

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 594**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 27/08** (2006.01)

**C08F 214/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2014 PCT/US2014/060370**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15069418**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2014 E 14790933 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3068828**

54 Título: **Un proceso para producir un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno**

30 Prioridad:

**11.11.2013 US 201361902389 P**

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

**26.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEYER, DOUGLAS E. y  
JENKINS, STEVEN R.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 687 594 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Un proceso para producir un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno.

### 10 **Antecedentes de la invención**

Las películas co-extruídas que tienen una capa de heteropolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC) se usan como películas de barrera para evitar el paso de gases, en particular las películas de barrera frente a oxígeno y vapor de agua en el envasado de alimentos. Dichas películas de barrera pueden tener un espesor de 2 milésimas de pulgada (50,8 micrómetros) y pueden incluir además capas de poliolefinas. En dichas películas, la propiedad de barrera se confiere por parte de la capa de PVDC. En algunas aplicaciones, resulta útil disponer de un indicador que se distribuya de manera uniforme en la capa de PVDC. En muchos plásticos, los indicadores que se pueden detectar por medio de espectroscopia, se añaden por medio de formación de compuestos en masa fundida. Dicho método de adición de los indicadores no resulta útil para los heteropolímeros basados en cloruro de vinilideno debido a que la etapa de mezcla en masa fundida provoca degradación no deseada, amarilleo y formación de lunares negros dentro del heteropolímero. Además, la etapa de mezcla en masa fundida resulta costosa. Se pueden añadir indicadores a los heteropolímeros basados en cloruro de vinilideno por medio de mezcla en seco. Sin embargo, cuando se añade de esta forma, el indicador no se distribuye de manera uniforme por todo el heteropolímero y además es susceptible de segregación. Finalmente, la mezcla en seco también resulta costosa. Por lo tanto, sería deseable un método rentable de distribuir de manera uniforme un indicador en PVDC.

### 25 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno. La presente invención proporciona un proceso para preparar un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno (PVDC) que comprende copolimerizar cloruro de vinilideno con al menos un comonomero, que es acrilato de metilo, en presencia de un indicador, en el que el indicador es soluble en cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero.

### 35 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno.

El proceso para producir el heteropolímero basado en cloruro de vinilideno de acuerdo con la presente invención comprende copolimerizar cloruro de vinilideno con al menos un comonomero, que es acrilato de metilo, en presencia de un indicador, en el que el indicador es soluble en cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero.

La copolimerización se encuentra dentro de la experiencia de la técnica como se muestra en la patente de Estados Unidos N.º 2.968.651, la patente de Estados Unidos n.º 3.007.903, la patente de Estados Unidos N.º 3.879.359 y la patente de Estados Unidos N.º 6.627.679 exceptuando que los monómeros y las composiciones monoméricas específicas para lograr las composiciones poliméricas deseadas se usan junto con selecciones específicas de las condiciones de polimerización que incluyen; tiempo, temperatura, iniciadores y otros aditivos. Tal y como se usa en la presente memoria, la copolimerización incluye el proceso de polimerización con más de un monómero. En la presente invención, el término "indicador" significa un abrillantador óptico, que es 2,2'-(2,5-tiofenilendiil)bis(5-terc-butylbenzoxazol). Los abrillantadores ópticos se pueden detectar por vía espectroscópica. Detectado por vía espectroscópica, tal y como se usa en la presente memoria, significa detectable por medio de absorción y/o emisión en el espectro de radiación electromagnético. En una realización, el método espectroscópico está seleccionado entre el grupo que consiste en espectroscopia ultravioleta (UV), visible o infrarroja (IR). Los abrillantadores ópticos proporcionan el efecto adicional de blanqueo de los materiales en los cuales se incorporan. Los abrillantadores ópticos pueden, pero no necesariamente, emitir luz en el intervalo de radiación visible.

