



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1103503-0 A2**

(22) Data de Depósito: 18/07/2011
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)



(51) Int.Cl.:

C08K 3/28

C08K 5/09

C08L 33/08

C08L 33/26

(54) Título: PELÍCULA POLIMÉRICA

(30) Prioridade Unionista: 20/07/2010 US 61/365926

(73) Titular(es): Rohm And Haas Company

(72) Inventor(es): Hailan Guo

(57) Resumo: PELÍCULA POLIMÉRICA. Em um aspecto da presente invenção, é fornecida uma película polimérica compreendendo uma ou mais poliolefinas e um ou mais polímeros acrílicos, em que a razão em peso do dito polímero acrílico para a dita poliolefina é de 0,02:1 a 5:1, em que a dita poliolefina compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais; em que a quantidade da dita poliolefina na dita película polimérica é mais do que 30% em peso, com base no peso da dita película polimérica, e em que o dito polímero acrílico compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio.

“PELÍCULA POLIMÉRICA”

FUNDAMENTOS:

Películas poliméricas são úteis para uma variedade ampla de propósitos. Por exemplo, películas poliméricas podem ser usadas como películas de artes gráficas. Algumas películas de artes gráficas precisam ter propriedades tais como, por exemplo, uma ou mais das propriedades seguintes: capacidade para serem produzidas como uma película com uma aparência lisa; resistência a branqueamento na tensão; alongamento na ruptura desejavelmente alto em um ensaio de resistência à tração; módulo tênsil desejavelmente alto, resistência à tração desejavelmente alta, e printabilidade.

A US 2006/0189735 descreve resinas contendo resina de poliolefina de alto-impacto, elastômero termoplástico com base em poliolefina, polímero funcional de acrilato, enchedor mineral, e lubrificante. É desejado fornecer películas poliméricas que têm uma ou mais das propriedades úteis para películas de artes gráficas e que não requerem elastômeros termoplásticos com base em poliolefina:

RELATÓRIO DA INVENÇÃO:

Em um aspecto da presente invenção, é fornecida uma película polimérica compreendendo uma ou mais poliolefinas e um ou mais polímeros acrílicos, em que a razão em peso do dito polímero acrílico para a dita poliolefina é de 0,02:1 a 5:1, em que a dita poliolefina compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais, em que a quantidade da dita poliolefina na dita película polimérica é mais do que 30 % em peso, com base no peso da dita película polimérica, e em que o dito polímero acrílico compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio.

DESCRIÇÃO DETALHADA:

Como usado aqui, quando uma razão de dois números é dita ser “X:1 ou mais alta,” é significado que a razão tem o valor Y:1, onde Y é

igual a ou maior do que X. Similarmente, quando uma razão de dois números é dita ser “W:1 ou mais baixa,” é significado que a razão tem o valor Z:1, onde Z é igual a ou mais baixo do que W.

Como usado aqui, uma “película” é um objeto que tem uma
5 dimensão (espessura) que é relativamente pequena comparada às outras duas dimensões (comprimento e largura). A espessura de uma película é de 0,01 mm a 2 mm. O comprimento e largura de uma película são todos 1 cm ou maior. A superfície de uma película definida por seu comprimento e largura é conhecida aqui como a “face” da película.

10 Um “polímero,” como usado aqui e como definido por FW Billmeyer, JR. Em Textbook of Polymer Science, segunda edição, 1971, é uma molécula relativamente grande composta dos produtos de reação de unidades de repetição químicas menores. Polímeros podem ter estruturas que são lineares, ramificadas, na forma de estrela, em laço, hiperramificadas,
15 reticuladas, ou uma combinação destes; polímeros podem ter um único tipo de unidade de repetição (“homopolímeros”) ou eles podem ter mais do que um tipo de unidade de repetição (“copolímeros”). Copolímeros podem ter os vários tipos de unidades de repetição arranjadas aleatoriamente, em sequência, em blocos, em outros arranjos, ou em qualquer mistura ou
20 combinação destes.

Pesos moleculares poliméricos podem ser medidos por métodos padrão tais como, por exemplo, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC, também chamada cromatografia de permeação em gel ou GPC). Geralmente, polímeros têm peso molecular médio ponderado (Mw) de
25 1.000 ou mais. Polímeros podem ter Mw extremamente alto; alguns polímeros têm Mw acima de 1.000.000; polímeros típicos têm Mw de 1.000.000 ou menos. Alguns polímeros são reticulados, e polímeros reticulados são considerados ter Mw ilimitado. Alguns polímeros são caracterizados por Mn, o peso molecular médio numérico.

Como usado aqui “peso do polímero” significa o peso seco do polímero.

Moléculas que podem reagir entre si para formar as unidades de repetição de um polímero são conhecidas aqui como “monômeros.”

5 Um método de caracterizar polímeros é a temperatura de transição vítrea (Tg) como medido por Calorimetria Diferencial de Varredura. Como usado aqui, um polímero “duro” é um polímero tendo Tg de 30° C ou acima. Se um polímero tem mais do que uma Tg, este polímero é considerado “duro” se a Tg mais baixa for 30° C ou acima. Como usado aqui, um
10 polímero “mole” é um polímero tendo Tg de 20° C ou abaixo. Se um polímero tem mais do que uma Tg, este polímero é considerado “mole” se a Tg mais alta for 20° C ou abaixo.

