



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

**(11) BR 112018014127-5 B1**



**(22) Data do Depósito:** 19/01/2017

**(45) Data de Concessão:** 23/08/2022

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, MÉTODO PARA INTENSIFICAR CAPACIDADE DE FUSÃO E NITIDEZ DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, E, ARTIGO DE FABRICAÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C08L 27/06; C08L 33/12.

**(30) Prioridade Unionista:** 26/01/2016 US 62/287,199.

**(73) Titular(es):** ROHM AND HAAS COMPANY.

**(72) Inventor(es):** MICHAEL T. PETR.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2017014083 de 19/01/2017

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/132046 de 03/08/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 11/07/2018

**(57) Resumo:** Trata-se de uma composição de polímero termoplástico que compreende (a) um haleto de polivinila e (b) um copolímero acrílico que compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C1-C6 alquil metacrilato e monômeros de C1-C3 alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma Tg calculada de 70 °C ou menos, e em que o copolímero acrílico tem um peso molecular de mais do que  $1,5 \times 10^6$  g/mol.

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, MÉTODO PARA INTENSIFICAR CAPACIDADE DE FUSÃO E NITIDEZ DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO TERMOPLÁSTICO, E, ARTIGO DE FABRICAÇÃO”

#### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se em geral a polímeros acrílicos que são úteis em composições de polímero termoplástico. Os polímeros acrílicos contêm um haleto de polivinila e pelo menos um primeiro estágio polimérico que contém unidades polimerizadas derivadas de monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, e uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos.

#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os auxiliares de processo acrílico são um componente essencial de formulações de cloreto de polivinila (“PVC”) nítidas. Dentre outras propriedades, os mesmos aumentam a capacidade de fusão de modo que o fundido não quebre quando puxado durante o processamento. Em geral, a capacidade de fusão é proporcional ao peso molecular do auxiliar de processo. Infelizmente, a turbidez causada pelo auxiliar de processo em PVC nítido também é proporcional ao peso molecular do auxiliar de processo devido ao fato de que polímeros de peso molecular superior são mais difíceis de dispersar, o que leva a uma fundição não homogênea. Por sua vez, uma troca é sempre necessária entre as propriedades de capacidade de fusão e nitidez.

[003] Os auxiliares de processo para aumentar capacidade de fusão foram utilizados na técnica. Por exemplo, o documento nº WO 2008/035929 A1 revela determinados auxiliares de processo de PVC preparados através da polimerização de uma semente de PVC com uma mistura de monômero alcançar gelificação intensificada e inibição de efeitos de fendas capilares e marca de fluxo durante calandragem. A técnica anterior não revela, no

entanto, um auxiliar de processo de acordo com a presente invenção, que alcança intensificação simultânea na capacidade de fusão e na nitidez.

[004] Consequentemente, há uma necessidade de se desenvolver auxiliares de processo de PVC que não sofram das desvantagens da técnica anterior, a saber, que forneçam aprimoramentos significativos na capacidade de fusão ao mesmo tempo que mantêm alta nitidez.

#### DECLARAÇÃO DA INVENÇÃO

[005] Um aspecto da invenção fornece uma composição de polímero termoplástico que compreende (a) um haleto de polivinila, e (b) um copolímero acrílico que compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos, e em que o copolímero acrílico tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais.

[006] Em outro aspecto, a invenção fornece composição de polímero termoplástico que compreende (a) um cloreto de polivinila; e (b) um copolímero acrílico de múltiplos estágios que compreende (i) 70 a 99,5% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico de múltiplos estágios, que compreende unidades polimerizadas derivadas de (A) 35 a 75% em peso de monômeros de metacrilato de metila, e (B) 25 a 65% em peso de um ou mais dentre os monômeros de metacrilato de butila e acrilato de etila, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 35 a 70 °C, e (ii) 0,5 a 30% em peso de um segundo estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico de múltiplos estágios, que compreende unidades polimerizadas

derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil (met)acrilato, em que o copolímero acrílico de múltiplos estágios tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  a  $3,5 \times 10^6$  g/mol.

[007] Outro aspecto da presente invenção fornece um método para intensificar a capacidade de fusão e nitidez de uma composição de polímero termoplástico que compreende um haleto de polivinila que compreende adicionar um copolímero acrílico à composição de polímero termoplástico, em que o copolímero acrílico compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos, e em que o copolímero acrílico tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais.

[008] Em ainda outro aspecto, a presente invenção fornece um artigo de fabricação que compreende uma composição de polímero termoplástico que compreende (a) um haleto de polivinila, e (b) um copolímero acrílico que compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato monômeros, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos, e em que o copolímero acrílico tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais. Em determinadas modalidades, o artigo de fabricação é um filme. Em determinadas modalidades, o artigo de fabricação é uma folha.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[009] Os inventores constataram agora surpreendentemente que composições de polímero termoplástico que compreendem um haleto de

polivinila e um copolímero acrílico que têm um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais e um primeiro estágio polimérico com uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos fornecem aprimoramentos significativos na capacidade de fusão ao mesmo tempo que mantêm também a alta nitidez. Em determinadas modalidades, o copolímero acrílico compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, em que o primeiro estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato, monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato e comonômeros.

