

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 798**

51 Int. Cl.:

C08L 27/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2010** **E 10191042 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 2325251**

54 Título: **Estructuras de cloruro de polivinilideno mono y multicapa imprimibles**

30 Prioridad:

20.11.2009 US 263157 P

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

17.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BEYER, DOUGLAS E.;
JENKINS, STEVEN R. y
LAFOLLETTE, WILLIAM R.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 681 798 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estructuras de cloruro de polivinilideno mono y multicapa imprimibles

5 Antecedentes

Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a artículos y estructuras de polímero de cloruro de vinilideno y a su capacidad de impresión, así como a las composiciones y procesos relacionados.

15 Las composiciones que comprenden polímeros de cloruro de vinilideno, donde el cloruro de vinilideno se polimeriza con cloruro de vinilo o con ésteres tales como acrilatos de metilo, etilo, propilo y butilo son bien conocidos. Aunque se han usado durante largo tiempo películas monocapa de polímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo, los polímeros de cloruro de vinilideno y ésteres de acrilato se usaron generalmente como capas internas de estructuras multicapa hasta desarrollos recientes tales como los divulgados en WO 2006044113. En las estructuras de múltiples capas, una capa más susceptible a la impresión que los polímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo se usa generalmente como una capa externa cuando se desea imprimir. Los copolímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo usados en películas monocapa son generalmente imprimibles con tintas comercialmente disponibles sin necesidad de consideraciones aditivas especiales.

20 Ahora que los polímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo se usan en películas monocapa, especialmente en el envasado, sería deseable que tales películas fuesen más susceptibles a la impresión de lo que se ha observado en películas de composiciones de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo. Sería deseable encontrar composiciones de copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo, películas y artículos que exhiben capacidad de impresión similar a la de copolímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo disponibles comercialmente para su uso en películas monocapa, producidos similarmente, por ejemplo, mediante un proceso de doble burbuja. Específicamente, sería deseable tener composiciones de polímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo con afinidad por tintas de una amplia variedad de composiciones. Por lo tanto, sería deseable tener un aditivo o paquete aditivo para 25 composiciones de cloruro de polivinilideno, especialmente composiciones que comprenden copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo, cuyo aditivo o paquete mejoraría la capacidad de impresión, la afinidad o la adhesión a la tinta lo suficiente como para que sean más adecuados para aplicaciones tales como paquetes impresos y otros materiales impresos. Una mayor afinidad por la tinta permitiría preferiblemente el uso de una variedad más amplia de tintas, que incluye preferiblemente al menos una tinta no acuosa o a base de solvente, más preferiblemente al menos 30 una tinta de baja viscosidad con respecto a la tinta litográfica. La conveniencia relativa de las tintas depende de la aplicación y puede incluir al menos una de costo reducido, compatibilidad con ciertos equipos, apariencia mejorada, familiaridad, compatibilidad con algún proceso posterior como el reciclaje y similares.

40 El documento WO03/039228 divulga una película polimérica formada de una composición de cloruro de polivinilideno que contiene una arcilla hidrofílica y ya sea un lubricante y un estabilizador o un jabón de un ácido graso.

El documento WO91/08260 divulga una mezcla que se puede extruir en caliente que comprende copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo y un acrílico US3662028 y EP530622 divulga además películas plastificadas.

45 Resumen de la invención

Se ha encontrado ahora que los artículos, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprenden una superficie de polímero como al menos una porción de su superficie, en donde la superficie del polímero se puede preparar a partir de composiciones poliméricas de al menos un polímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo que tiene de 3.4 a 50 6.7 por ciento molar de unidades mer derivadas de al menos un monómero de acrilato de alquilo polimerizado con cloruro de vinilideno y que comprende un plastificante y una o ambas de las siguientes características de composición (1) y (2): (1) al menos un polímero metacrílico en una cantidad de 0.5 a 3.5 por ciento en peso en base a la composición de polímero total, que es suficiente para aumentar la afinidad por al menos una tinta; y (2) al menos un polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular que tiene un peso molecular como máximo de 70,000 Dalton en una cantidad de 0.5 a 3 por ciento en peso basado en la composición de polímero total que es suficiente para aumentar la afinidad por al menos una tinta; cuyas composiciones son útiles para hacer películas monocapa más imprimibles que una película de las mismas dimensiones físicas y composición de copolímero de cloruro de vinilideno, pero sin ninguna de estas 2 características de composición. Es sorprendente que estas características de composición den como resultado una impresión mejorada. Se informa que los polímeros metacrílicos disminuyen la adhesión a metales en referencias tales como la Patente de los Estados Unidos 5,202,188 y la Patente de los Estados Unidos 5,759,702 y se conoce como un agente lubricante en referencias tales como la Patente de Estados Unidos 5,679,465. Se informan polímeros de cloruro de vinilo de bajo peso molecular para su uso en mejorar la resistencia de las bolsas y sus sellos en la Patente de los Estados Unidos 3,275,716. El aceite de soja epoxidado se ha utilizado en grandes concentraciones en películas de polímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo que se adhieren satisfactoriamente a tintas de baja viscosidad.

a. En el primer aspecto, esta invención es un artículo que comprende una superficie de polímero como al menos una parte de su superficie, en el que el artículo comprende al menos una película o lámina monocapa, película multicapa, lámina o laminado, un artículo moldeado o fabricado, o un artículo recubierto y en el que la superficie del polímero se puede preparar a partir de una composición de polímero que comprende

(a) al menos un interpolímero de polímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo que tiene de 3.4 a 6.7 por ciento molar de unidades mer de acrilato de alquilo en el polímero; y

al menos un plastificante epoxídico, al menos un plastificante de éster y al menos un polímero metacrílico según se reivindica en la reivindicación 1. El polímero metacrílico se forma preferiblemente a partir de una composición monomérica (es decir, que tiene unidades mer procedente de una composición monomérica) que consiste esencialmente en monómeros de éster de metacrilato de alquilo, monómeros de éster de acrilato de alquilo, monómeros estirénicos o una combinación de los mismos en una cantidad suficiente para lograr una mejor afinidad por la tinta que la que se logra en su ausencia sustancial.

La composición incluye opcionalmente aditivos además de los enumerados; sin embargo, los porcentajes en peso son los determinados del peso del interpolímero de cloruro de vinilideno y los tipos enumerados de aditivos, cuando están presentes, incluyendo más de uno o más de cada tipo de plastificante, polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular, polímero de metacrilato o combinación de estos.

