

(11) Número de Publicação: **PT 2954007 T**

(51) Classificação Internacional:  
**C08J 3/00** (2016.01) **C08L 51/00** (2016.01)  
**C08F 265/04** (2016.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2013.02.11</b>	(73) Titular(es): <b>VESTOLIT GMBH</b>
(30) Prioridade(s):	<b>PAUL-BAUMANN-STRASSE 1 45772 MARL DE</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2015.12.16</b>	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: <b>2016.12.07</b> <b>014/2017</b>	<b>AXEL STIENEKER DE</b> <b>DAVIDE BRIZZOLARA DE</b> <b>INGO FISCHER DE</b> <b>JAN-STEPHAN GEHRKE DE</b> <b>DIETER POLTE DE</b>
	(74) Mandatário: <b>JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO</b> <b>R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT</b>

(54) Epígrafe: **ARTIGOS ISENTOS DE PLASTIFICANTES DOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DO PVC**

(57) Resumo:

O INVENTO REFERE-SE A MISTURAS DE COPOLÍMEROS DE ENXERTO DE CLORETO DE VÍNILO, ASSIM COMO O PROCESSO DE PRODUÇÃO DESTES COPOLÍMEROS DE ENXERTO DE CLORETO DE VINILO E SUAS MISTURAS. O INVENTO REFERE ALÉM DISSO CORPOS MOLDADOS PRODUZIDOS SOB UTILIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ACORDO COM O INVENTO.

RESUMO

**ARTIGOS ISENTOS DE PLASTIFICANTES DOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DO PVC**

O invento refere-se a misturas de copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo, assim como o processo de produção destes copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo e suas misturas. O invento refere além disso corpos moldados produzidos sob utilização das misturas de acordo com o invento.

## DESCRIÇÃO

### **ARTIGOS ISENTOS DE PLASTIFICANTES DOS COPOLÍMEROS DE ENXERTO DO PVC**

O invento refere-se a misturas de copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo, assim como ao processo de produção destes copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo e suas misturas. O invento refere-se também a corpos moldados produzidos sob utilização das misturas de acordo com o invento.

Cloreto de vinilo amaciado (PVC) não pertence ao grupo dos elastómeros termoplásticos (TPE), embora disponha de características TPE (Manual PVC, Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Antony Daniels -2005, página 14). Devido aos custos favoráveis das matérias-primas, das diversificadas e boas características de tratamento e de produto ele assume uma posição especial entre os elastómeros termoplásticos. O PVC mole, devido à formação de micro-cristalitos e interações de dipolo-dipolo entre átomos de cloro e de hidrogénio tem uma muito boa ductilidade e resistência à tracção. Através da percentagem de plastificantes no PVC pode, de forma muito simples ser regulada a dureza e flexibilidade de um produto. Isto tem grandes vantagens logísticas para o fabricante, porque ele a partir de poucos materiais de utilização pode produzir uma grande quantidade de produtos. Apenas a capacidade de migração dos plastificantes de baixo peso molecular é considerada como desvantagem. Através da migração do plastificante o material torna-se quebradiço, o que conduz para uma deterioração das características mecânicas.

Desde há longos anos diversos oligómeros e polímeros utilizam plastificantes, que devido ao elevado peso molecular

não apresentam ou apresentam uma reduzida tendência para migração (Domininghaus - Plásticos, 7., nova e ampliada edição de 2008). Exemplos conhecidos são os copolímeros formados a partir de acetato de etileno vinílico de cloreto de vinilo (EVA-VC), acetato de vinilo etileno (EVA, Levapren®), acrilonitrilo-butadieno (NBR), estireno butadieno (SBR), etileno-acetato vinílico-monóxido de carbono (Elvaloy®), estireno-butadieno-estireno (SBS, Kraton®) etc. Os plastificantes de elevado peso molecular são misturados com o PVC ou são enxertados com PVC numa polimerização de suspensão. Estes produtos são utilizados somente em exigências especiais (flexibilidade ao frio, reduzida migração, resistência à gordura, etc.), porque de contrário as desvantagens predominam, como por ex., reduzida plastificação, processamento complexo, deficiente resistência à propagação da ruptura, etc. Como desvantagem especialmente importante deve considerar-se que os corpos moldados são opacos e que foram produzidos a partir de uma mistura de PVC com a maioria de plastificantes polímeros (elastómeros).

Os copolímeros de enxerto de PBA-g-PVC descritos no estado da Técnica que são produzidos numa emulsão E ou num comportamento de suspensão, só são utilizáveis em corpos moldados translúcidos ou opacos.

Os ésteres reticulados de ácido poliacrílico (PAE) podem ser aplicados para melhoramento do valor de resiliência do PVC rijo (EP 0472852). Em DE 3803036 é descrito um processo de suspensão, através do qual pode ser obtido um PVC com uma percentagem de 65% de peso de um PAE reticulado. O produto pode ser aplicado como modificador de impacto ou como plastificante polímero para PVC.

Em EP 0647663 é descrito um processo para produção de copolimerizados enxertados termoplásticos do PVC com

poliacrilatos reticulados como base enxertada. Não são dadas quaisquer indicações sobre transparência ou sobre o tamanho de partículas dos copolimerizados enxertados.

