonalidad roja brillante.

El espesor de las estructuras de película de monocapa o de multicapa puede variar. Sin embargo, tanto para las estructuras de película de monocapa como para las de multicapa descritas en la presente memoria, el espesor es típicamente de aproximadamente 2,5 micrómetros (0,1 milésimas de pulgada) a aproximadamente 1270 micrómetros (50 milésimas de pulgada), preferiblemente de aproximadamente 10 micrómetros (0,4 milésimas de pulgada) a aproximadamente 381 micrómetros (15 milésimas de pulgada), y especialmente de aproximadamente 15 micrómetros (0,6 milésimas de pulgada) a aproximadamente 102 micrómetros (4 milésimas de pulgada).

Las fibras, preferiblemente fibras de monofilamento del polímero de cloruro de vinilideno ramificado de la invención, se producen convenientemente por medio de métodos dentro de la experiencia en la técnica tales como los descritos en E. D. Serdinsky, en H. F. Mark, S. M. Atlas y E. Cernia (eds.), *Man-Made Fibers*, vol. III, Interscience, N.Y., p. 303, (1968). De forma similar, el moldeo por soplado del polímero de cloruro de vinilideno ramificado de la invención se realiza convenientemente por medio de métodos dentro de la experiencia en la técnica tales como los descritos en L. I. Nass, ed., *Encyclopedia of PVC*, Vol. III, Marcel Dekker, p. 1295, (1977).

Más generalmente, el polímero de cloruro de vinilideno ramificado se forma ventajosamente para dar lugar a un artículo tal como una fibra, una fibra de monofilamento, un objeto moldeado, un objeto moldeado por soplado, una película, un envase, una espuma, un recipiente, una lámina, un laminado o combinación de los mismos; preferiblemente una película, un envase, una lámina, un envoltorio para salchicha o una combinación de las mismas; más preferiblemente un envase que incluye envoltorio o combinación de de los mismos; del modo más preferido un envase para alimentos o combinación de los mismos. Los polímeros y sus composiciones se forman ventajosamente para dar lugar a estos artículos mediante procesos tales como los previamente discutidos para películas u otros medios dentro de la experiencia en la técnica. Los procesos preferidos incluyen ventajosamente al menos las etapas de (a) suministrar una composición que comprende el polímero de la invención a un aparato de conformación, y (b) soplar la composición preferiblemente para dar lugar a una burbuja. Ventajosamente, el proceso incluye

adicionalmente por lo menos una de las etapas de (c) mezclar la composición con al menos un aditivo como se describe a continuación, (d) calentar la composición lo suficiente para facilitar el flujo a través del aparato de conformación, o (e) permitir el enfriamiento de un artículo conformado tras la conformación. Como envoltorios para salchichas y en otras realizaciones de la invención, la película se expone a menudo al calor, por ejemplo, en usos tales como envasado, envasado de retorta y envasado para relleno en caliente. El envasado de retorta se expone a temperaturas suficientes para al menos parcialmente cocinar el contenido del envase en algún momento de la vida del envase. Los envases de relleno en caliente se exponen al calor de los contenidos recién cocinados, preparados o de envase caliente, preferiblemente alimentos, en el momento del llenado del envase. A menudo, el envase está en forma de una bolsa en la que se deja caer comida caliente. A continuación, el envase se sella, a menudo utilizando calor o radiación de radiofrecuencia. Para tales aplicaciones, la composición de la invención, especialmente cuando está en forma de película, resiste ventajosamente al calor de al menos aproximadamente 35°C, preferiblemente al menos aproximadamente 75°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 85°C, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 93°C. En la mayoría de las aplicaciones, el calor más elevado encontrado es ventajosamente de, como máximo, aproximadamente 155°C, preferiblemente como máximo aproximadamente 145°C, más preferiblemente como máximo aproximadamente 135°C, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 125°C. Dicho calor se soporta ventajosamente durante periodos de al menos aproximadamente 1 minuto, preferiblemente al menos aproximadamente 20 minutos, más preferiblemente al menos aproximadamente 60 minutos, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 90 minutos. En la mayoría de las aplicaciones el calor se encuentra durante periodos de como máximo aproximadamente 240, preferiblemente como máximo aproximadamente 200, más preferiblemente como máximo aproximadamente 150, más preferiblemente como máximo aproximadamente 120 minutos. Si se soportan tales temperaturas se mide por la tasa de fallo de la bolsa, tubo o envoltorio para salchicha que se llena, normalmente con agua, se expone a la temperatura durante un tiempo predeterminado. Se registran los fallos que se definen como rotura del envoltorio para salchichas durante la retorta, tal y como se determina visualmente sin ayuda. Si bien la finalidad de la invención es evitar completamente el fracaso, se considera que una estructura supera las condiciones de exposición al calor indicadas si la estructura de la invención exhibe una rotura de envoltorio para salchichas durante la retorta por cada 10.000 salchichas retorcidas de como máximo aproximadamente 500, de manera ventajosa como máximo aproximadamente 300, más ventajosamente como máximo aproximadamente 200, del modo más ventajoso como máximo aproximadamente 150, preferiblemente como máximo aproximadamente 100, más preferiblemente como máximo aproximadamente 50, del modo más preferido como máximo aproximadamente 20.