En una realización, la invención incluye películas monocapa hechas a partir de la composición según la práctica de la invención y artículos que comprenden la película, particularmente películas y artículos impresos. En un tercer aspecto, la invención incluye películas multicapa que tienen una capa exterior o externa que comprende una composición según la práctica de la invención y artículos que comprenden la película, particularmente películas y artículos impresos. En estas realizaciones, los artículos son preferiblemente paquetes o partes de los mismos, tales como embalaje, envolturas de salchichas, bolsas y otros recipientes. Adicionalmente, la invención incluye un artículo que tiene una superficie en la que al menos una parte de la superficie comprende una composición de acuerdo con la práctica de la invención. La invención preferiblemente comprende una superficie de polímero que comprende al menos una composición según la práctica de la invención que tiene tinta sobre la misma, preferiblemente con la tinta seca, más preferiblemente en forma de impresión.

Descripción detallada de la invención

Definición de términos:

El término "impresión", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a cualquier proceso de aplicación de tinta a una superficie de modo que cualquier diseño intencional, por ejemplo, uno o más símbolos, letras, números, imágenes o similares permanezcan en la superficie. En la práctica de la invención, se prefiere la impresión flexográfica o por rotograbado.

En la impresión por rotograbado, la tinta se aplica directamente al cilindro y desde el cilindro se transfiere al sustrato. Los cilindros rotan en un baño de tinta donde cada celda del diseño se inunda con tinta. Una cuchilla tangente está en ángulo contra el cilindro para limpiar el exceso de tinta, dejando tinta solo en los pozos de la celda. La presión de los rodillos de impresión extrae/fuerza la tinta de la cavidad de la celda y la transfiere al sustrato.

En la impresión flexográfica, la tinta se aplica desde un cilindro de placa al sustrato. La presión de una impresión o rodillo de respaldo fuerza al sustrato a entrar en contacto con el cilindro de la placa cubierto con tinta. La tinta se transfiere al sustrato debido a una diferencia entre la tensión superficial de la tinta líquida y la energía superficial del sustrato. Un cilindro dosificador conocido como rodillo anilox aplica tinta al cilindro de la placa. El rodillo anilox gira en una bandeja de tinta. En algunos casos, se usa una cuchilla tangente para eliminar el exceso de tinta del rodillo anilox.

El término "tinta" como se usa en el presente documento se refiere a un fluido compuesto por colorantes y vehículos. El colorante es un tinte o pigmento. El vehículo es la porción de tinta que transporta el colorante del depósito de tinta al sustrato. El vehículo incluye opcionalmente resinas, aditivos y solventes. En la práctica de la invención, la tinta es preferiblemente una tinta a base de disolvente, en contraste con una tinta acuosa en la que el componente fluido es acuoso. La resina del vehículo se disuelve en el disolvente del vehículo. El solvente se elimina durante el secado y la resina une el colorante al sustrato. Se usa para escribir, imprimir y similares. Las tintas flexográficas son muy similares a las tintas de huecograbado utilizadas en los envases. Se secan rápidamente y tienen una baja viscosidad, es decir, una viscosidad inferior a la viscosidad de las tintas litográficas comunes. Estas tintas están formuladas para descansar sobre la superficie de sustratos no absorbentes y solidificarse cuando se eliminan los solventes. Los solventes se eliminan con calor, a menudo con aire de convección caliente, aplicado entre las unidades de impresión y en un secador de túnel después de la última unidad de impresión. Tales tintas flexográficas y de huecograbado son preferidas en la práctica de la invención.

El término "afinidad por la tinta" o "adhesión a la tinta" como se usa en el presente documento describe la propiedad de una superficie, a saber, la capacidad de retener tinta o la tendencia de la misma a permanecer en la superficie,

especialmente en presencia de frotamiento u otros medios que podría eliminarla. Los procedimientos de prueba se describen en Flexography Principles and Practices, 4ª edición, publicado por la fundación de Flexographic Technical Association, páginas 354-358 (1991). Se utilizan pruebas de adhesión a la cinta, pruebas de resistencia al rayado y al frote. Las pruebas particularmente apropiadas para la presente invención se describen con más detalle a continuación en los ejemplos de la invención. Para que una prueba refleje con exactitud las diferencias en afinidad o adhesión a la tinta, la tinta utilizada para la prueba no debe, por sí misma, tener suficiente afinidad para que la superficie se imprima para enmascarar las diferencias en la afinidad de la superficie. Preferiblemente, la tinta utilizada para la prueba exhibirá a lo sumo aproximadamente 80 por ciento de adhesión a la superficie que se va a ensayar que tenga menos afinidad por esa tinta, de lo contrario, la medición del rendimiento relativo es difícil.

El término “plastificante” como se usa en el presente documento se refiere a una sustancia o material incorporado en una composición de polímero para aumentar la flexibilidad, ductilidad o suavidad del polímero o un producto final fabricado a partir de él, por ejemplo, una película o fibra. Generalmente, un plastificante reduce la temperatura de transición vítrea del plástico, haciéndolo más suave. Sin embargo, la resistencia y la dureza a menudo disminuyen como resultado del plastificante agregado.

“Película” se refiere a una lámina, red no tejida o tejida o combinaciones de las mismas, que tienen dimensiones de longitud y anchura y que tiene dos superficies principales con un espesor entre ellas. Una película puede ser una película monocapa (que tiene solo una capa) o una película multicapa (que tiene dos o más capas). Una película multicapa se compone de más de una capa compuesta preferiblemente de al menos dos composiciones diferentes, extendiendo ventajosamente sustancialmente las dimensiones de longitud y anchura de la película. Las capas de una película multicapa generalmente se unen mediante uno o más de los siguientes métodos: laminación, coextrusión, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por deposición en fase de vapor, revestimiento con disolvente, revestimiento por emulsión o revestimiento por suspensión. Una película, en la mayoría de los casos, tiene un grosor de hasta aproximadamente 20 mils (5×10^{-4} m). El término película tal como se usa en el presente documento para describir la presente invención también incluye un recubrimiento.

“Capa” significa en la presente memoria un miembro o componente que forma todo o una fracción del grosor de una estructura en la que el componente es preferiblemente sustancialmente coextensivo con la estructura y tiene una composición sustancialmente uniforme.

