

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 884**

51 Int. Cl.:

C08J 7/12 (2006.01)

B29C 59/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2012 PCT/GB2012/052396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012 E 12770200 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2760922**

54 Título: **Película imprimible**

30 Prioridad:
27.09.2011 GB 201116633

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2018

73 Titular/es:
**INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)
Station Road
Wigton, Cumbria CA7 9BG, GB**

72 Inventor/es:
**READ, SIMON JAMES y
CARRUTHERS, DAVID**

74 Agente/Representante:
SALVA FERRER, Joan

ES 2 665 884 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

Película imprimible

La presente invención se relaciona con el tratamiento de superficie de sustratos, particularmente sustratos filmicos, para mejorar su imprimibilidad.

5 El tratamiento de descarga de barrera dieléctrica en atmósfera modificada (MADBD, por sus siglas en inglés) ha sido utilizado por muchos años para el tratamiento de superficie de sustratos poliméricos. EL documento US7147758, por ejemplo, se relaciona con dichos tratamientos en presencia de un gas portador, un gas reductor y un gas oxidante. Es común en la técnica que el tratamiento de MADBD se denomine tratamiento con plasma. En esta memoria descriptiva, no se realiza distinción entre el tratamiento con plasma por un lado y el tratamiento de MADBD por otro. Sin embargo, 10 ambos tratamientos suelen tener lugar en una atmósfera de gas modificado (es decir, una atmósfera distinta de aire). El tratamiento de descarga de corona (también conocido como tratamiento de corona o tratamiento D), es otra forma de descarga de barrera dieléctrica que suele tener lugar con una energía menor (y con una distancia entre electrodos mayor) que el tratamiento de MADBD o tratamiento con plasma, y típicamente tiene lugar en una atmósfera no modificada, es decir, aire.

15 El tratamiento de descarga de corona se ha utilizado por un tiempo considerablemente mayor que el tratamiento de MADBD en el procesamiento de películas poliméricas y es una técnica establecida en la industria. Sin embargo, típicamente los fabricantes de tratadores de MADBD en atmósfera modificada han advertido acerca del uso del tratamiento de corona en combinación con el tratamiento de MADBD, creyendo, aparentemente, que la química de superficie de la película tratada con MADBD se vería afectada, negativamente, por el tratamiento de corona. Por lo tanto, casi nunca se ha contemplado el someter la película al tratamiento de MADBD y al tratamiento de descarga de corona. US5147678 parece contemplar dichos tratamientos de combinación, pero solo en el contexto de 20 experimentación de laboratorio y con utilidad comercial no probada. US7824600 contempla expresamente un tratamiento de dos etapas en donde la película orientada en forma monoaxial se somete a un tratamiento con plasma antes de extenderse lateralmente y a un tratamiento de corona antes de bobinarse. Este documento no aprecia que pueden surgir beneficios de un tratamiento posterior alternativo u otro tratamiento de la película, y en su lugar, se concentra únicamente en la aplicación de múltiples tratamientos antes de enrollar la película. Por otro lado, el beneficio del tratamiento posterior se reconoce en US7410675, pero solo en el contexto de una repetición de un tratamiento que alguna vez se aplicó en la película.

Un problema con el tratamiento de MADBD es que independientemente de la modificación de superficie de la película que tenga lugar durante dicho tratamiento, el efecto no será permanente; por lo tanto, una película tratada con características de superficie que la adaptan a impresión tiende a perder dichas características con el tiempo y a volverse no imprimible o tener una impresión pobre. Esto genera problemas graves en la industria del cine dado que los fabricantes de películas no suelen ser responsables por la impresión que hacen de las películas. En general, los fabricantes de películas enrollarán la película y la enviarán a sus clientes, típicamente impresores o conversores, 35 quienes desenrollarán la película antes de convertirla y/o imprimirla. Es inevitable, en relación con la película tratada con MADBD que, una vez impresa la película, gran parte de la caracterización de la superficie causada por el tratamiento de MADBD, se haya perdido. Hasta el momento, los fabricantes de película han tratado de garantizar la impresión a largo plazo de la película por medios distintos del tratamiento de MADBD - la provisión de revestimientos imprimibles en la película, por ejemplo.