Tal y como se usa en la presente memoria, las expresiones "heteropolímero basado en cloruro de vinilideno" y "PVDC" engloban copolímeros de cloruro de vinilideno que tienen unidades procedentes de cloruro de vinilideno y algún otro monómero así como interpolímeros de cloruro de vinilideno que tienen unidades procedentes de cloruro de vinilideno y más de un otro monómero. Los interpolímeros incluyen, por ejemplo, terpolímeros (polímeros que tienen unidades procedentes de cloruro de vinilideno y otros dos monómeros) y tetrapolímeros (polímeros que tienen unidades procedentes de cloruro de vinilideno y otros tres monómeros). Se divulgan copolímeros de cloruro de vinilideno, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos N.º 7.754.300. Los terpolímeros de cloruro de vinilideno se divulgan, por ejemplo, en las publicaciones PCT Nos. WO2013048746 y WO2013048738.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "el indicador es soluble en cloruro de vinilideno, el al menos

un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero" significa que el indicador se puede disolver en cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero en todo el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la polimerización sin precipitación visible del indicador no disuelto. El intervalo de temperaturas del proceso de polimerización puede variar, tal como se conoce en la materia, dependiendo del producto final deseado y la elección del(de los) comonomero(s). Además, el límite de solubilidad exacto puede variar dependiendo de la elección del disolvente inicial para el indicador, es decir, cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero, así como la solubilidad en la mezcla de polimerización completa. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede variar de igual o mayor de 0 a 95 °C en una realización particular. Todos los valores y subintervalos individuales de igual o más de 0 a 95 °C quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la polimerización puede tener lugar a una temperatura desde un límite inferior de 0,5, 10, 20, 30, 40, 50 o 60 °C hasta un límite superior de 5, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 °C. Por ejemplo, la polimerización puede tener lugar en un intervalo de temperaturas desde más de 0 a 95 °C, o en la alternativa, de 0 a 95 °C, o en la alternativa, de 5 a 70 °C, o en la alternativa, de 20 a 60 °C, o en la alternativa, de 10 a 90 °C, o en la alternativa, de 20 a 60 °C, o en la alternativa, de 10 a 80 °C, o en la alternativa, de 15 a 75 °C. Los intervalos de solubilidad a modo de ejemplo pueden ser de 5 ppm a 5000 ppm. Todos los valores y subintervalos individuales de igual o más de 5 a 5000 ppm quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el indicador puede ser soluble en niveles desde un límite inferior de 5, 50, 100, 500, 2500 o 4000 ppm hasta un límite superior de 10, 90, 175, 1000, 3750 o 5000 ppm.

En una realización alternativa, el cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, que es acrilato de metilo y el indicador se mezclan juntos, antes de la polimerización, a una temperatura de -50 a 95 °C. Todos los valores y subintervalos quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, estos componentes se pueden mezclar juntos a una temperatura desde un valor límite de -50, -40, -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 o 80 °C hasta un valor superior de -40, -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, o 95 °C. Por ejemplo, estos componentes se pueden mezclar juntos a una temperatura desde -50 a 95 °C o en la alternativa, desde -20 a 20 °C, o en la alternativa, desde -10 a 60 °C.

Tal y como se usa en la presente memoria, las expresiones "distribución de masa uniforme" y "distribuido de manera uniforme" hacen referencia a una condición en la que el indicador no está sujeto a variación en todo el PVDC en una concentración de más de un 25 %, en el que dicha variación está provocada por la segregación de las partículas de polímero de diferentes tamaños.

Los acrilatos de alquilo útiles en la invención incluyen, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y combinaciones de los mismos. En una realización, los acrilatos de alquilo incluyen acrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. En otra realización, el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o butilo, o una combinación de los mismos. En aún otra realización, el acrilato de alquilo es acrilato de metilo.