El término “película monocapa” como se usa en el presente documento significa una película que tiene una capa. Opcionalmente, sin embargo, se usa 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 monocapa, por ejemplo, formado por un proceso de doble burbuja en lugar de un proceso de coextrusión, incluso si dos capas de una composición según la práctica de la invención se usan 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 que forma parte. Para los fines de esta invención, una película que es monocapa cuando se produce se considera monocapa incluso cuando se usa en un envase que puede implicar adyacencia, adherencia o ambos a otros materiales.

“Extrusión” y “extruir” se refieren al proceso de formación de formas continuas al forzar un material plástico fundido a través de un troquel, seguido de enfriamiento o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través del troquel, el material polimérico de relativamente alta viscosidad se alimenta a un tornillo giratorio, que lo fuerza a través del troquel.

“Coextrusión” y “coextruir” se refieren al proceso de extrusión de dos o más materiales a través de un solo troquel con dos o más orificios dispuestos de modo que los extruidos se fusionen y suelden en una estructura laminar antes de enfriar o poner a enfriar, es decir, apagar. La coextrusión se emplea a menudo como un aspecto de otros procesos, por ejemplo, en procesos de soplado de película, película de fundición y recubrimiento por extrusión.

El término “superficie” se usa para referirse a una cara externa o exterior de un objeto, un límite de una figura tridimensional (que incluye una película). Para los fines de esta invención, una parte de la superficie completa de un objeto también se denomina superficie. Además, para los propósitos de describir la presente invención, el término superficie se aplicará incluso después de que una superficie una vez expuesta haya recibido impresión o posiblemente un recubrimiento, por ejemplo, sobre una tinta, con la excepción de que las superficies expuestas (es decir, antes de tales recubrimientos) debe usarse para las pruebas de afinidad o adhesión a la tinta. De forma similar, cuando una superficie se recubre con una composición según la práctica de la invención antes de imprimirse, el límite externo de ese recubrimiento se denomina superficie para los fines de la invención y se debe usar para probar la afinidad relativa por la tinta.

El término “adyuvante de procesamiento” tal como se usa en el presente documento se refiere a aditivos útiles para mejorar la extrusión de un polímero para formar una película u otra forma, por lo tanto, adyuvantes de procesamiento por extrusión.

El "peso molecular" se usa en este documento para designar el peso molecular promedio en peso en Dalton. Se mide, por ejemplo, en el caso de polímeros de cloruro de vinilideno, mediante cromatografía de exclusión por tamaño usando calibración de poliestireno. La preparación de la muestra incluye disolver una muestra de resina de cloruro de polivinilideno en tetrahidrofurano (THF) a 50°C. Las muestras de resina que contienen más de aproximadamente 94% de cloruro de vinilideno no se disuelven fácilmente a esta temperatura y disolverse a temperatura elevada puede provocar la 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 predisuelven como una solución al 1 por ciento (%), en THF inhibido a 63°C. Las muestras se pueden disolver a 83°C durante 4 horas sin pérdida del peso molecular, aunque minimizar el tiempo y la temperatura de disolución, es deseable. Después, los polímeros se analizan para la determinación del peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando el software Polymer Laboratories en un cromatógrafo Hewlett Packard 1100 equipado con dos columnas en serie. Estas columnas contienen perlas de copolímero de estireno/divinilbenceno de 5 µm comercializadas por Polymer Laboratories bajo la designación comercial PLGel 5µ MIXED-C. El disolvente es HPLC purgado con nitrógeno de grado THF. El caudal es de 1.0 mililitro/minuto y el tamaño de la inyección es de 50 microlitros. La determinación del peso molecular se deduce usando diez patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares (disponibles comercialmente en Polymer Labs con la designación de nombre comercial Narrow PS establecida (~3,000,000 a 2000 Mp)) junto con sus volúmenes de elución.

Como se usa en el presente documento, el término "unidad mer" se refiere a la porción de un polímero derivado de una única molécula reactiva, una única molécula monomérica; por ejemplo, una unidad mer de etileno tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Como se usa en el presente documento, "polímero" es una molécula que tiene unidades mer de repetición de aproximadamente 100 o más moléculas de monómero, moléculas que son opcionalmente iguales o diferentes.

"Interpolímero" o "Copolímero" se refiere a un polímero que incluye unidades mer derivadas de al menos dos reactivos (normalmente monómeros) e incluye copolímeros aleatorios, bloqueados, segmentados, de injerto, etc., así como también terpolímeros, tetrapolímeros y trímeros y oligómeros.

Todos los porcentajes, cantidades preferidas o medidas, intervalos y puntos finales de la misma son inclusivos, es decir, "menos de aproximadamente 10" incluye 10 y 10. "Al menos" es, por lo tanto, equivalente a "mayor que o igual a", y "como máximo" es, por lo tanto, equivalente "a menor que o igual a". A menos que se indique lo contrario, los números en este documento no tienen más precisión que la indicada. Por lo tanto, "115" incluye al menos de 114.5 a 115.49. Además, todas las listas incluyen combinaciones de dos o más miembros de la lista. Todos los rangos de 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 que o igual a" son intervalos preferidos sin importar el grado relativo de preferencia indicado para cada parámetro. Por lo tanto, un rango que tiene un límite inferior ventajoso combinado con un límite superior más preferido es un rango preferido para la práctica de esta invención. Todas las cantidades, relaciones, proporciones y otras medidas son en peso, a menos que se indique lo contrario, implícitamente desde el contexto, o habitual en la técnica. la secuencia en la cual los pasos se discuten aquí. Además, los pasos se producen opcionalmente por separado, simultáneamente o con superposición en el tiempo. Por ejemplo, pasos tales como calentar y mezclar son a menudo separados, simultáneos o parcialmente solapados en el tiempo en la técnica. A menos que se indique lo contrario, cuando un elemento, material o paso capaz de causar efectos no deseados está presente en cantidades o en una forma tal que esta no causa el efecto a un grado inaceptable, se considera sustancialmente ausente para la práctica de esta invención. Además, los términos "inaceptable" e "inaceptablemente" se utilizan para referirse a la desviación de lo que puede ser comercialmente útil, de otro modo útil en una situación dada, o fuera de límites predeterminados, cuyos límites varían según situaciones y aplicaciones específicas, y se pueden establecer por predeterminación, como las especificaciones de rendimiento. Aquellos expertos en la técnica reconocen que los límites aceptables varían con el equipo, las condiciones, las aplicaciones y otras variables, pero pueden ser determinado sin excesiva experimentación en cada situación donde sean aplicables. En algunos casos, variación o la desviación en un parámetro puede ser aceptable para lograr otro fin deseable.