40 Lo que se ha dado cuenta ahora es que la caracterización de superficie de la película causada por el tratamiento de MADBD, se puede revivir, mejorar o reconstituir considerablemente después de la fabricación inicial (incluso muchos meses después) y del tratamiento de MADBD de la película mediante el tratamiento aparentemente directo de corona de la película anteriormente tratada con MADBD. La combinación de un tratamiento de MADBD inicial (normalmente durante la fabricación de la película) y un tratamiento de corona posterior para refrescar o incluso aumentar las propiedades de superficie de la película tratada con MADBD no ha sido reconocida hasta ahora en la técnica. Otra combinación de tratamientos y/o repetición de tratamientos mencionados en la técnica que no aprecian este concepto se divulgan en EP0947544, US7300859, US7067405, WO2008102408, US4929319, EP1620262, JP11256338 y JP9314773. 45

De conformidad con la presente invención, se proporciona un proceso para producir una película imprimible que comprende: 50

a. proporcionar una banda de película:

- b. en una primera ubicación someter al menos una primera superficie de la banda de película a un tratamiento de descarga de barrera dieléctrica en atmósfera modificada (MADBD);
- c. bobinar la banda de película;
- d. transportar la banda de película bobinada a una segunda ubicación;
- 5 e. desenrollar la banda de película de la bobina; y
- f. someter la primera superficie de la película a tratamiento de corona.

En esta memoria descriptiva, utilizamos el término tratamiento de MADBD para referirnos a un tratamiento que tiene lugar en una atmósfera modificada (es decir, no aire). El tratamiento de corona es un tratamiento que tiene lugar con una energía más baja, con distancias de electrodos más amplias que en el tratamiento de MADBD, y en atmósfera (es decir, aire). El tratamiento de MADBD y el tratamiento de corona son, respectivamente, términos de la técnica que se comprenderán por entendidos como los fabricantes de película o los operadores de máquinas de impresión, laminado y revestimiento.

La invención también proporciona un proceso de conformidad con el presente, donde la película tratada con corona obtenida en la etapa f) se imprime poco después del tratamiento de corona. Por «poco después» nos referimos, preferentemente, a dentro de los 10 días, más preferentemente, dentro de los 5 días, y más preferentemente, dentro de 1 día. En general, la impresión tendrá lugar dentro de horas, sino minutos, de la etapa de tratamiento de corona.

La impresión de la película se puede realizar a través de cualquier medio conocido, flexografía de UV, impresión serigráfica o de combinación, así como también, fotograbado, grabado inverso, por ejemplo. La película se puede someter a la etapa de impresión antes o después de que una lámina de la película haya sido cortada de la banda.

Opcionalmente, la película se puede someter a otras etapas de conversión - laminación, la provisión de una capa adhesiva y/o antiadherente en la banda de la película, antes o después de imprimir la película y antes o después del corte de una lámina de película de la banda de película.

Se contempla que la película se puede someter a tratamiento de MADBD, y posteriormente a tratamiento de corona, únicamente en su primera superficie, u opcionalmente, en ambas superficies. Cuando se tratan ambas superficies de la película, es suficiente a los efectos de esta invención que solo una superficie se someta a un tratamiento de MADBD y posteriormente a un tratamiento de corona. La otra superficie se puede someter a un tratamiento igual o similar al de la primera superficie o a un tratamiento diferente; por ejemplo, únicamente a tratamiento de MADBD o solo a tratamiento de corona.

Hemos descubierto que hay dos factores principales en relación con las propiedades de la película en su primera superficie que determinan su impresión. Estas son la química de la superficie de la película por un lado y su energía superficial por otro. La química de superficie es determinante de la capacidad de la película para unirse a una tinta aplicada en la superficie, mientras que la energía superficial es determinante de las características humectantes de una tinta aplicada a la superficie. Tanto la buena adhesión como la buena humectabilidad se consideran necesarias para alcanzar una buena película imprimible.

