



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1004649-6 B1



* B R P I 1 0 0 4 6 4 9 B 1 *

(22) Data do Depósito: 11/11/2010

(45) Data de Concessão: 02/03/2021

(54) Título: SUPERFÍCIE POLIMÉRICA PARA IMPRESSÃO, ARTIGO E PROCESSO DE IMPRESSÃO

(51) Int.Cl.: C08L 27/08; C08L 33/08; C09D 127/08; C09D 133/08.

(30) Prioridade Unionista: 20/11/2009 US 61/263,157.

(73) Titular(es): SK SARAN AMERICAS LLC.

(72) Inventor(es): DOUGLAS E. BEYER; STEVEN R. JENKINS; WILLIAM R. LAFOLLETTE.

(57) Resumo: SUPERFÍCIE POLIMÉRICA, ARTIGO E PROCESSO DE IMPRESSÃO A presente invenção inclui uma composição polimérica de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila tendo de cerca de 3,4 a cerca de 6,7 por cento molar de unidades méricas derivadas de pelo menos um monômero de acrilato de alquila polimerizadas com cloreto de vinilideno, e compreendendo um plastificante e tendo pelo menos uma das seguintes características de composição (1) e (2) (1) pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tendo um peso molecular de no máximo cerca de 70.000 Daltona numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão; e (2) pelo menos um polímero metacrílico numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão. Superfícies compreendendo tal composição e artigos tendo tais superfícies são surpreendentemente imprimíveis e é um aspecto da invenção imprimir nas mesmas.

"SUPERFÍCIE POLIMÉRICA PARA IMPRESSÃO, ARTIGO E PROCESSO DE IMPRESSÃO"

Histórico

Campo da invenção

[0001] Esta invenção refere-se a artigos e estruturas de polímero de cloreto de vinilideno e sua capacidade de impressão, bem como as composições e processos relacionados.

[0002] São bem conhecidas as composições compreendendo polímeros de cloreto de vinilideno, onde se polimeriza o cloreto de vinilideno com cloreto de vinila e com outros ésteres tais como acrilatos de metila, etila, propila e butila. Embora há muito tempo se usem películas de monocamadas de polímeros de cloreto de vinilideno os polímeros de cloreto de vinilideno e éteres acrilatos foram usados, de modo geral, como camadas internas de estruturas de multicamadas tais como aquelas divulgadas em WO 2006044113. Em estruturas de multicamadas, geralmente, se usa uma camada mais sensível à impressão que polímeros de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila como uma camada externa quando se deseja capacidade de impressão. Copolímeros de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila usados em películas de monocamadas são geralmente imprimíveis com tintas de impressão obteníveis comercialmente sem necessidade de considerações especiais de aditivos.

[0003] Agora que se usam polímeros de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila em películas de monocamadas, especialmente em embalagens, seria desejável que tais películas fossem mais sensíveis à impressão do que se tem observado em películas das composições de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila. Seria desejável encontrar composições de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila,

películas e artigos que exibissem capacidade de impressão semelhante àquela de copolímeros de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila para uso em películas de monocamadas, produzidas semelhantemente, por exemplo, por um processo de bolha dupla. Especificamente, seria desejável ter composições de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila com afinidades por tintas de impressão de uma ampla variedade de composições. Portanto, seria desejável ter um aditivo ou pacote de aditivos para composições de poli(cloreto de vinilideno), especialmente composições compreendendo copolímeros de cloreto de vinilideno e acrilato de metila, nas quais o aditivo ou pacote de aditivos melhorasse a capacidade de impressão, afinidade ou aderência da tinta de impressão para torná-las mais apropriadas para tais aplicações como embalagens impressas ou outros materiais impressos. O aumento de afinidade por uma tinta de impressão permitiria preferivelmente o uso de uma ampla variedade de tintas de impressão incluindo preferivelmente pelo menos uma tinta de impressão base solvente ou não-aquosa, mais preferivelmente pelo menos uma tinta de impressão de baixa viscosidade em relação à tinta litográfica. A conveniência relativa de tintas de impressão depende da aplicação e pode incluir pelo menos um de custo reduzido, compatibilidade com determinado equipamento, aparência melhorada, familiaridade, compatibilidade com algum processo posterior tal como reciclagem e similares.

Sumário da invenção

[0004] Descobriu-se agora que composições de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila tendo de cerca de 3,4 a cerca de 6,7 por cento molar de unidades méricas derivadas de pelo menos um monômero de acrilato de alquila

polimerizadas com cloreto de vinilideno, e compreendendo um plastificante e tendo uma ou ambas das seguintes características de composição (1) e (2): (1) pelo menos um polímero metacrílico numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão; e (2) pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tendo um peso molecular de no máximo cerca de 70.000 Daltons numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão; tais composições são úteis para produzir películas de monocamadas mais imprimíveis que uma película das mesmas dimensões físicas e composição de copolímero de cloreto de vinilideno mas sem qualquer uma daquelas suas características de composição. É surpreendente que estas características de composição resultam em impressão melhorada. Relata-se que os polímeros metacrílicos diminuem aderência a metais em referências tais como a patente U.S. nº 5.202.188 e patente U.S. nº 5.759.702 e se refere como um agente lubrificante em referências tal como a patente U.S. nº 5.679.465. A patente U.S. nº 3.275.716 divulga o uso de polímeros de cloreto de vinila de baixo peso molecular na melhoria de resistência de sacos e de suas vedações. Óleo de soja epoxidado tem sido usado em concentrações mais elevadas em películas de polímero de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila que aderem satisfatoriamente em tintas de impressão de baixa viscosidade.

[0005] Num primeiro aspecto, esta invenção é uma mistura de polímeros compreendendo (a) pelo menos um interpolímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila tendo no máximo cerca de 6,7 por cento molar de unidades méricas de acrilato de alquila no polímero; (b) um plastificante; e (c) pelo menos um

de (1) pelo menos um polímero metacrílico formado preferivelmente a partir de uma composição monomérica (isto é, tendo unidades méricas originárias de uma composição monomérica) consistindo essencialmente de monômeros de éster metacrilato de alquila, monômeros de éster acrilato de alquila, monômeros estirênicos ou uma combinação dos mesmos numa quantidade suficiente para atingir melhor afinidade por pelo menos uma tinta de impressão que se atinge em sua ausência substancial; e (2) pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tendo um peso molecular de no máximo cerca de 70.000 Daltons numa quantidade suficiente para atingir melhor afinidade por tinta de impressão que se atinge em sua ausência substancial.

[0006] Opcionalmente, a composição inclui aditivos além daqueles listados; entretanto, as porcentagens em peso são aquelas determinadas provenientes do peso do interpolímero de cloreto de vinilideno e dos tipos listados de aditivos, quando presentes, incluindo mais que um de um ou mais de cada tipo de plastificante, polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular, polímero de metacrilato ou combinação dos mesmos.

[0007] Num segundo aspecto, a invenção inclui películas de monocamadas preparadas a partir da composição de acordo com a prática da invenção e artigos compreendendo a película, particularmente artigos e películas impressas. Num terceiro aspecto a invenção inclui películas de multicamadas tendo uma camada externa ou exterior compreendendo uma composição de acordo com a prática da invenção e artigos compreendendo a película, particularmente artigos e películas impressas. No segundo e terceiro aspectos, os artigos são preferivelmente embalagens ou partes das mesmas, tais como envolvimento total,

tripa de enchimento, sacos, e outros recipientes. Adicionalmente, a invenção inclui um artigo tendo uma superfície na qual pelo menos uma porção da mesma compreende uma composição de acordo com a prática da invenção. Em outro aspecto ainda, a invenção é uma superfície polimérica compreendendo pelo menos uma composição de acordo com a prática da invenção tendo, preferivelmente, uma tinta de impressão sobre a mesma, preferivelmente com a tinta seca, mais preferivelmente na forma de impressão.

[0008] Noutro aspecto, esta invenção inclui um processo para formar uma película ou artigo compreendendo expandir uma película ou moldar por sopro um artigo proveniente de uma composição da invenção.

Desenhos

[0009] Não há desenhos.

