



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

**(11) BR 112015019105-3 B1**



**(22) Data do Depósito:** 11/02/2013

**(45) Data de Concessão:** 11/05/2021

**(54) Título:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, MISTURA CONTENDO VÁRIOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, ARTIGO, E, USO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA E DE UMA MISTURA

**(51) Int.Cl.:** C08F 2/22; C08F 265/04; C08L 51/00.

**(73) Titular(es):** VESTOLIT GMBH.

**(72) Inventor(es):** DAVIDE BRIZZOLARA; INGO FISCHER; JAN-STEPHAN GEHRKE; DIETER POLTE; AXEL STIENEKER; HARALD STURM.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2013052656 de 11/02/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/121851 de 14/08/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 10/08/2015

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, MISTURA CONTENDO VÁRIOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, ARTIGO, E, USO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA E DE UMA MISTURA A invenção se refere a um método para produção de copolímeros de enxerto de cloreto de vinila por polimerização por emulsão e a um método para produção de copolímeros dos ditos copolímeros de enxerto. A invenção se refere também à corpos moldados transparentes produzidos usando os copolímeros de enxerto reivindicados ou misturas dos mesmos.

“MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, MISTURA CONTENDO VÁRIOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA, ARTIGO, E, USO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILA E DE UMA MISTURA”

[001] A invenção refere-se a um método para a preparação de copolímeros de enxerto de cloreto de vinila por polimerização em emulsão, e a um método para a produção de misturas de tais copolímeros de enxerto. A invenção também se refere a moldes transparentes (isto é, artigos moldados) fabricados utilizando os copolímeros de enxerto e suas misturas, respectivamente, de acordo com a invenção.

[002] Cloreto de polivinila plastificado (PVC) não pertence ao grupo de elastômeros termoplásticos (TPE) embora tenha propriedades de TPE (PVC Handbook, Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels - 2005, página 14). Devido aos baixos custos das matérias-primas, as propriedades de processamento multifacetadas e as boas características do produto toma uma posição especial entre os elastômeros termoplásticos. PVC plastificado mostra muito boa capacidade de estiramento e resistência à tração devido à formação de microcristalitos e as interações de dipolo-dipolo entre átomos de cloro e hidrogênio. Variando a percentagem de plastificante no PVC, a rigidez e a flexibilidade de um produto podem ser ajustadas de uma maneira muito fácil. Isso tem importantes vantagens logísticas para o fabricante, uma vez que ele pode produzir uma pluralidade de produtos a partir de apenas alguns ingredientes. Apenas a capacidade de migração do plastificante de baixo peso molecular tem que ser considerada uma desvantagem. Devido à migração do plastificante o material fragiliza, o que conduz a uma degradação das propriedades mecânicas.

[003] Por muitos anos, vários plastificantes oligoméricos e

poliméricos têm sido empregados, que, devido aos seus altos pesos moleculares, mostram apenas pouca ou nenhuma tendência de migrar (Domininghaus - Kunststoffe, 7ª edição revisada e estendida de 2008). Exemplos conhecidos são copolímeros consistindo em etileno-acetato de vinila-cloreto de vinila (EVA-VC), etileno-acetato de vinila (EVA, Levapren®), acrilonitrilo-butadieno (NBR), estireno-butadieno (SBR), etileno-acetato de vinila-monóxido de carbono (Elvaloy®), estireno-butadieno-estireno (SBS, Kraton®), etc. Os plastificantes de alto peso molecular são misturados com o PVC ou enxertado com PVC em um processo de polimerização em suspensão. Estes produtos são utilizados apenas para necessidades especiais (flexibilidade em baixa temperatura, baixa migração, resistência a gordura, etc.), pois caso contrário as desvantagens irão prevalecer, como a baixa plastificação, processamento mais complexo, resistência ao rasgo inferior, etc. Para ser considerado uma desvantagem particularmente séria é o fato de moldes que foram produzidos a partir de uma mistura de PVC e a maioria dos plastificantes poliméricos (elastômeros) são opacos.

[004] Os copolímeros de enxerto de PBA-g-PVC descritos na técnica anterior e preparados nos processos em emulsão ou suspensão só podem ser processados em moldes translúcidos ou opacos.

[005] Ésteres poliacrílicos reticulados (PAE) podem ser empregados para melhorar a força de impacto de entalhe de PVC rígido (EP 0.472.852). Em DE 3803036 um processo de suspensão é descrito, o qual permite a obtenção de um PVC que contém 65% em peso de um PAE reticulado. Esse produto pode ser utilizado como um modificador da resistência ao impacto ou como um plastificante polimérico para o PVC.

[006] Na EP 0.647.663 é descrito um método para a produção de copolimerizados de enxerto termoplasticamente elastoméricos de PVC tendo poliacrilatos reticulados como base de enxerto ou um como um substrato de

enxerto.

[007] Na técnica anterior, o único método conhecido para a produção de artigos de PVC modificados com éster poliacrílico transparente utilizando métodos tais como extrusão, moldagem por injeção ou calandragem, o uso de copolímeros de enxerto é descrito que contêm uma certa percentagem de poliestireno dentro da fase de poliacrilato. Devido ao seu alto índice de refração ( $n_D^{20} = 1,60$ ), o teor de poliestireno contrabalança a diferença nos índices de refração de acrilato de polibutíla e PVC (Domininghaus - Kunststoffe, 7a edição revisada e estendida 2008, capítulo 2.1.2.2.1 Erhöhung der Schlagzähigkeit - Polyacrylate als Modifizierungsmittel für transparente PVC-Artikel, página 372). Devido à alta temperatura de transição vítrea de poliestireno, esse princípio só é adequado para o PVC rígido desde que o teor de poliestireno supere o efeito de plastificação de poliacrilatos. Além disso, a resistência ao UV e às intempéries dos artigos de PVC é prejudicada devido ao teor de poliestireno.