Como usado aqui, uma quantidade desprezível de um ingrediente em um polímero é 0,02 % ou menos em peso, com base no peso
15 total deste polímero.

A presente invenção envolve pelo menos um polímero acrílico. Como usado aqui, um polímero acrílico é um polímero que contém, como unidades polimerizadas, 50 % ou mais em peso, com base no peso do polímero acrílico, monômero acrílico. Monômeros acrílicos são ácido
20 (met)acrílico, ésteres substituídos ou não substituídos de ácido (met)acrílico, e amidas substituídas ou não substituídas de ácido (met)acrílico. Como usado aqui “(met)acrílico” significa acrílico ou metacrílico; “(met)acrilato” significa acrilato ou metacrilato; “(met)acrilamida” significa acrilamida ou metacrilamida.

25 Um monômero multifuncional é um monômero que tem dois grupos funcionais que são capazes de participar em uma reação de polimerização. É considerado que monômeros multifuncionais dão origem à ramificação e/ou reticulação de cadeia polimérica.

Um grupo de monômeros adequados para formar unidades

polimerizadas do polímero acrílico é o grupo de metacrilatos de alquila não substituídos. Metacrilatos de alquila preferidos têm grupo alquila de 1 a 18 átomos de carbono; mais preferido é 8 ou menos átomos de carbono, mais preferido é 6 ou menos átomos de carbono, mais preferido é 4 ou menos átomos de carbono. Em formas de realização preferidas, metacrilato de metila, metacrilato de butila, ou uma mistura destes é usada. Mais preferidas são formas de realização em que tanto metacrilato de metila quanto metacrilato de butila são usados.

Um outro grupo de monômeros adequados para formar unidades polimerizadas do polímero acrílico é o grupo de acrilatos de alquila não substituídos. Em formas de realização preferidas, um ou mais acrilatos de alquila não substituídos são usados que têm grupo alquila de 1 a 18 átomos de carbono. Em formas de realização preferidas, um ou mais acrilatos de alquila não substituídos são usados que tem grupo alquila de 2 ou mais átomos de carbono. Em formas de realização preferidas, um ou mais acrilatos de alquila não substituídos são usados que têm grupo alquila de 8 ou menos átomos de carbono, mais preferido é 6 ou menos átomos de carbono; mais preferido é 2 a 4 átomos de carbono. Os acrilatos de alquila não substituídos mais preferidos são acrilato de etila, acrilato de butila, e misturas destes.

Em alguns formas de realização, um ou mais polímeros acrílicos da presente invenção contêm, como unidades polimerizadas, um ou mais monômeros que não são um monômero acrílico. Alguns monômeros não acrílicos adequados incluem, por exemplo, compostos de vinila que não são monômeros acrílicos. Alguns tais compostos de vinila adequados incluem, por exemplo, acetato de vinila e compostos vinil aromáticos. Polímeros acrílicos preferidos não têm nenhum monômero exceto monômeros acrílicos. Em composições preferidas da presente invenção, cada polímero tem unidades monoméricas, todas as quais são monômeros acrílicos.

Um grupo de monômeros adequados para formar unidades

polimerizadas do polímero acrílico é o grupo de monômeros ligáveis a hidrogênio. Como usado aqui, um monômero ligável a hidrogênio é um monômero que é capaz de formar unidades polimerizadas de um polímero acrílico e que contém um grupo ligável a hidrogênio. Um grupo ligável a hidrogênio contém um átomo eletronegativo covalentemente ligado ao monômero e covalentemente ligado a um átomo de hidrogênio. O átomo eletronegativo deve ser flúor, oxigênio, ou nitrogênio. Monômeros ligáveis a hidrogênio adequados podem ser ou não monômeros acrílicos. Monômeros ligáveis a hidrogênio preferidos são monômeros acrílicos tendo um ou mais grupos carboxila, (met)acrilatos de alquila substituídos por amina, (met)acrilatos de alquila substituídos por hidróxi, monômeros acrílicos derivados de ácido ftálico, e misturas destes. Alguns outros exemplos de monômeros ligáveis a hidrogênio adequados são compostos de vinila contendo nitrogênio tais como, por exemplo vinil imidazol, n-vinil pirrolidona, e versões substituídas destes.

Monômeros ligáveis a hidrogênio preferidos que podem ser usados para formar unidades polimerizadas do polímero acrílico são ácido (met)acrílico, ácido itacônico, monômeros derivados de ácido ftálico, (met)acrilatos substituídos por amina, e misturas destes. Mais preferidos são monômeros derivados de ácido ftálico, (met)acrilatos substituídos por amina, ácido (met)acrílico, e misturas destes. O monômero ligável a hidrogênio mais preferido é ácido acrílico.

Algumas polimerizações do polímero acrílico são realizadas na presença de um agente de transferência de cadeia. Agentes de transferência de cadeia são compostos que limitam o comprimento de uma cadeia polimérica que está crescendo por polimerização de radical livre. Mercaptanos tais como dodecilmercaptano (n-DDM) e aldeídos tais como 1-hexanal são exemplos de agentes de transferência de cadeia úteis. Agentes de transferência de cadeia, visto que eles se juntam à cadeia polimérica, também são úteis em introduzir

funcionalidade na cadeia polimérica. Ácido mercaptopropiônico é um exemplo de um agente de transferência de cadeia que pode adicionar funcionalidade de ácido carboxílico no polímero.