En la práctica de la invención, el sellado por radiofrecuencia se utiliza ventajosamente para preparar artículos de la invención, preferiblemente envases para alimentos, más preferiblemente envoltorios para salchichas. El sellado por radiofrecuencia está dentro de la experiencia en la técnica, tal como se describe en referencias tales como Steve Myers, Radio Frequency Sealing for Disposable Medical Products, Medical Device and Diagnostic Industry Magazine, diciembre de 1999, p.32.

Las composiciones de la invención se conforman para dar lugar a películas, fibras, espumas, láminas, recipientes, botellas, envases y similares y combinaciones de los mismos.

Los objetivos y ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Los materiales y cantidades particulares de los mismos, así como otras condiciones y detalles, citados en estos ejemplos, no deben usarse para limitar esta invención. A menos que se indique lo contrario todos los porcentajes, partes y relaciones son en peso. Los ejemplos de la invención están numerados mientras que las muestras comparativas, que no son ejemplos de la invención, se designan de forma alfabética.

Ejemplos descripción general

En el "proceso A" se colocan 100 gramos de una mezcla de monómeros y 150 g de agua que contiene 1000 partes por millón en peso basado en monómero (ppm BOM) hidroxipropilmetilcelulosa y 500 ppm de pirofosfato tetrasódico BOM en una botella de citrato de 300 ml comercialmente disponible en Preiser Scientific. La botella se tapa. A continuación, se agita en un baño de agua caliente hasta que alcanza una temperatura de 68,5°C. Se deja transcurrir la polimerización durante un tiempo de polimerización de 9,4 horas a menos que se indique lo contrario, aumentando la temperatura a 80°C. El polímero resultante se separa del agua y se seca durante 15 horas en un horno a 70°C.

En el proceso "B" se produce un polímero en un proceso de suspensión usando un reactor revestido de vidrio de 500 galones (1893 l) con 788 kg de una mezcla de monómeros que contiene 95,2 partes de cloruro de vinilideno, 4,8 partes de acrilato de metilo, 1 parte de aceite de soja epoxidado, 0,25 partes de per-2-etilhexanoato de t-butilo, 50 ppm de 2,6 di-t-butil-4-metilfenol, la cantidad de monómero de ramificación indicada en los ejemplos y 956 kg de una mezcla de agua que contiene 1000 ppm de BOM hidroxipropil metil celulosa y 508 ppm de pirofosfato tetrasódico BOM. La mezcla se agita usando un agitador de turbina de álabe gemelar orientado a 52 rpm (revoluciones por minuto) para formar una suspensión y se calienta a 68,5°C, lo que da como resultado una reacción que aumenta la temperatura hasta 80°C durante un periodo de reacción de 9,4 h para completar la polimerización. El monómero que no reacciona se retira a continuación aplicando vacío. El polímero resultante se separa del agua usando una centrífuga de cesta y se seca al aire en un secador de lecho fluido a 75°C.