Em DE 10121580 é descrito um processo de produção para um PVC com elastómeros até 80% de peso. No caso dos elastómeros trata-se de um ácido poliacrílico de éster butílico reticulado, o qual é enxertado numa emulsão de polimerização através de cloreto de vinilo. Numa forma de execução preferida é produzido primeiro um látex de acrilato de polibutilo reticulado com um diâmetro de partícula de 250 nm. O látex de acrilato de polibutilo reticulado é apresentado num segundo passo e enxertado com cloreto de vinilo. O látex de núcleo de camadas é precipitado e secado. Devido à precipitação, num teor residual de cloreto de vinilo entre 5 e 10% de peso, o modificador assim produzido apresenta a vantagem de durante o processamento do PVC de suspensão (S-PVC) com uma percentagem de cerca de 10% de peso do modificador de acordo com o invento se formar rapidamente uma massa plastificante. Esta vantagem é relevante apenas para a extrusão de PVC rijo com elevados índices de produção, se forem utilizadas pequenas quantidades de copolímeros de enxerto para melhorar o valor de resiliência.

No estado da técnica é descrito como único método nosso conhecido para produção de ésteres de ácido poliacrílico transparentes de artigos de PVC modificados através de processos como extrusão, moldagens por injeção, calandragem, a utilização de copolímeros de enxerto, que contêm uma percentagem determinada de poliestireno na fase de poliacrilato. A percentagem de poliestireno, devido ao seu elevado índice de refração ( $n_{D20} = 1,60$ ) compensa a diferença do índice de refração de polibutilacrilato e PVC (Plásticos Domininhaus 7, edição revista e melhorada 2008, capítulo

2.1.2.2.1 Aumento de resiliência - poliacrilatos como meio de modificação para artigos de PVC transparentes, página 372). Devido à elevada temperatura de transição de vidro do poliestireno o princípio só é adequado para o PVC rijo, porque a percentagem de poliestireno eleva o efeito plastificante dos poliacrilatos. Além disso, através da percentagem de poliestireno é deteriorada a estabilidade de UV e influência atmosférica dos artigos de PVC.

Ao invento colocava-se, por isso, a tarefa de disponibilizar materiais sem adição de plastificantes externos com diferentes graus de dureza (Shore A 70 até D 80) à base de cloreto de vinilo que podem ser processados dando origem a películas e peças moldadas (eventualmente transparentes) com características de elastómeros termoplásticos.

Objecto do presente invento são misturas contendo pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes produzidos através de polimerização em emulsão, em que pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes contêm respectivamente uma base enxertada e uma fase de copolímero enxertada formada a partir de cloreto de vinilo pelo menos parcialmente, caracterizada por os copolímeros de enxerto se diferenciarem através da sua distribuição de peso percentual na base enxertada e na fase de copolímero enxertada e em que em cada um dos copolímeros de enxerto a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da base enxertada é menor que a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da fase de copolímero enxertada.

Uma vantagem dos copolímeros de enxerto de acordo com o invento consiste em que as misturas de copolímeros de enxerto incluem as diferentes percentagens da base enxertada mole

para películas e corpos moldados com diferente dureza poderem ser processados. Através disto pode, de dois copolímeros de enxerto com diferentes percentagens em PBA, muito facilmente através de variação da relação de mistura a dureza de corpos moldados ser regulada num campo mais ampliado. Uma vantagem surpreendente das misturas de acordo com o invento é que com isto também se podem produzir películas e corpos moldados transparentes com diferente dureza. Esta vantagem é considerável porque placas prensadas que foram produzidas de uma mistura de copolímeros de enxerto em si transparentes com homopolímeros de PVC, são opacas.

Numa forma de execução preferida do invento pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes apresentam, respectivamente independentes entre si, uma temperatura de transição de vidro  $T_g$  da fase de copolímero enxertada na ordem de 20 até 120 °C e/ou uma temperatura de transição de vidro  $T_g$  da base enxertada na ordem de -80 até 20°C. Numa forma de execução preferida a  $T_g$  da base enxertada situa-se entre -60 e -20°C. As  $T_g$ 's da fase de copolímero enxertada e da base enxertada resultam da composição dos monómeros respectivos utilizados.

Numa outra forma de execução preferida do invento contém, a) pelo menos um dos diferentes copolímeros de enxerto 41 até 70% de peso da base enxertada e 30 até 59% de peso da fase de copolímero enxertada, relativamente ao copolímero de enxerto e/ou, b) pelo menos um dos copolímeros de enxerto diferentes 26 até 40% de peso da base enxertada e 60 até 74% de peso da fase de copolímero enxertada, respectivamente relativa ao copolímero de enxerto, e/ou c) pelo menos um dos copolímeros de enxerto diferentes 5 até 25% de peso da base de enxerto e 75 até 95% de peso da fase de copolímero enxertada, relativamente ao copolímero de enxerto.

Especialmente preferidas são as misturas que contêm

A) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A contendo 30 até 59% de peso relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A, de pelo menos uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de 20 até 120 °C e 41 até 70% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A, de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C e/ou

B) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo B, de pelo menos uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de 20 até 120°C e 26 até 40% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo B, de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C, e/ou

C) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo C, de uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro na ordem de 20 até 120°C e 5 até 25% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo C, de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C, e

D) 0 até 75% de peso, relativamente à mistura de outros componentes,

em que pelo menos dois dos copolímeros de enxerto referidos em A),B) e C) têm que estar presentes e em que a soma de A),B) e C) dá origem a 25% de peso e a soma de A),B),C) e D) dá origem a 100 % de peso.