Polímeros acrílicos preferidos são polímeros de estágio múltiplo. Um polímero de estágio múltiplo é um polímero fabricado por um processo em que uma primeira polimerização é conduzida à conclusão ou próxima à conclusão, seguido por uma ou mais polimerizações subsequentes, cada uma das quais é conduzida na presença do estágio ou estágios prévios, e cada um dos quais é conduzido à conclusão ou próximo à conclusão. O polímero formado pela primeira polimerização é conhecido como o polímero de primeiro estágio; o polímero, formado pela segunda polimerização é conhecido como o polímero de segundo estágio, etc. Se nenhuma polimerização for conduzida depois da conclusão do primeiro estágio, o polímero resultante é conhecido aqui como um polímero de estágio único. Um polímero de estágio múltiplo que é fabricado em exatamente dois estágios é conhecido aqui como um polímero de “dois estágios”.

Polímeros de estágio múltiplo preferidos têm pelo menos um polímero de estágio mole. Polímeros de estágio mole preferidos têm Tg de 10° C ou abaixo. Independentemente, estágios moles preferidos têm Tg de -60° C ou acima; mais preferido -30° C ou acima.

Polímeros de estágio mole preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais monômeros de acrilato de alquila não substituídos em que o grupo alquila tem 2 a 18 átomos de carbono. Mais preferidos são monômero de acrilato de alquila em que o grupo alquila tem 2 a 8 átomos de carbono; mais preferidos são acrilato de etila, acrilato de butila, e acrilato de 2-etilhexila. A quantidade preferida de tais monômeros é, em peso com base no peso do polímero de estágio mole, 25 % ou mais; mais preferido é 50 % ou mais; mais preferido é 60 % ou mais independentemente, a quantidade preferida de tais monômeros é 95 % ou menos; mais preferido é

80 % ou menos.

Polímeros de estágio mole preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais monômeros de metacrilato de alquila não substituídos em que o grupo alquila tem 1 a 4 átomos de carbono. Preferidos são metacrilato de metila e metacrilato de butila; mais preferido é metacrilato de metila. A quantidade preferida de tais monômeros é, em peso com base no peso do polímero de estágio mole, 2 % ou mais; mais preferido é 5 % ou mais; mais preferido é 10 % ou mais; mais preferido é 20 % ou mais. Independentemente, a quantidade preferida de tais monômeros é 75 % ou menos; mais preferido é 50 % ou menos; mais preferido é 30 % ou menos.

Polímeros de estágio mole preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio. A quantidade preferida de tais monômeros é, em peso com base no peso do polímero de estágio mole, 1 % ou mais; mais preferido é 2 % ou mais; mais preferido é 4 % ou mais; mais preferido é 5 % ou mais. Independentemente, a quantidade preferida de tais monômeros é 30 % ou menos; mais preferido é 20 % ou menos; mais preferido é 10 % ou menos.

Polímeros de estágio mole preferidos são fabricados na ausência de agente de transferência de cadeia ou são fabricados na presença de uma quantidade desprezível de agente de transferência de cadeia. Polímeros de estágio mole mais preferidos são fabricados na ausência de agente de transferência de cadeia.

Polímeros de estágio mole preferidos não têm nenhuma unidade polimerizada de monômero multifuncional ou têm uma quantidade desprezível de unidades polimerizadas de monômero multifuncional. Mais preferivelmente um polímero de estágio mole é usado que não tem nenhuma unidade polimerizada de monômero multifuncional.

Polímeros de estágio múltiplo preferidos têm um ou mais polímeros de estágio duro. Polímeros de estágio duro preferidos têm Tg de

40° C ou mais alta; mais preferivelmente 50° C ou mais alta.

Os monômeros preferidos para o uso em um polímero de estágio duro são os mesmos como aqueles descritos aqui acima como preferido para o uso em polímeros de estágio mole.

5 Polímeros de estágio duro preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais acrilatos de alquila não substituídos. Quando um acrilato de alquila não substituído é usado no polímero de estágio duro, a quantidade preferida é 2 % ou mais; mais preferido é 5 % ou mais; mais preferido é 10 % ou mais. Independentemente, quando um acrilato de alquila
10 não substituído é usado no polímero de estágio duro, a quantidade preferida é 75 % ou menos; mais preferido é 50 % ou menos; mais preferido é 25 % ou menos.

 Polímeros de estágio duro preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais metacrilatos de alquila não substituídos.
15 Quando um metacrilato de alquila não substituído é usado no polímero de estágio duro, a quantidade preferida é 10 % ou mais; mais preferido é 20 % ou mais; mais preferido é 40 % ou mais; mais preferido é 50 % ou mais. Independentemente, quando um metacrilato de alquila não substituído é usado em polímero de estágio duro, a quantidade preferida é 95 % ou menos; mais
20 preferido é 85 % ou menos.

 Polímeros de estágio duro preferidos têm unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio. A quantidade preferida de monômero ligável a hidrogênio em um polímero de estágio duro é a mesma como as quantidades preferidas para um polímero de estágio mole,
25 como descrito aqui acima.