La energía superficial de la película en su primera superficie se ve aumentada inicialmente por el tratamiento de MADBD. Preferentemente, la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente después del tratamiento de MADBD es al menos aproximadamente 46 dinas/cm, preferentemente al menos aproximadamente 50 dinas/cm, más preferentemente al menos aproximadamente 56 dinas/cm y más preferentemente al menos aproximadamente 60 dinas/cm.

Preferentemente, la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente después del tratamiento de MADBD es al menos aproximadamente 8 dinas/cm, preferentemente al menos 15 dinas/cm, más preferentemente al menos aproximadamente 20 dinas/cm y más preferentemente al menos aproximadamente 24 dinas/cm más que la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente antes del tratamiento de MADBD.

Después del tratamiento de MADBD, la energía superficial de la película disminuye con el tiempo. En general, para el momento en que la banda de película se somete al tratamiento de corona de conformidad con el proceso de la invención, la energía superficial habrá disminuido de su punto más alto inmediatamente después del tratamiento de MADBD en al menos un 10%, en general, al menos aproximadamente un 15%, o aún en un 20% o un 25%. Preferentemente, la energía superficial de la película inmediatamente después del tratamiento de corona vuelve a

estar en un 15%, o al menos un 10% de su valor inmediatamente después del tratamiento de MADBD. En algunos casos la energía superficial de la película inmediatamente después del tratamiento de descarga de corona puede estar incluso encima de su energía superficial inmediatamente después del tratamiento de MADBD.

5 La química de superficie de la película también se ve afectada por el tratamiento de MADBD. Claramente, las características afectadas dependerán no solo de la naturaleza de la superficie de película, sino que también de otros factores como la naturaleza de la atmósfera modificada, el nivel de energía del tratamiento de MADBD, el tamaño de la distancia de electrodos y la duración del tratamiento. A los efectos de esta invención, es suficiente establecer que la superficie de la película tras el tratamiento de MADBD comprenderá un número de especies químicas polares no presentes en la superficie de película antes del tratamiento de MADBD. Lo que hemos descubierto que el tratamiento de corona posterior genera otros cambios a la química de la superficie de la película.

10 Hemos descubierto que podemos caracterizar la química de superficie de la película en términos de su funcionalidad - es decir, en particular, el número de especies químicas polares presentes en la superficie de la película. Típicamente, la concentración atómica relativa de las especies químicas polares medibles en la superficie de película inmediatamente después del tratamiento de MADBD y la posterior exposición de la película tratada a la atmósfera (donde cualquier especie química cargada en la superficie de película como resultado del tratamiento MADBD será neutralizada por la atmósfera) es un $y\%$, donde y es un número positivo. Dado que el efecto del tratamiento MADBD se disipa con el tiempo en lo que respecta a la funcionalidad de la superficie, en general sabemos que la concentración atómica relativa de las especies químicas polares medibles en la superficie de película inmediatamente antes de la etapa de tratamiento de corona (después de que ha transcurrido un período de tiempo, en general de al menos algunos días, pero a menudo, más largo, después del tratamiento de MADBD inicial) es un $y-x\%$, donde x es un número positivo. Además, dado el efecto restaurativo o argumentativo del tratamiento de descarga de corona en lo que respecta a funcionalidad de la película, encontramos que la concentración atómica relativa de la especie química polar medible en la superficie de película inmediatamente después del tratamiento de corona de la etapa f) es $y-x+z\%$, donde z es un número positivo.

25 Antes del tratamiento de MADBD, la superficie de la película puede contener, o no, especies químicas polares en su superficie en una cantidad significativa o sustancial (por encima del 1% en relación con la concentración atómica, por ejemplo). Una película de poliolefina, por ejemplo, comprende, básicamente, solo enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno y por ende, es sustancialmente no polar. Por otro lado, una película de poliéster o una película revestida con acrílico, por ejemplo, ya contendrá especies químicas polares, que incluyen, por supuesto, su superficie. En el proceso de la presente invención, la concentración atómica relativa de la especie química polar medible en la superficie de película inmediatamente antes del tratamiento de MADBD es un $q\%$, donde q es cero o un número positivo y donde q es menor que y . Preferentemente, $y-x+z$ es al menos aproximadamente 5, preferentemente, al menos aproximadamente 10 más que q .