No âmbito do presente invento a respectiva base enxertada pode ser produzida a partir de um ou de dois ou de todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes através de copolimerização de combinações de vinilo.

Os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo são produzidos pelo processo de emulsão. Numa forma de execução preferida a respectiva fase de copolímero enxertada pode ser produzida por um ou por dois ou por todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes a partir de 60 até 100% de peso, de preferência 80 até 100% de peso de cloreto de vinilo e de 0 até 40% de peso, de preferência 0 até 20% de peso de outras combinações de vinilo polimerizáveis.

Numa outra forma de execução preferida a respectiva base enxertada de um ou de dois ou de todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes é reticulada e, como opção, a respectiva fase de copolímero enxertada é reticulada por um ou por dois ou por todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes.

Numa investigação sistemática foi além disso constatado que o tamanho de partículas e a reticulação do copolímero de enxerto produzido através da fase de emulsão tem uma grande influência sobre a transparência dos corpos moldados produzidos a partir da mesma. Através da redução do diâmetro das partículas de um copolimerizado de enxerto com base

enxertada reticulada e invólucro de enxerto não reticulado ou com base enxertada reticulada com invólucro enxertado reticulado abaixo de determinados valores a transparência de uma placa prensada produzida deles é fortemente melhorada.

Como objecto do presente invento são com isto também obtidas misturas através de um processo compreendendo os passos:

a) por cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo diferente a base enxertada é produzida através de polimerização, sendo que através da selecção dos monómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da base enxertada,

b) em cada base enxertada produzida sob o passo a) é enxertada a respectiva fase de copolímero através de polimerização por emulsão sob obtenção do respectivo látex de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo, em que através da selecção do monómero e eventualmente comonómero utilizado é regulada a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da respectiva fase de copolímero enxertada e em que através da selecção das respectivas condições de polimerização é regulado o tamanho médio de partículas de cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo inferior a 300 nm, de preferência inferior a 200 nm, especialmente preferido inferior a 150 nm e muito especialmente preferido inferior a 100 nm,

c) Isolamento do respectivo copolímero de enxerto de cloreto de vinilo como material sólido dos respectivos látices, e

d) Mistura do respectivo material sólido do polímero de enxerto de cloreto de vinilo sob obtenção da mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores.

Além disso é objecto do presente invento um processo para produção de uma mistura contendo pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes produzidos através de polimerização por emulsão, em que pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes contêm respectivamente uma base enxertada e uma fase de copolímero enxertada constituída, pelo menos parcialmente, por cloreto de vinilo, compreendendo os passos:

a) Por cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo diferente a base enxertada é produzida através de polimerização, sendo que através da selecção dos monómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da base enxertada,

b) em cada base enxertada produzida sob o passo a) é enxertada uma fase de copolímero através de polimerização por emulsão sob obtenção de um látex de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo, em que através da selecção dos monómeros e eventualmente dos comonómeros utilizados a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da respectiva fase de copolímero enxertada é regulada de modo que a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da respectiva fase de copolímero enxertada é inferior e em que através das respectivas condições de polimerização o tamanho médio de partículas de cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo é inferior a 300 nm, de preferência inferior a 200 nm, especialmente preferido inferior a 150 nm e muito especialmente preferido inferior a 100 nm e,

c) Isolamento do respectivo copolímero de enxerto de cloreto de vinilo como material sólido do látice do respectivo copolímero de enxerto de cloreto de vinilo, e

d) Mistura do respectivo material sólido de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo e eventualmente outros componentes sob obtenção da mistura,

em que os diferentes copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo são produzidos de modo que se diferenciam através da sua distribuição percentual de peso na fase de copolímero enxertada e na base enxertada.

A polimerização por emulsão é executada preferencialmente semi-contínua. Na produção da base enxertada podem ser apresentados e parcialmente doseados água, iniciadores, monómeros, emulsionantes e outros meios auxiliares. Numa forma de execução preferida a água e a quantidade global de emulsionantes são apresentados e doseados os monómeros bem como os iniciadores. A velocidade de admissão das dosagens orienta-se pela taxa de conversão. A duração da polimerização é regulada através da quantidade de iniciadores aplicados para uma até três horas. Após terminada a polimerização a base enxertada é processada e apresentada para produção do copolímero de enxerto. O cloreto de vinilo e eventualmente outras combinações de vinilo polimerizáveis são doseadas em 10 min até 180 min. Numa forma de execução preferida a quantidade de CV é dividida numa quantidade de apresentação e numa quantidade doseadora. Neste caso são apresentadas 5 - 20 partes de CV (em forma) polimerizadas até uma queda de pressão e inicia-se a dosagem da quantidade residual de CV. A temperatura é ajustada para se regular o valor K pretendido. Para se avançar com a polimerização é doseado o iniciador em paralelo. Pode ser acrescentado o emulsionante, para se

aumentar a estabilidade de dispersão. O teor de material sólido da dispersão despolimerizada situa-se entre 20 e 60% de peso e de preferência entre 30 e 55% de peso.