 Polímeros de estágio duro preferidos são fabricados na presença de um ou mais agentes de transferência de cadeia. A quantidade preferida de agente de transferência de cadeia usado na polimerização do polímero de estágio duro é, em peso com base no peso do polímero de estágio

duro, 0,12 % ou mais; mais preferivelmente 0,25 % ou mais; mais preferivelmente 0,4 % ou mais. Independentemente, a quantidade preferida de agente de transferência de cadeia usado na polimerização do polímero de estágio duro é, em peso com base no peso do polímero de estágio duro, 5 % ou menos; mais preferivelmente 2 % ou menos; mais preferivelmente 1 % ou menos.

Polímeros de estágio duro preferidos não têm nenhuma unidade polimerizada de monômero multifuncional ou têm uma quantidade desprezível de unidades polimerizadas de monômero multifuncional. Mais preferivelmente um polímero de estágio duro é usado que não tem nenhuma unidade polimerizada de monômero multifuncional.

Polímeros de estágio múltiplo preferidos têm razão em peso de polímero de estágio duro para polímero de estágio mole de 0,1:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,3:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,45:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,6:1 ou mais alta. Independentemente, polímeros de estágio múltiplo preferidos têm razão em peso de polímero de estágio duro para polímero de estágio mole de 10:1 ou mais baixa; mais preferivelmente 5:1 ou mais baixa; mais preferivelmente 3:1 ou mais baixa.

Polímeros de estágio múltiplo preferidos têm pelo menos um polímero de estágio duro que é polimerizado na presença de pelo menos um polímero de estágio mole. Mais preferidos são polímeros de estágio duplo que têm um polímero de estágio duro que é polimerizado na presença de um polímero de estágio mole.

Poliolefinas, como definido aqui, são polímeros que contêm 50 % ou mais em peso, com base no peso do polímero, de unidades polimerizadas de um ou mais monômero monoolefínico. Monômeros monoolefínicos, como definido aqui, são hidrocarbonetos insaturados alifáticos contendo exatamente uma ligação dupla por molécula. Exemplos de monômeros monoolefínicos são etileno, propileno, isobuteno, but-1-eno, 4-

metilpent-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno, outro alcenos tendo 10 ou menos átomos de carbono e tendo exatamente uma ligação dupla, localizada entre o primeiro e segundo átomos de carbono, e misturas destes. Monômeros monoolefínicos preferidos são etileno, propileno, e misturas destes. Mais preferido é etileno.

Poliolefinas preferidas que contêm algumas unidades polimerizadas não são monômeros monoolefínicos. Qualquer composto de vinila que não é um monômero monoolefínico e que é capaz de copolimerizar com um monômero monoolefínico é adequado como unidades polimerizadas na poliolefina da presente invenção. Alguns compostos de vinila adequado que não são monômeros monoolefínicos e que são capazes de copolimerizar com um monômero monoolefínico são dienos, incluindo, por exemplo, butadieno, isopreno, e misturas destes. Quando um ou mais dienos estão presentes, é preferido que a quantidade de monômero de dieno, em peso com base no peso da poliolefina, é 5 % ou menos; mais preferivelmente 1 % ou menos. Um grupo preferido de compostos de vinila que não são monômeros monoolefínicos e que são capazes de copolimerizar com um monômero monoolefínico é o grupo de monômeros, conhecidos aqui como “monômeros funcionais,” que é o grupo consistindo em acetato de vinila; anidrido maléico; monômeros acrílicos; outros compostos de vinila que contêm um ou mais átomos selecionados de oxigênio, nitrogênio, enxofre, e combinações destes; e misturas destes. Monômeros funcionais mais preferidos são acetato de vinila, anidrido maléico, ácido (met)acrílico, ésteres substituídos e não substituídos de ácido (met)acrílico, e misturas destes. Monômeros funcionais mais preferidos são acetato de vinila, anidrido maléico, ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos não substituídos de ácido (met)acrílico em que o grupo alquila tem 8 ou menos átomos de carbono, e misturas destes. Monômeros funcionais mais preferidos são acetato de vinila, ácido acrílico, ésteres alquílicos não substituídos de ácido acrílico em que o grupo alquila tem 3 ou

menos átomos de carbono, e misturas destes.

Poliolefinas preferidas têm unidades polimerizadas de monômeros monoolefínicos na quantidade, em peso com base no peso da poliolefina, de 55 % ou mais, mais preferido 65 % ou mais.

5 Independentemente, poliolefinas preferidas têm unidades polimerizadas de monômeros monoolefínicos na quantidade, em peso com base no peso da poliolefina, de 95 % ou menos, mais preferido 90 % ou menos.

Poliolefinas preferidas têm unidades polimerizadas de monômeros funcionais na quantidade, em peso com base no peso da poliolefina, de 5 % ou mais, mais preferido 10 % ou mais.
10 Independentemente, poliolefinas preferidas têm unidades polimerizadas de monômeros funcionais na quantidade, em peso com base no peso da poliolefina, de 45 % ou menos, mais preferido 35 % ou menos.

Poliolefinas preferidas da presente invenção não são
15 copolímeros de bloco. Preferidas são poliolefinas que são copolímeros estatísticos.