30 En el proceso de la presente invención, $y-x+z$ es preferentemente al menos aproximadamente 10, más preferentemente al menos aproximadamente 10,5, aún más preferentemente al menos aproximadamente 11, y más preferentemente al menos aproximadamente 11,5 o aún al menos aproximadamente 12.

35 La naturaleza precisa de la funcionalidad química engendrada en la superficie de la película por el tratamiento de MADBD y/o el tratamiento de corona posterior dependerá de muchos factores, que incluyen las características químicas de la película en sí misma en su superficie (que significa o incluye, donde corresponda, la composición química de cualquier capa cutánea o revestimiento o laminación sobre ella), la naturaleza de la atmósfera modificada proporcionada durante el tratamiento de MADBD, la energía y duración del tratamiento de MADBD, y/o el posterior tratamiento de corona y otros parámetros complementarios como el entorno, tanto físico y químico, en donde la película es tratada y/o mantenida. En general, en relación con las películas poliméricas, los ejemplos de especies existentes en la superficie de la película después o durante dichos tratamientos incluirán al menos, fragmentos que contienen enlaces carbono-oxígeno. Dichos fragmentos pueden derivar de la película en sí misma y/o de la atmósfera en la que se trata la película. Otros fragmentos polares pueden derivar de la atmósfera modificada del tratamiento de MADBD, solos o en combinación con materiales de la película. Por ejemplo, cuando la atmósfera modificada del tratamiento de MADBD comprende gas nitrógeno, probablemente haya fragmentos polares que comprendan enlaces de carbono-nitrógeno en la superficie de la película después del tratamiento de MADBD. (Sin embargo, con algunas películas - poliuretano, por ejemplo - la presencia de fragmentos polares de carbono-nitrógeno en la superficie de la película probablemente no requiere el uso de gas nitrógeno en la atmósfera modificada del tratamiento de MADBD).

40 En general, las especies químicas polares en la superficie de película después del tratamiento de MADBD

comprenderán una o más de las especies seleccionadas de: nitrito; amina; amida; hidroxilo; éster; carbonilo; carboxilo; éter y oxirano.

5 Se ha descubierto que la técnica de la espectroscopia de ToF-SIMS es un método satisfactorio para medir, en términos cualitativos, la funcionalidad de la superficie (en términos de identidades de especies polares presentes en la superficie) de la película. Sin embargo, para la caracterización cuantitativa (en términos de la concentración atómica relativa de especies polares en la superficie de la película), hemos descubierto que la técnica de espectroscopia de XPS es más útil. Otros métodos determinantes serán evidentes para los entendidos en la técnica.

10 La atmósfera modificada del tratamiento de MADBD contendrá, generalmente, un gas portador inerte como un gas noble o nitrógeno, y al menos un fluido funcional o reductor como acetileno, etileno, hidrógeno o silano, por ejemplo. También se pueden utilizar los fluidos oxidantes como oxígeno, ozono, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxido nítrico y nitroso, óxido, dióxido o trióxido de azufre.

15 Las bandas de película adecuadas que se pueden utilizar en esta invención incluyen bandas formadas a partir de películas poliméricas. Las bandas de película polimérica de conformidad con la invención pueden producirse mediante cualquier proceso conocido en la técnica, y el término incluye, a modo no taxativo, láminas, películas fundidas o sopladadas. La banda de película puede comprender una película de poliolefina, por ejemplo, polietileno, polipropileno, mezclas de polibutileno, y copolímeros (tanto en bloque como aleatorios) de estas y otras poliolefinas conocidas.

20 Alternativamente, la banda de película puede comprender una película de poliéster, una película de poliamida, una película de poliuretano, una película de haluro de polivinilo, película de acetato o una película biopolimérica como una película celulósica, una película PLA (de ácido poliláctico), una película a base de almidón o una película PHA (de polihidroxialcanoato).