Combinações de vinilo adequadas para a base enxertada são por exemplo ésteres de ácido acrílico ou estéres de ácido metacrílico (abreviado:ácido metacrílico). Também o butadieno, 2-Cloro-Butadieno, 1-buteno, isopropeno, cloreto de vinilideno, acetato de vinilo, éter de vinilalquilo, etc., podem ser utilizados como combinações de vinilo.

Para a enxertia é preferencialmente utilizado só o cloreto de vinilo. Podem também ser homo ou copolimerizados o ester de ácido metacrílico, que dispõem de 1 até 12 átomos de C na cadeia alquílica dos alcoóis esterificados lineares, ramificados ou cíclicos, como p. ex. acrilato de metila, acrilato de etila, propilacrilato, acrilato de butila, acrilato de tert-butila, acrilato de pentilo, acrilato de isopentilo, acrilato ciclo-hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de metila, metacrilato de etila, propilmetacrilato, metacrilato de butilo, metacrilato de tertbutila, metacrilato de pentilo, metacrilato de isopentilo, metacrilato de etil-hexilo, metacrilato de ciclo-hexilo etc.

No passo b) do processo de acordo com o invento a fase de copolímero é enxertada de forma típica sob utilização de pelo menos um emulsionante através da polimerização por emulsão, em que de preferência é apresentado 60 até 100% de peso da quantidade de emulsionantes relativamente à quantidade global de emulsionantes.

A temperatura de polimerização na produção de cada uma das bases enxertadas situa-se de forma típica entre 20 e 90°C, de preferência entre 60 e 85°C.

A temperatura de polimerização na produção de cada uma das fases de copolímero enxertadas situa-se de forma típica entre 45 e 90°C, de preferência entre 55 e 75°C.

Emulsionantes iónicos adequados são sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sais de ácidos gordos, sulfonatos de diarilo, etc. Podem, além disso, ser utilizados emulsionantes não iónicos, como p. ex., álcoois de éter alquilo com dois até 20 átomos de C na cadeia de alquilo e uma até 20 unidades de etilenoglicol, álcoois gordos etc. isolados ou em combinação com emulsionantes iónicos. A quantidade global de emulsionantes situa-se entre 0,1 até 5% de peso relativamente à quantidade de monómeros aplicada.

Iniciadores adequados são peróxidos solúveis em água, que isolados formam radicais através de decomposição térmica ou em combinação com um agente redutor e eventualmente um catalisador são colocados em decomposição. A quantidade dos iniciadores utilizados situa-se com a experiência adquirida entre 0,01 até 0,5% de peso relativamente aos monómeros aplicados.

Numa forma de execução preferida do invento o tamanho de partículas do copolímero de enxerto é regulado para menos de 300 nm, de preferência menos de 200 nm, especialmente preferido menos de 150 nm e muito especialmente preferido menos de 100 nm e a base enxertada reticulada através de copolimerização com um ou vários monómeros diferentes, os quais contêm duas ou mais combinações duplas insaturadas

etilénicas não conjugadas entre si. Opcionalmente pode também como suplemento a fase de copolímero enxertada ser reticulada através de copolimerização com um ou vários monómeros diferentes, os quais contêm duas ou mais combinações duplas insaturadas etilénicas não conjugadas entre si.

Numa outra forma de execução preferida do invento em a) a base enxertada e o invólucro de enxerto não são reticulados ou em b) a base enxertada não é reticulada e o invólucro de enxerto é reticulado. Em relação a transparência pode, nesta forma de execução do invento, o tamanho de partículas do copolímero de enxerto ser regulado aleatoriamente, porque o mesmo tem uma influência apenas secundária na transparência de um corpo moldado produzido a partir dela.

Combinações adequadas para a reticulação são ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de propilenoglicol, diacrilato de butilenoglicol, diacrilato de trimetiletilenoglicol, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, etc.

No processo de acordo com o invento é obtido por meio de polimerização por emulsão um látex com teor de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo. O material sólido é então separado através da adição de um electrólito, coagulação e processo de separação mecânica como filtragem, decantação, centrifugação do látex com secagem seguinte ou através de secagem por atomização.

Objecto do presente invento é também o tratamento da mistura de acordo com o invento de copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo que se diferenciam pelo teor da base enxertada macia, originando artigos ou corpos moldados com

características elastómeras termoplásticas e opcionalmente boa transparência.

Artigos preferidos de acordo com o invento apresentam uma transmissão de pelo menos 65%, de preferência pelo menos 75% e especialmente preferido pelo menos 65% e/ou um valor de neblina máximo de 60%, de preferência máximo de 50% e especialmente preferido máximo de 40%.

Objecto do presente invento é também a utilização da mistura de acordo com o invento para regulação do grau de suavidade de um artigo de PVC, assim como a utilização das misturas antes referidas para produção de um artigo, preferência para produção de películas por meio de extrusão e/ou calandragem ou para produção de corpos moldados por meio de extrusão ou moldagem por injeção.

Nos exemplos seguintes é descrito o processo de acordo com o invento para produção de copolimerizados de enxerto do cloreto de vinilo com elevada transparência.