Poliolefinas preferidas têm peso molecular médio ponderado de 1.000.000 ou mais baixo; mais preferivelmente 500.000 ou mais baixo; mais preferivelmente 200.000 ou mais baixo. Independentemente, poliolefinas
20 preferidas têm peso molecular médio ponderado de 10.000 ou mais alto; mais preferível 20.000 ou mais alto; mais preferivelmente 50.000 ou mais alto.

Na película polimérica da presente invenção, a razão em peso preferida de polímero acrílico para poliolefina é 0,05:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,1:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,2:1 ou mais alta;
25 mais preferivelmente 0,3:1 ou mais alta; mais preferivelmente 0,4:1 ou mais alta. Independentemente, na composição da presente invenção, a razão em peso preferida de polímero acrílico para poliolefina é 2:1 ou mais baixa; ou 1:1 ou mais baixa; ou 0,8:1 ou mais baixa; ou 0,6:1 ou mais baixa.

Na película polimérica da presente invenção, a quantidade

preferida de poliolefina é, em peso com base no peso da película polimérica, 35 % ou mais; mais preferido é 40 % ou mais; mais preferido é 50 % ou mais. Independentemente, na película polimérica da presente invenção, a quantidade preferida de poliolefina é, em peso com base no peso da película polimérica, 90 % ou menos; mais preferido é 80 % ou menos; mais preferido é 70 % ou menos.

A película da presente invenção é produzida por qualquer método. Polímero acrílico, poliolefina, e ingredientes adicionais opcionais podem ser misturados como sólidos (tais como pelotas ou pós ou uma mistura destes) ou como líquidos (tais como treliças, soluções, ou uma mistura destes) ou como uma mistura destes. O polímero acrílico pode ser, não obstante de seu método de polimerização, isolado como um sólido tal como um pó ou pelotas. O polímero acrílico depois pode ser misturado com poliolefina na forma de pelota ou pó, junto com ingredientes adicionais opcionais, e a mistura pode ser fundida e misturada no estado fundido, e a película pode ser produzida por extrusão, sopro, fundição, ou outros métodos.

A espessura da película da presente invenção é de 0,01 mm ou maior; ou 0,02 mm ou maior; ou 0,05 mm ou maior. Independentemente, a espessura da película da presente invenção é de 2 mm ou menor; ou 1 mm ou menor; ou 0,5 mm ou menor; ou 0,2 mm ou menor. Em algumas formas de realização, o comprimento e largura de uma película da presente invenção são, independente um do outro, 1 cm ou maior; ou 10 cm ou maior; ou 1 metro ou maior.

A película da presente invenção pode conter ingredientes além de poliolefina e polímero acrílico. Tais ingredientes adicionais incluem, por exemplo, auxiliares de processamento, estabilizadores de UV, agentes anti-bloqueio, plastificantes, lubrificantes, modificadores de impacto, outros ingredientes adicionais, e misturas destes.

Um outro exemplo de um uso considerado para películas da

presente invenção é parte ou todo de uma película de artes gráficas. Películas de artes gráficas são películas nas quais uma imagem visual é aparente. Uma imagem visual pode ser caracteres alfanuméricos ou ilustrações ou formas abstratas ou outras formas e qualquer combinação destes. Em algumas formas de realização, uma imagem visual é fixada a uma face da película da presente invenção, por exemplo por impressão.

Entre as formas de realização em que uma película da presente invenção é usada como parte ou todo de uma película de artes gráficas, a película da presente invenção pode ser ou não parte de uma estrutura de camada múltipla. Independentemente, a imagem visual pode ser ou não protegida, por exemplo pulverizando-se a imagem visual com um fixador ou contatando-se a face de uma película transparente à imagem visual.

Em formas de realização preferidas em que uma película da presente invenção é usada como parte ou todo de uma película de artes gráficas, a película de artes gráficas pode ser alongável (isto é, capaz de alongamento de tração de 10 % ou mais sem quebrar).

Em alguns formas de realização em que uma película da presente invenção é usada como parte ou todo de uma película de artes gráficas, uma face da película da presente invenção está em contato com uma camada de um adesivo sensível à pressão. Em algumas de tais formas de realização, a película de artes gráficas é usada fixando-se a película de artes gráficas a uma substância rígida colocando-se a camada de adesivo sensível à pressão em contato com o substrato. Em algumas de tais formas de realização, a substância rígida é plana. Em algumas de tais formas de realização, toda ou parte da substância rígida é curvada. Quando o substrato é curvado, é considerado que a película de artes gráficas é suficientemente alongável de modo que ela pode ser alongada para adaptar-se à curvatura da substância rígida. Substâncias rígidas adequadas incluem, por exemplo, metal revestido ou não revestido, madeira revestida ou não revestida, plásticos rígidos, vidro,

gesso ou placa de reboco pintados ou não pintados, outras substâncias rígidas, e combinações destes. Algumas substâncias rígidas adequadas são, por exemplo, uma ou mais superfícies exteriores de um veículo tal como, por exemplo, um automóvel, ônibus, ou caminhão. Outros substratos adequados são, por exemplo, uma janela, um assoalho, ou uma parede.

Deve ser entendido que para propósitos dos presentes exemplos que cada operação divulgada aqui é realizada a 25° C a menos que de outro modo especificado.

Deve ser entendido que para propósitos do presente relatório descritivo e reivindicações que cada operação divulgada aqui é realizada a 25° C a menos que de outro modo especificado.