[0010] Conforme usado no presente documento, o termo “polímero” se refere a um composto polimérico preparado através da polimerização de monômeros do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico “polímero” inclui os termos “homopolímero”, “copolímero”, “terpolímero” e “resina”. Conforme usado no presente documento, o termo “unidades polimerizadas derivadas de” se refere a moléculas de polímero que são sintetizadas de acordo com as técnicas de polimerização em que um polímero produto contém “unidades polimerizadas derivadas dos” monômeros constituintes que são as matérias-primas para as reações de polimerização. Conforme usado no presente documento, o termo “(met)acrilato” se refere um acrilato ou metacrilato ou combinações dos mesmos, e o termo “(met)acrílico” se refere a acrílico ou metacrílico ou combinações dos mesmos. Conforme usado no presente documento, o termo “substituído” se refere a ter pelo menos um grupo químico anexado, por exemplo, grupo alquila, grupo alquenila, grupo vinila, grupos hidroxila, grupo de ácido carboxílico, outros grupos funcionais e combinações dos mesmos. Conforme usado no presente documento, o termo “primeiro estágio polimérico” se refere a qualquer estágio do copolímero acrílico. Pode ser o único estágio em um polimérico de estágio único ou o primeiro, segundo, terceiro, último ou qualquer estágio, cronologicamente, em um polímero de múltiplos estágios.

Conforme usado no presente documento, o termo “segundo estágio polimérico” se refere a qualquer outro estágio do copolímero acrílico que não é o primeiro estágio. Pode ser o primeiro, segundo, terceiro, último ou qualquer estágio, cronologicamente, em um polímero de múltiplos estágios.

[0011] Conforme usado no presente documento, o termo “phr” significa por centenas de parte de resina ou sólidos de polímero e, exceto se indicado de outro modo, se refere ao haleto de polivinila. Conforme usado no presente documento, o termo “peso molecular” ou “peso molecular por média ponderada” ou “ $M_w$ ” se refere ao peso molecular por média ponderada de um polímero conforme medido por cromatografia de permeação em gel (“GPC”), para polímeros acrílicos contra padrões de calibragem de poliestireno que seguem ASTM D5296-11 (2011), e com o uso de tetra-hidrofurano (“THF”) como a fase móvel e diluente.

[0012] Conforme usado no presente documento, os termos “temperatura de transição vítrea” ou “ $T_g$ ” se refere à temperatura em que ou acima de que um polímero vítreo será submetido à movimento segmental da cadeia de polímero. As temperaturas de transição vítrea de um copolímero podem ser estimadas pela equação de Fox (*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Página 123 (1956)) conforme o seguinte:

$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$

[0013] Para um copolímero,  $w_1$  e  $w_2$  se referem à fração de peso dos dois comonômeros, e  $T_{g(1)}$  e  $T_{g(2)}$  se referem às temperaturas de transição vítrea dos dois homopolímeros correspondentes produzidos a partir dos monômeros. Para polímeros que contêm três ou mais monômeros, termos adicionais são adicionados ( $w_n/T_{g(n)}$ ). As temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros podem ser encontradas, por exemplo, em “Polymer Handbook”, editado por J. Brandrup e E.H. Immergut, Interscience Publishers. A  $T_g$  de um polímero também pode ser medida através de várias técnicas, o que inclui, por exemplo, calorimetria de varredura diferencial

(“DSC”). Conforme usado no presente documento, a frase “ $T_g$  calculada” indica a temperatura de transição vítrea conforme calculada pela equação de Fox.

[0014] As composições de polímero termoplástico da invenção compreendem um haleto de polivinila e um copolímero acrílico. Em determinadas modalidades, o haleto de polivinila está presente na composição termoplástica em uma quantidade de 50 a 99% em peso, preferencialmente de 80 a 98% em peso e, mais preferencialmente de 90 a 98% em peso com base no peso total da composição termoplástica. Em determinadas modalidades, o copolímero acrílico está presente na composição termoplástica em uma quantidade de 0,1 a 10% em peso, preferencialmente de 0,5 a 5% em peso e, mais preferencialmente de 0,8 a 3% em peso com base no peso total da composição termoplástica.

[0015] Os halletos de polivinila da composição da invenção podem ser obtidos por polimerização de suspensão convencional, polimerização por emulsão, polimerização em massa ou polimerização em solução na presença de iniciadores. Halletos de polivinila adequados incluem, por exemplo, cloreto de polivinila (“PVC”), PVC clorado (“CPVC”), polivinilidenocloreto (“PVDC”), polivinilidenofluoreto (“PVDF”) e politetrafluoroetileno.

[0016] O copolímero acrílico da composição da invenção compreende um primeiro estágio polimérico que compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de  $C_1$ - $C_6$  alquil metacrilato e monômeros de  $C_1$ - $C_3$  alquil acrilato. Em determinadas modalidades, o primeiro estágio polimérico está presente no copolímero acrílico em uma quantidade de 70 a 100% em peso, preferencialmente de 75 a 95% em peso e, mais preferencialmente de 80 a 90% em peso com base no peso total do copolímero acrílico. Monômeros de  $C_1$ - $C_6$  alquil metacrilato e de  $C_1$ - $C_3$  alquil acrilato adequados incluem, por exemplo, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met) acrilato, metacrilato de butila, pentil metacrilato e



hexil metacrilato. Preferencialmente, os monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato compreendem um ou mais dentre metacrilato de metila, acrilato de etila e metacrilato de butila. Em determinadas modalidades, os monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato estão presentes no primeiro estágio polimérico em uma quantidade de pelo menos 85% em peso, ou pelo menos 90% em peso, ou pelo menos 95% em peso, ou 100% em peso com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico.

[0017] Em determinadas modalidades, o primeiro estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de monômeros de metacrilato de metila em uma quantidade de 35 a 75% em peso, preferencialmente de 40 a 70% em peso e mais preferencialmente de 50 a 65% em peso com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico. Em determinadas modalidades, o primeiro estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato em uma quantidade de 25 a 65% em peso, preferencialmente de 30 a 60% em peso e, mais preferencialmente de 30 a 55% em peso com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico. Preferencialmente, os monômeros de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato compreendem um ou mais dentre acrilato de etila e metacrilato de butila.