El término "que comprende", es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos, materiales, procedimientos o pasos adicionales no enumerados, independientemente de que sean o no los mismos divulgado aquí. El término "que consiste esencialmente en" indica que, además de los elementos, materiales, procedimientos o pasos especificados; los elementos no enumerados, los procedimientos o pasos de materiales están opcionalmente presentes en cantidades que no afectan inaceptablemente materialmente al menos una característica básica y novedosa de la materia objeto. El término "que consiste en" indica que solo están presentes los elementos, materiales, procedimientos o pasos, excepto en un grado que no tiene un efecto apreciable, por lo tanto, están sustancialmente ausentes.

El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación de algunos o todos los miembros enumerados.

Las expresiones de temperatura son opcionalmente en términos de grados Fahrenheit (°F) junto con su equivalente en grados centígrados (°C) o, más típicamente, en grados centígrados (°C) solos.

Esta invención es aplicable a polímeros de acrilato de alquilo/cloruro de vinilideno (acrilato PVDC). El polímero de cloruro de vinilideno tiene unidades monoméricas (unidades mer) de cloruro de vinilideno y al menos un acrilato de alquilo. Dichos acrilatos de alquilo incluyen preferiblemente 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, más preferiblemente acrilato de metilo. En una realización alternativa, el polímero de cloruro de vinilideno también tiene opcionalmente al menos un monómero monoinsaturado adicional polimerizable con cloruro de vinilideno y un acrilato de alquilo, tal como metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y combinaciones de los mismos, preferiblemente metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo o combinaciones de los mismos.

El acrilato de alquilo está presente en cantidades (en porcentaje molar basadas en el peso total del polímero) de al menos aproximadamente 3.4, preferiblemente presente en cantidades de al menos 3.9, más preferiblemente al menos 4.5 y lo más preferiblemente al menos 4.7. Independientemente, el acrilato de alquilo se presenta en cantidades de como máximo 6.7, preferiblemente como máximo 6.5, más preferiblemente como máximo 6.3 y lo más preferiblemente como máximo 6.0 por ciento molar de polímero. El resto del contenido de monómero del polímero de cloruro de vinilideno es preferiblemente cloruro de vinilideno, pero en una realización alternativa un segundo acrilato de alquilo está presente en una cantidad menor que la del primer acrilato de alquilo, preferiblemente acrilato de butilo cuando el primer acrilato de alquilo es acrilato de metilo. Las preferencias para las cantidades de acrilatos de alquilo combinados son las enumeradas previamente para el acrilato de alquilo. En una segunda alternativa, pero no preferida, la realización de al menos un monómero monoinsaturado adicional polimerizable con cloruro de vinilideno y al menos un acrilato de alquilo, opcionalmente presente en cantidades menores que las cantidades de acrilato de alquilo, preferiblemente como máximo 5.5, más preferiblemente como máximo 2.0 y lo más preferiblemente como máximo 1.0 por ciento molar basado en el peso del polímero total.

El cloruro de vinilideno y el comonómero o sus combinaciones se combinan convenientemente mediante polimerización, preferiblemente polimerización 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 efectivas para la polimerización de los mismos. La polimerización le corresponde al experto en la técnica tal como se enseña en la patente de EE.UU. No. 2,968,651, la patente de EE.UU. No. 3,007,903, la patente de EE.UU. No. 3,879,359, y la patente de EE.UU. No. 6,627,679 excepto que se usan monómeros específicos y composiciones de monómeros necesarias para conseguir las composiciones de polímero deseadas junto con selecciones específicas de condiciones de polimerización que incluyen; tiempo, temperatura, iniciadores para alcanzar los pesos moleculares deseados.

Ventajosamente, la polimerización se lleva a cabo de manera que el polímero de cloruro de vinilideno tenga un peso molecular promedio en peso ventajoso para la viscosidad efectiva durante la extrusión, la durabilidad de la película y la productividad de fabricación. El peso molecular en exceso de lo que es ventajoso para la viscosidad y la durabilidad reduce la productividad de fabricación. El peso molecular es ventajosamente al menos 50,000, preferiblemente al menos 70,000, más preferiblemente al menos 80,000, lo más preferiblemente al menos 90,000 Dalton. El peso molecular es preferiblemente como máximo 200,000, más preferiblemente como máximo 150,000, lo más preferiblemente como máximo 130,000.

Las composiciones que contienen al menos un copolímero de cloruro de vinilideno según la práctica de la invención contienen al menos 2 plastificantes. Al menos uno de los plastificantes es preferiblemente un plastificante epoxídico, es decir, un plastificante que tiene al menos un grupo epoxi por molécula. Los plastificantes epoxídicos incluyen aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceites vegetales epoxidados y otros triglicéridos epoxidados y combinaciones de los mismos, preferiblemente aceites vegetales epoxidados, aceite de linaza epoxidado, aceite de soja epoxidado y combinaciones de los mismos, más preferiblemente aceite de soja epoxidado. Al menos un plastificante no es un plastificante epoxídico y es más preferiblemente un plastificante de éster, más preferiblemente un plastificante de éster alifático. Los plastificantes de éster incluyen sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo (ATBC), otros ésteres de citrato, otros aceites de ésteres poliméricos o de alto peso molecular, que tienen ventajosamente un peso molecular de al menos aproximadamente 300 y combinaciones de los mismos, preferiblemente sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo y combinaciones de los mismos, más preferiblemente sebacato de dibutilo.

La cantidad total de plastificantes es al menos 4, preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 6 por ciento, y como máximo 9, preferiblemente como máximo 8, lo más preferiblemente como máximo 7 por ciento de plastificante basado en el peso total de la composición de cloruro de polivinilideno. De esto, una cantidad de como máximo 3.5, preferiblemente como máximo 3.0, lo más preferiblemente como máximo 2.5 o independientemente al menos 0.5, preferiblemente al menos 1.0, lo más preferiblemente al menos 1.5 por ciento basado en el peso total de la composición de cloruro de polivinilideno preferiblemente plastificante de aceite epoxidado. En la práctica de la invención, están presentes al menos dos tipos de plastificantes, al menos un plastificante epoxídico y al menos un plastificante éster. El plastificante de éster o la combinación de plastificantes de éster constituye preferiblemente el resto de la cantidad preferida de plastificante total.