EXEMPLOS

Películas de teste foram preparadas de acordo com ASTM D882. Ensaio de resistência à tração foi feito em um testador de resistência à tração Instron em uma velocidade de cruzeta de 12,7 cm/min. O comprimento útil foi 2,54 cm e as amostras foram retangulares em forma com dimensões de 8,89 cm X 1,27 cm. A resistência à tração na ruptura (força na ruptura/área em seção transversal inicial), e porcentagem de alongamento na ruptura $[100 * (\text{extensão na ruptura} - \text{comprimento útil}) / \text{comprimento útil}]$ foram medidos. O módulo de Young é o grau de inclinação da curva tensão-deformação durante a porção linear, inicial da curva.

As seguintes abreviações são usadas aqui:

n-DDM = *n*-Dodecil mercaptano

HBM1 = monômero acrílico ligável a hidrogênio derivado de ácido ftálico

HBM2 = monômero acrílico ligável a hidrogênio contendo nitrogênio

PA1 = auxiliar de processamento Paraloid® K147, Dow Chemical Company, não tem monômero ligável a hidrogênio

PA2 = auxiliar de processamento Paraloid® K-120ND, Dow Chemical Company, não têm monômero ligável a hidrogênio.

PO1 = poliolefinas Elvax® 4260, Etileno/Acetato de vinila/Ácido acrílico com razões em peso de 71/28/1.

5 PO2 = poliolefina Amplify® EA100, Dow Chemical Company, Etileno/Etil Acrilato com razão em peso de 85/15.

AP1 = polímero Paraloid® B-48, Dow Chemical Company.

PLA = ácido polilático, da Nature Works® LLC, polímero 2002D

10 PU1 = uretano termoplástico Kristalgran® PN 03-217 da Huntsman.

Elong = Alongamento na ruptura (%)

Tensão = Tensão na ruptura em MegaPascal (MPa) (psi)

Módulo = módulo de Young em MegaPascal (MPa) (psi)

15 Mw = peso molecular médio ponderado, em milhares (“k”)

Exemplo 1: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico:

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	12,64
	Acrilato de butila	4,05
	Metacrilato de butila	5,85
	Metacrilato de metila	26,93
	HBM1 (96 %)	2,45
	HBM2 (96 %)	0,69
	Tolueno	1,94
C	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,24
D	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,76
E	Tolueno	36,18

20 Um reator equipado com agitador e condensador e bloqueado com nitrogênio foi carregado com a Mistura A. 25 % de Mistura B foram

carregados no reator e aquecidos até 110° C. Quando a temperatura atingiu 110° C, 25,4 % de Mistura C foram adicionados ao reator. Aos conteúdos do reator agitados foram adicionadas as Misturas B e C remanescentes, respectivamente, durante 68 minutos com bombas de seringa. A Mistura D depois foi carregada no reator durante 60 minutos com uma bomba de seringa. Uma vez que a adição foi completa, a mistura foi mantida a 110° C durante 30 minutos antes de carregar a Mistura E no reator. A mistura resultante foi agitada a 110° C durante 30 minutos adicionais antes de transferir em um cadinho de alumínio para ser seca a 150° C usando uma estufa equipada com sistema de ventilação por exaustão.

EXEMPLO 2: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	19,01
B	Acrilato de butila	4,04
	Metacrilato de butila	5,8'5
	Metacrilato de metila	26,91
	HBM1 (96 %)	2,45
	HBM2 (96 %)	0,68
	Tolueno	1,94
C	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,24
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,76
	Tolueno	29,85

EXEMPLO 3: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	43,7
B	Acrilato de butila	4,04
	Metacrilato de butila	5,85
	Metacrilato de metila	26,91
	HBM1 (96 %)	2,45

	HBM2 (96 %)	0,68
	Tolueno	1,94
C	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,24
D	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,76
E	Tolueno	5,16

EXEMPLO 4: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	14,67
B	Acrilato de butila	4,04
	Metacrilato de butila	5,84
	Metacrilato de metila	26,85
	HBM1 (96 %)	2,45
	HBM2 (96 %)	0,68
	<i>n</i> -DDM	0,20
	Tolueno	1,93
C	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,23
D	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,75
E	Tolueno	34,09

5 EXEMPLO 5: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	14,68
B	Acrilato de butila	4,04
	Metacrilato de butila	5,84
	Metacrilato de metila	26,86
	Metacrilato de hidroxietila (97 %)	2,42
	HBM2 (96 %)	0,68
	<i>n</i> -DDM	0,20
	Tolueno	1,93
C	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,23
D	<i>tert</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,75
E	Tolueno	34,10

EXEMPLO 6: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	14,68
	Acrilato de butila	4,04
	Metacrilato de butila	5,84
	Metacrilato de metila	26,87
	Ácido acrílico (99 %)	2,37
	HBM2 (96 %)	0,68
	<i>n</i> -DDM	0,20
	Tolueno	1,93
C	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,23
D	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
	Tolueno	4,75
E	Tolueno	34,11