Después de cualquiera de los procesos, el peso molecular se determina por comparación con poliestireno calibrado usando cromatografía de permeabilidad de gel.

5 Algunos polímeros se someten a ensayo en cuanto a su capacidad para resistir la rotura de burbuja provocada por concentradores de tensión durante el soplado de la película. Los concentradores de tensión son perlas de vidrio de tamaño uniforme comercialmente disponibles en Potters Industries bajo la designación comercial Spacer Beads. Las perlas varían en cuanto a tamaño de 38 micras a 594 micras, se usan de un solo tamaño, y en una serie de experimentos por medio de los cuales el tamaño de las perlas de cristal se aumenta de forma sistemática, comenzando desde el más bajo hasta el más alto. Las perlas se añaden en una cantidad igual a 0,002 por ciento en peso del peso de la formulación. El material resultante se somete a extrusión a continuación para dar lugar a una película de monocapa utilizando un proceso de película soplada de "burbuja doble" descrito a continuación.

15 Se observa y registra el tamaño de la perla de vidrio que se necesita para provocar la rotura de burbuja durante la extrusión de 6,8 kg (15 lbs) de material que contiene las perlas. También se registra la frecuencia de rotura de burbuja durante la extrusión de los 6,8 kg (15 lb) de material. Cuanto mayor sea el tamaño de la perla de vidrio necesario para provocar la rotura de la burbuja, mayor es la resistencia a la rotura de la burbuja de los concentradores de tensión. Cuando dos materiales tienen el mismo tamaño de perla de vidrio necesario para provocar la rotura de burbuja, el material que tiene el menor número de roturas de burbuja es más resistente a la rotura de burbuja.

La resina de cloruro de vinilideno se formula adicionalmente para dar una resina mezclada adecuada para extrusión de película de monocapa. Esta mezcla formulada final contiene:

| | |
|---|--------|
| Resina de cloruro de vinilideno | 9312 % |
| Una mezcla de silicona HDPE de 50/50/alto peso molecular comercialmente disponible en Dow Corning Corp. bajo la designación comercial MB314 | 0,15 % |
| Una cera de parafina comercialmente disponible en Degussa Corp. bajo la designación comercial Vestowax SH105 | 0,10 % |
| Una cera de polietileno oxidado comercialmente disponible en Honeywell International bajo la designación comercial AC 629A | 0,10 % |
| Estearamida | 0,11 % |
| Caliza molida | 0,11 % |
| Tiodipropionato de diestearilo | 0,23 % |
| Erucamida | 0,08 % |
| Aceite de soja epoxidado disponible comercialmente en Ferro Corp. | 4,0 % |
| Sebacato de dibutilo | 2,0 % |

20 Estos ingredientes se mezclan en un mezclador de alta intensidad, donde los aditivos sólidos se añaden primero y se permite una dispersión minuciosa, seguido de la adición de plastificantes líquidos con mezcla minuciosa. La resina mezclada se deja reposar durante un mínimo de un día para permitir la absorción de los plastificantes líquidos en la resina, antes de la extrusión de la resina mezclada.

25 La extrusión de película se realiza en una línea de extrusión de película soplada que consiste en un extrusor de 1,75 pulgadas (44 mm), Modelo J007790, fabricado por Egan Maquinaria y equipo de soplado de película, Modelo ME-SNIP-64-3HP-250, fabricado por Macro Engineering, Canadá. El husillo utilizado es de una sola exploración, con una relación de 24 a 1 L/D (longitud con respecto a diámetro) y una relación de compresión de 3:1. La línea de extrusión está equipada con un tanque de enfriamiento con agua fría, en el que la fracción anular sometida a extrusión se enfría antes del soplado, seguido de un tanque de agua caliente en el que se calienta la cinta colapsada (tubo aplanado). A continuación, el tubo calentado se sopla en sentido biaxial. Las condiciones detalladas de extrusión de película son las siguientes:

Perfil de temperatura y presión del extrusor:

| | |
|--------------------------------|----------------------|
| Zona de alimentación: 40°C | |
| Zona 1: 165°C | 3345 Psi (23064 kPa) |
| Zona 2: 175°C | 321 Psi (2213 kPa) |
| Zona 3: 175°C | 2117 Psi (14597 kPa) |
| Adaptador 175°C | |
| Boquilla: 165°C | |
| Extrusor rpm: 25 rpm (0,4 r/s) | |

5 Tasa de extrusión: 25 libras/h (0,003 kg/s), alimentación pobre (es decir, la velocidad de alimentación se controla por medio de un alimentador que mide la alimentación de sólidos en la tolva en lugar de por la velocidad de rotación del husillo de extrusión)

Presión de la cabeza: 2134 psi (14714 kPa)

Temperatura del tanque frío: 10°C

Temperatura del tanque caliente: 26°C

10 Relación de soplado: 4,04 (medida por la relación entre el ancho plano de la película soplada y el ancho plano de la cinta colapsada a partir de la cual se sopla la película).

Relación de estiramiento en la dirección de la máquina: 3,46

Espesor de la película = 20 micras de enrollado individual

Ejemplos (EX) 1-9 y Muestras Comparativas (CS) A, B y D

15 Los ejemplos (EX) 1-9 y las muestras comparativas (CS) A, B y D se preparan usando el Proceso A con las mezclas de monómeros indicadas en la Tabla 1, donde "partes" indica partes en peso por cada cien partes en peso de los monómeros combinados. Las mezclas de monómeros de los Ejemplos también contienen la cantidad de diacrilato de 1,6-hexanodiol indicada en la Tabla 2, junto con el peso molecular (Mw) de los polímeros resultantes.

Tabla 1 Mezclas de monómeros

| | EX 1-4, CS A | EX 5-9, CS B | Csd |
|--|--------------|--------------|------|
| Cloruro de vinilideno (partes) | 95,2 | 93 | 95,2 |
| Acrilato de butilo (partes) | | 7 | |
| Acrilato de metilo (partes) | 4,8 | | 4,8 |
| Sebacato de dibutilo (partes) | | 2 | |
| Aceite de soja epoxidado (partes) | 1 | 1 | 1 |
| per-2-etilhexanoato de t-butilo (partes) | 0,25 | 0,37 | 0,25 |
| 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (ppm) | 50 | 50 | 50 |
| Tiempo de polimerización (horas) | 9,4 | 9,4 | 14,5 |

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|-----------|
| | EX 1-4, CS A | EX 5-9, CS B | Csd |
| Temperatura de polimerización (°C) | 68,5 - 80 | 71 – 83,5 | 62,5 - 74 |

Tabla 2 Correlación del monómero de ramificación y peso molecular

| | % en peso diacrilato de 1,6-hexanodiol, 93 % de pureza | % en moles de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 93 % de pureza | Peso Molecular (Mw), [Mn] |
|------|--|--|---------------------------|
| CS A | 0 | 0 | 114.000, [59.000] |
| EJ 1 | 0,025 | 6,1 | 132.000 |
| EJ 2 | 0,05 | 12,2 | 157.000 |
| EJ 3 | 0,075 | 18,4 | 188.000 |
| EJ 4 | 0,1 | 24,5 | 198.000 |
| CS B | 0 | 0 | 80.000, [39.200] |
| EJ 5 | 0,01 | 1,7 | 82.000 |
| EJ 6 | 0,025 | 4,2 | 88.000 |
| EJ 7 | 0,05 | 8,5 | 94.000 |
| EJ 8 | 0,075 | 12,7 | 110.000 |
| EJ 9 | 0,1 | 17,0 | 123.000 |
| Csd | 0 | 0 | 135.000 |

5 Los datos de la Tabla 2 muestran que cantidades crecientes de monómero de ramificación, diacrilato de 1,6-hexanodiol, aumentan el peso molecular del polímero debido a la ramificación. Cada uno de los polímeros mostrados en la Tabla 2 es completamente soluble en tetrahidrofurano a 63°C.

