



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

(21) **PI0804229-2 A2**



\* B R P I 0 8 0 4 2 2 9 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 03/10/2008  
(43) **Data da Publicação:** 19/01/2010  
(RPI 2037)

**(51) Int.Cl.:**  
C08L 27/06 (2010.01)  
C08L 33/00 (2010.01)

(54) Título: **FORMULAÇÃO, E, FORMULAÇÃO EXTRUSADA**

(57) Resumo: FORMULAÇÃO, E, FORMULAÇÃO EXTRUSADA. Um polímero halogenado contendo um polímero funcionalizado e ocasionalmente um agente de sopro.

(30) Prioridade Unionista: 05/10/2007 US 60/997880

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

(72) Inventor(es): Brian H. Clare, Eric G. Lundquist, Ling Li, Paul Van Rheenen



## “FORMULAÇÃO, E, FORMULAÇÃO EXTRUSADA”

Esta invenção diz respeito a composições poliméricas halogenadas que são úteis, entre outras coisas, como substituições da madeira.

Os polímeros halogenados, tais como o cloreto de polivinila (“PVC”), são empregados como materiais de construção para substituir a madeira em uma variedade de aplicações, tais como faixas de casas, remates, e trabalho de moagem para moldagem decorativa. Por “polímeros halogenados” denota-se (1) homopolímeros ou copolímeros contendo mais do que 80 % de cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno, e (2) cloreto de polivinila clorado e polietileno clorado. O mais comum destes polímeros industrialmente é o PVC, de modo que nossa descrição geral enfatizará o PVC e o PVC espumoso, como exemplos. A espuma de PVC é também usada para sinalizações, soalhos de plataformas, e nos núcleos de alguns tipos de cano de PVC.

O PVC espumoso destas várias aplicações é tipicamente produzido em um processo de extrusão contínua. As práticas de extrusão mais comuns envolvem a formação de espuma livre da matriz seguida por algum tipo de calibração e o processo Celuka ou de pela integrada. Uma descrição destes processos de formação de espuma de PVC e dos ingredientes de formulação típicos, pode ser encontrada no Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Ed. Klemper, D., Sendjarevic, V., 2ª edição, Hanser Publishers, Munique, 2004, capítulo 9.

Os componentes chaves das formulações de PVC espumosas são o PVC, estabilizador térmico, lubrificantes, um ou mais agentes de assopro, e aditivos de (co)polímeros tais como os modificadores de impacto e os polímeros auxiliares do processamento. Os polímeros auxiliares do processamento são materiais que são compatíveis com o PVC e tendem a ser copolímeros que são elevados em metacrilato de metila ou outras composições que sejam compatíveis com o PVC, por exemplo, os

copolímeros de acrilonitrila de estireno. As Patentes U.S. n<sup>os</sup> 2.646.417, 3.975.315, 5.206.296 e 6.765.033 e a EP 1.153.936 descrevem os tipos de composições poliméricas usadas como auxiliares de processamento para PVC. Por “compatível” denotamos que o polímero auxiliar do processamento se mistura ou dispersa uniformemente no PVC durante o processamento térmico. A mistura não necessita ser opticamente transparente, mas uma temperatura de transição vítrea única, a Tg, para os dois polímeros misturados, é geralmente preferida. No mínimo, se duas Tg’s separadas são observadas quanto aos polímeros misturados, elas são separadas pela presença do outro polímero.

Estes polímeros auxiliares do processamento aumentam a extensibilidade e a resistência em fusão por causa do seu elevado Peso Molecular e da compatibilidade com o PVC. Isto, por sua vez, ajuda a prevenir a expansão descontrolada das células da espuma durante a formação desta para dar um tamanho de células pequeno. Igualmente, a alta resistência em fusão impede o colapso da espuma enquanto a folha de espuma extrusada esteja esfriando e ajuda no fechamento da estrutura da espuma. A resistência de alta fusão, além disso, permite o puxamento do material extrusado quente através do dimensionamento ou calibração do equipamento. Qualquer fragmento ou material de remates pode ser moído e reutilizado no processo de extrusão em que o material espumoso seja um material termoplástico e não de termocura reticulante. Ser capaz de reciclar o material quando novamente moído é importante para a economia e a manipulação de resíduos.