Además, la práctica de la invención implica la adición de polímero metacrílico para lograr más afinidad por la tinta que la que se logra en su ausencia sustancial, es decir, en la misma formulación excepto sin polímero metacrílico añadido.

El polímero metacrílico es un polímero que se puede preparar a partir de monómeros que comprenden al menos un monómero de metacrilato de alquilo, o una combinación de los mismos, opcionalmente con al menos un acrilato de alquilo o monómero estirénico o una combinación de los mismos; es decir, que tienen unidades mer del monómero o monómeros de metacrilato de alquilo y opcionalmente monómero o monómeros de acrilato de alquilo. Preferiblemente, el polímero metacrílico comprende metacrilato de metilo, más preferiblemente en una cantidad de al menos 30, más preferiblemente al menos 40, lo más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso, y al menos un éster alquílico metacrílico o acrílico o monómero estirénico o una combinación de los mismos, más preferiblemente que comprende al menos un éster alquílico metacrílico o acrílico adicional. Los grupos alquilo de los monómeros de acrilato y metacrilato de alquilo tienen al menos 1 átomo de carbono, o independientemente preferiblemente como máximo 16 átomos de carbono, más preferiblemente como mucho 8, lo más preferiblemente como máximo 4 átomos de carbono. Los monómeros de éster de metacrilato y de acrilato preferidos, especialmente para la copolimerización o interpolimerización con metacrilato de metilo incluyen monómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y combinaciones de los mismos. Los monómeros estirénicos preferidos incluyen monómeros tales como estireno, alfa-metilestireno, parametilestireno, paratercbutilestireno y combinaciones de los mismos. Los monómeros de metacrilato y acrilato y combinaciones de los mismos son más preferidos.

El polímero metacrílico tiene ventajosamente un peso molecular eficaz para mejorar la afinidad por la tinta, preferiblemente un peso molecular de al menos 100.000, más preferiblemente al menos 150.000 y lo más preferiblemente al menos 200.000, o preferiblemente de manera preferida como máximo 4.000.000, más preferiblemente como mucho 700.000, más preferiblemente a lo sumo 400.000 Dalton. De forma similar, la temperatura de transición vítrea está ventajosamente en un intervalo eficaz para aumentar la afinidad por la tinta. El polímero metacrílico preferiblemente tiene al menos una temperatura de transición vítrea de menos de 105°C, más preferiblemente menos de 95°C, o independientemente preferiblemente al menos 30°C. Más preferiblemente, el polímero metacrílico tiene una temperatura de transición vítrea entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 105°C, más preferiblemente entre 30°C y 95°C y una segunda temperatura de transición vítrea, que más preferiblemente es inferior a 40°C, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 30°C. Los polímeros metacrílicos se producen preferiblemente mediante polimerización en emulsión y son opcionalmente copolímeros aleatorios o segmentados que conducen a una o más temperaturas de transición vítrea.

En la práctica de la presente invención, el polímero metacrílico está presente en una cantidad efectiva para lograr una mejor afinidad por la tinta que la que se logra en su ausencia sustancial, es decir, en la misma formulación, excepto sin polímero metacrílico añadido. La cantidad es al menos 0.5 por ciento, más preferiblemente al menos 0.75 por ciento, más preferiblemente al menos 1.0 por ciento e independientemente a lo sumo 3.5 por ciento, más preferiblemente a lo sumo 3.0 por ciento, lo más preferiblemente a lo sumo 2.5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de polímero de cloruro de vinilideno que incluye aditivos y polímero metacrílico.

El polímero metacrílico se añade opcionalmente y se mezcla con el polímero de cloruro de vinilideno cuando los otros aditivos se añaden, por ejemplo, por mezcla mecánica, o se coagulan sobre el polímero de cloruro de polivinilideno como lo entenderá un experto en la técnica y se describe en la patente de los EE.UU. 6,627,679. Otros aditivos se combinan opcionalmente con el polímero metacrílico y se coagulan sobre el polímero de cloruro de vinilideno con este como se describe en la patente de los Estados Unidos 6,627,679.

Las composiciones útiles en la práctica de la invención, en algunas realizaciones, incluyen al menos un polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular útil para aumentar la afinidad por la tinta. El polímero de cloruro de vinilo es un polímero de preferiblemente al menos aproximadamente 60, más preferiblemente al menos aproximadamente 70 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de cloruro de vinilo copolimerizado con al menos un comonómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el cloruro de vinilo, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en acetato de vinilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, etileno, monómero estirénico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, más preferiblemente de acetato de vinilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, etileno, monómero estirénico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y combinaciones de los mismos; y lo más preferiblemente acetato de vinilo, donde el comonómero o combinación de los mismos está presente en una cantidad de preferiblemente al menos aproximadamente 5, más preferiblemente al menos aproximadamente 7, lo más preferiblemente al menos aproximadamente 10 o independientemente preferiblemente como máximo aproximadamente 40, más preferiblemente a lo sumo aproximadamente 30, lo más preferiblemente como máximo aproximadamente 20 por ciento en peso del polímero total de cloruro de vinilo de bajo peso molecular.

El polímero de cloruro de vinilo tiene preferiblemente un peso molecular efectivo para aumentar la afinidad de la composición de polímero de acuerdo con la práctica de la invención para tinta. El peso molecular es preferiblemente al menos 10.000, más preferiblemente al menos 15.000, lo más preferiblemente al menos 20.000, e independientemente como mucho 70.000, más preferiblemente como máximo 50.000, lo más preferiblemente como

máximo 30.000 Dalton. Tales polímeros de cloruro de vinilo también se denominan en lo sucesivo “polímeros de cloruro de vinilo de bajo peso molecular”.

5 El polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular o combinación del mismo, cuando se usa, se usa en una cantidad efectiva para aumentar la afinidad de la composición a la tinta en comparación con la misma composición excepto sin el polímero de cloruro de vinilo o la combinación de polímeros de cloruro de vinilo, en una cantidad de al menos 0.5, más preferiblemente al menos 0.75, lo más preferiblemente al menos 1.0 e independientemente a lo sumo 3, más preferiblemente a lo sumo 2.7, lo más preferiblemente a lo sumo 2.5 por ciento en peso de la composición total de polímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo. El polímero de cloruro de vinilo, como el polímero metacrílico, se agrega por medios que corresponden al experto en la técnica para combinar aditivos con polímeros tales como por mezcla mecánica.