5 EXEMPLO 7: Preparação de polímero acrílico por intermédio de polimerização de solução

As seguintes misturas foram usadas para produzir um polímero acrílico usando os métodos do Exemplo 1.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	14,41
B	Acrilato de butila	3,96
	Metacrilato de butila	5,73
	Metacrilato de metila	26,37
	Metacrilato de dimetilaminoetila	2,33
	HBM2 (96 %)	0,67
	<i>n</i> -DDM	0,20
	Tolueno	1,90
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,13
	Tolueno	4,15
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,14
D	Tolueno	4,66
	Tolueno	33,47
E	Tolueno	33,47
F	Cloreto de benzila	1,88

EXEMPLO 8: Preparação de um polímero acrílico de estágio duplo por intermédio de polimerização de solução.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	10,07
B	Acrilato de etila	11,50
	Metacrilato de metila	4,67
	Ácido acrílico	1,14
	Tolueno	0,84
C	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,02
	Tolueno	1,23
D	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,08
	Tolueno	6,21
E	Acrilato de etila	4,70
	Metacrilato de metila	22,23
	Ácido acrílico	1,91
	<i>n</i> -DDM	0,14
	Tolueno	1,40
F	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,09
	Tolueno	3,07
G	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,10
	Tolueno	3,45
H	Tolueno	27,15

Um reator equipado com agitador e condensador e bloqueado com nitrogênio foi carregado com a Mistura A. 25 % de Mistura B foram carregados no reator e aquecidos até 110° C. Quando a temperatura atingiu 110° C, 25,4 % de Mistura C foram adicionados ao reator. Aos conteúdos do reator agitados foram adicionadas as Misturas B e C remanescentes, respectivamente, durante 45 minutos com bomba de seringas. A Mistura D depois foi carregada no reator durante 45 minutos, com uma bomba de seringa e foi mantida a 110° C durante 20 minutos. As Misturas E e F foram carregadas ao reator durante 90 minutos e a mistura foi mantida a 110° C durante 5 minutos. A Mistura G depois foi carregada no reator durante 60 minutos com uma bomba de seringa. Uma vez que a adição foi completa, a mistura foi mantida a 110° C durante 30 minutos antes de carregar a Mistura H no reator. A mistura resultante foi agitada a 110° C durante 30 minutos adicionais antes de transferir em um cadinho de alumínio para ser seca a 150° C usando uma estufa equipada com sistema de ventilação por exaustão.

EXEMPLO 9: Preparação de um polímero acrílico de estágio duplo por

intermédio de polimerização de solução.

As seguintes misturas foram usadas para preparar um polímero acrílico de estágio duplo usando os métodos do Exemplo 8.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	10,07
B	Acrilato de butila	11,50
	Metacrilato de metila	4,67
	Ácido acrílico	1,14
	Tolueno	0,84
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,02
	Tolueno	1,23
D	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,08
	Tolueno	6,21
	Acrilato de butila	4,70
	Metacrilato de metila	22,23
	Ácido acrílico	1,91
	<i>n</i> -DDM	0,14
	Tolueno	1,40
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,09
	Tolueno	3,07
	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,10
	Tolueno	3,45
	Tolueno	27,15

EXEMPLO 10: Preparação de um polímero de estágio duplo por intermédio de polimerização de solução.

5

As seguintes misturas foram usadas para preparar um polímero acrílico de estágio duplo usando os métodos do Exemplo 8.

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Tolueno	10,06
B	Acrilato de butila	11,48
	Metacrilato de metila	4,66
	Ácido acrílico	1,13
	<i>n</i> -DDM	0,09
	Tolueno	0,84
C	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,02
	Tolueno	1,23
D	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,08
	Tolueno	6,21
E	Acrilato de butila	4,69
	Metacrilato de metila	22,20
	Ácido acrílico	1,91
	<i>n</i> -DDM	0,14
	Tolueno	1,40
F	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,09
	Tolueno	3,06

G	<i>terc</i> -Butil-2-etilperoxihexanoato	0,10
	Tolueno	3,44
H	Tolueno	27,16

EXEMPLOS 11 a 16: Resultados do teste

Os polímeros acrílicos acima foram secos a 150° C usando uma estufa equipada com saída de ventilação por exaustão, o polímero foi peletizado junto com as composições de poliolefina e outras composições poliméricas listadas nas tabelas abaixo usando uma extrusora de rosca dupla de 30 mm e molde de filamento duplo de 4 mm (Leistritz, Somerville, New Jersey). As condições da peletização foram: temperatura foi 190° C, taxa de alimentação foi 4,5 a 6,8 kg/h (10 a 1,5 lbs/hora), e revoluções por minuto (RPM) foram 100. As pelotas depois foram processadas com uma linha de película soprada de camada única, equipado com um molde de 2,25 mm (Killion, 24:1 D/L, New Jersey) para produzir uma película de camada única, ou extrusado com uma extrusora de rosca dupla de 30 mm com um molde de película plana de 8 polegadas (20,32 cm) (Leistritz, Somerville, New Jersey).

Tabela 1. Películas

Poliolefina foi PO1. Razão de polímero acrílico para poliolefina foi 40:60.

“Ex #” significa Número do Exemplo.