[0018] Em determinadas modalidades, o primeiro estágio polimérico compreende adicionalmente um ou mais comonômeros além dos monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato. Comonômeros adequados incluem, por exemplo, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alquil acrilatos, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alquil metacrilatos, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquil (met)acrilamidas, dienos (por exemplo, butadieno), isopreno, ácido (met)acrílico, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquil (met)acrilatos substituídos (por exemplo, hidroxietil (met)acrilato), estireno, estirenos substituídos (por exemplo, alfa metil estireno), álcoois vinílicos, éteres vinílicos, ésteres vinílicos (por



exemplo, acetato de vinila), haletos de vinila (por exemplo, cloreto de vinila) e nitrilas de vinila (por exemplo, acrilonitrila). Em determinadas modalidades, o um ou mais comonômeros compreende acrilato de butila. Em determinadas modalidades, os comonômeros estão presentes no primeiro estágio polimérico em uma quantidade de não mais que 15% em peso, ou não mais que 10% em peso ou não mais que 5% em peso com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico.

[0019] O primeiro estágio polimérico do copolímero acrílico das composições da invenção tem uma  $T_g$  calculada de 70 °C ou menos, ou 65 °C ou menos ou 60 °C ou menos. Em determinadas modalidades, o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 35 °C ou mais, ou 40 °C ou mais ou 45 °C ou mais.

[0020] Em determinadas modalidades, o copolímero acrílico da composição da invenção compreende adicionalmente um segundo estágio polimérico. O primeiro e o segundo estágios poliméricos podem ser sobrepostos em qualquer ordem particular. Em determinadas modalidades, o segundo estágio polimérico está presente no copolímero acrílico em uma quantidade de 0,5 a 30% em peso, preferencialmente de 5 a 25% em peso e, mais preferencialmente, de 10 a 20% em peso com base no peso total do copolímero acrílico. O segundo estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais  $C_1$ - $C_{18}$  alquil (met)acrilatos,  $C_1$ - $C_{18}$  alquil (met)acrilamidas, dienos (por exemplo, butadieno), isopreno, ácido (met)acrílico,  $C_1$ - $C_{18}$  alquil (met)acrilatos substituídos (por exemplo, hidroxietil (met)acrilato), estireno, estirenos substituídos (por exemplo, alfa metil estireno), álcoois vinílicos, éteres vinílicos, ésteres vinílicos (por exemplo, acetato de vinila), haletos de vinila (por exemplo, cloreto de vinila) e nitrilas de vinila (por exemplo, acrilonitrila). Preferencialmente, o segundo estágio polimérico compreende um ou mais dentre metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila e metacrilato de butila. Em determinadas

modalidades, o segundo estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato em uma quantidade de 25 a 100% em peso, preferencialmente de 45 a 100% em peso e, mais preferencialmente de 65 a 100% em peso. Em determinadas modalidades, o segundo estágio polimérico compreende um ou mais dentre metacrilato de metila, metacrilato de butila e acrilato de etila. Em determinadas modalidades, o segundo estágio polimérico tem uma T<sub>g</sub> abaixo de 30 °C, preferencialmente abaixo de 10 °C.

[0021] Os copolímeros acrílicos descritos no presente documento aprimoraram propriedades das composições termoplásticas da invenção, o que inclui, por exemplo, a manutenção de uma alta capacidade de fusão ao mesmo tempo que também fornece uma opacidade que é reduzida em comparação àquela que é de outro modo associada a tais altas resistências de fundido. A capacidade de fusão é proporcional ao peso molecular de um auxiliar de processo. Consultar, por exemplo, J.P. Disson e S. Girois, *J. Vinyl & Additive Tech.*, 9, No. 4, 177 a 185 (2003). Pesos moleculares de polímero podem ser medidos por métodos padrões tais como, por exemplo, cromatografia de permeação em gel ("GPC"). Em determinadas modalidades, os copolímeros acrílicos da presente invenção têm um peso molecular por média ponderada (M<sub>w</sub>) de 1,5 x 10<sup>6</sup> g/mol ou mais ou 2,0 x 10<sup>6</sup> g/mol ou mais. Em determinadas modalidades, os copolímeros acrílicos da presente invenção têm um peso molecular por média ponderada (M<sub>w</sub>) de 3,5 x 10<sup>6</sup> g/mol ou menos, ou 3,0 x 10<sup>6</sup> g/mol ou menos ou 2,5 x 10<sup>6</sup> g/mol ou menos.

[0022] As composições de polímero termoplástico da presente invenção fornecem aprimoramentos em termos de opacidade reduzida. De acordo com os padrões da ASTM (Sociedade Americana para Teste de Materiais), a opacidade é definida como a porcentagem de luz que, durante a transmissão através de uma amostra, desvia mais do que 2,5 graus a partir da direção do feixe entrante de luz. Em determinadas modalidades, as

composições de polímero termoplástico da presente invenção são caracterizadas por níveis de opacidade transmitidos de 2,6% ou menos, preferencialmente 2,4% ou menos, mais preferencialmente 2,2% ou menos e ainda mais preferencialmente 2,0% ou menos, conforme testado com o uso de um instrumento BYK Gardner Opacidade-Gard.

[0023] Em geral, os copolímeros acrílicos são formados por emulsão aquosa ou polimerização em suspensão na presença de um iniciador, tal como um iniciador térmico tipo um perácido, por exemplo, persulfato, ou um peróxido ou um par de redox, tal como um perácido ou peróxido e um agente de redução tipo um bissulfeto ou um sulfoxilato orgânico. Tais métodos de polimerização são convencionais na técnica, tal como, por exemplo, Patente nº U.S. 4.325.856, 4.654.397 e 4.814.373. Em processos de polimerização em múltiplos estágios, pelo menos dois estágios que diferem em composição ou peso molecular são formados de um modo sequencial.