Los monómeros vinílicos de cloruro que no es vinilideno útiles en la invención incluyen todos los monómeros vinílicos exceptuando cloruro de vinilideno. Dichos monómeros incluyen, por ejemplo, estireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y N-vinil pirrolidona.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que el PVDC engloba al menos un 50 % en peso de unidades procedentes de cloruro de vinilideno. Todos los valores y subintervalos individuales desde un 50 % en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la cantidad de unidades procedentes de cloruro de vinilideno puede ser desde un límite inferior de un 50 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 60 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 70 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 80 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 90 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 93 % en peso, o en la alternativa, desde un límite inferior de un 96 % en peso. En una realización, la cantidad de unidades procedentes de cloruro de vinilideno es de un 60 a un 99 % en peso, o en la alternativa, de un 75 a un 98 % en peso, o en la alternativa, de un 89 a un 97 % en peso, o en la alternativa, de un 85 a un 98 % en peso, o en la alternativa, de un 50 a un 70 % en peso.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que la copolimerización tiene lugar a temperatura elevada, es decir, a una temperatura igual o mayor a 60 °C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en suspensión. En una realización particular, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en suspensión y el PVDC tiene un PM de 50.000 a 200.000 dalton. En otra realización particular, la presente invención proporciona un proceso para

preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en suspensión y el PVDC tiene un PM de 70.000 a 130.000 dalton.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en emulsión.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que el indicador se mezcla de manera uniforme con al menos una parte de al menos un comonomero antes de la etapa de copolimerización.

15 En una realización, en el que el indicador se solubiliza en cloruro de vinilideno, el al menos un comonomero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonomero.

20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, exceptuando que, antes de la copolimerización, el indicador se mezcla de manera uniforme con al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, pigmentos, coadyuvantes de procesado, lubricantes, neutralizadores de ácido, ceras, agentes de suspensión y cargas y el aditivo/indicador combinado mezclado uniformemente con el cloruro de vinilideno y al menos un comonomero.

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que PVDC tiene un PM de 10.000 a 1.000.000 dalton. Todos los valores y subintervalos individuales de 10.000 a 1.000.000 dalton quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, PM puede ser desde un límite inferior de 10.000; 50.000; 100.000; 200.000; 300.000; 400.000; 500.000; 600.000; 700.000; 800.000 o 900.000 dalton hasta un límite superior de of 25.000; 75.000; 150.000; 250.000; 350.000; 450.000; 550.000; 650.000; 750.000; 850.000; 950.000 o 1.000.000 dalton. Por ejemplo, PM de PVDC puede ser de 10.000 a 1.000.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 40.000 a 300.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 50.000 a 200.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 70.000 a 130.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 250.000 a 740.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 400.000 a 800.000 dalton, o en la alternativa, PM de PVDC puede ser de 100.000 a 500.000 dalton.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que PVDC además comprende de un 0,1 a un 15 % en peso de aceite epoxidado. Todos los valores y subintervalos individuales de un 0,1 a un 15 % en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de aceite epoxidado puede ser desde un límite inferior de 0,1, 1, 3, 5, 7, 9, 11 o 13 % en peso hasta un límite superior de un 0,5, 2, 4, 6, 8, 10, 12 o un 15 % en peso. Por ejemplo, la cantidad de aceite epoxidado puede ser de un 0,1 a un 15 % en peso, o en la alternativa, de un 1 a un 8 por ciento en peso, o en la alternativa de un 0,5 a un 5 % en peso, o en la alternativa de un 0,5 a un 2,5 % en peso, o en la alternativa, de un 8 a un 11 % en peso, o en la alternativa, de un 3 a un 6 % en peso.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que PVDC además comprende de un 0,1 a un 15 % en peso de plastificante de éster. Todos los valores y subintervalos individuales de un 0,1 a un 15 % en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de plastificante en el PVDC puede ser desde un límite inferior de 0,1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 o 14 % en peso hasta un límite superior de un 0,6, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 o un 15 % en peso. Por ejemplo, la cantidad de plastificante en PVDC puede ser de un 0,1 a un 15 % en peso, o en la alternativa, de un 2 a un 8 % en peso, o en la alternativa, de un 0,3 a un 5 % en peso.