[008] Assim, é um objeto da invenção proporcionar materiais sem adição de plastificantes externos (em vários graus de dureza Shore A 70 a Shore D 80, se necessário), à base de cloreto de vinila, que podem ser transformados em películas transparentes e artigos moldados.

[009] Um objeto da presente invenção é um método para a produção de um copolímero de enxerto de cloreto de vinila usando polimerização em emulsão, em que o copolímero de enxerto contém uma base de enxerto e uma fase de copolímero enxertado, que consiste pelo menos parcialmente em cloreto de vinila, compreendendo as etapas de:

a) Preparar uma base de enxerto pela polimerização de monômeros, em que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da base de enxerto é ajustada selecionando adequadamente os monômeros a serem utilizados, e

b) Enxertar uma fase de copolímero sobre a base de enxerto preparada em a), utilizando polimerização em emulsão, obtendo-se assim um

látex de copolímero de enxerto do látex de cloreto de vinila, em que, ao selecionar apropriadamente os monômeros a serem utilizados e os comonômeros opcionalmente utilizados, a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero enxertado é ajustada de tal maneira que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da base de enxerto é inferior à a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero enxertado, e

c) Separar o copolímero de enxerto de cloreto de vinila como um sólido a partir do látex de copolímero de enxerto de cloreto de vinila,

distinguido pelo fato de que ao selecionar adequadamente as condições de polimerização na etapa b) o tamanho médio das partículas do copolímero de enxerto de cloreto de vinila é ajustado para menos de 300 nm, de preferência menos do que 200 nm, particularmente de preferência menos do que 150 nm e ainda mais preferivelmente menos que 100 nm.

[0010] Em um estudo sistemático, verificou-se que o tamanho de partícula do copolímero de enxerto preparado em um processo em emulsão tem uma grande influência sobre a transparência dos artigos moldados produzidos a partir dele. Ao reduzir o diâmetro das partículas para menos de certos valores da transparência de uma placa de prensagem fabricada, será altamente melhorada. Isso aplica-se também aos copolímeros de enxerto de cloreto de vinila tendo uma base de enxerto reticulada e uma casca de enxerto não reticulada ou tendo ambas uma base de enxerto reticulada e uma casca de enxerto reticulada.

[0011] A temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero enxertado encontra-se tipicamente na faixa de acima de 20 até 120°C e/ou uma das bases de enxerto na faixa de -80 a 20°C. Em uma modalidade preferida da invenção, a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero enxertado encontra-se entre 40 e 90°C, e a uma das bases de enxerto está entre -60 e -20°C. A  $T_g$  da fase do copolímero enxertado e do resultado da base de enxerto a partir da composição dos monômeros

respectivamente utilizados.

[0012] Os copolímeros de enxerto de cloreto de vinila são preparados em um processo em emulsão. Ao fazê-lo, a base de enxerto pode ser preparada pela copolimerização de compostos de vinila. O composto enxertado pode ser preparado a partir de 60 para 100% em peso de cloreto de vinila, preferivelmente 80 a 100% em peso, e de 0 a 40% em peso de outros compostos de vinila polimerizáveis, de preferência 0 a 20% em peso.

[0013] Em outra modalidade preferida, a base de enxerto e/ou a fase de copolímero enxertado são reticuladas.

[0014] A polimerização em emulsão é realizada de preferência semicontinuamente. No processo de preparação da base de enxerto, água, iniciadores, monômeros, emulsificantes e outros aditivos podem ser pré-carregados em um reator e, em parte, adicionados em pequenas quantidades. Em uma modalidade preferida, a água e a quantidade total de emulsificante são pré-carregadas e ambos os monômeros e os iniciadores são adicionados. A velocidade de alimentação dos aditivos baseia-se na velocidade de conversão. A duração da polimerização é ajustada para uma a três horas pela quantidade do iniciador utilizado. Depois da polimerização ter terminado, a base de enxerto é processada e pré-carregada para a preparação do copolímero de enxerto. Cloreto de vinila e, se for o caso, outros compostos vinílicos polimerizáveis, são adicionados dentro de 10 min a 180 min. Em uma modalidade preferida, a quantidade de VC é dividida em uma porção a ser pré-carregada e uma porção a ser adicionada. No processo, 5 a 20 partes de VC são pré-carregadas (uma vez) e, em seguida polimerizadas até que a pressão cai, e então a adição da quantidade residual de VC é iniciada. A temperatura é regulada para ajustar o valor K desejado. Para acelerar a polimerização, um iniciador é adicionado ao mesmo tempo. Um emulsificante pode ser adicionado para aumentar a estabilidade da dispersão. O teor de sólidos na dispersão totalmente polimerizada encontra-se entre 20 e 60% em

peso, e de preferência entre 30 e 55% em peso.

[0015] Compostos de vinila apropriados para a base de enxerto são, por exemplo, ésteres de ácido acrílico ou ésteres de ácido metacrílico (em resumo: (met)éster de ácido acrílico). Além disso, butadieno, 2-clorobutadieno, 1-butenos, isopreno, cloreto de vinilideno, acetato de vinila, vinil alquil éter, etc, podem ser utilizados como composto de vinila.

[0016] Para o enxerto, de preferência apenas cloreto de vinila é usado. Mas também é possível a homo ou copolimerizar ésteres de ácido (met)acrílico que contêm 1 a 12 átomos de carbono na cadeia de alquila do álcool linear, ramificado ou cíclico esterificado, tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de butila, acrilato de t-butila, acrilato de pentila, acrilato de isopentila, acrilato de ciclohexila, acrilato de etil-hexila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila, metacrilato de butila, metacrilato de t-butila, metacrilato de pentila, metacrilato de isopentila, metacrilato de etil-hexila, metacrilato de ciclohexila, etc.

[0017] Na etapa b) do método de acordo com a invenção a fase de copolímero é tipicamente enxertado pela polimerização em emulsão utilizando pelo menos um emulsificante, em que de um modo preferido 60 a 100% em peso da quantidade de emulsificante é pré-carregado com base na quantidade total de emulsificante.