[0024] Em polimerização por emulsão ou suspensão, a mistura (ou misturas) de monômero pode ser adicionada pura ou com uma emulsão em água. Em polimerização por suspensão, nenhum tensoativo ou emulsificante é usado. Tais misturas de monômero podem ser adicionadas como uma dose ou alimentação, como na polimerização por adição gradual. Uma mistura de monômero pode ser adicionada em uma ou mais adições e pode ser adicionada continuamente durante toda ou parte do período de reação ou não continuamente, tal como durante todo ou parte do período de reação. Uma ou mais misturas de monômero podem ser adicionadas linearmente, tal como no caso de adição gradual (adição gradual), ou não, tal como, por exemplo, na polimerização semicontínua ou adição de uma vez só como uma “injeção” ou em qualquer combinação dos mesmos.

[0025] Na polimerização por emulsão, tensoativos convencionais podem ser usados tais como, por exemplo, emulsificantes aniônicos e/ou não iônicos tais como, por exemplo, metal alcalino ou sais de amônio de sulfatos,

sulfonatos ou fosfatos de alquila, arila ou alquilarila; ácidos sulfônicos de alquila, sais sulfossuccinatos; ácidos graxos; monômeros de tensoativo etilenicamente insaturados e álcoois etoxilados ou fenóis. A quantidade de tensoativo usado é geralmente 0,1% a 6% em peso, com base no peso de monômero, ou superior para produzir um estágio de polímero  $M_w$  superior. Os mesmos tensoativos e quantidades dos mesmos usadas tanto nos processos de polimerização por emulsão de estágio único quanto de múltiplos estágios. Processos de iniciação de redox ou térmicos podem ser usados em processos de polimerização por emulsão em estágio único ou em múltiplos estágios. Os iniciadores radicais livres conhecidos, tais como, por exemplo, peróxidos, amônio e/ou persulfatos alcalinos ou pares redox podem ser usados em um nível de 0,01 a 3,0% em peso, com base no peso de monômero total, ou inferior para produzir um estágio de polímero  $M_w$  superior. Os sistemas redox que usam os mesmos iniciadores podem ser acoplados a um redutor adequado, tal como, por exemplo, ácido (iso)ascórbico, metal alcalino e sais de amônio de ácidos que contêm enxofre, tais como, sulfito de sódio, bissulfito, ácidos formadinassulfínicos, ácido hidroximetanossulfônico, formaldeído sulfoxilato de sódio, ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, aminas tais como etanolamina, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxílico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico e sais dos ácidos anteriores. Mercaptanos, tais como ácido mercaptopropiônico ou metil-3-mercaptopropionato, também encontram uso como agentes de transferência de cadeia e, portanto, podem ser usados na presente invenção a 0,1% ou menos, com base no peso de monômero total, a fim de reduzir o peso molecular.

[0026] Para produzir polímeros  $M_w$  superiores ou estágios de polímero superiores, uma ou mais misturas de monômeros devem ser adicionadas como uma “injeção” ao reator ou inicialmente carregadas no reator no início de um ou mais estágios de reação.

[0027] Preferencialmente, para produzir um estágio de polímero  $M_w$  superior, é possível começar a reação de polimerização fria ou à temperatura ambiente, usar um polímero de semente compatível, reduzir a concentração de iniciador, elevar a concentração de tensoativos ou emulsificantes, usar um par redox como um iniciador radical ou qualquer combinação dos mesmos. Mais preferencialmente, inicia-se a reação de polimerização fria ou à temperatura ambiente e usa a polimerização por injeção e/ou um iniciador redox.

[0028] Os agentes de transferência de cadeia podem ser usados para reduzir o peso molecular do polímero formado e podem ser adicionados em uma ou mais adições ou continuamente, de modo linear ou não, pela maioria ou todo o período de reação ou durante porção (ou porções) limitada do período de reação. Os agentes de transferência de cadeia adequados podem incluir, por exemplo, compostos de halogênio, tais como tetrabromometano; compostos de alila e, preferencialmente, mercaptanos, tais como alquil tioglicolatos, alquil mercaptoalcanoatos e  $C_4$ - $C_{22}$  alquil mercaptanos lineares ou ramificados e, mais preferencialmente, metil 3-mercaptopropionato, butil 3-mercaptopropionato, n-hexilmercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano e misturas dos mesmos. As quantidades de agentes de transferência de cadeia adequadas podem variar de 0,1% em peso, com base no peso total de sólidos de todos os monômeros, preferencialmente menos que 0,05% em peso e, mais preferencialmente menos que 0,01% em peso.

[0029] Os copolímeros de acrílico de múltiplos estágios são isolados por coagulação ou secagem por aspersão para formar um pó. A coagulação pode ser realizada por vários métodos de coagulação conhecidos na técnica, tal como coagulação por eletrólito aquoso (sal) com o uso de uma solução aquosa de um sal de um ácido inorgânico, tal como cloreto de sódio, acetato de magnésio, hipofosfito de cálcio. Preferencialmente, a solução de eletrólito é preparada com um sal que contém um cátion divalente, tal como cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ). A coagulação com um solvente solúvel em água, ou solvente

parcialmente solúvel em água, tal como metanol e similares (“coagulação por metanol”) também é possível.