## **Exemplos**

### **Exemplo 1**

#### **Base enxertada:**

Num reactor de agitação de 10L com uma cobertura dupla refrigerada por água e equipado com um agitador de pás foram apresentados 1166 g de água completamente dessalinizada, 68,6 g de acrilato de butilo, 3088g de uma solução de 1% de miristato de potássio e 0,63 g de persulfato de potássio e aquecidos a 80°C. Depois da reacção ter começado, iniciou-se a dosagem de 686 g de uma solução aquosa de 0,3% de

persulfato de potássio em 180 min. Em paralelo foram doseados 1990 g de acrilato de butila em 180 min. Após terminada a dosagem a temperatura interior do reactor foi ainda mantida durante 60 min e depois arrefecida. Saíram 6894 g de dispersão com um teor de material sólido de 30% de peso, tensão de superfície 51,6 m/Nm e um valor pH de 7,6. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 12 nm.

#### Copolímero de enxerto:

Num autoclave de pressão de 10L com cobertura dupla refrigerada com água e agitador de pás foram apresentados 124 g de água, 1937 g de uma solução de 1% de miristato de potássio, 3500 g da base enxertada e 1283 g de cloreto de vinilo e aquecidos a 68°C. Ao atingir-se a temperatura de polimerização teve início a dosagem de persulfato de potássio e ácido ascórbico. A velocidade de dosagem foi adaptada de modo que o delta entre a temperatura interior e a temperatura de avanço da cobertura comportava cerca de 10°C. A preparação foi colocada a uma queda de pressão de 4 bar para refrigeração e livre de tensão. A dispersão foi deslocada para o exterior. O teor de material sólido da dispersão comportava 31,3% de peso, a tensão de superfície 56,6 m/Nm, o valor de pH 8,3. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 68 nm. A preparação foi precipitada e filtrada por sucção com cloreto de cálcio. O resíduo foi seco a 30°C num secador de circulação de ar até uma humidade residual < 0,3% e moído finamente com o moinho centrífugo "Retsch" ZM 200. A percentagem de PBA foi determinada em 48,6% de peso através de uma análise de oxigénio.

Exemplo 2

Base enxertada:

A base enxertada foi produzida em apoio ao exemplo 1. Saíram 6936 g de dispersão com um teor de material sólido de 30% de peso, tensão de superfície de 49 m/Nm e valor pH de 7,5. O diâmetro médio de partículas comporta 14 nm, relativamente ao volume.

Copolímero de enxerto

Foram apresentados 407 g de água, 2471 g de uma solução de 1% de miristato de potássio, 2330 g da base enxertada e 1633 g de cloreto de vinilo e polimerizados em apoio ao exemplo 1. A dispersão saiu. O teor de material sólido da dispersão comportava 30,1%, a tensão de superfície 57,8 m/Nm, o valor pH 8,8. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 64 nm. A preparação foi precipitada e filtrada por sucção com cloreto de cálcio. O resíduo foi seco num secador de circulação de ar a 30°C até uma humidade residual < 0,3% e moído finamente com o moinho centrífugo "Retsch" ZM 200. A percentagem de PBA foi determinada em 34,4% de peso através de uma análise de oxigénio.

Exemplo 3:

Base enxertada

Num reactor de agitação de 10L foram apresentados 4156 g de água completamente dessalinizada, 0,4g de metacrilato de alilo, 78g de acrilato de butila, 705,9 g de miristato de potássio (concentração de 5% de peso) e 0,720 g de persulfato de potássio. Depois da reacção ter começado iniciou-se a dosagem de 784,3 g de uma solução aquosa de 3% de persulfato de potássio em 180 min. Em paralelo foram doseados 11,36 g de

metacrilato de alilo e 2263 g de acrilato de butila em 180 min. Depois da dosagem a temperatura interior do reactor foi ainda mantida durante 60 min e depois arrefecida.

Foram obtidos 7911 g da dispersão. O teor de material sólido comportava 29,8%, a tensão de superfície 52,2 mN/m e o valor pH 7,6. O diâmetro médio de partículas comporta 12 nm relativo ao volume.

#### Copolímero de enxerto:

Num autoclave de pressão de 10L com cobertura dupla refrigerada com água e agitador de pás foram apresentados 1367 g de água, 332 g de uma solução de 5% de miristato de potássio, 3087 g da base enxertada, 4,32 g de ftalato de dialilo e 1076 g de cloreto de vinilo e aquecidos a 68°C. Ao atingir-se a temperatura de polimerização teve início a dosagem de persulfato de potássio e ácido ascórbico. A velocidade de dosagem foi adaptada de modo que o delta entre a temperatura interior e a temperatura de avanço da cobertura comportava cerca de 10°C. A preparação foi colocada a uma queda de pressão de 4 bar para refrigeração e livre de tensão. A dispersão saiu. O teor de material sólido comportava 30,7% de peso, a tensão de superfície 56,7 mN/m, o valor de pH 7,7. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 61 nm. A preparação foi precipitada e filtrada por sucção com cloreto de cálcio. O resíduo foi seco a 30°C num secador de circulação de ar até uma humidade residual < 0,3% e moído finamente com o moinho centrífugo "Retsch" ZM 200. A percentagem de PBA foi determinada em 46,9% de peso através de uma análise de oxigénio.

Exemplo 4:

Base enxertada:

Foi utilizada a base enxertada do exemplo 3.