[0018] A temperatura de polimerização no processo de preparação de cada das bases de enxerto tipicamente situa-se entre 20 e 90°C, de preferência entre 60 e 95°C.

[0019] A temperatura de polimerização no processo de preparação de cada uma das fases de copolímero enxertado encontra-se tipicamente entre 45 e 90°C, de preferência entre 55 e 70°C.

[0020] A percentagem da base de enxerto é preferivelmente 5 a 70% em peso, e a percentagem da fase de copolímero enxertado é de preferência

30 a 95% em peso, em cada caso com base no copolímero de cloreto de vinila.

[0021] Emulsificantes iônicos adequados são os sulfonatos de alquila, sulfonatos de arila, sulfatos de alquila, alquil éter sulfatos, sais de ácido graxo, sulfonatos de diarila, etc. Também é possível utilizar emulsificantes não iônicos, tais como alquil éter álcoois tendo 2 a 20 átomos de carbono na cadeia alquila e 1 a 20 unidades de etileno glicol, álcoois graxos, etc, separadamente ou em combinação com emulsificantes iônicos. A quantidade total de emulsificante usado encontra-se entre 0,1 a 5% em peso, com base na quantidade de monômeros empregados.

[0022] Iniciadores adequados são peróxidos solúveis em água que formam radicais por decomposição térmica separadamente ou que podem ser causados para decompor-se em combinação com um agente redutor e, se necessário, um catalisador. A quantidade dos iniciadores empregados encontra-se geralmente entre 0,01 e 0,5% em peso, com base nos monômeros empregados.

[0023] Em uma modalidade preferida da invenção, a base de enxerto é reticulada pela copolimerização com um ou mais monômeros diferentes que contêm duas ou mais ligações duplas não conjugadas etilenicamente insaturadas. Opcionalmente, é possível adicionalmente reticular a fase do copolímero enxertado através de copolimerização com um ou mais monômeros diferentes que contêm duas ou mais ligações duplas não conjugadas etilenicamente insaturadas.

[0024] Em outra modalidade preferida da invenção, a) ambas a base de enxerto e a casca de enxerto não serão reticuladas, ou b) a base do enxerto não será reticulada e a casca de enxerto será reticulada.

[0025] Compostos adequados para a reticulação são o ftalato de dialila, metacrilato de alila, acrilato de alila, dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de propileno glicol, diacrilato de butileno glicol, diacrilato de



trimetileno glicol, metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila, etc.

[0026] No método de acordo com a invenção, um látex contendo copolímero de enxerto de cloreto de vinila é obtido por meio de polimerização em emulsão. O sólido será separado, quer por adição de um eletrólito, coagulação e métodos de separação mecânica, tais como filtração, decantação, centrifugação do látex, seguida pela secagem, ou por secagem por pulverização.

[0027] Em uma modalidade particular da invenção, pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinila diferentes são preparados de forma independente um do outro e misturados subsequentemente, fornecendo uma mistura em que pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes diferem um do outro pela respectiva distribuição de peso percentual da base do enxerto e a fase de copolímero enxertado.

[0028] Em uma modalidade particular da invenção, as etapas a), b), e c) e a mistura são realizadas de tal forma que a mistura contém:

A) um ou mais copolímeros de enxerto A, cada contendo 41 para 70% em peso da base de enxerto e 30 a 59% em peso da fase de copolímero enxertado, e/ou

B) um ou mais copolímeros de enxerto B, cada contendo 26 e 40% em peso da base de enxerto e de 60 a 74% em peso da fase de copolímero enxertado, e/ou

C) um ou mais copolímeros de enxerto C, cada contendo 5 a 25% em peso da base de enxerto e 75 a 95% em peso da fase de copolímero enxertado,

em que a mistura contém pelo menos dois copolímeros diferentes de enxerto que são cobertos por A) e B), por B) e C), por a) e C), ou, pelo menos, três copolímeros de enxerto diferentes que estão cobertos por A), B) e C).

[0029] Em outra modalidade preferida da invenção, as etapas a), b) e

c), e a mistura são realizadas de tal forma que é obtida uma mistura que consiste em:

A) um ou mais copolímeros de enxerto A em uma quantidade de 1 a 99% em peso, com base na mistura, cada um contendo um copolímero de enxerto

- 30 a 59% em peso de uma fase de copolímero enxertado, pelo menos parcialmente preparada a partir de cloreto de vinila, tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de acima de 20 até 120°C, e

- 41 a 70% em peso de uma base de enxerto tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de -80 a 20°C, e/ou

B) um ou mais copolímeros de enxerto B, em uma quantidade de 1 a 99% em peso, com base na mistura, cada um copolímero de enxerto B contendo

- 60 a 74% em peso de uma fase de copolímero enxertado, pelo menos parcialmente preparada de cloreto de vinila, tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de acima de 20 até 120°C, e

- 26 a 40% em peso de uma base de enxerto tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de -80 a 20°C, e/ou

C) um ou mais copolímeros de enxerto C em uma quantidade de 1 a 99% em peso, com base na mistura, cada um copolímero de enxerto C contendo

- 75 a 95% em peso de uma fase de copolímero enxertado, pelo menos parcialmente preparada a partir de cloreto de vinila, tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de acima de 20 até 120°C, e

- 5 a 25% em peso de uma base de enxerto tendo uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de -80 a 20°C, e/ou

D) ingredientes adicionais em uma quantidade de 0 a 75% em peso, com base na mistura,

em que a mistura contém pelo menos 25% em peso de

copolímeros de enxerto que em conjunto satisfazem, pelo menos, duas das condições A), B) e C), e a percentagem total dos ingredientes cobertos por A), B), C) e D) adiciona a 100%.