25 Para la película imprimible que se pretende para uso como etiquetas o en otros tipos de envasado, se prefieren las películas de poliolefina, especialmente, las películas de polipropileno orientadas; y aún más preferentemente, la película de polipropileno orientada de conformidad con EP-A-0202812. La película puede tener capas adicionales alrededor de una capa central, por ejemplo, que comprenden copolímeros de etileno y propileno o terpolímeros de propileno, etileno y butileno. La película puede comprender una película de polipropileno orientada en forma biaxial (BOPP), la cual se puede preparar como una película equilibrada utilizando relaciones de extensión en dirección de máquina y en dirección transversal, o puede ser desequilibrada, donde la película está significativamente más orientada en una dirección (MD o TD). Se puede utilizar la extensión secuencial, en la que los rodillos calentados estiran la película en la dirección de máquina y posteriormente se utiliza un horno tensor para realizar la extensión en dirección transversal. Alternativamente, se puede utilizar una extensión simultánea, por ejemplo, utilizando el llamado proceso de burbujas, o extensión tensora simultánea.

35 Por «imprimible» se refiere, preferentemente, a «imprimible en tinta» y que en un ensayo de cinta de arranque con tinta estándar, prueba de resistencia al rayado, o ensayo de flexografía de UV llevado a cabo en una película de conformidad con la invención que ha sido impresa en su primera superficie con una tinta compatible, y luego curada (por ejemplo curada con UV) y que se dejó añejar durante 24 horas antes de la prueba, menos que un 50%, preferentemente menos que un 40%, más preferentemente menos que un 30%, aún más preferentemente menos que un 20% y más preferentemente menos que un 10% de la tinta se remueve de la superficie impresa en el ensayo. En una realización particularmente preferida de la invención, menos de un 5% o aun tan poco como sustancialmente un 0% de la tinta se remueve en dicha prueba.

40 Asimismo, por «tinta imprimible» se refiere generalmente que en una prueba de cinta de arranque con tinta estándar, una prueba de resistencia al rayado, o ensayo de flexografía de UV llevado a cabo en una película de conformidad con la invención que ha sido impresa en su primera superficie con una tinta compatible y posteriormente sometida a prueba, menos del 75%, preferentemente menos del 60%, más preferentemente menos del 50%, aún más preferentemente menos del 40% y más preferentemente menos del 30% de la tinta se remueve de la superficie impresa en la prueba. En una realización particularmente preferida de la invención, se remueve menos del 20% o incluso menos del 10% de la tinta en dicha prueba.

45 Asimismo, se proporciona, de conformidad con la presente invención, una película imprimible obtenida o susceptible de obtenerse mediante el proceso de la invención. La invención también hace referencia a una película autoadhesiva polimérica de conformidad con la invención impresa en su primera superficie con al menos una tinta.

50 La invención también proporciona un proceso para la impresión de tinta que comprende proporcionar una película de

conformidad con la anterior y suministrar a la primera superficie de la película mediante serigrafía, flexografía, inyección de tinta u otro medio de impresión, al menos una tinta compatible.

5 La película, o cualquiera de sus capas en el caso de una película de múltiples capas, puede comprender materiales adicionales como aditivos antibloqueo, matizantes, rellenos, absorbedores de UV, reticulantes, colorantes, agentes anti-estáticos, antioxidantes, agentes de cavitación, aditivos deslizantes y similares.

10 Las películas utilizadas de conformidad con la presente invención pueden ser de una variedad de espesor de conformidad con los requisitos de aplicación. Por ejemplo, pueden oscilar entre 8µm y aproximadamente 240µm, entre aproximadamente 8µm o 20µm y aproximadamente 200µm, entre aproximadamente 8µm o aproximadamente 25µm y aproximadamente 150µm, o aproximadamente 8µm o 20µm o 25µm y aproximadamente 75µm o aproximadamente 100µm o aproximadamente 125µm de espesor.