Ejemplo 10 y Muestra Comparativa C

10 El Ejemplo 10 y la Muestra Comparativa C se preparan mediante el Proceso B con 0,05 partes en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol, pureza del 93 % utilizado en el Ejemplo 10, pero no en CS C. El polímero del Ejemplo 10 tiene un peso molecular (Mw) de 157.000 mientras que CS C tiene un Mw de 117.000. Cada polímero se formula y se sopla como se describe en el proceso general para ensayos de estabilidad de burbuja. Se requiere una perla de 74 micras para romper la burbuja soplada a partir de CSC, mientras que la burbuja soplada en el Ejemplo 10 requiere una perla de 419 micras, mostrando que tiene una estabilidad de burbuja mucho mejor.

Las realizaciones de la invención incluyen las siguientes:

15 1. Un copolímero de cloruro de vinilideno con al menos un comonómero monoinsaturado y al menos un monómero de ramificación en una cantidad suficiente para aumentar el peso molecular con respecto al de un polímero preparado usando el mismo proceso y los mismos monómeros en las mismas cantidades relativas excepto sin el monómero de ramificación, pero preferiblemente el monómero de ramificación está presente en una cantidad no suficiente para dar lugar a una reticulación medible determinada por la solubilidad en tetrahidrofurano hasta 83°C.

20 2. Un proceso que comprende etapas de (a) suministrar monómero de cloruro de vinilideno, (b) suministrar al menos un comonómero monoinsaturado, (c) suministrar al menos un monómero de ramificación; y (d)

exponer la combinación resultante a condiciones que dan lugar a polimerización en un copolímero que comprende los monómeros suministrados

3. Un proceso que comprende etapas de (a) suministrar un polímero formado por una composición que comprende cloruro de vinilideno, al menos un comonómero monoinsaturado y al menos un monómero de ramificación; (B) someter a extrusión la composición a través de una boquilla anular para dar lugar a una forma de tubo; (C) inactivar el tubo sometido a extrusión en un baño de agua fría (tanque frío); y (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta, preferiblemente usando un conjunto de rodillos de presión, preferiblemente en la parte inferior del tanque frío.

4. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que el contenido medio de comonómero monoinsaturado del copolímero es de al menos aproximadamente 1,1, 2,5, 3,8, 4,2, 5 ó 6 hasta como máximo aproximadamente cualquiera de 6,5, 7,5, 10, 16, 16,6 ó 25 % en moles, preferiblemente el comonómero monoinsaturado es cloruro de vinilo, más preferiblemente en una cantidad de al menos aproximadamente cualquiera entre 5 ó 6 hasta un máximo de aproximadamente 16, 16,6 ó 25 % en moles; o preferiblemente el comonómero monoinsaturado es al menos un acrilato de alquilo, más preferiblemente acrilato de metilo, etilo o butilo o una combinación de los mismos, del modo más preferido acrilato de metilo; estando presente del modo más preferido cada uno de los acrilatos o combinación en una cantidad de al menos aproximadamente cualquiera de 1,1, 2,5, 3,8, 4,2 a como máximo aproximadamente cualquiera de 6,5, 7,5, 10 ó 16,6 % en moles.

5. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que el monómero de ramificación es una molécula con al menos dos grupos monómeros polimerizables, preferiblemente seleccionados entre dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, acrilato de alilo, divinil benceno, triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de etileno, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, o combinaciones de los mismos, más preferiblemente el monómero de ramificación tiene al menos dos grupos acrilato polimerizables, más preferiblemente seleccionados entre triacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano, diacrilato de etileno, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol o combinaciones de los mismos, alternativamente, más preferiblemente el monómero de ramificación tiene dos grupos acrilato polimerizables, del modo más preferido seleccionados entre diacrilato de etileno, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol o sus combinaciones.

6. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que la concentración de monómero de ramificación es suficiente para dar como resultado un aumento del peso molecular del polímero con respecto al de un polímero formado en las mismas condiciones a partir de los mismos monómeros excepto sin el monómero de ramificación, preferiblemente donde el aumento es al menos aproximadamente cualquiera de 5, 10 o 33 y más preferiblemente como máximo aproximadamente 75 por ciento; o preferiblemente, cuando el peso molecular medio expresado en peso es al menos aproximadamente cualquiera de 50.000; 60.000; 70.000; 75.000; o 80.000; y más preferiblemente como máximo aproximadamente cualquiera de 500.000; 300.000; 250.000; 225.000; o 200.000; o una combinación de los mismos.

7. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que la concentración de monómero de ramificación es de al menos aproximadamente 3, 6 ó 8 % en moles hasta como máximo aproximadamente cualquiera de 30, 25 ó 20 % en moles, preferiblemente la cantidad de monómero de ramificación es menor que aproximadamente cualquiera de 0,49, 0,45, 0,4, 0,2 o 0,15 por ciento en peso.

8. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que la distribución del peso molecular es mayor que aproximadamente cualquiera de 2,0, 2,1 o 2,2.

9. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que el proceso es un proceso de polimerización por lotes, preferiblemente con o, de forma alternativa y preferida sin, adición continua o gradual de comonómeros monoinsaturados, monómeros de ramificación o independientemente de una combinación de los mismos.

10. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores en el que el proceso es un proceso de polimerización en suspensión o, alternativamente, un proceso de polimerización en emulsión, preferiblemente un proceso de suspensión.

11. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones precedentes en el que el proceso es una polimerización en suspensión con adición continua de monómero ramificado cuando el monómero ramificado contiene una funcionalidad monomérica que incorpora preferentemente un monómero de ramificación que interpolimeriza con cloruro de vinilideno, preferentemente hasta los comonómeros monoinsaturados utilizados, preferiblemente el monómero ramificado se selecciona entre dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, divinil benceno o una combinación de los mismos.