Não é incomum quanto a estes auxiliares de processamento terem pesos moleculares médios ponderados na faixa de 0,5 a 15 milhões, com os materiais de pesos moleculares mais elevados apresentando maior eficiência (Haworth, B., Chua, L., Thomas, N. L., *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, (1994), 22, p. 159). Os níveis de uso podem cair na faixa de 0,5 a 20 partes por cem no PVC na formulação,

dependendo do peso molecular do auxiliar de processamento, da densidade desejada, e da espessura da folha. A densidade menor e a espessura da folha maior requerem níveis de uso do auxiliar de processamento mais elevados.

5 Uma alternativa para o uso de auxiliares de processamento de elevado peso molecular para possibilitar a formação da espuma, é usar um agente de reticulação para o polímero da matriz. O agente de reticulação deve curar-se em uma temperatura e proporção semelhante à decomposição dos agentes químicos de assopro para ajustar a espuma. Esta abordagem é usada na indústria para produzir poliuretano, espumas de epóxi, e outros (Handbook  
10 of Polymeric Foams and Foam Technology, Ed. Klemper, D., Sendjarevic, V., 2<sup>a</sup> edição, Hanser Publishers, Munique, 2004).

Esta abordagem de cura também foi usada para polímeros halogenados como o PVC. Em uma abordagem típica, o PVC, o agente de sopro, e o agente de reticulação, são combinados entre si e colocados em um  
15 molde sob pressão. O molde é aquecido até a temperatura que faça com que o agente de sopro gere gás e a pressão é liberada causando a formação da espuma e a ocorrência da cura no mesmo quadro de tempo. Desta maneira, a estrutura da espuma é fechada e é gerado um material de termocura que possui alta resistência ao calor e resistência ao conjunto de compressão, mas o  
20 refugo da espuma não pode ser facilmente reprocessado. Igualmente, este tipo de abordagem não se presta para os processos de formação de espuma do tipo de extrusão, quando a cura tende a ocorrer dentro da extrusora.

Exemplos para este tipo de abordagem incluem a Patente U.S. nº 3.261.785, em que uma sulfonazida polifuncional não polimérica é usada  
25 como um reticulador para PVC. Na Patente U.S. nº 4.956.222, um agente de cura de isocianato é usado como PVC plastificado, em que o PVC contém funcionalidade de hidrogênio ativa, ou um polímero acrílico com funcionalidade de hidrogênio ativa é misturado com o PVC e curado com um isocianato. No European Polymer Journal 36 (2000), p. 2235, é descrita a

reticulação da espuma de PVC através do uso de monômeros de peróxidos e de trimetacrilato. Estas abordagens têm as limitações de que o refugo não pode ser reprocessado. Igualmente, este tipo de abordagem não se presta para os processos de formação de espuma do tipo de extrusão, como controlar o índice de cura de modo que o material não se cure na extrusora e cause problemas de viscosidade de fusão.

A indústria quer ser capaz de aumentar a espessura da folha da prancha de espuma de PVC além daquela que pode ser obtida com os auxiliares de processamento de alto peso molecular atuais. Igualmente, a indústria deseja reduzir a densidade da espuma. Baixo brilho também é desejado para dar a aparência de madeira, ao invés de plástico reluzente. Os aditivos (co)poliméricos que reduzem o colapso da espuma podem estar capacitando a tecnologia em direção a estes objetivos e dar pranchas de espuma melhoradas em geral, pelo melhoramento da estrutura celular das espumas. Ao mesmo tempo, é importante que o refugo possa ser reutilizado na fabricação do tipo de processamento em fusão, de extrusão.

Verificou-se que os polímeros auxiliares do processamento de alto peso molecular, que contêm a funcionalidade descrita abaixo que interage intensamente com os polímeros halogenados como o PVC, reduzem a quantidade de colapso na polímeros espumosos em comparação com os análogos de auxiliares de processamento produzidos sem esta funcionalidade. Isto é evidenciado pela densidade reduzida e a espessura maior da folha na espuma polimérica, em comparação com as formulações contendo polímeros análogos sem a funcionalidade. Nós observamos também que estes polímeros auxiliares do processamento reduzem o brilho tanto dos artigos de PVC espumosos quanto não espumosos.