15 Preferentemente, la primera ubicación y la segunda ubicación son remotas entre sí. Más preferentemente, la primera ubicación es una primera fábrica o planta de fabricación y la segunda ubicación es una segunda fábrica o planta de fabricación. El proceso de la invención permite a un fabricante de películas aplicar las etapas (a) y b) del proceso para producir una película imprimible, la cual se puede bobinar posteriormente y enviar a un cliente (etapas c) y d) del proceso), como un impresor o conversor, quien luego aplicará las etapas e) y f) del proceso y por ende, refrescar el rendimiento de impresión de la película tras la disminución de rendimiento, la cual tiene lugar durante las etapas c), d) y e) del proceso.

La invención se describirá más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos:

Ejemplos

20 Se fabricó película polimérica orientada en forma axial, que tiene una capa principal de copolímero de polipropileno/polietileno aleatorio y capas cutáneas coextruidas de terpolímero de polipropileno/polietileno/polibutileno mediante un proceso de burbujas. La película tiene un espesor total de 55 µm, con las capas cutáneas entre ellas que constituyen menos de 1µm de dicho espesor.

Los ejemplos 1 a 6 a continuación utilizaron esta película como material de inicio.

25 El tratamiento de corona de la película incluyó un proceso eléctrico mediante el uso de aire ionizado para aumentar la tensión superficial de los sustratos no porosos. El tratamiento de corona convierte la superficie del sustrato de un estado normalmente no polar a un estado polar. Las moléculas de oxígeno del área de descarga de corona son libres de enlazarse a los extremos de las moléculas en el sustrato bajo tratamiento, lo que resulta en un aumento en la tensión de superficie. En general, una película que se tratará pasaría por un filamento donde la descarga de transmisión, a pesar del aire, conectaría con la película a velocidades adecuadas para un proceso de impresión.

30 El tratamiento de MADBD de la película difiere del tratamiento de corona en que la tasa a la que se produce el bombardeo de electrones es hasta 100 veces mayor. Esta mayor actividad de reticulación fuerza un bombardeo iónico mayor en la superficie del sustrato. Este resultado aumenta el grabado de la superficie de sustrato y atributos de enlace más fuertes a lo largo de la longitud de la película. Además de estas reacciones de superficie, el plasma también facilita el uso de gases químicos que pueden producir reacciones químicas controladas en la superficie también. En general, una película que se tratará pasaría por una serie de electrodos sólidos donde la descarga luminiscente, a pesar de la atmósfera modificada, conectaría con la película a velocidades adecuadas para un proceso de revestimiento.

Ejemplos 1 a 6

40 Se utilizaron las siguientes muestras de película:

Ejemplo 1: película no tratada (control; comparativo)

Ejemplo 2: película tratada con MADBD a 50w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 100ppm.

Ejemplo 3: película tratada con MADBD a 55w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 75ppm.

Ejemplo 4: película tratada con MADBD a 45w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 100ppm.

45 Ejemplo 5: película tratada con MADBD a 75w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 100 ppm.

Ejemplo 6: película tratada con MADBD a 65w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 100ppm.

Se prepararon dos muestras de cada película y cada muestra se dejó sin otro tratamiento durante un período de 10 días. Al final del período, una muestra de cada película se trató con corona a 50m/min.; la otra no.

5 Todas las películas se sometieron a una prueba de adhesión de tinta utilizando tinta Sericol en un proceso de flexografía de UV seguido por una prueba de resistencia al rayado. La prueba de resistencia al rayado se realizó utilizando una moneda de níquel mantenida a aproximadamente 45 grados y separada del probador.

Los resultados se presentan en la Tabla 1, donde la adhesión de tinta se mide en una escala de 1 a 3 (1 es relativamente bueno y 3 es relativamente pobre), «N/A» indica la no adhesión completa de la tinta.

Tabla 1

Muestra de película	Puntaje de adhesión de tinta para muestra tratada sin corona	Puntaje de adhesión de tinta para muestra tratada con corona
Ejemplo 1 (control)	3	3
Ejemplo 2	3	1,5
Ejemplo 3	3	1,5
Ejemplo 4	N/A	1,5
Ejemplo 5	N/A	1
Ejemplo 6	N/A	1

10

Los resultados demuestran que, en relación con la muestra de control, el tratamiento de corona en la película no genera una diferencia marcada en el rendimiento de adhesión de tinta de la película. Por el contrario, las películas tratadas mediante MADBD y que se dejaron añejar (10 días) muestran una mejora notable en el rendimiento de adhesión de tinta con el tratamiento de corona.