15 Una variedad de otros aditivos que corresponden al experto en la técnica se incorpora opcionalmente en el polímero de cloruro de vinilideno. El tipo y la cantidad de aditivos dependerán de varios factores. Uno de esos factores es el uso previsto de la composición. Un segundo factor es la tolerancia de la composición para los aditivos. Es decir, la cantidad de aditivo que se puede agregar antes de que las propiedades físicas de las mezclas se vean negativamente afectadas hasta un nivel inaceptable. Otros factores son evidentes para los expertos en la técnica de formulación y composición de polímeros.

20 Los aditivos a modo de ejemplo incluyen estabilizadores de calor o térmicos, captadores de ácidos, pigmentos, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, rellenos y antioxidantes. Cada uno de estos aditivos corresponde al experto en la técnica y varios tipos de cada uno están disponibles comercialmente. Preferiblemente, la composición polimérica de cloruro de vinilideno, además de los aditivos de acuerdo con la práctica de la invención, contiene solo aditivos usados comúnmente tales como los tipos enumerados.

25 Los lubricantes ilustrativos incluyen ácidos grasos, tales como ácido esteárico; ésteres, tales como ésteres grasos, ésteres de cera, ésteres de glicol y ésteres de alcohol graso; alcoholes grasos, tales como alcohol n-estearílico; amidas grasas, tales como N,N'-etilen bis estearamida; sal metálica de ácidos grasos, tal como estearato de calcio y estearato de magnesio; y ceras de poliolefina, tales polietileno parafínico y oxidado. Las ceras de parafina y polietileno y sus propiedades y síntesis se describen en 24 Kirk-Othmer Encvc. Chem. Tech. 3^a Ed., Waxes, en 473-77 (J. Wiley & Sons 1980).

35 Los aditivos, incluidos plastificantes, polímeros metacrílicos y polímeros de cloruro de vinilo, se incorporan convenientemente en composiciones de interpolímero de cloruro de vinilideno usando cualquier proceso de mezcla que no tenga efectos adversos sustanciales sobre el polímero o aditivos de cloruro de vinilideno, preferiblemente técnicas de mezcla en seco, alternativamente mezclas de fusión u otros medios que corresponden al experto en la técnica. Está dentro de la práctica de la invención incorporar aditivos y componentes con el polímero y otros aditivos en cualquier secuencia. Los métodos preferidos para combinar componentes incluyen mezcla in situ de aditivos en el tren de polimerización durante las etapas de polimerización o acabado del interpolímero de cloruro de vinilideno, mezcla en seco del polímero de vinilideno acabado con los aditivos en una operación de reacción posterior con mezcladores de diversas configuraciones e intensidad de mezclas, mezcla por fusión o aditivos de coalimentación y el interpolímero de vinilideno directamente a un extrusor y similares y combinaciones de los mismos.

45 Composiciones del polímero de cloruro de polivinilideno/acrilato de alquilo como se describió anteriormente que comprenden uno o más de (1) al menos un polímero metacrílico como se describió previamente; (2) al menos un cloruro de vinilo de bajo peso molecular como se describió previamente; Las composiciones poliméricas de cloruro de vinilideno se usan para preparar películas monocapa, particularmente películas monocapa que son imprimibles o se imprimen. Tales películas monocapa son útiles en muchas aplicaciones que incluyen, por ejemplo, envases, recipientes, láminas, laminados y similares o combinaciones de los mismos. En realizaciones alternativas, la composición de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo es útil para formar cualquier artículo que incluya una película, lámina o artículo monocapa o multicapa que tenga la composición en una superficie externa o exterior de la misma (en lo sucesivo, superficie de cloruro de vinilideno), preferiblemente en la que la superficie de cloruro de vinilideno sea impresa. Dichos artículos corresponden al experto en la técnica, hechos usando técnicas tales como moldeo, coextrusión, revestimiento por extrusión, recubrimiento por deposición en fase de vapor, recubrimiento con disolvente, recubrimiento con emulsión o recubrimiento con suspensión, laminación y similares. Adicionalmente, las composiciones poliméricas de cloruro de vinilideno según la práctica de la invención, debido a que tienen mayor afinidad por materiales tales como tintas, especialmente sustancias polares, son útiles para la laminación, recubrimiento, coextrusión, preferiblemente cuando la composición polimérica de cloruro de vinilideno contacta una sustancia polar tales como poliuretano, poliéster, acrilatos o copolímeros acrílicos y similares.

60 En la realización preferida en la que el artículo es una película, preferiblemente una película monocapa, la película tiene ventajosamente un espesor de al menos aproximadamente 1 micrómetro (1×10^{-6} m), preferiblemente al menos aproximadamente 5 micrómetros (5×10^{-6} m), más preferiblemente al menos aproximadamente 7 micrómetros (7×10^{-6} m), lo más preferiblemente al menos aproximadamente 20 micrómetros (20×10^{-6} m). En la mayoría de las aplicaciones comunes, el espesor es ventajosamente como máximo de aproximadamente 500 micrómetros ($500 \times$

1010⁻⁶ m), preferiblemente como máximo aproximadamente 300 micrómetros (300 x 1010⁻⁶ m), más preferiblemente como máximo aproximadamente 150 micrómetros (150 x 1010⁻⁶ m).