[0030] Também um objeto da presente invenção é um copolímero de enxerto de cloreto de vinila preparado A-C de acordo com o método descrito acima.

[0031] Um outro objeto da invenção é uma mistura que contém copolímeros de enxerto de cloreto de vinila diferentes preparados de acordo com o método descrito acima.

[0032] Também um objeto da presente invenção é um artigo preparado usando um copolímero de enxerto de cloreto de vinila preparado de acordo com o método descrito acima ou usando uma mistura que contém copolímeros de enxerto de cloreto de vinila diferentes preparados de acordo com o método descrito acima.

[0033] Artigos preferidos de acordo com a invenção têm uma transmitância de, pelo menos, 65%, de preferência de pelo menos 75%, e particularmente preferido de pelo menos 85%, e/ou um valor de turvação de, no máximo, 60, de preferência de, no máximo, 50, e particularmente preferido de, no máximo, 40.

[0034] Também um objeto da presente invenção é o uso de um copolímero de enxerto de cloreto de vinila e o uso das misturas acima descritas para a fabricação de um artigo, de preferência para a fabricação de películas por meio de extrusão e/ou calandragem, ou para a fabricação de artigos moldados por meio de extrusão ou moldagem por injeção ou outros métodos de moldagem termoplástica.

[0035] Nos exemplos seguintes, o método de acordo com a invenção para a preparação de copolímeros de enxerto de cloreto de vinila com uma transparência elevada, é descrito.

### **Exemplos**

**Exemplo 1:**Base de enxerto:

[0036] Em um reator de 10 litros com agitador, 4156 g de água deionizada, 0,4 g de metacrilato de alila, 78 g de acrilato de butila, 705,9 g de miristato de potássio (concentração: 5% em peso), e 0,720 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 784,3 g de uma solução aquosa a 0,3% de peroxodissulfato de potássio foi realizado em 180 min. Simultaneamente, 11,36 g de metacrilato de alila e 2,263 g de acrilato de butila foram adicionados em 180 min. Depois da adição ter terminado a temperatura da reação foi mantida durante 60 min e a preparação foi resfriada subsequentemente.

[0037] 7911 g da dispersão foram obtidos. O teor de sólidos era de 29,8%, a tensão de superfície foi de 52,2 mN/m, e o pH foi de 7,6. O tamanho de partícula com base em volume médio (PSV) foi de 12 nm.

Copolímero de enxerto:

[0038] Em uma autoclave de 10 litros com uma dupla camisa resfriada por água e um agitador de pá, 1367 g de água, 332 g de uma solução a 5% de miristato de potássio, 3,087 g de base de enxerto, 4,32 g de ftalato de dialila e 1,076 g de cloreto de vinila foram pré-carregados e aquecidos a 68°C. Quando a temperatura de polimerização foi alcançada, a adição de peroxodissulfato de potássio e ácido ascórbico foi iniciado. A velocidade de adição foi regulada de tal forma que a diferença entre a temperatura interna e a temperatura de alimentação de resfriamento da camisa foi de cerca de 10°C. Após a pressão ter caído a 400 kPa (4 bar), a preparação foi ajustada para resfriar e despressurizada. A dispersão foi descarregada. O teor de sólidos da dispersão foi de 30,7% em peso, a tensão superficial de 56,7 mN/m, o pH foi de 7,7. O tamanho da partícula com base no volume médio foi de 61 nm. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por

sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finamente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 46,9% em peso por uma análise de oxigênio.

### **Exemplo 2:**

#### Base de enxerto:

A base de enxerto do Exemplo 1 foi usada.

#### Copolímero de enxerto:

[0039] Em uma autoclave de 10 litros com uma dupla camisa resfriada por água e um agitador de pá, 2365 g de água, 387,3 g de uma solução a 5% de miristato de potássio, 2,506 g de base de enxerto, 6,347 g de ftalato de dialila e 1580 g de cloreto de vinila foram pré-carregados e aquecidos a 68°C. Quando a temperatura de polimerização foi alcançada, a adição de peroxodissulfato de potássio e ácido ascórbico foi iniciado. A velocidade de adição foi regulada de tal forma que a diferença entre a temperatura interna e a temperatura de alimentação de resfriamento da camisa foi de cerca de 10°C. Após a pressão ter caído a 400 kPa (4 bar), a preparação foi ajustada para resfriar e despressurizada. A dispersão foi descarregada. O teor de sólidos da dispersão foi de 30,5% em peso, a tensão superficial de 58,5 mN/m, o pH era de 8,0. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 58 nm. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finamente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 33% em peso por uma análise de oxigênio.

### **Exemplo 3:**

#### Base de enxerto:

[0040] A preparação do Exemplo 1 foi repetida. 7909 g de uma dispersão aquosa foram descarregados. O teor de sólidos da dispersão foi de

30% em peso, a tensão superficial era de 54,4 mN/m, o pH foi de 7,4. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 12 nm.

Copolímero de enxerto:

[0041] 3144 g de água, 387,3 g de uma solução a 5% de miristato de potássio, 1,400 g de base de enxerto, 1,906 g de cloreto de vinila e 7,63 g de ftalato de dialila foram pré-carregados e polimerizados seguindo Exemplo 1. A dispersão foi descarregada. O teor de sólidos da dispersão foi de 29,6% em peso, a tensão superficial era de 51,9 mN/m, o pH foi de 8,1. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 56 nm. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finalmente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 19,2% em peso por uma análise de oxigênio.

**Exemplo 4:**

Base de enxerto:

[0042] Em um reator de 10 litros com agitador, 2642 g de água deionizada, 0,80 g de ftalato de dialila, 77 g de acrilato de butila, 315,3 g de miristato de potássio (concentração: 1,85% em peso) e 0,714 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 1,167 g de uma solução aquosa a 0,1% de peroxodissulfato de amônio foi realizada em 180 min. Simultaneamente, 22,55 g de ftalato de dialila, 2233 g de acrilato de butila e 1,009 g de uma solução de miristato de potássio a 1,85% foram adicionados em 180 min. Depois da adição ter terminado, a temperatura do reator interna foi mantida durante 60 minutos e a preparação foi resfriada subsequentemente. 7335 g da dispersão foram obtidos. O teor de sólidos era de 30,9%, a tensão superficial era de 54,4 mN/m, e o pH foi de 8,3.