[0030] Preferencialmente, na coagulação por eletrólito aquoso, a solução eletrolítica aquosa tem uma concentração de 0,01 e 2,0, preferencialmente de 0,1 a 0,5% em peso. É importante também controlar a temperatura de coagulação devido ao fato de que a temperatura de coagulação alta demais resulta em partículas excessivamente grandes que causam baixa dispersão. Em contrapartida, uma temperatura baixa demais resulta em partículas excessivamente pequenas que resultam em um alcance amplo de tamanho de partícula e poeira excessiva. A temperatura de coagulação pode variar de 40 °C a 85 °C, mas preferencialmente menos que 70 °C. A pasta fluida coagulada resultante tem uma fração de peso de sólidos percentual na faixa de 10% a 90%, preferencialmente de 40% a 75% e mais preferencialmente de 50% a 65%.

[0031] A pasta fluida coagulada resultante é seca para menos do que 5% em peso de água para formar um pó de fluxo livre. Vários métodos de secagem de pastas fluidas de partícula são prontamente discerníveis para aqueles indivíduos versados na técnica e são prontamente descritos em *Chemical Engineer's Handbook*, 5ª Edição, Perry e Chilton, Eds. 1973, que se refere à secagem de dispersões de partícula de líquido e sólido. Os métodos de secagem preferenciais incluem secadores de leito fluidizado, secadores giratórios, secadores por aspersão, secadores de bandeja em batelada ou contínuos, secadores flash e secadores de transporte pneumático. Durante a etapa de secar, é importante controlar a temperatura de secagem de modo que as partículas de pasta fluida não se fundam entre si mesmas, por exemplo, mantendo a temperatura das partículas de pasta fluida abaixo da  $T_g$  do primeiro estágio polimérico das partículas de polímero. Se a temperatura de secagem for alta demais então as partículas de polímero individuais podem se fundir às partículas de pó que podem impedir sua dispersão subsequente em

matrizes termoplásticas. Um pó aditivo polimérico de baixa poeira e de fluxo livre é alcançado quando o teor de água for menor que 5% em peso, preferencialmente menor que 3% em peso, mais preferencialmente menor que 1% em peso do pó.

[0032] Outra variação da presente invenção inclui adicionar um ou mais de outras composições de copolímero acrílico de múltiplos estágios conhecidas, em forma de pó ou pasta fluida aquosa. Esses aditivos podem ser mesclados na composição depois da etapa de coagular final ou da formação de torta úmida com o uso de equipamentos padrão tal como misturadores de alta velocidade, mescladores, amassadores, extrusoras, leitos de secagem fluidizada, bocais de aspersão e similares como equipamentos de misturação.

[0033] Outros ingredientes tipicamente mesclados em formulações termoplásticas, tais como lubrificantes, estabilizadores térmicos, ceras, corantes, pigmentos, cargas e similares, podem ter, cada um, uma solução aquosa, líquida, em pó ou forma de pélete e podem ser incluídos na presente invenção com o uso de equipamentos de misturação. A quantidade de ingredientes opcionais eficazes para alcançar a propriedade desejada fornecida por tais ingredientes pode ser prontamente determinada por um indivíduo versado na técnica.

[0034] Os pós de aditivo polimérico da presente invenção podem ser usados de vários modos, o que inclui a preparação de composições de polímero termoplástico. As composições de polímero termoplástico da presente invenção contêm um polímero de haleto de vinila e o pó aditivo polimérico da presente invenção. Essas mesclas são prontamente preparadas por métodos de mesclagem por fusão que são conhecidos na técnica de processamento de plásticos. Por exemplo, os pós de aditivo polimérico da presente invenção podem ser mesclados com pós ou péletes de polímero de haleto de vinila e processados por fusão com o uso de uma extrusora.



[0035] Os copolímeros acrílicos de múltiplos estágios da presente invenção encontram uso no processamento de polímeros de haleto de vinila ou, preferencialmente, polímeros de cloreto de vinila, assim como cloreto de polivinila clorado e as denominas “resinas de barreira” que contêm, em forma copolimerizada, cloreto de vinilideno, acrilonitrila. As composições de polímero termoplástico da presente invenção também podem ser mescladas com quantidades superiores dos pós de aditivos poliméricos da presente invenção para preparar péletes concentrados dos pós de aditivo polimérico da presente invenção. As composições de polímero termoplástico da presente invenção também podem ser formadas em péletes através das etapas de mesclar, extrudar e peletizar com o uso de equipamentos de processamento de plásticos convencionais.

[0036] Conforme observado acima, os copolímeros acrílicos descritos no presente documento são auxiliares de processo altamente eficazes para intensificar capacidade de fusão e nitidez nas composições de polímero termoplástico da invenção. Os mesmos exibem capacidade de fusão que está, se não melhor, em par com composições de polímero termoplástico previamente conhecidas sem a desvantagem de um alto nível de opacidade. Desse modo, em um aspecto, a presente invenção fornece um método para intensificar a capacidade de fusão e nitidez de uma composição de polímero termoplástico que compreende um haleto de polivinila, que compreende adicionar um copolímero acrílico à composição de polímero termoplástico, em que o copolímero acrílico compreende 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total de sólidos do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$

calculada de 70 °C ou menos, e em que o copolímero acrílico tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais.

[0037] As composições de polímero termoplástico da presente invenção têm muitos usos, o que inclui folha calandrada, folha termoformada, artigos moldados por injeção, artigos moldados por sopro, artigos extrudados, filmes e similares.

[0038] Algumas modalidades da invenção serão agora descritas em detalhes nos Exemplos a seguir.

## EXEMPLOS

### EXEMPLO 1

#### PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS EXEMPLIFICATIVOS E COMPARATIVOS

[0039] Copolímeros acrílicos exemplificativos de acordo com a presente invenção e copolímeros comparativos contêm os componentes citados na Tabela 1.