Esta invenção é uma formulação que compreende:

(a) de 50 a 99 % em peso de um ou mais polímeros halogenados (A) selecionados de homopolímeros ou copolímeros

compreendendo pelo menos 80 % em peso do polímero halogenado de um ou mais monômeros selecionados de cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno, e cloreto de polivinila clorado e polietileno clorado;

5 (b) de 0,5 a 20 % em peso de um ou mais (co)polímeros (B) com um peso molecular médio ponderado mais elevado do que 0,5 milhão, o polímero (B) compreendendo 0,4 a 100 % em mol (preferivelmente 0,8 a 40 % em mol, mais preferível 0,8 a 5 % em mol) com base nas unidades de repetição monomérica de uma ou mais funcionalidades selecionadas de  
10 ésteres  $\beta$ -ceto, amidas  $\beta$ -ceto,  $\beta$ -dicetonas, ésteres cianoacéticos, malonatos, nitroalcanos, ésteres  $\beta$ -nitro, sulfonazidas, tióis, tiol-s-triazinas, e amina em que a funcionalidade é incorporada nos polímeros por polimerização, monômeros, monômeros etilenicamente insaturados contendo estas funcionalidades, ou mediante pós-funcionalização de um polímero com  
15 reações adicionais após a polimerização.

Por “(co)polímero” denotamos um homopolímero ou copolímero.

Preferivelmente, o monômero substituído etilenicamente insaturado é selecionado do grupo de ésteres  $\beta$ -ceto e amidas,  $\beta$ -dicetonas,  
20 ésteres cianoacéticos, malonados, nitroalcanos e ésteres  $\beta$ -nitro;

Preferivelmente, o monômero substituído etilenicamente insaturado é selecionado do grupo de (met)acrilato de acetoacetoxietila, (met)acrilato de acetoacetoxipropila, (met)acrilato de acetoacetoxibutila, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetóxi)propila, (met)acrilamida de acetoacetoxi-  
25 etila, (met)acrilato de 2-cianoacetoxietila, (met)acrilamida de 2-cianoacetoxi- etila, (met)acrilato de N-cianoacetil-N-metilaminoetila, (met)acrilamida de N-(2-propionilacetoxibutila).

De maior preferência, o monômero substituído etilenicamente insaturado é o (met)acrilato de acetoacetoxietila.

A formulação desta invenção opcionalmente ainda compreende 0,1 a 6 % em peso de um agente de sopro.

Em uma forma de realização, a Tg do (co)polímero (B) situa-se entre 0 °C e 150 °C, preferivelmente entre 55 °C a 150 °C.

5 Esta invenção também é uma formulação extrusada como acima descrito, preferivelmente compreendendo menos do que 10 % de conteúdo em gel.

10 Acreditamos que os grupos funcionais de reação intensa no polímero auxiliar do processamento reajam com o PVC durante o processamento de extrusão para prover reticulação leve do PVC. Desta maneira, uma rede solta é formada entre as moléculas poliméricas, mas o material é ainda reprocessável no fato de que nenhuma quantidade substancial de gel insolúvel é formada quando o material é extrusado. Desta maneira, nós combinamos os aspectos de auxiliares de processamento de alto peso molecular com os aspectos de um sistema reticulado mediante a colocação da funcionalidade de reticulação no polímero auxiliar do processamento e limitando a reticulação pelo nível e tipo de funcionalidade, como descrito abaixo.

20 Estes grupos funcionais podem ser incorporados aos polímeros auxiliares de processamento mediante a copolimerização de monômeros etilenicamente insaturados que contenham estas funcionalidades com outros monômeros etilenicamente insaturados usados para produzir tais polímeros auxiliares do processamento. A polimerização pode ser mediante solução, suspensão, emulsão ou polimerização em massa. Tais funcionalidades são grupos ativados de metileno ou de metilidino que possam estar envolvidos nas reações da adição de Michael. Tais grupos funcionais incluem os ésteres  $\beta$ -ceto e amidas,  $\beta$ -dicetonas, ésteres cianoacéticos, malonados, nitroalcanos e ésteres  $\beta$ -nitro.