Copolímero de enxerto:

[0043] 2144 g de água, 280 g de solução de miristato de potássio a 5% e 3021 g de base de enxerto foram pré-carregados e aquecidos a 68°C. Em seguida, 117 g de cloreto de vinila foram adicionados e ainda 1278 g de cloreto de vinila foram adicionados dentro de 100 min. Para a ativação, foram usadas uma solução de peróxido de hidrogênio e uma solução de ácido ascórbico. A velocidade de adição foi regulada de tal forma que a diferença entre a temperatura interna e a temperatura de alimentação de resfriamento da camisa foi de cerca de 10°C. Após a pressão ter caído para 400 kPa (4 bar), a preparação foi ajustada para resfriar e despressurizada. O teor de sólidos da dispersão foi de 28,8% em peso, a tensão superficial era de 54,9 mN/m, o pH foi de 7,5. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 92 nm. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finamente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 41,1% em peso por uma análise de oxigênio.

### **Exemplo 5:**

#### Base de enxerto:

[0044] Em um reator de 10 litros com agitador 1784 g de água deionizada, 68,25 g de acrilato de butila, 0,35 g de metacrilato de alila, 411,8 g de miristato de potássio (Concentração: 1% em peso), e 0,63 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 686 g de uma solução aquosa a 0,3% de peroxodissulfato de potássio foi realizada em 180 min. Simultaneamente, 1980 g de acrilato de butila, 9,94 g de metacrilato de alila e 2,059 g de uma solução de miristato de potássio a 1% foram adicionados em 180 min. Depois da adição ter terminado, a temperatura do reator interna foi mantida durante 60 min e a preparação foi resfriada subsequentemente. 6963 g da dispersão foram descarregadas, tendo um teor em sólidos de 29,6% em

peso, a tensão superficial era de 56,4 mN/m, e o pH foi de 8,1. O tamanho da partícula com base no volume médio foi de 74 nm.

Copolímero de enxerto:

[0045] A preparação foi preparada de acordo com o Exemplo 1. O teor de sólidos da dispersão era de 32,4% em peso, a tensão superficial era de 48,8 mN/m, o pH era de 8,0. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 131 nm. A preparação foi com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finalmente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado para ser 50,0% em peso por uma análise de oxigênio.

[0046] As amostras de acordo com a invenção podem ser processadas em placas de prensagem transparentes. As amostras de acordo com a invenção são distinguidas pelo fato de que tanto a base do enxerto quanto a casca do enxerto são não reticuladas, ou que a base de enxerto é não reticulada, enquanto a casca de enxerto é reticulada, ou que o tamanho médio da partícula é inferior a 150 nm, quando ambas a base de enxerto e a casca de enxerto são reticuladas, ou quando apenas a base de enxerto é reticulada, enquanto a casca do enxerto é não reticulada.

[0047] Os Exemplos comparativos mencionados abaixo fornecem prova de que tais placas de prensagem são opacas que foram feitas a partir de copolímeros enxertados tendo um tamanho de partícula superior a 150 nm, as quais têm ambos uma base de enxerto reticulada e uma casca de enxerto reticulada ou que tenham uma base de enxerto reticulada e uma casca de enxerto não reticulada.

**Exemplo Comparativo 1:**

Base de enxerto:

[0048] Em um reator de 10 litros com agitador, 1887 g de água deionizada, 68,25 g de acrilato de butila, 0,35 g de metacrilato de alila, 308,8



g de miristato de potássio (Concentração: 1% em peso), e 0,63 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 686 g de uma solução aquosa a 0,3% de peroxodissulfato de potássio foi realizada em 180 min. Simultaneamente, 1980 g de acrilato de butila, 9,94 g de metacrilato de alila e 2,059 g de uma solução de miristato de potássio a 1% foram adicionados em 180 min. Depois da adição ter terminado, a temperatura do reator interna foi mantida durante 60 minutos e a preparação foi resfriada subsequentemente. 6925 g da dispersão foram descarregada, tendo um teor em sólidos de 29,6% em peso, uma tensão superficial de 52,6 mN/m e a um pH de 8,2. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 135 nm.

#### Copolímero de enxerto:

[0049] A preparação foi preparada de acordo com o Exemplo 1. O teor de sólidos da dispersão era de 28,3% em peso, a tensão superficial de 42,5 mN/m, o pH foi de 8,4. O tamanho das partículas com base em volume médio foi de 176 nm. A preparação foi com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finalmente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado para ser 49,6% em peso por uma análise de oxigênio.

#### **Exemplo Comparativo 2:**

##### Base de enxerto:

[0050] Em um reator de 10 litros com agitador 1990 g de água deionizada, 68,25 g de acrilato de butila, 0,35 g de metacrilato de alila, 205,9 g de miristato de potássio (Concentração: 1% em peso), e 0,63 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 686 g de uma solução aquosa a 0,3% de peroxodissulfato de potássio foi realizada em 180 min. Simultaneamente, 1980 g de acrilato de butila, 9,94 g de metacrilato de alila e

2,059 g de uma solução de miristato de potássio a 1% foram adicionados em 180 min. Depois da adição ter terminado, a temperatura do reator interna foi mantida durante 60 minutos e a preparação foi resfriada subsequentemente. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 180 nm.

Copolímero de enxerto:

[0051] A preparação foi preparada de acordo seguindo o Exemplo 1. O teor de sólidos da dispersão era de 26,3% em peso, a tensão superficial era de 40,8 mN/m, o pH era 8,8. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finalmente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 52% em peso por uma análise de oxigênio. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 224 nm.