Copolímero de enxerto:

Num autoclave de pressão de 10L com cobertura dupla refrigerada com água e agitador de pás foram apresentados 2365 g de água, 387,3 g de uma solução de 5% de miristato de potássio, 2506 g da base enxertada, 6,347 g de ftalato de dialilo e 1580 g de cloreto de vinilo e aquecidos a 68°C. Ao atingir-se a temperatura de polimerização teve início a dosagem de persulfato de potássio e ácido ascórbico. A velocidade de dosagem foi adaptada de modo que o delta entre a temperatura interior e a temperatura de avanço da cobertura comportava cerca de 10°C. A preparação foi colocada a uma queda de pressão de 4 bar para refrigeração e livre de tensão. A dispersão saiu. O teor de material sólido da dispersão comportava 30,5%, a tensão de superfície 58,5 mN/m, o valor de pH 8,0. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 58 nm. A preparação foi precipitada e filtrada por sucção com cloreto de cálcio. O resíduo foi seco a 30°C num secador de circulação de ar até uma humidade residual < 0,3% e moído finamente com o moinho centrífugo "Retsch" ZM 200. A percentagem de PBA foi determinada em 33% de peso através de uma análise de oxigénio.

Exemplo 5:

Base enxertada

A preparação do exemplo 3 foi repetida. Saíram 7909 g de uma dispersão aquosa. O teor de material sólido da dispersão comportava 30%, a tensão de superfície 54,4 mN/m, o valor de pH 7,4. O diâmetro médio de partículas relativo ao volume comporta 12 nm.

### Copolímero de enxerto:

Foram apresentados 3144 g de água, 387,3 g de uma solução de 5% de miristato de potássio, 1400 g da base enxertada, 1906 g de cloreto de vinilo e 7,63 g de ftalato de dialilo e polimerizados em apoio ao exemplo 3. A dispersão foi deslocada para fora. O teor de material sólido da dispersão comportava 29,6%, a tensão de superfície 51,9 mN/m, o valor pH 8,1. O diâmetro médio de partículas comporta 56 nm. A preparação foi precipitada com cloreto de cálcio e filtrada por sucção. O resíduo foi seco no secador de circulação de ar a 30°C até uma humidade residual < 0,3% e moído finamente com o moinho centrífugo "Retsch" ZM 200. A percentagem de PBA foi determinada em 19,2% de peso numa análise de oxigénio.

O pó do copolímero de enxerto foi tratado e compactado num compactador de dois rolos dando origem a peles laminadas. Na tabela 1 seguinte são apresentadas a percentagem de acrilato de polibutilo, a reticulação, o tamanho de partículas do copolímero de enxerto, assim como as características visuais (transmissão, névoa) das placas prensadas.

### **Para execução experimental**

#### Medição do tamanho de partículas

As distribuições dos tamanhos de partículas foram medidas com um Microtrac Blue-Wave da série S 3500 de Particle Metrix. O campo de medição autorizado situa-se entre 0,01 e 2000 µm. Para medição foi aplicado um procedimento estandardizado para dispersões, no qual estão consignadas determinadas características físicas. Antes da medição são

adicionadas à água completamente dessalinizada na unidade de circulação três gotas de Hellmanex® da Firma Hellmanex-Analytics com uma pipeta descartável de 3 ml. A limpeza do sistema de medição é controlada através de uma medição zero. É colocada dispersão na unidade de medida durante tanto tempo e com cuidado, até se ter atingido um factor "Loading" aproximado de 0,004. Em regra isso corresponde a 1 ou 2 gotas de dispersão. O tempo de medição comporta 30 s. A avaliação da medição processa-se automaticamente. É utilizado o diâmetro médio relativo ao volume.

#### Laminador de dois rolos (inclusive condições de processamento e receita)

Para determinação de valores mecânicos e características visuais têm que ser disponibilizados corpos de teste. A produção da pele laminada processa-se sob as seguintes condições.

##### Receita (mistura com espátula)

100	phr	Polímero
1,5	phr	Estabilizador BaZn (Baerostab UBZ 171)
3,0	phr	Óleo de soja epoxidado (Edenol D 81)
0,1	phr	Estearato de isotridecilo (Loxiol G 40)
0,2	phr	Estearato de isotridecilo (Loxiol G40)
0,1	phr	Estearato de cálcio (Ceasit SW)

#### Laminador (Schwabenthon)

Material do laminador: Superfícies cromadas

Diâmetro do laminador: 150 mm

Relação de rotação: 17/21 1/min

Temperatura do laminador: 140 °C

Duração de laminagem: 5 min

**Execução:**

O composto em pó é colocado no rolo para formação de uma massa (pele) contínua. Após formação da pele ela é "cortada" e "virada" durante 3 min. Depois é regulada a espessura da pele laminada para 1,1 mm e a pele é plastificada durante mais dois minutos no rolo sem necessidade de corte ou viragem. Após terminado o tempo de laminagem estabelecido a pele laminada é retirada.

**Prensa**

Prensa de laboratório de 30 t (Werner&Pfeiderer) URH 30)

Superfície de prensagem: 350 x 350 mm

Chapa de prensagem: superfícies cromadas

Quadro de prensagem: 220x220x1,0 mm

**Execução:**

Para produção das placas prensadas as peles laminadas antes produzidas são cortadas à medida do tamanho dos quadros produzidos, são colocadas nos quadros e conjuntamente com as placas prensadas formando as superfícies exteriores são colocadas na prensa de laboratório. Sob as condições seguintes referidas as peles são moldadas dando origem a uma placa prensada.