Alternativamente, os grupos funcionais podem ser

incorporados no (co)polímero (B) produzindo-se o polímero e depois pós-funcionalizando-o com reações subseqüentes. Por exemplo, um polímero contendo ésteres  $\beta$ -ceto funcionais pode ser produzido pela pós-funcionalização de um polímero que contenha hidroxila com diceteno.

5                   Exemplos gerais de monômeros contendo tais grupos funcionais são o acetoacetato de alila, o acetoacetato de vinila. Exemplos de monômeros de acrilato que contenham tais grupos funcionais [nos quais (met) se refere a acrilatos, assim como a metacrilatos] são os ésteres acetoacetoxialquílicos de ácido (met)acrílico e as amidas. Exemplos  
10                   específicos incluem o (met)acrilato de acetoacetoxietila (“AAEM”), o (met)acrilato de acetoacetoxipropila, o (met)acrilato de acetoacetoxibutila, o (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)-propila, a (met)acrilamida de acetoacetoxietila, o (met)acrilato de 2-ciano-acetoxietila, a (met)acrilamida de 2-cianoacetoxietila, o (met)acrilato de N-cianoacetil-N-metilaminoetila, a  
15                   (met)acrilamida de N-(2-propionilacetoxi)-butila, e outros.

                  Outro grupo funcional adicional útil que pode ser incorporado nos monômeros para polimerização é a sulfonazida, (a.k.a. sulfonazida). Exemplos de como produzir estes monômeros contendo sulfonazida são dados na GB 1.138.929. Compostos de vinila, vinilideno e estiril, contendo os  
20                   grupos sulfonazida, são esses monômeros adequados. Exemplos particularmente interessantes de tais monômeros dados na GB 1138929, são m- e p-metacriloilaminofenil sulfonazida, m- e p-acriloilaminofenil sulfonazida, e produtos da reação de 1 mol de isocianato de 3- ou 4-sulfonazidofenila com 1 mol de monômeros de vinila ou de vinilideno  
25                   contendo grupos hidroxila, por exemplo com (met)acrilato de hidroxipropila ou (met)acrilato de hidroxietila.

                  Outra funcionalidade reativa para incorporar nos (co)polímeros (B) pelos monômeros apropriados, ou pós-funcionalização de um polímero após a polimerização, são as funcionalidades tiol, tiol-s-triazinas

e amino.

Estes monômeros funcionais são usados nos níveis de 0,4 a 100 % em mol no (co)polímero (B), com 0,8 a 5 % em mol sendo preferidos quando os níveis de auxiliar de processamento de 11 partes por cem (PHR) são usados na formulação. Quando o auxiliar de processamento é usado em uma concentração de 11 PHR na formulação de espuma, em níveis ao redor de 9 % em mol, o PVC se torna curado até o ponto em que ele possa não ser reprocessado como nova moagem, e o polímero espumoso contenha um alto nível de gel insolúvel (ver tabela 3).

Para produzir formulações reprocessáveis com (co)polímero (B) auxiliar de processamento tendo mais do que 9 % em mol de tais funcionalidades descritas acima, uma quantidade total menor de auxiliar de processamento é requerida. Por exemplo, com base no uso de 11 PHR de um polímero contendo 2,37 % em mol de AAEM como o Exemplo 4, necessita-se de 0,869 PHR de um auxiliar de processamento contendo 30 por cento molares de AAEM  $[(11 \times 2,37)/30 = 0,869 \text{ PHR}]$ . De modo a manter viscosidade de fusão semelhante, um auxiliar de processamento não funcional como no Exemplo 1 deve ser adicionado à formulação contendo 0,869 PHR dos 30 % em mol de auxiliar de processamento funcional para manter o nível total de auxiliar de processamento ao redor das 11 PHR. Exemplos semelhantes podem ser desenvolvidos para a funcionalidade de vários % em mol de auxiliar de processamento funcional até 100 % em mol.

Estes polímeros de auxiliares de processamento são materiais com um peso molecular médio ponderado maior do que 0,5 milhão, com 1 a 10 milhões sendo preferidos. A definição de peso molecular médio ponderado é encontrada em *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Alfred Rudin, Academic Press, 1982, p. 42. O método da medição do peso molecular é dado na seção do método de teste experimental abaixo.