**Exemplo Comparativo 3:**

Base de enxerto:

[0052] Em um reator de 10 litros com agitador, 2134 g de água deionizada, 68,29 g de acrilato de butila, 0,34 g de metacrilato de alila, 61,76 g de miristato de potássio (Concentração: 1% em peso) e 0,63 g de peroxodissulfato de potássio foram pré-carregados e aquecidos a 80°C. Depois da reação ter começado, a adição de 686,3 g de uma solução aquosa a 0,3% de peroxodissulfato de potássio foi realizada em 180 minutos. Simultaneamente, 1980 g de acrilato de butila, 9,94 g de metacrilato de alila e 2,059 g de uma solução de miristato de potássio a 1% foram adicionados em 180 minutos. Depois da adição ter terminado a temperatura do reator interna foi mantida durante 60 minutos e a preparação foi resfriada subsequentemente.

[0053] 6998 g de uma dispersão aquosa, tendo um teor em sólidos de 29,6% em peso, uma tensão superficial de 47,9 mN/m e a um pH de 8,3, foram obtidos. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 272

nm.

Copolímero de enxerto:

[0054] Em uma autoclave de 10 litros com uma dupla camisa resfriada por água e um agitador de pá, 1515 g de água, 387 g de uma solução a 5% de miristato de potássio, 3,705 g de base de enxerto, 9,33 g de ftalato de dialila e 1,227 g de cloreto de vinila foram pré-carregados e aquecidos a 68°C. Quando a temperatura de polimerização foi alcançada, a adição de peroxodissulfato de potássio e ácido ascórbico foi iniciado. A velocidade de adição foi ajustada de tal forma que a diferença entre a temperatura interna e a temperatura de alimentação de resfriamento da camisa foi de cerca de 10°C. Após a pressão ter caído para 400 kPa (4 bar), a preparação foi ajustada para resfriar e despressurizada. A dispersão foi descarregada. O teor de sólidos da dispersão foi de 27,1% em peso, a tensão superficial era de 38,8 mN/m, o pH foi de 8,2. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo foi seco a 30°C em um secador de ar de recirculação até uma umidade residual de <0,3% e finalmente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 56,6% em peso por uma análise de oxigénio. O tamanho de partícula com base no volume médio foi de 336 nm.

**Exemplo Comparativo 4:**

Base de enxerto:

[0055] A mesma base de enxerto como no Exemplo 3 foi utilizada.

Copolímero de enxerto:

[0056] 1299 g de água, 332 g de uma solução de miristato de potássio a 5%, base de enxerto de 3176 e 1060 g de cloreto de vinila foram pré-carregados e então polimerizados com base no Exemplo Comparativo 3. A dispersão foi descarregada. O teor de sólidos da dispersão foi de 27,1% em peso, a tensão superficial era de 37,4 mN/m, o pH foi de 8,7. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por filtração por sucção. O resíduo

foi seco a 30°C em um secador de recirculação do ar até uma umidade residual de <0,3% e finamente moído com um moinho centrífugo (Retsch ZM 200). O teor de PBA foi determinado como sendo 57,2% em peso por uma análise de oxigênio. O tamanho da partícula com base em volume médio foi de 327 nm.

[0057] Em um agente de rolo de dois rolos os copolímeros de enxerto em pó foram processados e prensados em folhas laminadas. Na Tabela 1 seguinte o teor de poli(acrilato de butila), o grau de reticulação, o tamanho das partículas dos copolímeros de enxerto e as propriedades ópticas (transmitância, neblina) são dados.

### **Procedimentos experimentais:**

#### Medição de tamanhos de partículas:

[0058] As distribuições de tamanho de partículas foram medidas com um Microtrac Blue-Wave da série S3500 por Particle-Metrix. A faixa de medição válida situa-se entre 0,01 e 2,000  $\mu\text{m}$ . Para a medição, um procedimento padrão foi criado para dispersões, onde certas propriedades físicas da dispersão foram dadas. Antes da medição, três gotas de Hellmanex® (por Hellmanex-Analytics Inc.) foram adicionados à água deionizada no interior da unidade de circulação, utilizando uma pipeta descartável de 3 ml. A limpeza do sistema de medição foi validada por uma medição de linha basal. A dispersão foi adicionada com cuidado para a unidade de amostragem até um fator de carga de cerca de 0,004 ter sido atingido. Normalmente, de 1 ou 2 gotas de dispersão são suficientes. O tempo de medição foi de 30 s. Avaliação da medição é efetuada automaticamente. O tamanho de partícula com base em volume médio é usado.

#### Laminador de dois rolos (incluindo as condições de processamento e receita)

[0059] Para determinar os valores mecânicos e propriedades ópticas, amostras de teste têm de ser fornecidas. A preparação das folhas enroladas é realizada sob as seguintes condições.

### Receita (mistura com espátula)

100	phr	de polímero
1,5	phr	de estabilizador BaZn (Baerostab UBZ 171)
3,0	phr	de óleo de soja epoxidado (Edenol D 81)
0,1	phr	de estearato de isotridecila (Loxiol G 40)
0,2	phr	de éster multicomponentes de alto peso molecular (Loxiol G 72)
0,1	phr	de estearato de cálcio (Ceasit SW)

Laminador (feito por Schwabenthann)

Material do rolo: superfícies cromadas

Diâmetro do rolo: 150 milímetros

Relação de velocidade: 17/21 1/min

Temperatura do rolo: 140°C

Tempo de rolamento: 5 minutos

Execução:

[0060] De modo a formar uma massa coesa (folha), o composto em pó é colocado sobre o rolo. Após a formação da folha, isto é "cortar" e "virar" durante 3 min. Em seguida, definir a espessura da folha enrolada para 1,1 mm e continuar a plastificar no agente de rolo durante mais 2 minutos, sem cortar e virar. Quando o tempo especificado de rolamento é longo, a folha enrolada é retirada.