5 La composición se usa para preparar una película mediante al menos un método de formación de película que
 10 corresponde al experto 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, más preferiblemente un método de
 película soplada de monocapa comúnmente conocido por los expertos en la técnica como el método de doble burbuja.
 Por ejemplo, los procesos dentro de la habilidad en la técnica para formar películas incluyen los descritos en A. T.
 15 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, págs. 912-913 y referencias citadas en este documento. En una realización, el método de soplado de
 película incluye preferiblemente las etapas de (a) suministrar una composición de acuerdo con la práctica de la
 invención; (b) extruir la composición a través de una matriz anular en forma de tubo; (c) apagar el tubo extruido en un
 20 baño de agua fría; y (d) colapsar el tubo en forma de cinta, preferiblemente usando un conjunto de rodillos de presión,
 preferiblemente en el fondo del tanque frío. En una realización, el tamaño de este tubo y la anchura de la cinta
 colapsada se proporciona mediante un volumen de fluido (denominado fluido de calce) que se mantiene dentro de
 este tubo extruido mediante el conjunto de rodillos de presión. El tubo extruido con el fluido de calce en su interior,
 antes de colapsarse con los rodillos de presión del tanque frío, es la primera burbuja del proceso de "doble burbuja".
 La temperatura del tanque frío se elige preferiblemente para optimizar la nucleación por cristalización del copolímero
 de poli (cloruro de vinilideno). La cinta colapsada se recalienta cuando sale del tanque de agua fría al pasar a través
 25 de un tanque de agua caliente, para calentarla a una temperatura que sea propicia para el crecimiento del núcleo
 cristalino durante el siguiente paso de soplado de burbujas. Luego se forma una burbuja estable de la composición en
 una película atrapando aire para abrir la cinta colapsada que sale del tanque caliente. Esta burbuja expandida de la
 película final es la segunda burbuja del proceso de doble burbuja. La burbuja de la película se colapsa y se enrolla en
 al menos un rollo. En una realización preferida, los pasos incluyen el paso (a) y al menos tres de los pasos (b) a (i) de:
 (a) suministrar una composición de acuerdo con la práctica de la invención, (b) extruir la composición en una forma de
 tubo, (c) dimensionar el tubo para alcanzar la anchura deseada de la cinta colapsada usando un volumen de fluido
 contenido en el tubo extruido (d) apagar el tubo extruido, (e) colapsar el tubo en forma de cinta, (f) recalentar la cinta
 colapsada en un tanque caliente, (g) formar una burbuja de la composición, (h) colapsar la burbuja de la película, e (i)
 30 enrollar la película resultante en al menos un rollo. El término "burbuja estable" significa una burbuja que no varía
 inaceptablemente en tamaño o forma con el tiempo en la segunda burbuja del proceso.

En una realización preferida, la película, particularmente una película monocapa, es útil para fabricar al menos una
 35 envoltura de salchicha, a menudo referida como un "tripa". Una envoltura para salchichas utiliza tales propiedades de
 las composiciones de acuerdo con la práctica de la invención como durabilidad de la película, propiedades de barrera,
 contracción y adhesividad al contenido de la envoltura. En una realización, la película se contrae cuando se calienta
 para ajustarse herméticamente a los contenidos y se adhiere suficientemente para evitar burbujas que podrían
 conducir al deterioro de los contenidos. Hacer cubiertas de salchichas comprende ventajosamente (a) doblar una tira
 40 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
 preferiblemente regulares. La formación de cubiertas de salchichas corresponde de cualquier modo al experto en la
 técnica, por ejemplo, como se enseña en los documentos US 6,713,105 B1 y la patente europea 0029316 A1.

Mientras que las composiciones de acuerdo con la práctica de la invención preferiblemente tienen una mayor afinidad
 45 por la tinta, se cree que las mismas propiedades dan como resultado una afinidad mejorada para revestimientos
 distintos de tinta, a capas de polímero adyacentes, por ejemplo, aplicadas por laminación, a sustratos y en coextrusión.

Los objetos y ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Los materiales
 50 particulares y las cantidades de los mismos, así como otras condiciones y detalles, mencionados en estos ejemplos
 son ilustrativos de la invención completa. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes y
 relaciones son en peso. Los ejemplos de la invención se designan numéricamente mientras que las muestras
 comparativas, que no son ejemplos de la invención, se designan alfabéticamente.

Ejemplos y muestra comparativa:

55 Muestra comparativa A y 1 y ejemplos 2-7

Se prepara un copolímero de 94.6 por ciento en molar de cloruro de vinilideno y 5.4 por ciento molar de acrilato de
 60 metilo y sus películas usando los procedimientos descritos en el documento WO2006044113 A1, especialmente el
 Ejemplo 1, (Publicación de Estados Unidos 2009 123678 A1 excepto que el comonomero es 5.4 por ciento molar de
 acrilato de metilo y que los aditivos están ajustados como se indica en la Tabla 1. En la Tabla 1, todos los aditivos al
 polímero excepto plastificantes, polímeros de metacrilato y polímeros de cloruro de vinilo son denominadas adyuvantes
 de procesamiento. Las cantidades de aceite de soja epoxidado son cantidades totales que incluyen la restante de la
 polimerización (0.15%) y la que se agrega al polímero. La cantidad de plastificante de éster indicada en la Tabla 1 se
 65 agrega a la composición de polímero como sebacato de dibutilo. (DBS). El polímero de metacrilato es un polímero de
 19 por ciento en peso de acrilato de butilo, 29 por ciento en peso de metacrilato de butilo y 53 por ciento en peso de

metacrilato de metilo, con un error del 10 por ciento que tiene un peso molecular promedio de peso de 223,000, con una desviación estándar de 4000, comercialmente disponible de Arkema bajo la denominación comercial Plastistrength L 1000. El polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular es un polímero de 86 por ciento en peso de cloruro de vinilo y 14 por ciento en peso de acetato de vinilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 14,000 comercialmente disponible en el momento del experimento de The Dow Chemical Company bajo la designación comercial VYHH. Este polímero también se puede preparar como se describe en Encyclopedia of PVC, 2nd ed, vol. 1, pág. 213-215, publicado por Marcel Dekker inc., 1986. Esta referencia cita además los documentos US 2,064,565 y US 2,075,429. Las cantidades de plastificante, polímero de cloruro de vinilo y polímero metacrílico se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones PBDC probadas

Ejemplo (EX) o Muestra Comparativa* (CS)	% epoxi ESO	% éster DBS	% polímero de cloruro de vinilo	% polímero de metacrilato	Adyuvantes de Proceso
CS A*	4.9	2	0	0	si
CS* 1	1.15	4.25	0	0	si
EX 2	4.9	2	0	1	no
EX 3	3.15	3	0	1	no
EX 4	1.15	4.25	0	1	no
EX 5	3.15	3	0	2	no
CS* 6	3.15	3	2	0	si
EX 7	3.15	3	2	1	no

*La muestra comparativa no es un ejemplo de la invención.