55 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC, y un artículo revestido o sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que el indicador está presente en una cantidad de 5 a 5000 ppm, basado en el peso total de PVDC. Todos los valores y subintervalos individuales de igual o más de 5 a 5000 ppm quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de indicador puede ser igual a un límite inferior de 5, 50, 250, 750, 1500, 2500, 3500 o 4500 ppm hasta un límite superior de 25, 150, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 o 5000 ppm. Por ejemplo, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 5 a 5000 ppm, o en la alternativa, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 5 a 2500 ppm, o en la alternativa, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 2500 a 5000 ppm, o en la alternativa, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 5 a 250 ppm, o en la alternativa, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 25 a 750 ppm, o en la alternativa, la cantidad de indicador en PVDC puede ser de 20 a 120 ppm.

65 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para preparar un PVDC, un PVDC y un artículo sometido a extrusión que comprende el PVDC, exceptuando que el indicador es un abrillantador óptico y el abrillantador óptico es 2,2'-(2,5-tiofenilendiil)bis(5-terc-butilbenzoxazol) y está presente en una cantidad de 5 a 5000 ppm, basado en el peso total de PVDC. Todos los valores y subintervalos individuales de igual o más de 5 a 5000

- ppm quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de abrillantador óptico puede ser desde un límite inferior de 5, 50, 250, 750, 1500, 2500, 3500 o 4500 ppm hasta un límite superior de 25, 150, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 o 5000 ppm. Por ejemplo, la cantidad de abrillantador óptico en PVDC puede ser de 5 a 5000 ppm, o en la alternativa, la cantidad de abrillantador óptico en PVDC puede ser de 5 a 2500 ppm, o en la alternativa, la cantidad de abrillantador óptico en PVDC puede ser de 5 a 250 ppm, o en la alternativa, la cantidad de abrillantador óptico en PVDC puede ser de 25 a 750 ppm, o en la alternativa, la cantidad de abrillantador óptico en PVDC puede ser de 20 a 120 ppm.
- 10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo sometido a extrusión que comprende el PVDC de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es una película de multicapa formada por medio de coextrusión del heteropolímero basado en cloruro de vinilideno con al menos otro polímero. Se puede usar cualquier polímero apropiado para la coextrusión con el PVDC en las realizaciones de la presente invención.
- 15 En otra realización, se puede añadir a la composición uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en estabilizadores, tales como estabilizadores térmicos, antioxidantes y estabilizadores UV, neutralizadores de ácido, pigmentos, coadyuvantes de procesado, lubricantes, cargas, plastificantes y agentes anti-formación de bloques. Cada uno de estos aditivos se encuentra dentro de la experiencia en la técnica y diversos tipos de cada uno de ellos se encuentran comercialmente disponibles. Preferentemente, la composición de polímero de cloruro de vinilideno, además de los aditivos de acuerdo con la práctica de la invención, contiene únicamente aditivos comúnmente usados tales como los tipos listados.
- 20 Los lubricantes a modo de ejemplo incluyen ácidos grasos, tales como ácido esteárico; ésteres, tales como ésteres grasos, ésteres de cera, ésteres de glicol y ésteres de alcohol graso; alcoholes grasos, tales como alcohol n-estearílico; amidas grasas, tales como N, N'-etilen bis estearamida; sal metálica de ácidos grasos, tales como estearato de calcio y estearato de magnesio; y poli(ceras de olefina), tales como polietileno parafínico y oxidado. Las ceras de parafina y polietileno y sus propiedades y síntesis se describen en 24 Kirk-Othmer Encyc. Chem. Tech. 3<sup>a</sup> Ed., Las ceras, en 473-77(J. Wiley & Sons 1980), que se ha incorporado por referencia en la presente memoria.
- 25 En una realización alternativa, la presente invención además proporciona una composición heteropolimérica basada en cloruro de vinilideno producida de acuerdo con cualquier realización del método de la invención divulgado en la presente memoria, en el que el indicador tiene una distribución de masa uniforme en el heteropolímero basado en cloruro de vinilideno.
- 30 En una realización alternativa, la presente invención además proporciona un heteropolímero basado en cloruro de vinilideno que comprende unidades procedentes de cloruro de vinilideno; unidades procedentes de al menos un comonomero seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo, cloruro que no es de vinilideno y monómeros vinílicos y combinaciones de los mismos; y un indicador, en el que el indicador tiene una distribución de masa uniforme en el heteropolímero basado en cloruro de vinilideno.
- 35 En otra realización alternativa, la presente invención además proporciona un artículo extruído que comprende cualquier realización del heteropolímero basado en cloruro de vinilideno divulgado en la presente memoria.
- 40 En otra realización, la presente invención además proporciona un artículo revestido que comprende un revestimiento y un sustrato, en el que el revestimiento comprende cualquier realización del heteropolímero basado en cloruro de vinilideno divulgado en la presente memoria.
- 45 Los heteropolímeros basados en cloruro de vinilideno se pueden usar para formar una diversidad de artículos sometidos a extrusión (colados, soplados o perfilados), moldeados, moldeados por inyección o sometidos a calandrado. Las películas o láminas formadas a partir de las composiciones de la presente invención son útiles como películas de envasado y envoltorio y pueden ser películas de monocapa o multicapa. Las láminas o películas de la presente invención se pueden usar solas o laminadas con otra película o componente de película de envasado formando, de este modo, un envase, que contiene un producto. Las películas o láminas de la presente invención son particularmente útiles para envasado. Las propiedades de barrera frente a oxígeno son importantes en las aplicaciones de película tales como cortes principales de carne para envasado (es decir, cortes grandes de carne que se transportan a un establecimiento específico para el corte adicional para el consumo específico por parte del consumidor). La capa, película o lámina de multicapa que comprende la mezcla o la composición de la presente invención puede opcionalmente comprender como máximo 50, preferentemente como máximo 25, lo más preferentemente como máximo 15, lo más preferentemente como máximo un 10 % en peso de al menos otro polímero. En una realización, el artículo es una película, preferentemente una película de multicapa, presentando ventajosamente la película un espesor de 0,1 a menos de 10 milésimas de pulgada (de 2,54 a 254 micrómetros). Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 (2,54 micrómetros) a menos de 10 milésimas de pulgada (254 micrómetros) quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la película puede tener un espesor de 0,1 (2,54 micrómetros) a menos de 10 milésimas de pulgada (254 micrómetros), o en la alternativa, de 0,1 (2,54 micrómetros) a 5 milésimas de pulgada (127 micrómetros), o en la alternativa, de 5 (2,54 micrómetros) a