### Prensagem

30 toneladas de prensa de laboratório (Werner & Pfleiderer URH 30)

Área de prensagem: 350 × 350 mm

Placas de prensagem: superfícies cromadas

Moldura de prensagem: 220 × 220 × 1,0 milímetros

Execução:

[0061] Para fazer as placas de prensagem, as folhas foram cortadas previamente enroladas correspondentes ao tamanho do molde usado, inseridas

no molde e colocadas na prensa de laboratório em conjunto com as placas de prensagem que formam as superfícies externas. As folhas são formadas dentro de uma placa de prensagem de acordo com as condições descritas abaixo.

Temperatura de prensagem: 150°C

Potência de prensagem LP: 3.000 kPa (30 bar)      Tempo      de  
prensagem LP: 2 min

Potência de prensagem HP: 20.000 kPa (200 bar)      Tempo      de  
prensagem HP:      3 min

Temperatura de remoção: 40°C

Pressão de resfriamento: 20.000 kPa (200 bar)      Tempo      de  
resfriamento: 8 min

#### Transmitância e turvação (espalhamento em grande-ângulo)

[0062]      A fim de avaliar a transparência da película dois valores foram considerados:

- A transmitância total (aqui: "transmitância"), que significa a relação de luz transmitida à luz incidente e que depende de propriedades de absorção e condições de superfície

- Espalhamento em grande ângulo (turvação), que é uma medida para a opacidade.

Medição:

[0063]      A medição da transmitância e a determinação do espalhamento em grande ângulo dos produtos semiacabados produzidos com rolos/prensas são realizadas com o medidor de transparência Haze-Gard Dual por Byk-Gardner Inc.

[0064]      A amostra a ser medida é iluminada perpendicularmente e a luz transmitida é fotoeletricamente medida em uma esfera de integração. A luz transmitida é medida na perpendicular a fim de avaliar a transmitância e a luz que é espalhada em um ângulo de 2° ao eixo geométrico de irradiação é medida para avaliar a opacidade (turvação). As medições são realizadas de

acordo com a ISO 13468. Isso garante que as condições de medição sejam as mesmas durante a calibração, bem como durante a medição.

Tabela 1: Visão geral: Exemplos de teste e comparativos e placas de prensagem feitos a partir destes

Exemplos de patente	Teor de PBA (% em peso)	Microtrac MV (nm)	Dureza Shore A	Dureza Shore D	Espessura da placa de prensagem (mm)	Transmitância, %	Turvação	Observações
Exemplo 1	46,9	61	85	26	1,50	84	13,2	
Exemplo 2	33	58	97	46	1,68	80,7	6,92	Base de enxerto e casca de enxerto reticulada e PSV < 150 nm
Exemplo 3	19,2	56	97	59	1,74	74,8	9,06	
Exemplo 4	41,1	92	90	35	1,73	83,0	11,7	
Exemplo 5	50	131	87	31	1,56	78,4	13,0	
Exemplo comparativo 1	49,6	176	87	32	1,57	73,0	21,9	
Exemplo comparativo 2	52	224	84	24	1,83	52,6	43,5	Exemplos comparativos PSV ≥ 150 nm
Exemplo comparativo 3	56,6	336	88	31	1,59	52,4	52,7	
Exemplo comparativo 4	57,2	327	85	27	1,64	48,3	63,7	
Exemplo de mistura 1	29,6		94	59	1,67	75,4	16,4	0,75 Exemplo 2 + 0,25 Exemplo 3
Exemplo de mistura 2	40		92	38	1,49	69,9	93,2	0,75 Exemplo 1 + 0,25 Exemplo 3
Vinnolit VK 710	ca, 50		85	28	1,48	78,0	65,8	Amostras de produto competitivo
Vinnolit VK 707 E	ca, 50		79	25	1,81	53,9	68,8	



[0065] Os copolímeros de enxerto Vinnolit VK 710 e Vinnolit K707 E, com um teor de acrilato de cerca de 50% em peso, representam a técnica anterior. Especialmente devido ao alto valor de turvação (que caracteriza o espalhamento em grande ângulo), as placas de prensagem aparecem translúcidas a opacas. Os exemplos de acordo com a invenção têm uma consideravelmente maior transparência, o que apresenta um espalhamento substancialmente inferior. As amostras de teste e comparativas provam o efeito de tamanhos de partícula dos copolímeros de enxerto sobre a transparência dos artigos de PVC feitos a partir destes.

[0066] Os Exemplos 8 a 12 de acordo com a invenção tem uma transparência maior do que aqueles dos Exemplos Comparativos 1 a 3, que são reticulados na mesma maneira e que têm tamanhos de partícula acima de 170 nm. Quando a base de enxerto e a casca de enxerto são reticulados, a transparência de uma placa de prensagem feita deles irá ser substancialmente melhorada através da redução do tamanho da partícula para menos de 200 nm.

[0067] Misturas que consistem em copolímeros de enxerto de acordo com a invenção que diferem entre si quanto ao seu teor de PBA (ver Exemplo 1 da Mistura) tem uma transparência maior do que nos Exemplos Comparativos 1 a 4.