Ex #	Polímero Acrílico	Acrílico Mw (k)	Elong (%)	Tensão em MPa (psi)	Módulo em MPa (psi)	Magnitude da Película	Superfície da Película
11	Ex #1	290	633	9,49 (1376)	40,0 (5.800)	opaca	lisa
12	Ex #2	150	229	14,27 (2070)	231,7 (33.600)	translúcida	lisa
13	Ex #3	90	113	16,5 (2400)	285,5 (41.400)	clara	lisa
14	Ex #4	60	13	10,34 (1500)	280,0 (40.600)	clara	lisa
15C	PA1		242	9,37 (1359)	109,6 (15.890)	opaca	áspera
16C	PA2		558	5,29 (767)	146,9 (21.300)	opaca	áspera

Tabela 2. Películas

Poliolefina foi PO1. Razão em peso de acrílico para poliolefina foi 40:60.

“HBG” é o grupo ligável a hidrogênio do polímero acrílico.

Todas as películas tiveram superfície lisa.

Ex #	Acrílico polímero	HBG	Elong (%)	Tensão em Mpa (psi)	Módulo em Mpa (psi)
17	Ex #4	ácido carboxílico	13	10,34 (1500)	280,0 (40.600)
18	Ex #5	hidroxila	123	19,24 (2790)	526,8 (76.400)
19	Ex #6	ácido carboxílico	140	19,44 (2820)	482,0 (69.900)
20	Ex #7	amônio	459	6,95 (1008)	41,44 (6.010)

Tabela 3. Películas

5 Cada composição teve 30 % em peso de PO2 com base no peso da composição. Quantidades mostradas são % em peso com base no peso da composição. A lisura da película foi classificada por inspeção visual, com classificações de muito pobre (vp), pobre (p), boa (g), muito boa (vg), e excelente (ex). O branqueamento na tensão foi avaliado alongando-se a película manualmente e classificando-se o resultado por inspeção visual, usando a mesma escala de classificação.

Ex #	Acrílico (%)	Outro #1 (%)	Outro #2 (%)	lisura	Branqueamento na tensão	Elong (%)	Módulo em MPa (psi)
21	AP1 (35 %)	--	--	g	p	166	186,9 (27.100)
22	AP1 (30 %)	PLA (5 %)	--	vg	g	162	168,9 (24.500)
23	AP1 (30 %)	PLA (10 %)	--	vg	g	180	211,7 (30.700)
24	AP1 (20 %)	PLA (10 %)	PU1 (5 %)	ex	g	283	264,8 (38.400)

10 Tabela 4. Películas

Todas as películas tiveram PO1; razão em peso de polímero acrílico para poliolefina foi 35:65. As películas foram extrusadas através de um molde plano. “MD” é a direção da máquina; “TD” é a direção transversal. “SW” é branqueamento na tensão, classificado como na Tabela 3.

Exemplo #	Acrílico		SW	Módulo em MPa (psi)	Elong (%)	Tensão em Mpa (psi)
25	Exemplo 8	MD	vg	355,8 (51600)	613	15,51 (2250)
		TD	p	103,8(15060)	320	5,344 (775)
26	Exemplo 9	MD	vg	306,1 (44400)	791	19,72 (2860)
		TD	g	54,47 (7900)	541	6,385 (926)
27	Exemplo 10	MD	vg	316,5 (45900)	656	14,067 (2040)
		TD	p	92,60 (13430)	53,3	3,027 (439)
28	AP1	MD	g	383,3 (55600)	293	13,63 (1997)
		TD	vp	58,10 (8440)	583	6,957 (1009)

REIVINDICAÇÕES

1. Película polimérica, caracterizada pelo fato de que compreende uma ou mais poliolefinas e um ou mais polímeros acrílicos,

em que a razão em peso do dito polímero acrílico para a dita poliolefina é de 0,02:1 a 5:1,

em que a dita poliolefina compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais,

em que a quantidade da dita poliolefina na dita película polimérica é mais do que 30 % em peso, com base no peso da dita película polimérica,

e

em que o dito polímero acrílico compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio.

2. Película polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita poliolefina compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais selecionados do grupo consistindo em acetato de vinila, anidrido maléico, monômeros acrílicos, e misturas destes.

3. Película polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito monômero funcional compreende acetato de vinila.

4. Película polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a quantidade do dito monômero funcional é de 5 % a 35 % em peso com base no peso da dita poliolefina.

5. Película polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o dito polímero acrílico é um polímero de estágio múltiplo compreendendo um polímero duro e um polímero mole.

6. Película polimérica de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o dito polímero mole é fabricado na presença

de uma quantidade de agente de transferência de cadeia que é desprezível ou zero.

5 7. Película polimérica de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o dito polímero duro é fabricado na presença de um ou mais agentes de transferência de cadeia.

8. Película polimérica de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a quantidade da dita poliolefina na dita película polimérica é 35 % ou mais em peso, com base no peso da dita película polimérica.

RESUMO

“PELÍCULA POLIMÉRICA”

Em um aspecto da presente invenção, é fornecida uma película polimérica compreendendo uma ou mais poliolefinas e um ou mais polímeros acrílicos, em que a razão em peso do dito polímero acrílico para a dita poliolefina é de 0,02:1 a 5:1, em que a dita poliolefina compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros funcionais; em que a quantidade da dita poliolefina na dita película polimérica é mais do que 30 % em peso, com base no peso da dita película polimérica, e em que o dito polímero acrílico compreende unidades polimerizadas de um ou mais monômeros ligáveis a hidrogênio.