Descrição detalhada da invenção

Definição de termos:

[0010] Quando aqui usado, o termo "impressão" refere-se a qualquer processo de aplicar tinta numa superfície tal que qualquer desenho intencional, por exemplo, um ou mais símbolos, letras, números, figuras ou similares permaneça na superfície. Na prática da invenção, prefere-se impressão flexográfica ou rotogravura.

[0011] Em impressão por rotogravura, aplica-se a tinta de impressão diretamente no cilindro e do cilindro ela é transferida para o substrato. Os cilindros giram num banho de tinta onde cada célula do desenho é inundada com tinta. Uma lâmina raspadora é inclinada contra o cilindro para eliminar o excesso de tinta, deixando tinta somente nas cavidades de células. A pressão dos cilindros de impressão puxa/força a

tinta para fora da cavidade de célula e a transfere para o substrato.

[0012] Em impressão flexográfica, aplica-se a tinta de um cilindro impressor no substrato. A pressão de um cilindro de impressão ou reserva força o substrato a ficar em contato com o cilindro impressor coberto com tinta. A tinta transfere-se para o substrato por causa de uma diferença entre a tensão superficial da tinta líquida e a energia superficial do substrato. Um cilindro dosador conhecido como cilindro distribuidor aplica tinta no cilindro impressor. O cilindro distribuidor gira numa panela de tinta. Em alguns casos, usa-se uma lâmina raspadora para remover excesso de tinta do cilindro distribuidor.

[0013] Quando aqui usado, o termo "tinta de impressão" refere-se a um fluido composto de colorantes e veículos. O colorante é um corante ou pigmento. O veículo é a porção da tinta que transporta o colorante do reservatório de tinta para o substrato. Opcionalmente, o veículo inclui resinas, aditivos, e solventes. Na prática da invenção a tinta de impressão é uma tinta base solvente, ao contrário de uma tinta aquosa onde o componente fluido é aquoso. Dissolve-se a resina de veículo no solvente de veículo. O solvente é removido durante secagem e a resina liga o colorante ao substrato. Usa-se a tinta para escrever, imprimir e similares. Tintas flexográficas são muito semelhantes às tintas de impressão de gravura em embalagens. Elas são de secagem rápida e têm baixa viscosidade, isto é, viscosidade menor que a viscosidade de tintas litográficas comuns. Estas tintas são formuladas para permanecerem na superfície de substratos não-absorvedores e solidificarem quando se remover o solvente. Removem-se os

solventes com calor, freqüentemente com ar de convecção quente, aplicado entre unidades de impressão ou num secador de túnel após a última unidade de impressão. Tais tintas flexográficas e de gravura são preferidas na prática da invenção.

[0014] Quando aqui usado, o termo "afinidade por tinta de impressão" ou "aderência à tinta" descreve a propriedade de uma superfície, isto é, a capacidade de reter tinta ou a tendência da tinta permanecer na superfície, especialmente na presença de atrito ou outros meios que possam removê-la. Descrevem-se procedimentos de teste em "Flexography Principles and Practices", 4^a edição, publicado pela fundação da Flexographic Technical Association, páginas 354-358 (1991). Usam-se testes de aderência de fita, testes de resistência a arranhadura e atrito. Adiante, nos exemplos da invenção, descrevem-se testes particularmente apropriados para a presente invenção. Para um teste refletir acuradamente diferenças em afinidade por tinta ou aderência à tinta, a tinta usada não deve, ela própria, ter afinidade suficiente pela superfície a ser impressa para mascarar diferenças em afinidade de superfície. Preferivelmente, a tinta usada para teste exibirá no máximo cerca de 80 por cento de aderência à superfície a ser testada tendo afinidade menor por aquela tinta, caso contrário é difícil medir desempenho relativo.

[0015] Quando aqui usado, o termo "plastificante" refere-se a uma substância ou material incorporado numa composição polimérica para aumentar a flexibilidade, maleabilidade ou moleza do polímero ou de um produto final confeccionado com o mesmo, por exemplo, uma película ou fibra. Usualmente, o plastificante diminui a temperatura de transição vítreo do plástico, tornando-o mais mole. Entretanto, freqüentemente,

diminui a resistência e a dureza como resultado da adição de plastificante.

[0016] “Película” refere-se a uma folha, teia tecida ou não-tecida, ou similares ou combinações das mesmas, tendo medidas de comprimento e largura e tendo duas superfícies maiores com uma espessura entre as mesmas. Uma película pode ser uma película de monocamada (tendo somente uma camada) ou uma película de multicamadas (tendo duas ou mais camadas). Uma película de multicamadas é composta de mais que uma camada, preferivelmente composta de pelo menos duas composições diferentes, vantajosamente expandindo-se substancialmente nas medidas de comprimento e largura da película. As camadas de uma película de multicamadas se ligam umas às outras por um ou mais dos seguintes métodos: laminação, co-extrusão, revestimento por extrusão, revestimento por deposição de vapor, revestimento por solvente, revestimento por emulsão, ou revestimento por suspensão. Na maioria dos casos, uma película tem uma espessura de até cerca de 5×10^{-4} m (20 milipolegadas). Quando aqui usado para descrever a presente invenção, o termo película inclui um revestimento.

[0017] Aqui, “camada” significa um membro ou componente formador de toda ou de parte da espessura de uma estrutura na qual, preferivelmente, o componente é substancialmente coextensivo com a estrutura e tem composição substancialmente constante.

[0018] Quando aqui usado, o termo “película de monocamada” significa uma película tendo substancialmente uma camada. Entretanto, opcionalmente, usa-se mais que uma camada espessura de película de monocamada numa aplicação com ou sem um ou mais adesivos entre camadas espessuras adjacentes.

Conseqüentemente, considera-se uma película como sendo de monocamada se ele for formada num processo considerado na técnica como sendo um processo de monocamada, por exemplo, um processo de bolha dupla em vez de um processo de co-extrusão, mesmo se duas camadas de uma composição de acordo com a prática da invenção forem usadas adjacentes uma à outra ou mesmo com um adesivo entre as camadas. Quando se usar adesivo, cada ocorrência tem comumente uma espessura de no máximo cerca de 10 por cento, preferivelmente de no máximo cerca de 5 por cento da espessura total da estrutura da qual ela é uma parte. Para os propósitos desta invenção, uma película que é de monocamada quando produzida é considerada de monocamada mesmo quando ela for usada em embalagens que podem envolver adjacência, aderência, ou ambos, a outros materiais.

[0019] “Extrusão” e “extrudar” referem-se ao processo de formar configurações contínuas forçando um material plástico fundido através de uma matriz, seguido por resfriamento ou endurecimento químico. Imediatamente antes de extrusão através de uma matriz, alimenta-se o material polimérico de viscosidade relativamente alta num fuso rotatório, que força o material através da matriz.

[0020] “Co-extrusão” e “co-extrudar” refere-se ao processo de extrudar dois ou mais materiais através de uma única matriz com dois ou mais orifícios arranjados a fim de que os extrudados amalgamem-se ou soldem-se uns aos outros numa estrutura laminar antes de resfriar ou refrigerar, isto é, resfriar bruscamente. Freqüentemente, emprega-se co-extrusão como um aspecto de outros processos, por exemplo, em processos de expansão de película, de vazamento de película, e de revestimento por extrusão.

[0021] Usa-se o termo "superfície" significando uma face externa ou exterior de um objeto, um limite de uma figura tridimensional (incluindo uma película). Para os propósitos desta invenção, uma porção de toda a superfície de um objeto também é referida como uma superfície. Além disso, para os propósitos de descrever a presente invenção, se aplicará o termo superfície após uma superfície exposta uma vez ter recebido impressão ou possivelmente um revestimento, por exemplo sobre uma tinta de impressão, com a exceção que superfícies expostas (isto é, antes de tais revestimentos) devem ser usadas para testes de afinidade ou aderência à tinta de impressão. Semelhantemente, quando se revestir uma superfície com uma composição de acordo com a prática da invenção antes de se imprimir, o limite externo daquele revestimento será referido como a superfície para os propósitos da invenção e deverá ser usada para teste relativo à afinidade por tinta de impressão.

[0022] Quando aqui usado, o termo "auxiliar de processamento" refere-se a aditivos úteis para melhorar extrusão de um polímero para formar uma película ou outra forma, portanto, auxiliares de processamento de extrusão.