menos de 10 milésimas de pulgada (254 micrómetros), o en la alternativa, de 2,5 (63,5 micrómetros) a 7,5 milésimas de pulgada (190,5 micrómetros). En otra realización, el artículo es una lámina que tiene un espesor de 10 (254 micrómetros) a 200 milésimas de pulgada (5080 micrómetros). Todos los valores y subintervalos individuales de 10 (254 micrómetros) a 200 milésimas de pulgada (5080 micrómetros) quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el espesor de lámina puede ser de 10 (254 micrómetros) a 200 milésimas de pulgada (5080 micrómetros), o en la alternativa, de 10 (254 micrómetros) a 100 milésimas de pulgada (2540 micrómetros), o en la alternativa, de 10 (254 micrómetros) a 200 milésimas de pulgada (5080 micrómetros), o en la alternativa, de 75 (1905 micrómetros) a 150 milésimas de pulgada (3810 micrómetros).

En una realización alternativa, las películas o láminas se pueden procesar de forma adicional tal como mediante termoconformación, laminado o sellado para formar, por ejemplo, bolsas y bandejas.

Ventajosamente, la composición se usa para la película por medio de al menos un método de formación de película dentro de la experiencia en la técnica. El método de formación de película puede producir películas de monocapa, o preferentemente películas de multicapa. Se puede usar cualquier proceso apropiado para la formación de película, incluyendo los conocidos bien en la técnica, y divulgados por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos 3.565.985; 3.557.265; 3.884.606 y Publicaciones PCT Nos. WO2008008875 y WO2010096608.