Os polímeros (B) auxiliares do processamento preferivelmente

têm uma Tg maior do que 0 °C e abaixo dos 150 °C. Uma faixa ainda mais desejada é de 55 °C a 150 °C, já que esta torna mais fácil isolar o polímero como um pó ou pelotas. “Tg” é a “temperatura de transição vítrea” de uma fase polimérica. A temperatura de transição vítrea de um polímero é a  
5 temperatura em que o polímero passa de um estado vítreo rígido nas temperaturas abaixo de sua Tg para um estado fluido ou semelhante à borracha nas temperaturas acima da Tg. A Tg de um polímero é medida por calorimetria de varredura diferencial (DSC) com o uso do ponto central no fluxo de calor em relação à transição da temperatura como o valor da Tg. Para  
10 os fins desta medição, um índice de aquecimento para a medição da DSC é de 20 graus centígrados por minuto.

Quando produzidos pela polimerização de emulsão, os polímeros auxiliares do processamento podem ser produzidos como um material de composição uniforme, de estágio único, ou como um dos estágios  
15 em material de múltiplos estágios semelhante à maneira descrita na Patente U.S. nº 3.833.686 ou como misturas de dois ou mais auxiliares de processamento que difiram na Tg ou na composição. A abordagem de múltiplos estágios e de mistura é particularmente útil quando a Tg de um dos componentes ou estágios seja menor do que 55 °C. Pela colocação em um  
20 estágio final com uma Tg maior do que 55 °C ou misturando-se em um segundo polímero com uma Tg maior do que 55 °C, os polímeros produzidos por polimerização em emulsão ou suspensão são mais facilmente isolados pela secagem em pós ou pelotas que sejam de circulação livre.

Os polímeros (B) auxiliares de processamento necessitam ser  
25 compatíveis com o polímero halogenado de base que esteja sendo transformado em espuma. Por “compatível” denotamos que o polímero auxiliar do processamento se mistura ou dispersa uniformemente no polímero de base durante o processamento térmico. A mistura pode não ser opticamente transparente, mas uma temperatura de transição vítrea, Tg, única, para os dois

polímeros misturados, é geralmente observada. No mínimo, se duas Tg's separadas forem observadas para os polímeros misturados, eles são deslocados pela presença do outro polímero.

5 Os polímeros (B) auxiliares do processamento, contendo os grupos funcionais, que tenham uma Tg maior do que 0 °C, e que sejam compatíveis com o polímero sendo transformado em espuma, podem ser polimerizados de monômeros etilenicamente insaturados conhecidos na técnica.

10 Adequados para uso como co-monômeros (com os monômeros funcionalizados descritos acima) nos polímeros (B) auxiliares do processamento, são monômeros monoetilenicamente insaturados tais como os acrilatos de alquila em que o grupo alquila contém não mais do que dezoito átomos de carbono, preferivelmente não mais do que oito átomos de carbono; metacrilatos de alquila em que a porção alquila contém não mais do que  
15 dezoito átomos de carbono, preferivelmente não mais do que oito átomos de carbono; acrilonitrila; metacrilonitrila; ácido acrílico; ácido metacrílico; estireno; e estirenos substituídos, particularmente estirenos substituídos por alquila, em que o grupo alquila contenha não mais do que quatorze átomos de carbono, e outros monômeros de vinila como o cloreto de vinila, etileno,  
20 acetato de vinila e versitato de vinila. Típicos dos co-monômeros adequados são o acrilato de etila, o acrilato de butila, o acrilato de 2-etilexila, metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de terc-butila, metacrilato de cicloexila, metacrilato de hidroxietila, acrilonitrila, metacrilonitrila, ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, o-cloroestireno e  $\alpha$ -metil estireno. O  
25 estireno e o metacrilato de metila são os monômeros preferidos. Da mesma forma, a funcionalidade pode ser polimerizada em um copolímero de polietileno que é então clorado para produzir o polímero auxiliar do processamento compatível com o PVC ou outros polímeros halogenados.