[0023] Usa-se "peso molecular" para designar o peso molecular médio ponderal em Dalton. Por exemplo, no caso de polímeros de vinilideno mede-se o peso molecular médio ponderal, por cromatografia de exclusão por tamanho usando calibração de poliestireno. A preparação de amostra inclui dissolver uma amostra de resina de poli(cloreto de vinilideno) em tetraidrofurano (THF) a 50°C. Amostras de resinas contendo mais que cerca de 94 por cento de cloreto de vinilideno não se dissolvem rapidamente nesta temperatura, e dissolver em

temperatura elevada resulta em degradação do peso molecular de polímero. Portanto, amostras de resinas contendo mais que cerca de 94 por cento de cloreto de vinilideno são pré-dissolvidas como uma solução a 1 por cento (%), em THF inibido a 63°C. As amostras podem ser dissolvidas até a 83°C por 4 horas sem perda de peso molecular, embora seja desejável minimizar o tempo de dissolução e a temperatura. Depois, analisam-se os polímeros para determinação de peso molecular por cromatografia de permeação em gel (GPC) usando o software de Polymer Laboratories num cromatógrafo Hewlett Packard 1100, equipado com duas colunas em série. Estas colunas contêm contas de 5 μm de copolímero de estireno/divinil-benzeno obteníveis comercialmente de Polymer Laboratories com a denominação comercial PLGel 5 μ MIXED-C. O solvente é THF grau HPLC purgado com nitrogênio. A taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto e o volume de injeção é de 50 microlitros. Deduz-se a determinação de peso molecular usando dez padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (obteníveis comercialmente de Polymer Laboratories com a denominação de conjunto de PS estreito (M_p de ~3.000.000 a 2000)), juntamente com seus volumes de eluição. Outros métodos estão dentro dos limites de conhecimento da técnica. De modo geral, quando os polímeros são obteníveis comercialmente, aceitam-se os pesos moleculares dado pela literatura dos fornecedores.

[0024] Quando aqui usado, o termo "unidade monomérica" significa aquela porção de polímero derivada de uma única molécula reagente, uma única molécula de monômero, por exemplo, uma unidade monomérica de etileno tem a fórmula geral $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

[0025] Quando aqui usado, "polímero" é uma molécula tendo

repetições de unidades méricas de cerca de 100 ou mais moléculas de monômero, sendo que tais moléculas são opcionalmente as mesmas ou diferentes.

[0026] "Interpolímero" ou "copolímero" refere-se a um polímero que inclui unidades méricas de pelo menos dois reagentes (normalmente monômeros) e inclui copolímeros aleatórios, em blocos, segmentados, etc., assim como terpolímeros, tetrapolímeros, e trímeros e oligômeros.

[0027] Quando aqui usado, o termo "PVDC" designa copolímeros de poli(cloreto de vinilideno). Copolímeros de PVDC comuns incluem copolímero de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila e copolímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila.

[0028] Aqui, todas as porcentagens, medidas ou quantidades preferidas, faixas e pontos extremos das mesmas são inclusivas, isto é, "menos que cerca de 10" inclui 10 e cerca de 10. Portanto, "pelo menos" é equivalente a "maior ou igual a", e, portanto, "no máximo" é equivalente a "menor ou igual a". Salvo se declarado diferentemente, aqui, os números não têm mais precisão do que a declarada. Portanto, "115" inclui pelo menos de 114,5 a 115,49. Além disso, todas as listas incluem combinações de dois ou mais membros da lista. Todas as faixas de um parâmetro descritas como "pelo menos", "maior que", "maior ou igual a" ou semelhantemente, para um parâmetro descrito como "no máximo", "até", "menor que", "menor ou igual a" ou semelhantemente, são faixas preferidas independentemente do grau relativo de preferência indicado para cada parâmetro. Portanto, uma faixa que tem um limite inferior vantajoso combinado com um limite superior muito preferido é uma faixa preferida para a prática desta invenção. Todas as quantidades,

razões, proporções e outras medidas estão em peso salvo se declarado diferentemente, implícitos do contexto, ou habitual na técnica. Todas as porcentagens referem-se a por cento em peso com base na composição total de acordo com a prática da invenção salvo se declarado diferentemente, implícitas do contexto, ou habitual na técnica. Exceto nos exemplos, ou onde indicado diferentemente, todos os números expressando quantidades, porcentagens, números de OH, funcionalidades e assim por diante serão entendidos como estando modificados em todos os casos pelo termo "cerca de". Salvo se declarado diferentemente ou reconhecido por aqueles especialistas na técnica diferentemente impossíveis, etapas de processos aqui descritas são executadas opcionalmente em seqüências diferentes da seqüência na qual as etapas são aqui discutidas. Além disso, opcionalmente, etapas ocorrem separadamente, simultaneamente ou com sobreposição em tempo. Por exemplo, etapas tais como aquecimento e misturação são freqüentemente separadas, simultâneas, ou parcialmente sobrepostas em tempo na técnica. Salvo se declarado diferentemente, quando um elemento, material, ou etapa capaz de causar efeitos indesejáveis estiver presente em quantidades ou numa forma tal que não cause o efeito a um grau inaceitável, considera-se substancialmente ausente para a prática desta invenção. Além disso, usam-se os termos, "inaceitável" e "inaceitavelmente", referindo-se a desvio daquele que pode ser considerado comercialmente útil, útil diferentemente numa dada situação, ou fora de limites predeterminados, limites que variam com aplicações de situações específicas e podem ser ajustados por predeterminação, tais como especificações de desempenho. Aqueles especialistas na técnica compreenderão que limites

aceitáveis variam com equipamento, condições, aplicações, e outras variáveis mas podem ser determinados sem experimentação indevida em cada situação onde eles são aplicáveis. Em alguns casos, pode ser aceitável variação ou desvio num parâmetro para atingir outro fim desejável.

[0029] O termo "compreendendo" é sinônimo de "incluindo", "contendo", ou "caracterizado por", e é inclusivo ou ilimitado e não exclui elementos, materiais, procedimentos ou etapas não mencionadas adicionais, quer os mesmos estejam ou não aqui divulgados. O termo "consistindo essencialmente de" indica que além dos elementos, materiais, procedimentos ou etapas especificados, elementos, materiais, procedimentos ou etapas não mencionados estão opcionalmente presentes em quantidades que não afetem materialmente de modo inaceitável pelo menos uma característica básica ou nova da matéria em estudo. O termo "consistindo de" indica que somente os elementos, materiais, procedimentos ou etapas declarados estão presentes exceto até um ponto que não tenham nenhum efeito apreciável, estão, portanto, substancialmente ausentes.

[0030] Salvo se declarado diferentemente, o termo "ou" refere-se a membros listados individualmente assim como em qualquer combinação de alguns ou de todos os membros listados.

[0031] Expressões de temperatura estão, opcionalmente ou em graus Celsius (°C) juntamente com sua equivalente em graus Fahrenheit (°F) ou, mais tipicamente, apenas em graus Celsius (°C).

[0032] A presente invenção envolve composições de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno. Os polímeros de cloreto de vinilideno (também conhecidos como resinas de cloreto de vinilideno, interpolímeros de cloreto de

vinilideno, copolímeros de cloreto de vinilideno, e PVDC) são bem conhecidos na técnica. Vide, por exemplo, as patentes U.S. n°s 3.642.743 e 3.879.359. Quando aqui usado, o termo "interpolímero de cloreto de vinilideno" ou "PVDC" abrange copolímeros, terpolímeros, e polímeros superiores nos quais o componente majoritário é cloreto de vinilideno tendo, opcionalmente e preferivelmente, um ou mais monômeros monoinsaturados etilenicamente (comonômero monoinsaturado) copolimerizáveis com o monômero de cloreto de vinilideno tais como cloreto de vinila, acrilatos de alquila, metacrilatos de alquila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, e metacrilonitrila.