15 Ejemplos 7 y 8

Se tomó la película del ejemplo 1 y se trató con MADBD en una atmósfera de nitrógeno/acetileno; acetileno a 200, 65w/cm². La película resultante después de una breve exposición a la atmósfera (Ejemplo 7) se caracterizó por superficie mediante espectroscopia de XPS para determinar la concentración atómica relativa de especies polares en su superficie. La película se volvió a probar mediante la misma técnica después de añejarse durante 2 semanas (Ejemplo 8).

20

Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Concentración atómica relativa (%)							
Muestra	C-C/C-H	C-N	C-OH	C-O-O-	C=O	-O-C=O	Otro*
Ejemplo 7	76,2	7,7	2	0,9	0,6	0,2	12,4
Ejemplo 8	77,2	6,8	2	1,1	0,6	-	12,5

*No incluye una cantidad sustancial de especies polares

25 La concentración atómica relativa total de las especies polares medible en la superficie de la película mediante espectroscopia de XPS fue de un 11,4% inmediatamente después del tratamiento de MADBD, y un 10,5% después del añejamiento de la película durante dos semanas, lo que representa un deterioro significativo en la capacidad de la película de unirse a una tinta flexográfica de UV.

El tratamiento de corona posterior de la película añejada causa un aumento de la concentración atómica relativa de

especies polares medible en la superficie de la película a un 11,2%.

Ejemplos 9 y 10

5 Se tomó la película del Ejemplo 1 y se trató con MADBD en una atmósfera de nitrógeno/acetileno: 75 ppm de acetileno a 65w/cm². La película tratada se añejó durante un período de aproximadamente 2 meses (Ejemplo 9) y posteriormente la película resultante tuvo una caracterización de superficie mediante espectroscopia de XPS para determinar la concentración atómica relativa de especies polares en su superficie. La película se volvió a probar mediante la misma técnica después de añejarse durante aproximadamente 10 meses (Ejemplo 10).

Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

10 Concentración atómica relativa (%)

Muestra	C-C/C-H	C-N	C-O*	-O-C=O	Otro**
Ejemplo 9	84,5	4,4	3,4	-	7,7
Ejemplo 10	84,6	4,6	3,1	-	7,7

*Los enlaces C-O probablemente sean los enlaces C-OH de superficie.

**No incluye una cantidad sustancial de especies polares.

Ejemplos 11 y 12

15 Se tomó una muestra de película del mismo tipo como se utilizó en la muestra de control en los Ejemplos 1 a 6 y se sometió a MADBD a 65w/cm² en una atmósfera de N₂ y acetileno; acetileno a 75ppm.

La película tratada se añejó durante un período de seis meses y posteriormente se midió su energía superficial utilizando soluciones en dinas de Sherman.

20 La película añejada se trató posteriormente con corona a 0,3kW y 20 metros por minuto y su energía superficial se midió nuevamente. Los resultados se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4:

Muestra	Energía superficial (dinas/cm)
Ejemplo 11 – tratada con MADBD y añejada	46
Ejemplo 12 – posteriormente tratada con corona	54

Los resultados indican que la energía superficial de la película tras el tratamiento de MADBD y el añejamiento posterior puede volver a potenciarse después del tratamiento de corona.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una película imprimible que comprende:
 - a. proporcionar una banda de película;
 - b. en una primera ubicación someter al menos una primera superficie de la banda de película a un tratamiento de descarga de barrera dieléctrica con atmósfera modificada (MADBD);
 - c. bobinar la banda de película;
 - d. transportar la banda de película bobinada a una segunda ubicación;
 - e. desenrollar la banda de película de la bobina; y
 - f. someter la primera superficie de la película a tratamiento de corona.
2. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente después del tratamiento de MADBD es:
 - i. al menos 46 dinas/cm;
 - ii. al menos 50 dinas/cm;
 - iii. al menos 56 dinas/cm; o
 - iv. al menos 66 dinas/cm.
3. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente después del tratamiento MADBD es:
 - i. al menos 8 dinas/cm;
 - ii. al menos 15 dinas/cm;
 - iii. al menos 20 dinas/cm; o
 - iv. al menos 24 dinas/cm