Os polímeros auxiliares do processamento são tipicamente

isolados para formar um pó ou pelotas de circulação livre, as partículas de pó tendo um diâmetro médio de 50 a 500 microns. Este polímero auxiliar do processamento é subseqüentemente adicionado às formulações de espumas termoplásticas.

5 Um componente chave na produção de plásticos espumosos é o agente de sopro. O agente de sopro químico pode ser qualquer um dentre uma variedade de agentes de assopro químicos que liberam um gás após a decomposição térmica. O agente ou misturas de agentes de assopro podem ser selecionados de produtos químicos que contêm grupos suscetíveis de  
10 decomposição, tais como azo, N-nitroso, carboxilato, carbonato, grupos heterocíclicos contendo nitrogênio e de sulfonil hidrazida. Geralmente, eles são materiais sólidos que liberam gás(es) quando aquecidos, por meio de uma reação química, ou após decomposição. Compostos representativos incluem a azodicarbonamida e derivados, bicarbonatos, derivados de hidrazina,  
15 semicarbazidas, tetrazóis, benzoxazinas e boroidratos, como delineado em Plastic Additives Handbook, eds. R. Gachter, H. Miller e P. P. Klemchuk, Hanser Gardner Publishers, 1996, Capítulo 16. Exemplos destes agentes de assopro são a azodicarbonamida, 4,4-oxibis(benzenossulfohidrazida), difenilsulfona-3,3-dissulfohidrazida, triidrazinotriazina, p-toluilenossulfonil  
20 semicarbazida, 5-feniltetrazol, anidrido isatóico, bicarbonato de sódio e boroidreto de sódio. Além dos agentes químicos de assopro, os agentes físicos de assopro, tais como gases e líquidos voláteis, podem também ser usados. A formação de espuma pode ser gerada por gases supercríticos como o CO<sub>2</sub>, que são injetados na extrusora.

25 O agente de sopro pode ser adicionado ao polímero por vários meios diferentes, os quais são conhecidos daqueles versados na técnica, por exemplo pela adição do pó sólido, do líquido ou dos agentes gasosos diretamente à resina na extrusora enquanto a resina esteja no estado fundido, para se obter dispersão uniforme do agente no plástico fundido.

Preferivelmente o agente de sopro é adicionado antes do processo de extrusão e está na forma de um sólido. A temperatura e as pressões às quais a composição a ser transformada em espuma da invenção é submetida para prover uma composição espumosa, variarão dentro de uma ampla faixa, dependendo da quantidade e do tipo de agente de formação de espuma que sejam usados.

Além do polímero (A) halogenado matriz, do auxiliar de processamento polimérico funcional e do agente de sopro, as formulações podem incluir estabilizadores térmicos, estabilizadores ópticos, antioxidantes, modificadores de impacto, lubrificantes, ceras, plastificantes, enchedores, fibras, pigmentos, polímeros auxiliares do processamento convencional ou não funcional, e outros aditivos comuns.

As medições do peso molecular pela cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) foram realizadas como segue. A amostra foi preparada em acetoacetato de etila na concentração de cerca de 0,5 mg/ml. As amostras foram agitadas no agitador pelo menos durante a noite na temperatura ambiente. Elas foram mantidas por 7 dias na temperatura ambiente, seguidos por 30 minutos em 160 °C, e esfriadas até a temperatura ambiente antes dos testes. As soluções de amostra foram filtradas com o uso de um filtro de PTFE de 1 µm antes da análise pela SEC.

As separações foram realizadas na temperatura ambiente em um cromatógrafo de líquido consistindo de uma bomba série 200 da PerkinElmer e autoamostrador, e detector de índice refrativo (RI) modelo 410 Waters (Milford, MA). O detector foi operado nas seguintes condições: Sensibilidade 128, Fator de escala 20, Temperatura = 40 °C. O controle do sistema, a aquisição de dados, e o processamento de dados foram realizados com o uso da versão 3.0 do programa Cirrus<sup>®</sup> (Polymer Laboratories, Church Stretton, Reino Unido).