Temperatura da prensa: 150 °C

Pressão de compressão BP (=Baixa Pressão): 30 bar      Tempo de compressão BP: 2 min

Pressão de compressão AP (Alta pressão): 200 bar      Tempo de compressão AP: 3 min

Temperatura de abertura de molde: 40 °C

Pressão de refrigeração: 200 bar Tempo de arrefecimento:  
ca. 8 min

Transmissão e névoa (Dispersão de grande ângulo)

Para avaliação da transparência de uma película foram destacados dois valores:

- A transmissão global (aqui: "transmissão) que apresenta a relação da luz atravessada para a luz incidente e que está dependente das características de absorção bem como das condições da superfície
- A dispersão de grande ângulo (névoa), a qual é um padrão para a turvação.

Medição:

A medição da transmissão assim como a determinação da dispersão de grande ângulo do semi-produto produzido através de laminagem/prensagem processa-se com o aparelho de medição de transparência "Haze-Guard Dual" da Firma Byk-Gardner.

A prova para ser medida é iluminada vertical e a luz deixada passar é medida fotoelétrica numa esfera a ser integrada. Neste caso a luz deixada passar na vertical para avaliação de transparência assim como a luz dispersa num ângulo de 2° em relação ao eixo de irradiação é medida para avaliação da turvação (neblina). As medições são executadas em conformidade com ISO 13468, através disso é assegurado que as condições de medição são iguais na calibragem assim como na medição.

Tabela 1: Perspectiva de exemplos de testes de placas prensadas produzidas destes

Exemplos da patente	Percentagem PBA (% de peso)	Microtrac MV (mm)	Dureza Shore A	Dureza Shore D	Espessura da placa prensada (mm)	Transmiss são %	Neblina	Nota
Exemplo 1	48,6	68	88	28	1,46	84,7	11,2	Base enxertada e invólucro
Exemplo 2	34,4	64		53	1,46	77,2	36,5	de enxerto sem reticulação
Exemplo 3	46,9	61	85	26	1,50	84	13,2	Base enxertada e invólucro
Exemplo 4	33	58	97	46	1,68	80,7	6,92	de enxerto reticulado e
Exemplo 5	19,2	56	97	59	1,74	74,8	9,08	TGV < 150 nm
Exemplo de mistura 1	29,6		94	59	1,67	75,4	16,4	0,75 exemplo 4+0,25 exemplo 5
Exemplo de mistura 2	41,5			41	1,56	78,4	24,4	0,50 exemplo 1 +0,50 exemplo 2
Exemplo de mistura 3	40		92	38	1,49	69,9	93,2	0,75 exemplo 3 + 0,25 exemplo 5
Vinnolit VK 710	Ca. 50		85	28	1,48	78,0	65,8	Amostras da concorrência
Vinnolit 707 E	Ca. 50		79	25	1,81	53,9	68,8	

Misturas formadas dos copolímeros de enxerto de acordo com o invento que se diferenciam pelo teor de PBA, apresentam uma transparência mais elevada. Isto é uma grande vantagem em comparação com misturas de um copolímero de enxerto transparente com S-PVC que são opacas. A placa prensada do copolímero de enxerto transparente do exemplo 3 é opaca através de uma percentagem de 25 % de peso de S-PVC.

Lisboa, 11 de Janeiro de 2017.

REIVINDICAÇÕES

**1** - Mistura contendo pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes produzidos através de polimerização por emulsão, em que pelo menos dois copolímeros de enxerto diferentes contêm respectivamente uma base enxertada e uma fase de copolímero enxertada formada pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo, **caracterizada por** os copolímeros de enxerto se diferenciarem através da sua distribuição percentual de peso na base enxertada e na fase de copolímero enxertada e em que em cada copolímero de enxerto a temperatura de transição de vidro Tg da base enxertada é inferior à temperatura de transição de vidro Tg da fase de copolímero enxertada.

**2** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores,

a) em que pelo menos um dos copolímeros de enxerto diferentes contém 41 até 70% de peso da base de enxerto e 30 até 59% de peso da fase de copolímero enxertada, respectivamente em relação ao copolímero de enxerto, e/ou

b) em que pelo menos um dos copolímeros de enxerto diferentes contém 26 até 40% de peso da base enxertada e 60 até 74 % de peso da fase de copolímero enxertada, respectivamente em relação ao copolímero de enxerto, e/ou

c) em que pelo menos um dos copolímeros de enxerto diferentes contém 25% de peso da base de enxerto e 75 até 95 % de peso da fase de copolímero enxertada, relativamente em relação ao copolímero de enxerto.

**3** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores, contendo

A) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A contendo 30 até 59% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A, de uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem superior a 20 até 120°C e 41 até 70% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo A, de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C e/ou

B) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo B contendo 60 até 74 % de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo B, de uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem superior a 20 até 120°C e 26 até 40% de peso, relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo B, de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C e/ou

C) 1 até 99% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo C contendo 75 até 95% de peso relativamente à mistura de um copolímero de enxerto de cloreto de vinilo C de uma fase de copolímero enxertada produzida pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de 20 até 120°C e 5 até 25% de peso relativamente ao copolímero de enxerto de cloreto de vinilo C de uma base enxertada com uma temperatura de transição de vidro Tg na ordem de -80 até 20°C e

D) 0 até 75% de peso relativamente à mistura de outros componentes, em que pelo menos têm que ser contidos dois copolímeros de enxerto mencionados em A), B) e C) e em que a

soma de A), B) e C) dá origem pelo menos a 25% de peso e a soma de A), B), C) e D) dá origem a 100% de peso.