#### TABELA 1. COPOLÍMEROS ACRÍLICOS EXEMPLIFICATIVOS E COPOLÍMEROS COMPARATIVOS

Amostra	Monômero (% em peso)	$T_g$ (°C)
E1	Estágio 1 (85%): 50 MMA/50 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
E2	Estágio 1 (85%): 65 MMA/10 BA/25 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
E3	Estágio 1 (85%): 50 MMA/50 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 100 BMA	25
E4	Estágio 1 (85%): 74 MMA/26 EA	61
	Estágio 2 (15%): 25 MMA/75 EA	0
E5	Estágio 1 (85%): 65 MMA/10 BA/25 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
E6	Estágio 1 (85%): 50 MMA/50 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
E7	Estágio 1 (85%): 44,8 MMA/5,2 BA/50 BMA	50
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
E8	Estágio 1 (85%): 39,3 MMA/10,7 BA/50 BMA	40
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4

E9	Estágio 1 (85%): 62 MMA/38 BMA	70
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
C1*	Estágio 1 (85%): 90 MMA/5 BA/5 BMA	88
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4
C2*	Estágio 1 (100%): 90 MMA/10 BA	81
C3*	Estágio 1 (85%): 50 MMA/50 BMA	60
	Estágio 2 (15%): 100 BMA	25
C4*	Estágio 1 (85%): 80 MMA/20 BA	59
	Estágio 2 (15%): 100 BMA	25
C5*	Estágio 1 (85%): 75 MMA/25 BMA	81
	Estágio 2 (15%): 35 MMA/45 BA/20 BMA	4

MMA = metacrilato de metila

BA = acrilato de butila

BMA = metacrilato de butila

EA = acrilato de etila

\*Comparativo

[0040] Os copolímeros acrílicos E1-E9 exemplificativos de acordo com a presente invenção e os copolímeros comparativos C1-C5 foram sintetizados com mudanças apropriadas em quantidades de monômero conforme indicado na Tabela 1. A síntese foi através da polimerização de emulsão aquosa por emulsão em um reator de vidro de 5 l equipado com agitação e sob pulverização de gás Nitrogênio, junto com 28% em peso de solução de tensoativo de lauril sulfato de sódio (SLS) em água ou 24% em peso de solução de tensoativo de dodecilbenzenossulfonato de sódio (DS-4) em água e, como iniciador redox, sulfoxilato de formaldeído sódico (SFS), *terc*-butil hidroperóxido (tBHP), ácido tartárico e ferro quelado foram usados. Na polimerização para produzir o primeiro estágio polimérico, metade do monômero indicado na Tabela 1 foi carregado na primeira dose. Nenhum calor foi suprido à chaleira e permitiu-se que a temperatura fosse elevada até seu ponto máximo, depois disso a mesma não se elevou por 5 minutos. Nesse momento, o reator foi resfriado para começar a segunda dose. Na polimerização da segunda dose, a metade remanescente do monômero indicada na Tabela 1 foi carregada na segunda dose. Nenhum calor foi suprido à chaleira e permitiu-se que a temperatura fosse elevada até seu ponto máximo, depois disso a mesma não se elevou por 5 minutos. Nesse momento,

o reator foi resfriado par começar o segundo estágio polimérico. Na polimerização do segundo estágio polimérico, todo o monômero indicado na Tabela 1 foi carregado em uma dose. Nenhum calor foi suprido à chaleira e permitiu-se que a temperatura fosse elevada até seu ponto máximo, depois disso a mesma não se elevou por 5 minutos. Depois da polimerização, mais SFS e tBHP foram alimentados para reduzir o monômero residual e depois, se SLS foi usado na polimerização, 1% de sólidos em peso de 28% de uma solução de tensoativo DS-4 em água foi adicionado. O polímero resultante teve 38% em peso de teor de sólidos.

[0041] A  $T_g$  de cada estágio polimérico relatada na Tabela 1 foi calculada pela equação de Fox (*Bulletin of the American Physical Society*, 1 (3) Página 123 (1956)) conforme o seguinte:

$$1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$$

[0042] Para um copolímero,  $w_1$  e  $w_2$  se referem à fração de peso dos dois comonômeros, e  $T_{g(1)}$  e  $T_{g(2)}$  se referem às temperaturas de transição vítrea dos dois homopolímeros correspondentes produzidos a partir dos monômeros. Para polímeros que contêm três ou mais monômeros, termos adicionais são adicionados ( $w_n/T_{g(n)}$ ).

## EXEMPLO 2

### CARACTERIZAÇÃO DE PESO MOLECULAR DE COPOLÍMEROS COMPARATIVOS E EXEMPLIFICATIVOS

[0043] Copolímero acrílico exemplificativo de acordo com a presente invenção e copolímeros comparativos, todos conforme sintetizado no Exemplo 1, foram avaliados em relação ao peso molecular conforme mostrado na Tabela 2.

TABELA 2. CARACTERIZAÇÃO DE PESO MOLECULAR

Amostra	Peso Molecular ( $10^6$ g/mol)
E1	2,90
E2	2,28
E3	2,58
E4	2,18

E5	3,12
E6	1,63
E7	1,97
E8	2,25
E9	1,75
C1	1,82
C2	1,05
C3	1,07
C4	2,05
C5	2,88

[0044] O peso molecular foi determinado por cromatografia por permeação em gel (GPC) em uma Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC) Série 1100 da Agilent com duas colunas MIXED-A de 20 µm com o uso de tetra-hidrofurano como a fase móvel e diluente a 1 ml/mín e à temperatura ambiente.