Las películas extruidas se imprimen con tres tintas basadas en disolventes disponibles comercialmente en Jiaozuo Maoyuan Special ink Manufacturing Co., Ltd. Se sabe que estas tintas blancas, negras y rojas son conocidas por tener una adhesión relativamente pobre a las películas de copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, pero buena adhesión a copolímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo. Un Pamarco Hand Proofer con un rodillo anilox de 250 líneas se utiliza de acuerdo con las instrucciones del fabricante para imprimir las películas. Las muestras de película sin densidad de color uniforme se descartan.

Veinticuatro (24) horas después de la impresión, la adhesión de la tinta se prueba mediante adhesión de la cinta, resistencia a la fricción y pruebas de resistencia a los arañazos. Para la prueba de cinta, una tira de cinta comercialmente disponible de 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) bajo la designación comercial 3M No. 600, de aproximadamente 150 mm de longitud se aplica a la superficie impresa a mano y se alisa para eliminar el aire atrapado entre la cinta y la tinta. Después de 5 segundos, se retira la tira y se determina la cantidad de tinta eliminada inspeccionando visualmente la tinta en la cinta y comparándola con muestras impresas con cantidades conocidas de cobertura de tinta. Para la prueba de arañazo, la superficie impresa se araña frotando con el borde del índice de la uña con una fuerza de aproximadamente 3 Newtons aplicados a mano durante 10 rayados, en una sola dirección. La cantidad de pérdida se determina por inspección visual. Cualquier área que muestre la eliminación completa de la tinta sin deformación plástica de la película se considera una falla. Para la prueba de resistencia al frote, la superficie impresa se frota con un trozo de papel sin revestir, con un peso base de 34 gramos/metro², con una fuerza de aproximadamente 1500 gramos aplicada a través de la almohadilla del pulgar. La prueba consiste en 10 rayados en la misma dirección. La falla se define como la eliminación completa de tinta en cualquier parte del área que se frotó. Estas pruebas son como se describe en Flexography Principles and Practices, 4ª edición, publicado por la fundación de la Flexographic Technical Association, páginas 354-358 (1991) excepto que la prueba de adherencia de la cinta difiere de las pautas publicadas en que la cinta 3M No. 600 es usada en lugar de No. 610. La prueba de resistencia al frote difiere de las pautas publicadas en que el frotado es en una dirección solamente en lugar de oscilar hacia adelante y hacia atrás. Es más importante que tales detalles de la prueba sean consistentes a lo largo de una serie de pruebas, cuyos resultados se deben comparar, que los detalles se ajustan a las directrices publicadas ya que los resultados son comparativos.

Los resultados de la prueba de la cinta se muestran en la Tabla 2: la prueba de adhesión de la cinta se repite como en la Muestra Comparativa A con los resultados que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la prueba de adhesión de cinta

ES 2 681 798 T3

Ejemplo (EX) o Muestra comparativa* (CS)	Pérdida de tinta promedio %	Blanco %	Negro %	Rojo %
CS* A	83	90	80	80
CS* 1	62	90	80	15
EX 2	70	80	80	50
EX 3	28	3	20	60
EX 4	28	20	60	5
EX 5	32	80	5	10
CS* 6	67	90	80	30
EX 7	43	60	40	30
La muestra comparativa no es un ejemplo de la invención				

Los datos en la Tabla 2 muestran que el uso de menos del 4.9 por ciento en peso de plastificante epoxidado (usando un plastificante éster para completar la cantidad necesaria para alcanzar otras propiedades útiles) o el uso de polímero metacrílico incluso con 4.9 por ciento en peso de aceite de soja epoxidado, o el uso de un polímero de vinilo de bajo peso molecular resulta cada uno en una pérdida menor de tinta que el uso de un 4.9 por ciento en peso de aceite de soja epoxidado en combinación con otro plastificante en una composición de cloruro de vinilideno. Además, la variación en el uso de ayudas al proceso muestra que este resultado se obtiene ya sea que se utilicen ayudas de procesamiento comunes o no.

5

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un artículo que comprende una superficie polimérica como al menos una porción de su superficie, donde el artículo comprende al menos una película o lámina monocapa, película multicapa, lámina o laminado, un artículo moldeado o fabricado, o un artículo recubierto y en donde la superficie de polímero se puede preparar a partir de una composición polimérica de al menos un polímero de cloruro de vinilideno/acrilato de alquilo que tiene de 3.4 a 6.7 por ciento molar de unidades mer derivadas de al menos un monómero de acrilato de alquilo polimerizado con el cloruro de vinilideno; y que comprende:
- 10 al menos un plastificante epoxídico y al menos un plastificante éster, donde el plastificante éster o una combinación de los mismos se selecciona de sebacato de dibutilo, citrato de acetiltributilo (ATBC), ésteres de citrato, aceites de ésteres poliméricos o de alto peso molecular, y combinaciones de los mismos, y en donde la cantidad de plastificante total es de 4 a 9 por ciento en peso basado en la composición de polímero que incluye de 0.5 a 3.5 por ciento en peso basado en el peso de la composición de polímero de un plastificante epoxídico o combinación de plastificantes epoxídicos;
- 15 al menos un polímero metacrílico en una cantidad de 0.5 a 3.5 por ciento en peso basado en la composición total del polímero; y opcionalmente al menos un polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de como máximo 70,000 Dalton en una cantidad de 0.5 a 3 por ciento en peso basado en la composición total del polímero.
- 20 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el acrilato de alquilo es acrilato de metilo.
- 25 3. El artículo de la reivindicación 1, en el que al menos uno de (1) el polímero de cloruro de vinilo de bajo peso molecular está presente en una cantidad de 0.75 a 2.7 por ciento en peso basado en la composición de polímero total o (2) el polímero de metacrilato está presente en una cantidad de 0.75 a 3 por ciento en peso basado en la composición total del polímero.
- 30 4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero metacrílico tiene un peso molecular de 100.000 a 400.000 y es un copolímero de metacrilato de metilo y al menos uno de: un acrilato de alquilo, monómero metacrílico diferente, monómero estirénico o una combinación de los mismos en una cantidad de 50 a 70 por ciento en peso del polímero metacrílico.
- 35 5. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero de cloruro de vinilo tiene un peso molecular de 15,000 a 50,000 Dalton y un comonómero seleccionado de acetato de vinilo, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, etileno, monómero estirénico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y una combinación de estos.
- 40 6. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que tiene impresión sobre el mismo.
7. Un proceso de impresión que comprende aplicar tinta a una superficie del artículo de la reivindicación 1.