As separações da SEC foram realizadas em acetoacetato de

etila em um índice de fluxo de 0,5 ml/minuto, com o uso de uma coluna Shodex KF804 (300 x 7,5 mm ID) adensado com o gel de poliestirenodivinilbenzeno comprado da Shoko América, Inc. (La Jolla, CA, USA). 100 µl de solução de amostra com a concentração de cerca de 0,5 mg/ml foram submetidos para separação da SEC. Os pesos moleculares médio ponderados e numéricos foram registrados para cada exemplo.

Calibração: Padrões de polimetilmetacrilato (PMMA) tendo  $M_p$  na faixa de 1960 a 1.944.000 g/mol com concentração de cerca de 0,5 mg/ml em acetoacetato de etila, foram usados para construir a curva de calibração de 9 pontos (3ª ordem), a qual foi usada para avaliar o  $M$  relativo da amostra analisada.

Nós produzimos certos exemplos, relatados abaixo, desta invenção, bem como um comparativo. Nos exemplos que seguem, as abreviaturas a seguir foram usadas:

MMA = metacrilato de metila

BA = acrilato de butila

BMA = metacrilato de butila

AAEM = metacrilato de acetoacetoxietila.

EXEMPLO 1

COMPARATIVO COM 0 % EM PESO DE AAEM (0 % EM MOL)

Um frasco de fundo redondo de 5 litros foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 2250 g de água desionizada e 0,59 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 33 °C, com agitação em 200 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 45,72 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 20,25 gramas. Uma mistura monomérica de 1069,74 g de MMA, 50,94 g de BMA e 152,82 g de BA foi preparada, depois

adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 90,0 g. A seguir, uma solução de 0,01 g de  $\text{FeSO}_4$ , 0,08 g de EDTA e 6,16 g de água foi adicionada ao reator. Depois, 5,01 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foram adicionados com enxaguadura de água de 13,50 g, seguido pela adição de 0,22 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 13,50 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 83 °C no decurso de 90 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 1,67 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 4,50 g, 0,07 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 4,50 g de água. O látex resultante foi então esfriado lentamente a < 40 °C e filtrado através de um pano de malha (34,4 % de sólidos).

#### EXEMPLO 2

AAEM = 1,0 % EM PESO (0,46 % em mol)

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 500 g de água desionizada e 0,131 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 32 °C, com agitação em 255 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 10,159 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 4,5 gramas. Uma mistura monomérica de 235,37 g de MMA, 11,21 g de BMA, 33,62 g de BA e 2,8 g de AAEM foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 20,0 g. A seguir, uma solução de 0,002 g de  $\text{FeSO}_4$ , 0,017 g de EDTA e 1,368 g de água foi então adicionada ao reator. Depois, 1,113 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com enxaguadura de água de 13,50 g, seguido pela adição de 0,048 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 3,00 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 78 °C no decurso de 105 minutos. A

reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 0,371 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 1,00 g, 0,016 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 1,00 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a  $< 40$  °C e filtrado através de um pano de malha (34,4 % de sólidos).

### EXEMPLO 3

AAEM = 2,0 % EM PESO (0,96 % MOLAR)

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 500 g de água desionizada e 0,131 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 31 °C, com agitação em 255 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 10,159 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 4,5 gramas. Uma mistura monomérica de 237,72 g de MMA, 11,32 g de BMA, 33,96 g de BA e 5,66 g de AAEM foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 20,0 g. A seguir, uma solução de 0,002 g de  $\text{FeSO}_4$ , 0,017 g de EDTA e 1,368 g de água foi então adicionada ao reator. Depois, 1,113 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com enxaguadura de água de 3,00 g, seguido pela adição de 0,048 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 3,00 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 78 °C no decurso de 90 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 20 minutos. A seguir, 0,371 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 1,00 g, 0,016 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 1,00 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a  $< 40$  °C e filtrado através de um pano de malha (34,2 % de sólidos).

### EXEMPLO 4

AAEM = 4,8 % EM PESO (2,37 % em mol)

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 500 g de água desionizada e 0,131 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 31 °C, com agitação em 255 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 10,159 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 4,5 gramas. Uma mistura monomérica de 235,72 g de MMA, 11,32 g de BMA, 33,96 g de BA e 14,15 g de AAEM foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 20,0 g. A seguir, uma solução de 0,002 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,017 g de EDTA e 1,368 g de água foi então adicionada ao reator. Depois, 1,113 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com enxaguadura de água de 3,00 g, seguido pela adição de 0,048 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 3,00 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 78 °C no decurso de 105 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 0,371 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 1,00 g, 0,016 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 1,00 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a < 40 °C e filtrado através de um pano de malha (33,2 % de sólidos).