- 5 12. El copolímero o proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores en el que el proceso es una polimerización en suspensión con adición discontinua del monómero ramificado al comienzo de la polimerización en el que el monómero ramificado contiene una funcionalidad monomérica que no se incorpora de forma preferida, en comparación con los monómeros monoinsaturados, preferiblemente el monómero ramificado incluye o es diacrilato de 1,6-hexanodiol.
- 10 13. Un proceso que comprende etapas de (a) y al menos tres de las etapas (b) a (i) de: (a) suministrar una composición que comprende al menos un copolímero de cloruro de vinilideno de cualquiera de las realizaciones precedentes, (b) someter a extrusión la composición para dar lugar a una forma de tubo, (c) inactivar el tubo sometido a extrusión, (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta, (e) recalentar la cinta colapsada en un tanque caliente, (f) dimensionar el tubo para alcanzar una anchura deseada de la cinta colapsada utilizando un volumen de fluido contenido en el interior del tubo sometido a extrusión, (g) formar una burbuja de la composición, (h) colapsar la burbuja de película y (i) enrollar la película resultante sobre al menos un rollo.
- 15 14. Un proceso de fabricación de envoltorios para salchichas que comprende etapas de (a) plegar una tira de película que comprende el copolímero de cualquiera de las realizaciones precedentes, (b) sellar para formar una costura lateral, (c) llenar el tubo resultante y (d) cortar y el cierre a intervalos.
- 20 15. Un proceso que comprende etapas de (a) suministrar una composición que comprende al menos un copolímero de cualquiera de las realizaciones precedentes a un aparato de conformación, y (b) soplar la composición preferiblemente para dar lugar a una burbuja, incluyendo de forma preferida y adicional al menos una de las etapas de (c) mezclar la composición con al menos un aditivo como se describe a continuación, (d) calentar la composición lo suficiente para facilitar el flujo a través del aparato de conformación, o (e) permitir que el artículo conformado se enfríe después de la conformación.
- 25 16. El copolímero de cualquiera de las realizaciones precedentes usado para cualquier proceso en el que el polímero se orienta tal como se procesa, preferiblemente, fabricación de película soplada, moldeo por soplado e inyección, moldeo por soplado, formación de fibra de monofilamento o una combinación de los mismos.
- 30 17. Un artículo que es una fibra, una fibra de monofilamento, un objeto moldeado, un objeto moldeado por soplado, un objeto moldeado por inyección, una película, un envase, una espuma, un recipiente, una lámina, un laminado o una combinación de los mismos; preferiblemente una película, un envase, una lámina, un envoltorio para salchichas o una combinación de los mismos que comprende al menos un copolímero de cualquiera de las realizaciones precedentes.
- 35 18. Un copolímero o artículo que comprende el producto de un proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores.
19. El copolímero de cualquiera de las realizaciones precedentes en forma de películas de envasado y envoltorio, opcionalmente películas de monocapa o multicapa, preferiblemente una película de monocapa.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un copolímero de cloruro de vinilideno con al menos un comonomero monoinsaturado y al menos un monómero de ramificación que tiene más de un doble enlace carbono a carbono que es susceptible de copolimerización con cloruro de vinilideno, en el que la cantidad de monómero de ramificación es suficiente para aumentar el peso molecular con respecto al de un polímero preparado usando el mismo proceso y los mismos monómeros en las mismas cantidades relativas excepto que no tiene el monómero ramificado, pero que no es suficiente para dar lugar a una reticulación medible determinada por medio de solubilidad en tetrahidrofurano a 83°C, siendo dicha cantidad al menos 3 y como máximo 30 por ciento en moles basado en el polímero base, en el que la expresión "polímero de base" significa un polímero que se produce mediante una polimerización similar sin el monómero de ramificación.
- 5 2.- El copolímero de la reivindicación 1, en el que el contenido medio de comonomero insaturado del copolímero es de 1,1 a 25 % en moles basado en el polímero de base, en el que el polímero de base es como se define en la reivindicación 1.
- 3.- El copolímero de la reivindicación 2, en el que el comonomero monoinsaturado es al menos un acrilato de alquilo en una cantidad de 1,1 a 16,6 % en moles, basado en el polímero de base, en el que el polímero base es como se define en la reivindicación 1.
- 15 4.- El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el monómero de ramificación es u di(met)acrilato.
- 5.- El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la concentración de monómero de ramificación es de 6 a 25 % en moles.
- 20 6.- El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en forma de películas de envasado y envoltorio, opcionalmente películas de monocapa o multicapa.
- 7.- Una fibra, una fibra de monofilamento, un objeto moldeado, un objeto moldeado por soplado, una película, un envase, una espuma, un recipiente, una lámina, un laminado o una combinación de los mismos que comprende al menos un copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
- 25 8.- Un proceso que comprende las etapas de (a) suministrar un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes; (b) someter a extrusión la composición a través de una boquilla anular para dar lugar a una forma de tubo; (c) inactivar el tubo sometido a extrusión en un baño de agua fría (tanque frío); y (d) colapsar el tubo para dar lugar a una forma de cinta.
- 9.- Un proceso de fabricación de un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que comprende las etapas de (a) suministrar monómero de cloruro de vinilideno, (b) suministrar al menos un comonomero monoinsaturado, (c) suministrar al menos un monómero de ramificación; en el que el al menos un monómero de ramificación está presente en una cantidad tal que proporciona la cantidad especificada en la reivindicación 1, y (d) exponer la combinación resultante a condiciones que den lugar a la polimerización para dar lugar a un copolímero que comprenda los monómeros suministrados
- 30 10.- El proceso de la reivindicación 9, en el que el proceso es una polimerización en suspensión con adición continua de monómero de ramificación cuando el monómero de ramificación contiene una funcionalidad que preferentemente incorpora un monómero, es decir, un monómero de ramificación que interpolimeriza con cloruro de vinilideno preferentemente para dar lugar a los comonomeros monoinsaturados utilizados.
- 35 11.- El proceso de la reivindicación 9, en el que el proceso es una polimerización en suspensión con adición discontinua del monómero de ramificación al comienzo de la polimerización, en el que el monómero de ramificación contiene una funcionalidad monomérica que no incorpora preferentemente cloruro de vinilideno en comparación con los monómeros monoinsaturados utilizados.
- 40