**4** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a respectiva base enxertada pode ser produzida a partir de um ou de dois ou de todos os copolímeros de enxerto diferentes de cloreto de vinilo através da copolimerização de combinações de vinilo.

**5** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a respectiva fase de copolímero enxertada pode ser produzida a partir de um ou de dois ou de todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes de 60 até 100% de peso de cloreto de vinilo e de 0 até 40% de peso de outras combinações de vinilo polimerizáveis.

**6** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a respectiva base enxertada é reticulada de um ou de dois ou de todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes e como opção, em que a respectiva fase enxertada de copolímero é reticulada de um ou de dois ou todos os copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo diferentes.

**7** - Mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores que pode ser obtida através de um processo compreendendo os seguintes passos:

a) por cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo diferente a base enxertada é produzida através de polimerização, em que através da selecção dos monómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da base enxertada, e

b) em cada base enxertada produzida em a) é enxertada a respectiva fase de copolímero através de polimerização por emulsão sob respectiva manutenção do látex do copolímero de enxerto de cloreto de vinilo, em que através da selecção dos monómeros e eventualmente comonómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro  $T_g$  da respectiva fase de copolímero enxertada e em que através de selecção das respectivas condições de polimerização é regulado o tamanho médio de partículas de cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo para menos de 300 nm,

c) isolamento do respectivo copolímero de enxerto de cloreto de vinilo como material sólido dos respectivos látices, e

d) mistura dos respectivos materiais sólidos do copolímero de enxerto de cloreto de vinilo sob manutenção da mistura de acordo com uma das reivindicações anteriores.

**8** - Processo para produção de uma mistura contendo pelo menos dois copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo produzidos diferentes por polimerização por emulsão, em que pelo menos os dois copolímeros de enxerto diferentes contêm respectivamente uma base enxertada e uma fase de copolímero enxertada existente pelo menos parcialmente de cloreto de vinilo compreendendo os passos:

a) por cada copolímero de enxerto de cloreto de vinilo diferente é produzida uma base enxertada através de polimerização, em que através da selecção dos monómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro da base enxertada, e

b) por cada uma das bases enxertadas produzidas em a) é enxertada uma fase de copolímero por meio de polimerização por emulsão sob manutenção de cada um dos látexes de copolímero de enxerto de cloreto de vinilo, em que através da

selecção dos monómeros e eventualmente comonómeros utilizados é regulada a temperatura de transição de vidro Tg da respectiva fase de copolímero enxertada de tal modo que a temperatura de transição de vidro Tg da respectiva base enxertada é menor que a temperatura de transição de vidro Tg da respectiva fase de copolímero enxertada e em que através da selecção das respectivas condições de polimerização é regulado o tamanho médio de partículas de cada um dos copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo para menos de 300 nm, e

c) isolamento dos copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo como material sólido dos respectivos látices do polímero de enxerto de cloreto de vinilo, e

d) mistura dos respectivos materiais sólidos do polímero de enxerto de cloreto de vinilo e eventualmente outros componente sob manutenção da mistura,

em que os diferentes copolímeros de enxerto de cloreto de vinilo são produzidos de modo que eles se diferenciam através da sua distribuição percentual de peso da fase de copolímero enxertada e base enxertada.

**9** - Processo de acordo com a reivindicação 8, em que no passo b) a fase de copolímero é enxertada através de polimerização por emulsão sob utilização de pelo menos um emulsionante, em que de preferência é colocado previamente 60 até 100% de peso da quantidade emulsionante relativamente à quantidade global de emulsionante.

**10** - Processo de acordo com uma das reivindicações 8 até 9, em que a temperatura de polimerização na produção de cada base enxertada se situa entre 20 e 90°C.

**11** - Processo de acordo com uma das reivindicações 8 até 10, em que a temperatura de polimerização de cada fase enxertada de copolímero se situa entre 45 e 90°C.

**12** - Artigo produzido sob utilização de uma mistura de acordo com uma das reivindicações 1 até 7 ou de uma mistura produzida de acordo com um processo em conformidade com uma das reivindicações 8 até 11.

**13** - Artigo de acordo com a reivindicação 12, em que o artigo apresenta uma transmissão de pelo menos 65% e/ou um valor de neblina máximo de 60.

**14** - Utilização de uma mistura de acordo com uma das reivindicações 1 até 7 ou de uma mistura produzida de acordo com um processo de acordo com uma das reivindicações 8 até 11 para regulação do grau de suavidade de um artigo de PVC.

**15** - Utilização de uma mistura de acordo com uma das reivindicações 1 até 7 ou de uma mistura produzida de acordo com um processo segundo uma das reivindicações 8 até 11 para produção de um artigo, de preferência para produção de películas por meio de extrusão e/ou calandragem ou para produção de corpos moldados por meio de extrusão ou por injeção.

Lisboa, 11 de Janeiro de 2017.