Los heteropolímeros basados en cloruro de vinilideno se pueden usar para formar una diversidad de artículos revestidos que comprenden un sustrato y un revestimiento que comprende el heteropolímero basado en cloruro de vinilideno. En una realización alternativa, el revestimiento es un revestimiento de disolvente o emulsión que se coloca sobre el sustrato. En aún otra realización, se utiliza un tratamiento de corona o capa de imprimación para favorecer la adhesión del revestimiento sobre el sustrato. Los revestimientos a modo de ejemplo incluyen un revestimiento de disolución de disolvente o celofán o poli(tereftalato de etileno), como sustrato, para artículos revestidos para el envasado de alimentos. Otro revestimiento a modo de ejemplo es un revestimiento de látex (emulsión polimerizada) sobre el polipropileno como sustrato para los artículos de envasado de alimentos.

En otra realización, la invención proporciona un proceso para preparar un heteropolímero de cloruro de vinilideno que consiste esencialmente en: copolimerizar cloruro de vinilideno con al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo, monómeros vinílicos de cloruro que no es vinilideno y combinaciones de los mismos en presencia de un indicador, en el que el indicador es soluble en cloruro de vinilideno, el al menos un comonómero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonómero.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no se pretende que limiten el alcance de la misma.

#### Ejemplo comparativo 1: PVDC sin indicador

Se produjo un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenía un punto de fusión de 147 °C, un peso molecular de 86.000 PM y que contenía aceite de soja epoxidado al 2 % en peso, por medio de polimerización en suspensión en un reactor de botella de citrato de 300 ml usando técnicas convencionales de polimerización en suspensión. Se aisló el polímero resultante y se secó para proporcionar un rendimiento de un 91 % de producto. El producto de PVDC tiene un aspecto mate o blanquecino. El índice de blancura CIE es fue de 73,2. El producto no experimentó fluorescencia bajo luz ultravioleta de 366 nm.

Se moldeó por compresión una placa de 5 ml de espesor a 311 °F (155 °C). La placa resultante fue uniforme en cuanto a aspecto, transparente y tuvo un ligero color amarillo. El valor de b CIE medido frente a baldosa blanca fue de 2,2. Bajo luz ultravioleta de 366 nm, la placa no experimentó fluorescencia.

#### Ejemplo 1 de la invención: PVDC que tiene distribución de masa uniforme de un indicador que es un abrillantador óptico

De forma similar al Ejemplo Comparativo 1, se produjo un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenía un punto de fusión de 147 °C, un peso molecular de 86.000 PM y que contenía aceite de soja epoxidado al 2 % en peso, por medio de polimerización en suspensión en un reactor de botella de citrato de 300 ml usando técnicas convencionales de polimerización en suspensión. Exceptuando que en este ejemplo se disolvieron 100 ppm de 2,2'-(2,5-tiofenilendiil)bis(5-terc-butilbenzoxazol) en la mezcla monomérica de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo antes de la polimerización. Se aisló el polímero resultante y se secó para proporcionar un rendimiento de un 91 % de producto. El producto de PVDC tiene un aspecto blanco brillante. El índice de blancura CIE es fue de 106,3. El producto experimentó fluorescencia bajo luz ultravioleta de 366 nm.

Se preparó una muestra de ensayo de 5 ml del producto de PVDC por medio de moldeo por compresión a 311 °F (155 °C). La placa resultante fue uniforme en cuanto a aspecto, transparente y de incolora a ligeramente azulada. El valor de b CIE medido frente a baldosa blanca fue de -0,4. Bajo luz ultravioleta de 366 nm, la placa proporcionó fluorescencia uniforme.