### EXEMPLO 3

#### PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE CLORETO DE POLIVINILA EXEMPLIFICATIVAS

[0045] As formulações de cloreto de polivinila exemplificativas de acordo com a presente invenção que contêm copolímeros acrílicos E1-E9 exemplificativos, conforme sintetizado no Exemplo 1, contêm os componentes citados na Tabela 3.

#### TABELA 3. FORMULAÇÕES DE CLORETO DE POLIVINILA EXEMPLIFICATIVAS

Material	PVC-E1 (phr)	PVC-E2 (phr)	PVC-E3 (phr)	PVC-E4 (phr)	PVC-E5 (phr)	PVC-E6 (phr)	PVC-E7 (phr)	PVC-E8 (phr)	PVC-E9 (phr)
PVC F 614 <sup>+</sup> (K = 58)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TM 181 <sup>++</sup> (Estabilizador térmico de metil estanho)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
F-1060L <sup>++</sup> (lubrificante interno de éster)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

E-2100 <sup>++</sup> (Lubrificante interno de éster)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
E1	1,0	--	--	--	--	--	--	--	--
E2	--	1,0	--	--	--	--	--	--	--
E3	--	--	1,0	--	--	--	--	--	--
E4	--	--	--	1,0	--	--	--	--	--
E5	--	--	--	--	1,0	--	--	--	--
E6	--	--	--	--	--	1,0	--	--	--
E7	--	--	--	--	--	--	1,0	--	--
E8	--	--	--	--	--	--	--	1,0	--
E9	--	--	--	--	--	--	--	--	1,0
Total	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1

<sup>+</sup>Disponível junto à Formosa Industries, TW

<sup>++</sup>Disponível a partir do PMC Group

[0046] As formulações de cloreto de polivinila exemplificativas foram preparadas através da adição dos materiais na Tabela 3 sequencialmente. Uma batelada principal foi preparada em cerca de 20 minutos através da adição do PVC à temperatura ambiente a um mesclador Gunther Papienmeier/Welex, elevando a potência para 15A, adicionando o TM 181 a 52 °C, adicionando F-1060L e depois o E2100 a 66 °C, continuando até 100 °C e reduzindo lentamente a potência e resfriando para 50 °C. Após a mescla, 1 g de copolímero acrílico foi adicionada a 102,1 g da batelada principal e agitados em uma bolsa para misturar. As 103,1 g resultantes do PVC formulado com copolímero acrílico foi moída a 195 °C por 3 minutos em um moinho elétrico Collin Roll com um vão de 0,3 mm e sendo que os rolos frontais e traseiros giram a 13 rpm e 10 rpm, respectivamente. As amostras foram cortadas em uma espessura de 0,3 mm de espessura e seção visualmente transparente da folha de PVC resultante.

#### EXEMPLO 4

#### PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE CLORETO DE POLIVINILA COMPARATIVAS

[0047] As formulações de cloreto de polivinila comparativas que contêm copolímeros comparativos C1-C5, conforme sintetizado no Exemplo 1, contêm os componentes citados na Tabela 4.

**TABELA 4. FORMULAÇÕES DE CLORETO DE POLIVINILA COMPARATIVAS**

Material	PVC-C1 (phr)	PVC-C2 (phr)	PVC-C3 (phr)	PVC-C4 (phr)	PVC-C5 (phr)
PVC F 614 <sup>+</sup> (K = 58)	100	100	100	100	100
TM 181 <sup>++</sup> (Estabilizador térmico de metil estanho)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
F-1060L <sup>++</sup> (lubrificante interno de éster)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
E-2100 <sup>++</sup> (Lubrificante interno de éster)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C1	1,0	--	--	--	--
C2	--	1,0	--	--	--
C3	--	--	1,0	--	--
C4	--	--	--	1,0	--
C5	--	--	--	--	1,0
Total	102,1	102,1	102,1	102,1	102,1

<sup>+</sup>Disponível junto à Formosa Industries, TW

<sup>++</sup>Disponível junto à PMC Group

[0048] As formulações de cloreto de polivinila comparativas preparadas através da adição dos materiais na Tabela 4 sequencialmente. Uma batelada principal foi preparada em cerca de 20 minutos através da adição do PVC à temperatura ambiente a um mesclador Gunther Papenmeier/Welex, elevando a potência para 15A, adicionando o TM 181 a 52 °C, adicionando F-1060L e depois o E2100 a 66 °C, continuando até 100 °C e reduzindo lentamente a potência e resfriando para 50 °C. Após a mescla, 1 g de copolímero acrílico foi adicionada a 102,1 g da batelada principal e agitados em uma bolsa para misturar. As 103,1 g resultantes do PVC formulado com copolímero acrílico foi moída a 195 °C por 3 minutos em um moinho elétrico Collin Roll com um vão de 0,3 mm e sendo que os rolos frontais e traseiros



giram a 13 rpm e 10 rpm, respectivamente. As amostras foram cortadas em uma espessura de 0,3 mm de espessura e seção visualmente transparente da folha de PVC resultante.

#### EXEMPLO 5

#### CARACTERIZAÇÃO DE OPACIDADE DE FORMULAÇÕES DE PVC COMPARATIVAS E EXEMPLIFICATIVAS

[0049] Formulações de PVC comparativas e exemplificativas conforme preparadas nos Exemplos 2 e 3, respectivamente, foram avaliadas em relação ao nível de opacidade conforme mostrado na Tabela 5.