[0033] Esta invenção é aplicável a polímeros de cloreto de vinilideno, particularmente polímeros de acrilato de alquila/cloreto de vinilideno (PVDC/acrilato). O polímero de cloreto de vinilideno tem unidades méricas de cloreto de vinilideno e de pelo menos um acrilato de alquila. Tais acrilatos de alquila incluem preferivelmente acrilatos de alquila tendo grupos alquila de 1 a 5 átomos de carbono e combinações dos mesmos, preferivelmente acrilato de metila, acrilato de etila, ou acrilato de butila, ou combinações dos mesmos, mais preferivelmente acrilato de metila ou de butila, ou combinações dos mesmos, muito preferivelmente acrilato de metila. Numa incorporação alternativa, o polímero de cloreto de vinilideno tem opcionalmente também pelo menos um monômero monoinsaturado adicional polimerizável com cloreto de vinilideno e um acrilato de alquila, tais como metacrilatos de alquila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, metacrilonitrila, e combinações dos mesmos, preferivelmente metacrilatos de alquila, ácido acrílico, ácido

metacrílico, ácido itacônico, acrilonitrila, metacrilonitrila, ou combinações dos mesmos.

[0034] O acrilato de alquila está vantajosamente presente em quantidades (como por cento molar com base no peso total de polímero) de pelo menos cerca de 3,4, preferivelmente presente em quantidades de pelo menos 3,9, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 4,5 e muito preferivelmente de pelo menos 4,7. Independentemente, o acrilato de alquila está vantajosamente presente em quantidades de no máximo 6,7, preferivelmente de no máximo 6,5, mais preferivelmente de no máximo cerca de 6,3 e muito preferivelmente de no máximo cerca de 6,0 por cento molar do polímero. O restante de conteúdo monomérico do polímero de cloreto de vinilideno é preferivelmente é de cloreto de vinila, mas numa incorporação alternativa um segundo acrilato de alquila está presente numa quantidade menor que aquela do primeiro acrilato de alquila, preferivelmente acrilato de butila quando o primeiro acrilato de alquila for acrilato de metila. Preferências pelas quantidades de acrilatos de alquila combinados são aquelas listadas anteriormente para acrilato de alquila. Numa segunda alternativa, mas não preferida incorporação pelo menos um monômero monoinsaturado adicional polimerizável com cloreto de vinilideno e pelo menos um acrilato de alquila, opcionalmente presentes em quantidades menores que as quantidades de acrilato de alquila, preferivelmente no máximo de cerca de 5,5, mais preferivelmente no máximo de cerca de 2,0 e muito preferivelmente no máximo de cerca de 1,0 por cento molar com base no peso de polímero total.

[0035] O cloreto de vinilideno e o comonômero ou combinações dos mesmos são convenientemente combinados por polimerização,

preferivelmente polimerização em suspensão. O processo inclui pelo menos uma etapa de (a) contatar uma composição compreendendo pelo menos um cloreto de vinilideno e pelo menos um acrilato de alquila e (b) expô-los a condições eficazes para a polimerização dos mesmos. A polimerização está dentro dos limites do conhecimento na técnica tal como ensinado por pelas patentes U.S. nºs 2.968.651, 3.007.903, 3.879.359 e 6.627.679 exceto que se usam monômeros específicos e composições méricas necessários para atingir as composições poliméricas desejadas juntamente com seleções específicas de condições de polimerização incluindo: tempo, temperatura, iniciadores para atingir os pesos moleculares desejados.

[0036] Vantajosamente, executa-se a polimerização tal que o polímero de cloreto de vinilideno tenha um peso molecular médio ponderal vantajoso para viscosidade eficaz durante extrusão, durabilidade de película, e produtividade de fabricação. Peso molecular maior que aquele vantajoso para viscosidade e durabilidade reduz a produtividade de fabricação. Vantajosamente, o peso molecular é de pelo menos cerca de 50.000, preferivelmente de pelo menos 70.000, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 80.000, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 90.000 Daltons. Preferivelmente, o peso molecular é de no máximo cerca de 200.000, mais preferivelmente de no máximo cerca de 150.000, muito preferivelmente de no máximo cerca de 130.000.

[0037] Composições contendo pelo menos um copolímero de cloreto de vinilideno de acordo com a prática da invenção contêm ainda preferivelmente pelo menos um plastificante, mais preferivelmente pelo menos dois plastificantes. Pelo menos um dos plastificantes é preferivelmente um plastificante de

epóxi, isto é, um plastificante tendo pelo menos um grupo epóxi por molécula. Os plastificantes de epóxi incluem óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, óleo de sementes de girassol epoxidado, óleos vegetais epoxidados, e outros triglicérides epoxidados e combinações dos mesmos, preferivelmente óleos vegetais epoxidados, óleo de linhaça epoxidado, óleo de soja epoxidado e combinações dos mesmos, mais preferivelmente óleo de soja epoxidado. Preferivelmente, pelo menos um plastificante não é um plastificante de epóxi e mais preferivelmente é um plastificante de éster, muito preferivelmente um plastificante de éster alifático. Os plastificantes de ésteres incluem sebaçato de dibutila, citrato de acetil tributila (ATBC), outros ésteres citratos, outros óleos de ésteres poliméricos ou de peso molecular elevado, tendo vantajosamente um peso molecular de pelo menos cerca de 300 e combinações dos mesmos, preferivelmente sebaçato de dibutila, citrato de acetil tributila e combinações dos mesmos, mais preferivelmente sebaçato de dibutila.

[0038] A quantidade total de plastificantes é, preferivelmente, de pelo menos cerca de 4, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 5, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 6 por cento, ou, independentemente, é preferivelmente de no máximo cerca de 9, mais preferivelmente de no máximo cerca de 8, muito preferivelmente de no máximo cerca de 7 por cento de plastificante com base no peso total da composição de poli(cloreto de vinilideno). Desta, preferivelmente uma quantidade de no máximo cerca de 3,5, mais preferivelmente de no máximo cerca de 3,0, muito preferivelmente de no máximo cerca de 2,5, ou, independentemente, de pelo menos cerca de 0,5, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 1,0, muito

preferivelmente de pelo menos cerca de 1,5 por cento com base no peso total da composição de poli(cloreto de vinilideno) é, preferivelmente, de plastificante de óleo epoxidado. Na prática da invenção, estão presentes pelo menos dois tipos de plastificantes, mais preferivelmente pelo menos um plastificante de epóxi e pelo menos um plastificante de éster. O plastificante de éster ou combinação de plastificantes de ésteres constitui preferivelmente o restante da quantidade total preferida de plastificante.

[0039] Além disso, numa incorporação preferida, a prática da invenção envolve a adição de polímero metacrílico para atingir mais afinidade por tinta que a que se atinge em sua ausência substancial, isto é, na mesma formulação exceto sem polímero metacrílico adicionado. O polímero metacrílico é um polímero que pode ser preparado com monômeros compreendendo pelo menos um monômero de acrilato de alquila, uma combinação do mesmo, opcionalmente com pelo menos um acrilato de alquila ou monômero estirênico ou uma combinação dos mesmos, isto é, tendo unidades méricas do monômero ou monômeros de metacrilato de alquila e opcionalmente de monômero ou monômeros de acrilato de alquila. Preferivelmente, o polímero metacrílico compreende metacrilato de alquila, mais preferivelmente numa quantidade de pelo menos cerca de 30, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 40, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 50 por cento em peso, e pelo menos um éster acrílico ou metacrílico de alquila ou monômero estirênico adicional ou combinação dos mesmos, mais preferivelmente pelo menos um éster acrílico ou metacrílico de alquila. Os grupos alquila dos monômeros de acrilato ou metacrilato de alquila têm pelo menos 1 átomo de carbono, ou independentemente, preferivelmente no

máximo 16 átomos de carbono, mais preferivelmente no máximo cerca de 8, muito preferivelmente no máximo cerca de 4 átomos de carbono. Os monômeros de ésteres de acrilato e metacrilato preferidos, especialmente para copolimerização ou interpolimerização com metacrilato de metila incluem monômeros tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, metacrilato de etila, metacrilato de butila e combinações dos mesmos. Monômeros estirênicos preferidos incluem monômeros tais como estireno, alfa metil estireno, para metil estireno, para terciobutil estireno e combinações dos mesmos. São mais preferidos os monômeros de metacrilato e acrilato e combinações dos mesmos.