**Ejemplo Comparativo B y Ejemplos 2 y 3 (no de acuerdo con la presente invención)**

Se produjeron una serie de copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenían un punto de fusión de 152 °C por medio de polimerización en suspensión en un reactor de botella de citrato de 300 ml usando técnicas convencionales de polimerización en suspensión. Antes de la polimerización se disolvió colorante de Violeta 13 de Disolvente (SV-13, CAS 81-48-1, hidroxí-4-(p-tolilamino)antraceno-9,10-diona) en aceite de linaza epoxidado a las concentraciones mostradas en la Tabla 1. Posteriormente, se añadieron un 1,2 % en peso de estas mezclas a la mezcla monomérica e cloruro de vinilideno/acrilato de metilo. Se aisló el polímero resultante y se secó para proporcionar el rendimiento y el peso molecular apuntados en la Tabla 1. El color violeta resultante de los Ejemplos 2 y 3 fue uniforme por todas las perlas de resina y no se apreciaron signos de variación de color con segregación.

**Tabla 1**

Ejemplo	Concentración de SV-13		Resultados de polimerización		
	Concentración en ELO, pph	Concentración en monómero, ppm	Rendimiento de producto, %	Peso molecular, PM	Aspecto visual
Ejemplo comparativo B	0	0	93	86.000	blanquecino
Ejemplo 2	0,083	10	93	81.000	violeta claro
Ejemplo 3	0,42	50	92	85.000	violeta medio

**Ejemplo Comparativo C y Ejemplos 4, 5 y 6 (no de acuerdo con la presente invención)**

Se produjeron una serie de copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenían un punto de fusión de 152 °C por medio de polimerización en suspensión en un reactor de botella de citrato de 300 ml usando técnicas convencionales de polimerización en suspensión. Antes de la polimerización se disolvió colorante de Violeta 33 de Disolvente (SV-33, CAS 86090-40-6, colorante de antraquinona) en aceite de soja epoxidado a las concentraciones mostradas en la Tabla 2. Posteriormente, se añadieron un 1,2 % en peso de estas mezclas a la mezcla monomérica de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo. Se aisló el polímero resultante y se secó para proporcionar el rendimiento y el peso molecular apuntados en la Tabla 2. El color violeta resultante de los Ejemplos 4,5 y 6 fue uniforme por todas las perlas de resina y no se apreciaron signos de variación de color con segregación.

**Tabla 2**

Ejemplo	Concentración de SV-33		Resultados de polimerización		
	Concentración en ESO, pph	Concentración en monómero, ppm	Rendimiento de producto, %	Peso molecular, PM	Aspecto visual
Ejemplo comparativo C	0	0	92	104.000	blanquecino
Ejemplo 4	0,022	10	91	105.000	violeta claro
Ejemplo 5	0,11	50	91	106.000	violeta medio
Ejemplo 6	1,1	500	83	106.000	violeta oscuro

**Ejemplo comparativo D**

Se añadieron 2000 gramos de un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenía un punto de fusión de 152 °C, un peso molecular de 91.000 PM y que contenía MYVACET 9-40 al 1,2 % (Monoglicéridos Acetilados Destilados, disponible en Eastman Chemical Products, Inc. CAS# 68990-54-5) a un mezclador de alta intensidad de Prodex a escala de laboratorio. También se añadieron al mezclador 1,0 gramos de colorante de antraquinona Violeta 33 de Disolvente, disponibles en Mitsubishi Chemical Corporation como DIARESIN BLUE J. La mezcla se centrifugó durante tres minutos a 1800 rpm, con paradas periódicas de la mezcla manual en caso de adherencia de cualquier material a las paredes del mezclador por estática. El producto resultante es un concentrado de color de 500 ppm de Violeta 33 de Disolvente revestido de forma sustancialmente uniforme sobre las superficies exteriores de las perlas copoliméricas de PVDC. Sin embargo, debido a que el colorante está únicamente sobre la superficie de las perlas, la segregación de la resina para dar lugar a una fracción con más partículas pequeñas puede provocar un aumento local del área superficial, aumento de la concentración del indicador de SV-33, dando como resultado una variación de la concentración de indicador.