TABELA 5. CARACTERIZAÇÃO DE OPACIDADE

Amostra	Opacidade (%)
PVC-E1	2,32
PVC-E2	2,29
PVC-E3	1,99
PVC-E4	2,31
PVC-E5	2,54
PVC-E6	2,08
PVC-E7	1,98
PVC-E8	1,95
PVC-E9	2,05
PVC-C1	2,85
PVC-C2	2,43
PVC-C3	1,95
PVC-C4	2,79
PVC-C5	2,82

[0050] A opacidade de cada amostra de PVC foi medida nas peças das folhas de PVC formuladas conforme preparadas nos Exemplos 3 e 4. Três medições de opacidade foram registradas com o uso de um instrumento BYK Gardner Haze-Guard Plus calibrado em transmissão com 0 °C de iluminação e visualização difusa seguindo ASTM D-1003 e ponderadas para os valores de opacidade relatados na Tabela 5. Os resultados nas Tabelas 2 e 5 demonstram que os exemplos da invenção PVC-E1 a PVC-E9 que contêm copolímeros acrílicos de acordo com a presente invenção fornecem

formulações de PVC que exibem valores de opacidade bem mais superiores enquanto se mantém a alta capacidade de fusão, que é proporcional ao peso molecular de aditivos de copolímero acrílico, quando comparadas a formulações de PVC preparadas a partir de aditivos de copolímero comparativo.

[0051] O exemplo comparativo PVC-C1 mostra que um aditivo de copolímero de peso molecular alto resulta em alta opacidade (isto é, mais que 2,6%). Os exemplos comparativos PVC-C2 e PVC-C3 mostram que os copolímeros acrílicos de peso molecular copolímeros fornecem baixa opacidade, porém, em contrapartida, levariam à baixa capacidade de fusão devido ao baixo peso molecular. O exemplo comparativo PVC-C4 mostra que, mesmo com uma  $T_g$  baixa (isto é, 70 °C ou menos), um copolímero acrílico que tem baixa compatibilidade (isto é, um copolímero acrílico que tem um primeiro estágio polimérico derivado de menos que 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato) leva à alta opacidade (isto é, mais que 2,6%). O exemplo comparativo PVC-C5 mostra que, mesmo com alta compatibilidade (isto é, um copolímero acrílico que tem um primeiro estágio polimérico derivado de mais que 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato), um copolímero acrílico que tem uma  $T_g$  alta (isto é, mais que 70 °C) ainda produzirão alta opacidade (isto é, mais que 2,6%).

[0052] Consequentemente, as composições de polímero termoplástico da invenção demonstram um nível de opacidade de 2,6% ou menos, enquanto inclui um aditivo de copolímero acrílico que tem um peso molecular de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais, em que o primeiro estágio polimérico do copolímero acrílico é derivado de mais de 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato e tem uma  $T_g$  de 70 °C ou menos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero termoplástico, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) um haleto de polivinila; e

(b) um copolímero acrílico que compreende

(i) 70 a 99,5% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 25 °C a menos que 60 °C, e

(ii) 0,5 a 30% em peso de um segundo estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquil (met)acrilato, em que o segundo estágio polimérico tem uma  $T_g$  abaixo de 30 °C, e

em que o copolímero acrílico tem um peso molecular médio ponderado de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais.

2. Composição de polímero termoplástico de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o primeiro estágio polimérico compreende (i) 35 a 75% em peso de monômeros de metacrilato de metila, e (ii) 25 a 65% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico.

3. Composição de polímero termoplástico de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que os monômeros de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e os monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato do primeiro estágio

polimérico compreendem um ou mais dentre metacrilato de butila e acrilato de etila.

4. Composição de polímero termoplástico de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o segundo estágio polimérico compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil (met)acrilato.

5. Composição de polímero termoplástico de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o primeiro estágio polimérico está presente em uma quantidade de 70 a 99,5% em peso, e o segundo estágio polimérico está presente em uma quantidade de 0,5 a 30% em peso, com base no peso total do copolímero acrílico.

6. Composição de polímero termoplástico, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) um cloreto de polivinila; e

(b) um copolímero acrílico de múltiplos estágios que compreende

(i) 70 a 99,5% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico de múltiplos estágios, que compreende unidades polimerizadas derivadas de (A) 35 a 75% em peso de monômeros de metacrilato de metila e (B) 25 a 65% em peso de um ou mais dentre monômeros de metacrilato de butila e acrilato de etila, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 35 a menos que 60 °C, e

(ii) 0,5 a 30% em peso de um segundo estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico de múltiplos estágios, que compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil (met)acrilato,

em que o copolímero acrílico de múltiplos estágios tem um peso molecular médio ponderado de  $1,5 \times 10^6$  a  $3,5 \times 10^6$  g/mol.

7. Método para intensificar capacidade de fusão e nitidez de uma composição de polímero termoplástico que compreende um haleto de polivinila, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar um copolímero acrílico à composição de polímero termoplástico, em que o copolímero acrílico compreende

(i) 70 a 100% em peso de um primeiro estágio polimérico, com base no peso total de sólidos do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de pelo menos 85% em peso de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquil metacrilato e monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil acrilato, com base no peso total de monômeros no primeiro estágio polimérico, em que o primeiro estágio polimérico tem uma  $T_g$  calculada de 25 °C a menos que 60 °C, e

(ii) 0,5 a 30% em peso de um segundo estágio polimérico, com base no peso total do copolímero acrílico, que compreende unidades polimerizadas derivadas de um ou mais monômeros de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquil (met)acrilato, em que o segundo estágio polimérico tem uma  $T_g$  abaixo de 30 °C, e

em que o copolímero acrílico tem um peso molecular médio ponderado de  $1,5 \times 10^6$  g/mol ou mais.

8. Artigo de fabricação, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de polímero termoplástico como definida na reivindicação 1, sendo que o artigo de fabricação é selecionado a partir do grupo que consiste em um filme e uma folha.