[0040] Vantajosamente, o polímero metacrílico tem um peso molecular eficaz na melhoria da afinidade por tinta, preferivelmente um peso molecular de pelo menos cerca de 100.000, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 150.000 e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 200.000, ou independentemente, preferivelmente de no máximo cerca de 4.000.000, mais preferivelmente de no máximo cerca de 700.000, muito preferivelmente de no máximo cerca de 400.000 Daltons. Semelhantemente, a temperatura de transição vítreia está vantajosamente numa faixa eficaz para aumentar a afinidade por tinta. O polímero metacrílico tem, preferivelmente, pelo menos uma temperatura de transição vítreia menor que cerca de 105°C, mais preferivelmente menor que cerca de 95°C, ou independentemente, de pelo menos cerca de 30°C. Mais preferivelmente, o polímero metacrílico tem uma temperatura de transição vítreia entre cerca de 30°C e cerca de 105°C, mais preferivelmente entre cerca de 30°C e cerca de 95°C, e uma segunda temperatura de transição vítreia, que está muito

preferivelmente abaixo de cerca de 40°C, mais preferivelmente abaixo de cerca de 30°C. Os polímeros metacrílicos são produzidos preferivelmente por polimerização em emulsão e, opcionalmente, são copolímeros aleatórios ou segmentados conduzindo a uma ou mais temperaturas de transição vítreia.

[0041] Na prática da presente invenção o polímero metacrílico, quando usado, está presente preferivelmente numa quantidade eficaz para atingir melhor afinidade por tinta que se atingiria na sua ausência substancial, isto é, na mesma formulação exceto que sem polímero metacrílico adicionado. Preferivelmente, a quantidade é de pelo menos cerca de 0,5 por cento, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,75 por cento, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 1,0 por cento, ou independentemente, vantajosamente de no máximo cerca de 4 por cento, preferivelmente de no máximo cerca de 3,5 por cento, mais preferivelmente de no máximo cerca de 3,0 por cento, muito preferivelmente de no máximo 2,5 por cento em peso com base no peso total da composição de polímero de cloreto de vinilideno incluindo aditivos e polímero metacrílico.

[0042] Opcionalmente, adiciona-se e mistura-se o polímero metacrílico com o polímero de cloreto de vinilideno quando se adicionar os aditivos, por exemplo, por misturação mecânica, ou ele é coagulado sobre o polímero de poli(cloreto de vinilideno) quando estiver dentro dos limites de especialização na técnica e está descrito na patente U.S. nº 6.627.679 que aqui se incorpora por referência até a extensão máxima permitida por lei. Opcionalmente, outros aditivos são combinados com o polímero metacrílico e coagulados sobre o polímero de cloreto de vinilideno tal como descrito na patente

U.S. nº 6.627.679.

[0043] Em algumas incorporações, composições úteis na prática da invenção incluem pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular útil para aumentar a afinidade por tinta. O polímero de cloreto de vinila é, preferivelmente, um polímero de pelo menos cerca de 60, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 70, e muito preferivelmente de pelo menos cerca de 80 por cento em peso de cloreto de vinila copolimerizado com pelo menos um comonômero insaturado etilenicamente copolimerizável com o cloreto de vinila, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de acetato de vinila, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, etileno, monômero estirênico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico e combinações dos mesmos, mais preferivelmente de acetato de vinila, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, etileno, monômero estirênico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, e combinações dos mesmos, e muito preferivelmente acetato de vinila, onde o comonômero ou combinação do mesmo está presente numa quantidade preferivelmente de pelo menos cerca de 5, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 10, ou independentemente, preferivelmente de no máximo cerca de 40, mais preferivelmente de no máximo cerca de 30, muito preferivelmente de no máximo cerca de 20 por cento em peso do polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular total.

[0044] Preferivelmente, o polímero de cloreto de vinila tem um peso molecular eficaz para aumentar a afinidade por tinta da composição polimérica de acordo com a prática da invenção. Preferivelmente, o peso molecular é de pelo menos cerca de

10.000, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 15.000, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 20.000, ou independentemente, preferivelmente de no máximo cerca de 70.000, mais preferivelmente de no máximo cerca de 50.000, muito preferivelmente de no máximo cerca de 30.000 Dalton. Doravante, tais polímeros de cloreto de vinila serão referidos como "polímeros de cloreto de vinila de baixo peso molecular".

[0045] Quando usado, o polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular, ou combinação do mesmo, é empregado numa quantidade eficaz para aumentar a afinidade da composição por tinta quando comparada com a mesma composição exceto que sem ou polímero de cloreto de vinila ou combinação de polímeros de cloreto de vinila, preferivelmente numa quantidade de pelo menos cerca de 0,5, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,75, muito preferivelmente de pelo menos cerca de 1,0, ou independentemente, preferivelmente de no máximo cerca de 3,0, mais preferivelmente de no máximo cerca de 2,7 por cento, muito preferivelmente de no máximo 2,5 por cento em peso com base no peso total da composição de polímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila. O polímero de cloreto de vinila, como o polímero metacrílico, é adicionado por meio dentro do conhecimento na técnica combinando aditivos com polímeros tal como por misturação mecânica.

[0046] Opcionalmente, incorpora-se uma variedade de outros aditivos dentro do conhecimento na técnica no polímero de cloreto de vinilideno. O tipo e a quantidade de aditivo dependerá de vários fatores. Um desse fatores é o uso pretendido da composição. Um segundo fator é a tolerância da composição pelos aditivos. Isto é, a quantidade de aditivo que pode ser adicionado antes das propriedades físicas das misturas

serem afetadas adversamente a um nível inaceitável. Outros fatores são evidentes para aqueles especialistas na técnica de composição e formulação de polímeros.

[0047] Aditivos exemplares incluem estabilizadores térmicos ou de calor, expurgadores de ácidos, pigmentos, auxiliares de processamento, lubrificantes cargas, e antioxidantes. Cada um destes aditivos está dentro do conhecimento na técnica e vários tipos de cada um deles são obteníveis comercialmente. Preferivelmente, a composição de polímero de cloreto de vinilideno, além dos aditivos de acordo com a prática da invenção, contém apenas aditivos comumente usados tais como os tipos listados.

[0048] Lubrificantes exemplares incluem ácidos graxos, tal como ácido esteárico; ésteres, tais como ésteres graxos, ésteres de ceras, ésteres de glicóis, e ésteres de álcoois graxos; álcoois graxos, tal como álcool n-estearílico; amidas graxas, tal como N,N'-etileno bis estearamida; sais metálicos de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio, e estearato de magnésio; e ceras poliolefínicas, tais como ceras parafínicas e polietileno oxidado. Ceras de parafina e de polietileno e suas propriedades e sínteses estão descritos em 24 Kirk-Othmer Encyc. Chem, Tech 3^a Edição, Waxes, em 473-477 (J. Wiley & Sons 1980), que aqui se incorpora por referência.

[0049] Aditivos, incluindo plastificantes, polímeros metacrílicos e polímeros de cloreto de vinila, são convenientemente incorporados nas composições de interpolímero de cloreto de vinilideno usando qualquer processo de misturação que não tenha efeitos adversos substanciais sobre o polímero de cloreto de vinilideno ou aditivos, preferivelmente técnicas de misturação seca, alternativamente misturação sob fusão ou

outros meios dentro dos limites do conhecimento na técnica. Está dentro da prática da invenção incorporar aditivos e componentes com o polímero e outros aditivos em qualquer seqüência. Métodos preferidos de combinar componentes incluem misturação no sítio de aditivos na seqüência de polimerização ou etapas de acabamento do interpolímero de cloreto de vinilideno, misturação seca dos polímero de vinilideno acabado com os aditivos numa operação pós-reação com misturadores de várias configurações e intensidades de misturação, aditivos de misturação sob fusão ou co-alimentação e o interpolímero de vinilideno diretamente numa extrusora e similares e combinações dos mesmos.