mayor que la energía superficial de la película en su primera superficie inmediatamente antes del tratamiento de MADBD.
4. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde después del tratamiento de MADBD la energía superficial de la película disminuye con el tiempo.
5. Un proceso de conformidad con la reivindicación 4, donde, el tiempo durante el cual la energía superficial de la película disminuye, es el tiempo que pasa durante las etapas c), d) y e) y otras etapas intermedias o adicionales que tienen lugar antes de la etapa f).
6. Un proceso de conformidad con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, donde para el momento en que la banda de película está a punto de someterse a un tratamiento de corona de conformidad con la etapa f), la energía superficial se ha reducido desde su cantidad inmediatamente después del tratamiento MADBD en:
 - i. al menos un 10%;
 - ii. al menos un 15%;
 - iii. al menos un 20%;
 - iv. al menos un 25%; o
 - v. al menos un 50%.
7. Un proceso de conformidad con la reivindicación 6, donde inmediatamente después del tratamiento de corona de la etapa f), la energía superficial de la película vuelve a al menos un:
 - i. 20%;
 - ii. 15%; o
 - iii. 10%;

de su valor inmediatamente después del tratamiento de MADBD.
8. Un proceso de conformidad con la reivindicación 7, donde la energía superficial de la película inmediatamente después del tratamiento de descarga de corona está por encima de su energía superficial inmediatamente después del tratamiento MADBD.
9. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la superficie de la película

inmediatamente después del tratamiento de MADBD comprende un número de especies químicas polares no presentes en la superficie de la película antes del tratamiento de MADBD.

5 **10.** Un proceso de conformidad con la reivindicación 9, donde la concentración atómica relativa de las especies químicas polares medible en la superficie de película inmediatamente después del tratamiento de MADBD es un $y\%$ donde y es un número positivo.

11. Un proceso de conformidad con la reivindicación 10, donde la concentración atómica relativa de las especies químicas polares medible en la superficie de película inmediatamente antes del tratamiento de corona de la etapa f) es $y-x\%$ donde x es un número positivo.

10 **12.** Un proceso de conformidad con la reivindicación 11, donde la concentración atómica relativa de las especies químicas polares medible en la superficie de película inmediatamente después del tratamiento de corona de la etapa f) es $y-x+z\%$, donde z es un número positivo.

13. Un proceso de conformidad con la reivindicación 12, donde $y-x+z$ es:

- 15
- a. al menos aproximadamente un 10%;
 - b. al menos aproximadamente un 10,5%;
 - c. al menos aproximadamente un 11%;
 - d. al menos aproximadamente un 11,5%; y/o
 - e. al menos aproximadamente un 12%.

20 **14.** Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde la concentración atómica relativa de las especies químicas polares en la superficie de la película es medible o se mide mediante la técnica de espectroscopia de XPS.

15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la banda de película comprende un material fílmico seleccionado de: poliolefinas, poliésteres; poliamidas; poliuretanos; haluros de polivinilo; acetatos; biopolímeros; que incluyen celulosa y derivados celulósicos; PLA y PHA; y mezclas compatibles o copolímeros de dos o más de estos.

25 **16.** Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende, adicionalmente:

- g. la impresión de la banda de película, o una lámina de película extraída de allí.

17. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la primera ubicación es una primera fábrica o planta de fabricación y la segunda ubicación es una segunda fábrica o planta de fabricación.

30 **18.** Un proceso de conformidad con la reivindicación 17, donde un fabricante de película aplica las etapas a) y b) del proceso y un cliente en la forma de un impresor o conversor aplica las etapas e) y f) del proceso.