### Ejemplo Comparativo E

5 Se añadieron 2666,5 gramos de un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo que tenía un punto de fusión de 170 °C, un peso molecular de 87.000 Mw y que contenía aceite de soja epoxidado al 1,5 % y citrato de acetilo y tributilo al 5,1 % a un mezclador de alta intensidad de Prodex a escala de laboratorio. Se añadieron también 0,68 gramos de azul ultramarino al mezclador. Posteriormente, se centrifugó la mezcla durante un minuto a 1800 rpm, con paradas periódicas de la mezcla manual en caso de adherencia de cualquier material a las paredes del mezclador. Se añaden 54,4 gramos adicionales de aceite de soja epoxidado al mezclador con mezcla, y se homogeneiza durante un minuto con paradas periódicas de la mezcla en caso de adherencia de cualquier material a las paredes del mezclador. Le mezcla resultante contenía 250 ppm de azul ultramarino y fue de color azul. No obstante, hubo variaciones significativas de color en la mezcla que proporcionaron una segregación significativamente peor.

### Métodos de ensayo

15 Estos métodos incluyen lo siguiente:  
"Peso molecular" es el peso molecular promedio expresado en peso (PM) en dalton. Se mide por medio de cromatografía de exclusión por tamaño usando calibración por poliestireno. La preparación de la muestra incluye disolver una muestra de resina de poli(cloruro de vinilideno) en tetrahidrofurano (THF) a 50 °C. Posteriormente, se analizan los polímeros para la determinación del peso molecular por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando el Soporte Lógico de Polymer Laboratories en un cromatógrafo Hewlett Packard 1 100 equipado con dos columnas en serie. Estas columnas contienen 5 µ de perlas de copolímero de estireno/divinilbenceno disponibles comercialmente en Polymer Laboratories con el nombre comercial de PLGel 5 µ MIXED-C. El disolvente es THF de calidad de HPLC purgado con nitrógeno. El caudal es de 1,0 mililitro/minuto y el tamaño de inyección es de 50 microlitros. Se deduce la determinación del peso molecular por medio del uso de diez patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (comercialmente disponibles en Polymer Labs con el nombre comercial Narrow PS set (de aproximadamente 3.000.000 a 2000 Mp)). junto con sus volúmenes de elución.

30 Se midieron el Color (CIE L, a, a y blancura) usando un Espectrofotómetro Macbeth Color-Eye. Debido a que el color amarillo es el más interesante, se presentó el valor b que representa la escala de azul-amarillo (de los valores de L, a y b). Menor o negativo es menos amarillo y más azul. Para la medición de blancura, el valor con el número más elevado indica la muestra más blanca.

35 El punto de fusión de la resina se mide por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). En este ensayo, se pesa una muestra de la resina en la cazoleta de DSC y posteriormente se funde a 185 °C, se inactiva y se atempera a 80 °C. Se determina el punto de fusión por medio de barrido desde temperatura ambiente hasta 100 °C a 20 °C/minuto.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para preparar un heteropolímero de cloruro de vinilideno que comprende:  
5 copolimerizar cloruro de vinilideno con al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo, monómeros vinílicos de cloruro que no es vinilideno y combinaciones de los mismos en presencia de un indicador, en el que el indicador es soluble en cloruro de vinilideno, el al menos un comonómero, o una mezcla de cloruro de vinilideno y al menos un comonómero, en el que el indicador es 2,2'-(2,5-tiofenilendiil)bis(5-terc-butilbenzoxazol), en el que el comonómero es acrilato de metilo.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en suspensión.
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la copolimerización tiene lugar en un proceso de polimerización en emulsión.
- 15 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende añadir al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en plastificantes y aceites epoxidados.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el indicador se mezcla de manera uniforme con al menos una parte de al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de vinilideno, los comonómeros y los aditivos antes de la etapa de copolimerización.
- 20 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende añadir un agente de suspensión al cloruro de vinilideno y al menos un comonómero antes de la etapa de copolimerización.