[0050] Composições do polímero de poli(cloreto de vinilideno)/acrilato de alquila anteriormente descritas compreendendo um ou mais de (1) pelo menos um polímero metacrílico tal como descrito anteriormente; (2) pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tal como anteriormente descrito; ou (3) de cerca de 4 a cerca de 9 por cento em peso de plastificante ou combinação do mesmo sendo que os plastificantes de epóxi compreendem no máximo cerca de 3,5 por cento em peso da composição, são composições de acordo com a prática da invenção. As composições de polímero de cloreto de vinilideno resultantes são úteis para qualquer um dos usos dentro dos limites do conhecimento na técnica para poli(cloreto de vinilideno). Elas são especialmente úteis para formar películas de monocamadas, particularmente películas de monocamadas que são imprimíveis ou impressas. Tais películas de monocamadas são úteis em muitas aplicações, incluindo, por exemplo, embalagens, recipientes, folhas, laminados e similares ou combinações dos mesmos. Em incorporações

alternativas, a composição de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila é útil para formar qualquer artigo incluindo películas de monocamadas ou multicamadas, folhas, ou artigos tendo a composição sobre uma superfície externa ou exterior dos mesmos (doravante superfície de cloreto de vinilideno), preferivelmente onde a superfície de cloreto de vinilideno é impressa. Tais artigos estão dentro dos limites de conhecimento na técnica, preparados usando técnicas tais como moldagem, co-extrusão, revestimento por extrusão, revestimento por deposição de vapor, revestimento por solvente, revestimento por emulsão, ou revestimento por suspensão, lamação, e similares. Adicionalmente, as composições de polímero de cloreto de vinilideno de acordo com a prática da invenção, porque elas têm maior afinidades por materiais tais como tintas de impressão, especialmente substâncias polares, são úteis para lamação, revestimento, co-extrusão, preferivelmente onde a composição de polímero de cloreto de vinilideno contata uma substância polar tal como poliuretano, poliéster, acrilatos ou polímeros acrílicos e similares.

[0051] Na incorporação preferida onde o artigo é uma película, preferivelmente uma película de monocamada, a película tem vantajosamente um espessura de pelo menos cerca de 1 micron (1×10^{-6} m), preferivelmente de pelo menos cerca de 5 micron (5×10^{-6} m), mais preferivelmente de pelo menos cerca de 7 micron (7×10^{-6} m), muito preferivelmente de pelo menos cerca de 20 micron (20×10^{-6} m). Nas aplicações mais comuns a espessura é vantajosamente de no máximo cerca de 500 micron (500×10^{-6} m), preferivelmente de no máximo cerca de 300 micron (300×10^{-6} m), mais preferivelmente de no máximo cerca de 150 micron (150×10^{-6} m).

[0052] Vantajosamente, usa-se a composição para película por pelo menos um método de formação de película dentro do conhecimento na técnica. Preferivelmente o método de formação de película é um método de expansão de película, mais preferivelmente um método de película expandida de monocamada, muito preferivelmente um método de película de monocamada comumente conhecido por aqueles especializados na técnica como o método de bolha dupla. Por exemplo, processos dentro do conhecimento na técnica para formar película incluem aqueles divulgados em A. T. Widiger, R. L. Butler, em O. J. Sweeting, ed., *The Science na Technology of Polymer Films*, Wiley Interscience, Nova Iorque, (1971); Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4^a edição, volume 24, Nova Iorque, John Wiley & Sons Inc., 1997, páginas 912-913 e referências aqui citadas. Numa incorporação, o método de sopro (ou expansão) de película envolve preferivelmente etapas de: (a) fornecer uma composição de acordo com a prática da invenção; (b) extrudar a composição através de uma matriz anular numa forma de tubo; (c) resfriar rapidamente o tubo extrudado num banho de água fria; e (d) deformar o tubo numa forma de fita, usando preferivelmente um conjunto de cilindros de laminação, preferivelmente no fundo do tanque frio. Numa incorporação, provê-se o dimensionamento deste tubo e a largura da fita deformada por um volume de fluido (chamado de fluido de compactação) que é mantido dentro deste tubo extrudado pelo conjunto de cilindros de laminação. O tubo extrudado com o fluido de compactação dentro dele, antes de ser deformado pelos cilindros de laminação de tanque frio, é a primeira bolha do processo de "bolha dupla". Preferivelmente, escolhe-se a temperatura de tanque frio para otimizar a nucleação de

cristalização do copolímero de poli(cloreto de vinilideno). A fita deformada é re-aquecida quando ela sai do tanque de água fria passando através de um tanque de água quente, para aquecê-la até uma temperatura que contribua para crescimento do núcleo de cristal durante a etapa de expansão de bolha subsequente. Depois, uma bolha estável da composição forma uma película aprisionando ar para forçar abertura da fita deformada saindo do tanque aquecido. Esta bolha expandida da película final é a segunda bolha do processo de bolha dupla. A bolha de película é deformada e enrolada sobre pelo menos um cilindro. Numa incorporação preferida, as etapas incluem a etapa (a) e pelo menos três das etapas (b) a (i) de: (a) fornecer uma composição de acordo com a prática da invenção; (b) extrudar a composição numa forma de tubo; (c) dimensionar o tubo para atingir uma largura desejada da fita deformada usando um volume de fluido retido do lado de dentro do tubo extrudado; (d) resfriar rapidamente o tubo extrudado; (e) deformar o tubo numa forma de fita; (f) re-aquecer a fita deformada num tanque aquecido; (g) formar uma bolha da composição; (h) deformar a bolha de película; e (i) enrolar a película resultante sobre pelo menos um cilindro. O termo "bolha estável" significa uma bolha que não muda inaceitavelmente de tamanho ou forma com o tempo na segunda bolha do processo.

[0053] Numa incorporação preferida, a película, preferivelmente uma película de monocamada, é útil para preparar uma tripa de enchimento, freqüentemente referida como peixe ("chub"). Uma tripa de enchimento utiliza propriedades das composições de acordo com prática da invenção tais como durabilidade de película, propriedades de barreira, contração, e aderência aos conteúdos da tripa. Numa incorporação, a

película se contrai quando aquecida para se ajustar firmemente aos conteúdos e aderir suficientemente para evitar bolhas que podem levar à deterioração dos conteúdos. A confecção de tripas de enchimento compreende, vantajosamente, (a) dobrar uma tira de película, (b) vedar para formar uma costura lateral, (c) encher o tubo resultante, e (d) cortar e fechar em intervalos. Preferivelmente, a tira é contínua para comprimentos de pelo menos cerca de 750 m. Preferivelmente, os intervalos são regulares. A formação de tripas de enchimento se dá por quaisquer meios dentro do conhecimento na técnica, por exemplo, tais como os ensinados por U.S. 6.713.105 B1 e patente européia 0029316 A1.

[0054] Embora composições de acordo com a prática da invenção tenham preferivelmente afinidade aumentada por tinta de impressão, acredita-se que as mesmas propriedades resultem em afinidade melhorada para revestimentos diferentes de tinta de impressão, para camadas poliméricas adjacentes, por exemplo aplicadas por laminação, a substratos e em co-extrusão.

[0055] Objetivos e vantagens desta invenção são ainda ilustrados pelos exemplos seguintes. Os materiais particulares e quantidades dos mesmos, assim como outras condições e detalhes, mencionados nestes exemplos não devem ser usados para limitar esta invenção. Na verdade eles ilustram a invenção inteira. Salvo se declarado diferentemente todas as porcentagens, partes e razões estão em peso. Designam-se os exemplos da invenção por números enquanto que as amostras comparativas, que não são exemplos da invenção, são designadas por letras.

Exemplos e Amostra Comparativa

Amostra Comparativa A e Exemplos 1-7

[0056] Prepara-se um copolímero de 94,6 por cento molar de cloreto de vinilideno e de 5,4 por cento molar de acrilato de metila e películas do mesmo usando procedimentos divulgados em WO 2006044113 A1, especialmente Exemplo 1 (Publicação US 2009 123678 A1 que aqui se incorpora por referência em sua totalidade até a extensão permitida por lei), exceto que o comonômero é 5,4 por cento molar de acrilato de metila e que os aditivos são ajustados tal como indicado na Tabela 1. Na Tabela 1, todos os aditivos para o polímero exceto plastificantes, polímeros de metacrilatos e polímeros de cloreto de vinila são referidos como auxiliares de processamento. As quantidades de óleo de soja epoxidado são quantidades totais inclusive aquelas restantes de polimerização (0,15%) e aquelas adicionadas ao polímero. A quantidade de plastificante de éster indicada na Tabela 1 é adicionada à composição polimérica como sebaçato de dibutila (DBS). O polímero de metacrilato é um polímero de 19 por cento em peso de acrilato de butila, 29 por cento em peso de metacrilato de butila, e 53 por cento em peso de metacrilato de metila, com um erro de 10 por cento e tendo um peso molecular médio ponderal de 223.000, com um desvio-padrão de 4000, obtêível comercialmente de Arkema com a denominação comercial PLASTISTRENGHT L 1000. O polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular é um polímero de 86 por cento em peso de cloreto de vinila e 14 por cento em peso de acetato de vinila tendo um peso molecular de cerca de 14.000 obtêível comercialmente no momento do experimento de The Dow Chemical Company com a denominação comercial VYHH. Este polímero também pode ser preparado tal como divulgado em "Encyclopedia of PVC", 2^a edição, volume 1, páginas 213-215, publicada por Marcel Dekker