[0068] Em contraste com isso, as misturas de um copolímero de enxerto transparente com PVC-S são opacas. Por exemplo, uma placa de prensagem transparente feita a partir do copolímero de enxerto do Exemplo 1, o qual é per se transparente, torna-se opaca se PVC-S é misturado com o copolímero de enxerto a uma proporção de 25% em peso.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de um copolímero de enxerto de cloreto de vinila, por polimerização por emulsão, em que o copolímero de enxerto contém uma base de enxerto e uma fase de copolímero enxertada, consistindo pelo menos parcialmente em cloreto de vinila, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a) preparar uma base de enxerto através da polimerização de monômeros, em que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da base de enxerto é ajustada através da seleção adequada dos monômeros usados, e

b) enxertar uma fase de copolímero sobre a base de enxerto preparada em a) usando polimerização em emulsão, obtendo assim um látex de copolímero de enxerto de cloreto de vinila, em que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero de enxerto é ajustada através da seleção adequada dos monômeros usados e os comonômeros opcionalmente usados fazem com que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da base de enxerto seja menor que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero de enxerto, e

c) separar o copolímero de enxerto de cloreto de vinila como um sólido do látex do copolímero de enxerto de cloreto de vinila,

em que a base de enxerto é preparado por copolimerização de compostos vinila selecionados a partir da lista consistindo em éster de ácido (met)acrílico, butadieno, 2-cloro-butadieno, 1-butenos, isopreno, cloreto de vinilideno, acetato de vinila e vinil alquil éter, distinguido pelo fato de que o tamanho de partícula médio do copolímero de enxerto de cloreto de vinila é ajustada para menos que 200 nm através da seleção adequada das condições de polimerização na etapa b).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura de transição vítrea  $T_g$  da fase de copolímero enxertado está na faixa de 20 a 120°C e a temperatura de transição vítrea  $T_g$

da base de enxerto está na faixa de -80 a 20°C.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que na etapa b) a fase de copolímero é enxertada através da polimerização por emulsão usando pelo menos um emulsificante, em que preferivelmente de 60 a 100% em peso da quantidade de emulsificante são pré-carregados, com base na quantidade total de emulsificante.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a temperatura da polimerização durante a preparação da base de enxerto é entre 20°C e 90°C.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a temperatura de polimerização está, durante preparação da fase de copolímero enxertado, entre 45°C a 90°C.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a percentagem de base de enxerto é de 5 a 70% em peso e a percentagem da fase de copolímero enxertado é de 30 a 95% em peso, cada um com base no copolímero de enxerto de cloreto de vinila.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a fase de copolímero enxertado é preparada a partir de 60 a 100% em peso de cloreto de vinila e de 0 a 40% em peso de outros compostos de vinila polimerizáveis.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a base de enxerto e/ou a fase de copolímero enxertado é/são reticulada(s).

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinila diferentes são preparados independentemente um do outro e são subsequentemente misturados para obter uma mistura, em que

os pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes são distinguidos um do outro por suas respectivas distribuições de percentagem em peso da base de enxerto e fase de copolímero enxertado.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que as etapas a), b) e c) e a mistura são realizadas de modo que a mistura contenha:

A) um ou mais copolímeros de enxerto A, cada um contendo de 41 a 70% em peso da base de enxerto e de 30 a 59% em peso da fase de copolímero enxertado, e/ou

B) um ou mais copolímeros de enxerto B, cada um contendo de 26 a 40% em peso da base de enxerto e de 60 a 74% em peso da fase de copolímero enxertado, e/ou

C) um ou mais copolímeros de enxerto C, cada um contendo de 5 a 25% em peso da base de enxerto e de 75 a 95% em peso da fase de copolímero enxertado,

em que a mistura contenha pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes que entrem na etapa A) e B), em C) em A) e C) ou pelo menos três copolímeros de enxerto diferentes que entrem em A), B) e C).

11. Método de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que as etapas a), b) e c) e a mistura são realizadas de modo que a mistura seja obtida consistindo em:

A) um ou mais copolímeros de enxerto A em uma quantidade de 1 a 99% em peso com base na mistura, cada copolímero de enxerto A contendo

- de 30 a 59% em peso de pelo menos uma fase de copolímero enxertado parcialmente preparada a partir de cloreto de vinila com uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  em uma faixa de cerca de 20 a 120°C, e

- de 41 a 70% em peso de uma base de enxerto com uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  na faixa de -80 a 20°C, e/ou

B) um ou mais copolímeros de enxerto B em uma quantidade de 1 a 99% em peso com base na mistura, cada copolímero de enxerto B contendo

- de 60 a 74% em peso de pelo menos uma fase de copolímero enxertado parcialmente preparada a partir de cloreto de vinila com uma temperatura de transição vítrea Tg na faixa de mais que 20 a 120°C, e

- 26 a 40% em peso de uma base de enxerto com uma temperatura de transição vítrea Tg na faixa de -80 a 20°C, e/ou

C) um ou mais copolímeros de enxerto C em uma quantidade de 1 a 99% em peso com base na mistura, cada copolímero de enxerto C contendo

- de 75 a 95% em peso de pelo menos uma fase de copolímero enxertado parcialmente preparada a partir de cloreto de vinila com uma temperatura de transição vítrea Tg na faixa de mais que 20 a 120°C, e

- 5 a 25% em peso de uma base de enxerto com uma temperatura de transição vítrea Tg na faixa de -80 a 20°C, e/ou

D) outro componente em uma quantidade de 0 a 75% em peso com base na mistura, em que a mistura de pelo menos 25% em peso do copolímero de enxerto contém, satisfazendo juntamente, pelo menos duas das condições de A), B) e C), e a proporção total que entrem nos componentes A), B), C) e D) com 100% de rendimento.

12. Copolímero de enxerto de cloreto de vinila, caracterizado pelo fato de ser preparado pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

13. Mistura contendo copolímeros de enxerto de cloreto de vinila diferentes, caracterizada pelo fato de ser preparado pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 11.

14. Artigo, caracterizado pelo fato de ser preparado usando um copolímero de enxerto de cloreto de vinila como definido na reivindicação 12

ou usando uma mistura como definida na reivindicação 13.

15. Artigo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o artigo tem uma transmitância de pelo menos 65% e/ou um valor de turvação de no máximo 60.

16. Uso de um copolímero de enxerto de cloreto de vinila, como definido na reivindicação 12, ou de uma mistura, como definida na reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser para fabricação de um artigo, preferencialmente para produção de películas por meio de extrusão e/ou calandragem, ou para produção de peças moldadas por moldagem por extrusão ou injeção ou outros processos de conformação termoplásticos.