Inc., 1986. Esta referência menciona ainda U.S. 2.064.565 e U.S. 2.075.429. Quantidades de plastificante, polímero de cloreto de vinila e polímero metacrílico estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições de PVDV testadas

Exemplo (Ex) ou Amostra Comparativa* (CS)	% de epóxi ESO	% de éster DBS	% de polímero de cloreto de vinila	% de polímero de metacrilato	Auxiliares de processo
CS A*	4,9	2	0	0	Sim
EX 1	1,15	4,25	0	0	Sim
EX 2	4,9	2	0	1	Não
EX 3	3,15	3	0	1	Não
EX 4	1,15	4,25	0	1	Não
EX 5	3,15	3	0	2	Não
EX 6	3,15	3	2	0	Sim
EX 7	3,15	3	2	1	Não

*Amostra Comparativa não é um exemplo da invenção.

[0057] As películas extrudadas são impressas com três tintas de impressão base solvente obteníveis comercialmente de Jiaozuo Maoyuan Special Ink Manufacturing Co., Ltd. Estas tintas de cor branco, preto e vermelho são conhecidas por terem aderência relativamente insatisfatória em películas de copolímero de cloreto de vinilideno/acrilato de metila mas boa aderência em copolímeros de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila. Usa-se um instrumento de prova manual Pamarco com um cilindro distribuidor de 250 linhas de acordo com instruções do fabricante para imprimir as películas. Descartam-se amostras de películas sem densidade de cor uniforme.

[0058] Vinte e quatro (24) horas após a impressão, testa aderência de tinta através de testes de aderência em fita, resistência à atrito, e resistência ao risco. Para o teste de fita, uma tira de fita obtinível comercialmente de 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) com a denominação

comercial 3M N° 600, de aproximadamente 150 mm de comprimento é aplicada manualmente na superfície impressa e é alisada para remover qualquer ar aprisionado entre a fita e a tinta de impressão. Após 5 segundos, remove-se a fita e se determina a quantidade de tinta removida inspecionando visualmente a tinta sobre a fita e comparando-a com amostras impressas com quantidades conhecidas de cobertura de tinta. Para o teste de risco, a superfície impressa é riscada por atrito usando a ponta da unha do dedo indicador com força de aproximadamente 3 Newton aplicada manualmente por 10 cursos, numa única direção. Determina-se a quantidade de perda por inspeção visual. Considera-se uma falha qualquer área que mostre remoção completa da tinta sem deformação plástica da película. Para o teste de resistência à atrito, a superfície impressa é esfregada com um pedaço de papel não-revestido, de peso base 34 grama/metro² (34 g/m²), com uma força de cerca de 1500 gramas aplicadas através do apoio do polegar. O teste consiste de 10 cursos na mesma direção. Defini-se falha como a remoção completa de tinta em qualquer porção da área esfregada. Estes testes estão descritos em *Flexography Principles and Practices*, 4^a Edição publicada pela fundação da Flexographic Technical Association, páginas 354-358 (1991) exceto que o teste de aderência de fita difere das normas publicadas pelo fato de se usar a fita 3M N° 600 em vez da N° 610. O teste de resistência à atrito difere das normas publicadas pelo fato de a atrito ocorrer apenas numa direção em vez de ida e volta. É mais importante que tais detalhes do teste sejam consistentes durante toda uma série de testes, os resultados dos quais serão comparados, que aqueles tais detalhes estarem de acordo com as normas publicadas uma vez que os resultados são comparativos.

[0059] A Tabela 2 mostra os resultados de teste de fita. Repete-se o teste de aderência de fita como na Amostra Comparativa A com os resultados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de teste de aderência de fita

Exemplo (Ex) ou Amostra Comparativa* (CS)	% de perda de tinta média	% de branco	% de preto	% de vermelho
CS* A	83	90	80	80
Ex 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
Ex 6	67	90	80	30
Ex 7	43	60	40	30

*Amostra Comparativa não é um exemplo da invenção.

[0060] Os dados na Tabela 2 mostram que o uso de menos que 4,9 por cento em peso de plastificante epoxidado (usando um plastificante de éster para preparar a quantidade necessária para obter outras propriedades úteis) ou o uso de polímero metacrílico mesmo com 4,9 por cento em peso de óleo de soja epoxidado, ou o uso de polímero de vinila de baixo peso molecular cada um resulta em menos perda de tinta de impressão que o uso de 4,9 por cento em peso de óleo de soja epoxidado em combinação com outro plastificante numa composição de cloreto de vinilideno. Além disso, a variação no uso de auxiliares de processo mostra que este resultado é obtido quer ou não se usem auxiliares de processamento comuns.

[0061] Incorporações da invenção incluem as seguintes:

1. Composição polimérica de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila tendo de cerca de 3,4 a cerca de 6,7 por cento molar de unidades méricas derivadas de pelo menos um monômero de acrilato de alquila polimerizadas com cloreto de vinilideno compreendendo um plastificante e tendo

pelo menos uma das seguintes características de composição:

(1) pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tendo um peso molecular de no máximo cerca de 70.000 Daltons numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão; e (2) pelo menos um polímero metacrílico numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão.

2. Superfície polimérica, caracterizada pelo fato de ser produzível com uma composição conforme definida pela Incorporação 1.

3. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a superfície polimérica conforme definida pela Incorporação 2, como pelo menos uma porção de sua superfície, isto é, um artigo tendo pelo menos uma porção de sua superfície produzida ou preparada com pelo menos uma composição conforme definida pela Incorporação 1.

4. Artigo, de acordo com a Incorporação 3, caracterizado pelo fato de compreender uma folha ou película de monocamada preparada com a composição conforme definida pela Incorporação 1, uma película de multicamadas, folha ou laminado tendo uma camada externa ou exterior confeccionada com a composição conforme definida pela Incorporação 1, um artigo moldado ou fabricado com a composição conforme definida pela Incorporação 1 ou compreendendo uma parte feita com a composição conforme definida pela Incorporação 1, um artigo revestido pelo menos parcialmente com a composição conforme definida pela Incorporação 1. Em incorporações alternativas prefere-se também cada um destes artigos separadamente.

5. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a composição conforme definida pela Incorporação 1, laminado a,

co-extrudado com, ou como um revestimento sobre outro polímero ou outro material.

6. Artigo, de acordo com a Incorporação 5, caracterizado pelo fato de ser uma embalagem, parte de uma embalagem, envoltório, tripa de enchimento, saco, outro recipiente ou parte do mesmo.

7. Película, artigo, ou superfície, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-6, caracterizado pelo fato de pelo menos uma superfície produzida com ou compreendendo uma composição conforme definida pela Incorporação 1 ter mais afinidade por ou aderência a pelo menos uma tinta de impressão que não seja uma película, artigo ou superfície da mesma composição exceto que sem o polímero metacrílico, o polímero de cloreto de vinila ou com mais que cerca de 3,5 por cento em peso de plastificante de epóxi.

8. Película, artigo, ou superfície, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-7, caracterizado pelo fato de ter tinta de impressão ou impressão sobre o mesmo.

9. Processo de impressão, caracterizado pelo fato de compreender aplicar tinta de impressão numa superfície compreendendo uma composição conforme definida por qualquer outra incorporação ou num artigo, película ou superfície conforme definido por qualquer outra incorporação nesta lista de incorporações.

10. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-9, caracterizado pelo fato de a quantidade de comonômero de acrilato de alquila no polímero de cloreto de vinilideno ser pelo menos cerca de qualquer um de 3,4, 3,9, 4,5, ou 4,7 por cento molar.

11. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de

acordo com qualquer uma das incorporações 1-10, caracterizado pelo fato de a quantidade de comonômero de acrilato de alquila no polímero de cloreto de vinilideno ser de no máximo cerca de qualquer um de 6,7, 6,5, 6,3, ou 6,0 por cento molar.

12. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-11, caracterizado pelo fato de o comonômero de acrilato de alquila no polímero de cloreto de vinilideno ser selecionado de pelo menos um dentre acrilato de butila, acrilato de etila, ou acrilato de metila, preferivelmente acrilato de butila ou acrilato de metila ou uma combinação dos mesmos, mais preferivelmente acrilato de metila.

13. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-12, caracterizado pelo fato de a quantidade total de plastificante ser de no máximo cerca de 9, 8 ou 7 por cento em peso da composição polimérica incluindo plastificante.

14. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-13, caracterizado pelo fato de a quantidade total de plastificante ser de pelo menos cerca de qualquer um de 4, 5, 6 por cento em peso da composição polimérica incluindo plastificante.

15. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-14, caracterizado pelo fato de o plastificante total incluir pelo menos um plastificante de epóxi, preferivelmente o plastificante de epóxi ser selecionado de óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, óleo de sementes de girassol epoxidado, óleos vegetais epoxidados, outros triglicérides epoxidados e combinações dos mesmos; mais preferivelmente óleos vegetais

epoxidados, óleo de linhaça epoxidado, óleo de soja epoxidado e combinações dos mesmos, muito preferivelmente óleo de soja epoxidado.

16. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-15, caracterizado pelo fato de o plastificante de epóxi estar presente numa quantidade de no máximo qualquer um de 3,5, 3,0, ou 2,5 por cento em peso com base na composição polimérica total.

17. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-16, caracterizado pelo fato de o plastificante de epóxi estar presente numa quantidade de pelo menos qualquer um de 0,5, 1,0, ou 1,5 por cento em peso com base na composição polimérica total.

18. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-17, caracterizado pelo fato de a composição compreender adicionalmente pelo menos um plastificante de éster selecionado preferivelmente de sebaçato de dibutila, citrato de tributil acetila (ATBC), outros ésteres citratos, outros óleos de ésteres de alto peso molecular ou poliméricos, tendo vantajosamente um peso molecular de pelo menos cerca de 300 e combinações dos mesmos, mais preferivelmente sebaçato de dibutila, citrato de tributil acetila e combinações dos mesmos, muito preferivelmente sebaçato de dibutila.

19. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-18, caracterizado pelo fato de a composição compreender pelo menos um polímero metacrílico e o polímero metacrílico compreender (unidades méricas de) metacrilato de metila, preferivelmente numa quantidade de pelo menos qualquer um de 30, 40, ou 50 por cento

em peso com base no peso de polímero metacrílico.

20. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-19, caracterizado pelo fato de o polímero metacrílico compreender (unidades méricas de) metacrilato de metila e compreender adicionalmente (unidades méricas de) pelo menos um acrilato de alquila, monômero metacrílico diferente de metacrilato de metila, monômero estirênico ou uma combinação dos mesmos, compreendendo preferivelmente pelo menos um éster de alquila acrílico ou metacrílico adicional, preferivelmente tendo independentemente grupos alquila preferivelmente com 1 ou 2 átomos de carbono, ou independentemente no máximo qualquer um de 16, 8 ou 4 átomos de carbono, muito preferivelmente selecionado de acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, metacrilato de etila, metacrilato de butila e combinações dos mesmos.

21. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-20, caracterizado pelo fato de o polímero metacrílico ter um peso molecular de pelo menos cerca de qualquer um de 100.000, 150.000, ou 200.000, ou independentemente de no máximo cerca de qualquer um de 700.000 ou 400.000 Daltons.

22. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-21, caracterizado pelo fato de o polímero metacrílico ter uma temperatura de transição vítrea de no máximo cerca de 105°C ou 95°C, ou independentemente, preferivelmente de pelo menos cerca de 30°C.

23. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-22, caracterizado

pelo fato de a quantidade de polímero metacrílico ser de pelo menos cerca de qualquer um de 0,5, 0,75, ou 1,0 por cento em peso com base no peso da composição polimérica total; ou independentemente de no máximo cerca de qualquer um de 3,5, 3,0, ou 2,5 por cento em peso.

24. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-23, caracterizado pelo fato de a composição compreender pelo menos um polímero de cloreto de vinila e o polímero de cloreto de vinila compreender (unidades méricas de) cloreto de vinila e de pelo menos um de acetato de vinila, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, etileno, monômero estirênico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ou ácido maleico; mais preferivelmente de acetato de vinila ou acrilato de alquila, metacrilato de alquila, etileno, monômero estirênico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico e combinações dos mesmos; muito preferivelmente de acetato de vinila.

25. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-24, caracterizado pelo fato de a composição compreender pelo menos um polímero de cloreto de vinila tendo um comonômero ou combinação do mesmo presente numa quantidade de pelo menos cerca de qualquer um de 5, 7, ou 10 por cento em peso; ou independentemente de no máximo cerca de qualquer um de 40, 30 ou 20 por cento em peso com base no peso de polímero de cloreto de vinila.

26. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-25, caracterizado pelo fato de o polímero de cloreto de vinila ter um peso molecular de pelo menos cerca de qualquer um de 15.000 ou 20.000, ou independentemente de no máximo cerca de qualquer um

de 30.000, 50.000 ou 70.000 Daltons.

27. Composição, artigo, superfície, película, ou processo, de acordo com qualquer uma das incorporações 1-26, caracterizado pelo fato de o polímero de cloreto de vinila estar presente numa quantidade de pelo menos cerca de qualquer um de 0,5, 0,75, ou 1,0; ou independentemente, preferivelmente de no máximo cerca de qualquer um de 3, 2,7, ou 2,5 por cento em peso com base na composição polimérica total.

REIVINDICAÇÕES

1. Superfície polimérica para impressão, caracterizada pelo fato de ser preparada com uma composição polimérica de pelo menos um polímero de cloreto de vinilideno/acrilato de alquila tendo de 3,4 a 6,7 por cento molar de unidades méricas derivadas de pelo menos um monômero de acrilato de alquila polimerizadas com cloreto de vinilideno, e compreendendo um plastificante e pelo menos um polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular tendo um peso molecular de no máximo 70.000 Dalton s numa quantidade suficiente para aumentar a afinidade por pelo menos uma tinta de impressão, sendo que a composição compreende pelo menos um plastificante de epóxi e pelo menos um plastificante de éster ou combinação do mesmo selecionado de sebaçato de dibutila, citrato de tributil acetila (ATBC), outros ésteres citratos, outros óleos de ésteres de alto peso molecular ou poliméricos, e combinações dos mesmos,

sendo que a quantidade total de plastificante é de 4 a 9 por cento em peso com base no peso da composição polimérica incluindo de 0,5 a 3,5 por cento em peso com base no peso da composição polimérica de um plastificante de epóxi ou combinação de plastificantes de epóxi.

2. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter mais afinidade por ou aderência à pelo menos uma tinta de impressão que a de um artigo ou superfície da mesma composição exceto que sem o polímero de cloreto de vinila.

3. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o acrilato de alquila ser acrilato de metila.

4. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de pelo menos um de (1) o polímero de cloreto de vinila de baixo peso molecular estar presente numa quantidade de 0,75 a 2,7 por cento em peso com base na composição polimérica total.

5. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um polímero metacrílico, sendo que o polímero metacrílico tem um peso molecular de 100.000 a 400.000 e ser um copolímero de metacrilato de metila e pelo menos um de: um acrilato de alquila, monômero metacrílico diferente, monômero estirênico ou uma combinação dos mesmos numa quantidade de 50 a 70 por cento em peso do polímero metacrílico.

6. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero de cloreto de vinila ter um peso molecular de 15.000 a 50.000 Dalton e um comonômero selecionado de acetato de vinila, acrilato de alquila, metacrilato de alquila, etileno, monômero estirênico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, e uma combinação dos mesmos.

7. Superfície polimérica para impressão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter impressão na mesma.

8. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a superfície polimérica para impressão, conforme definida pela reivindicação 1, como pelo menos uma porção de sua superfície.

9. Artigo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos uma folha ou película de monocamada, folha, laminado ou película de multicamadas, um artigo fabricado ou moldado, ou um artigo revestido.

10. Processo de impressão, caracterizado pelo fato de compreender aplicar tinta a uma superfície polimérica para impressão, conforme definida na reivindicação 1.