#### EXEMPLO 5

AAEM = 9,1 % EM PESO (4,63 % em mol)

Um frasco de fundo redondo de 1 litro foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 500 g de água desionizada e 0,131 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 32 °C, com agitação em 255 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 10,159 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 4,5 gramas. Uma mistura monomérica

de 216,11 g de MMA, 10,29 g de BMA, 30,87 g de BA e 25,73 g de AAEM foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 20,0 g. A seguir, uma solução de 0,002 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,017 g de EDTA e 1,368 g de H<sub>2</sub>O foi então adicionada ao reator. Depois, 1,113 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com enxaguadura de água de 3,00 g, seguido pela adição de 0,048 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 3,00 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 78 °C no decurso de 100 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 0,371 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 1,00 g, e 0,016 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 1,00 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a < 40 °C e filtrado através de um pano de malha (33,4 % de sólidos).

#### EXEMPLO 6

AAEM 4,8 % EM PESO. SISTEMA DE BAIXO PESO MOLECULAR (2,37 % em mol)

Um frasco de fundo redondo de 5 litros foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 2250 g de água desionizada e 0,59 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 33 °C, com agitação em 200 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 45,72 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 20,25 g. Uma mistura monomérica de 1069,74 g de MMA, 50,94 g de BMA, 152,82 g de BA, 63,68 g de AAEM e 0,310 g de BMP foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 90,0 g. A seguir, uma solução de 0,01 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,08 g de EDTA e 6,16 g de água foi então adicionada ao reator. Depois, 5,01 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foram adicionados com enxaguadura de água de 13,50 g, seguido pela adição de 0,22 g de sulfoxilato

formaldeído de sódio dissolvido em 13,50 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 83 °C no decurso de 120 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 1,67 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 4,50 g, e 0,07 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 4,50 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a < 40 °C e filtrado através de um pano de malha (34,8 % de sólidos).

#### EXEMPLO 7

AAEM = 16,6 % EM PESO (8,81 % em mol)

Um frasco de fundo redondo de 5 litros foi ajustado com um agitador, controlador de temperatura, linha de nitrogênio e condensador. 2250 g de água desionizada e 0,59 grama de ácido acético glacial foram carregados no frasco. A mistura foi aquecida a 33 °C, com agitação em 200 rpm e uma purga de nitrogênio. A purga foi mudada para uma varredura de nitrogênio, e depois 45,72 g de Dowfax 2A1 (51 %) foram carregados ao frasco com uma enxaguadura a água de 20,25 g. Uma mistura monomérica de 891,45 g de MMA, 51,00 g de BMA, 127,35 g de BA, e 212,25 g de AAEM foi preparada, depois adicionada ao frasco de reação durante 1 minuto, seguida por uma enxaguadura a água de 90,0 g. A seguir, uma solução de 0,01 g de FeSO<sub>4</sub>, 0,08 g de EDTA e 6,16 g de água foi então adicionada ao reator. Depois, 5,01 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foram adicionados com enxaguadura de água de 13,50 g, seguido pela adição de 0,22 g de sulfoxilato formaldeído de sódio em 13,50 g de água. A temperatura de reação foi observada aumentar para 74 °C no decurso de 100 minutos. A reação foi mantida na temperatura de pico por 10 minutos. A seguir, 1,67 g de hidroperóxido de t-butila (5 %) foi adicionado com uma enxaguadura de água de 4,50 g, e 0,07 g de sulfoxilato formaldeído de sódio dissolvido em 4,50 g de água foi adicionado. O látex resultante foi então esfriado lentamente a < 40 °C e filtrado através de um pano de malha (34,1 % de sólidos).

## TESTES

As emulsões foram transformadas em pó mediante secagem em forno a 60 °C das emulsões que foram primeiro coaguladas por congelamento. Da mesma forma, as emulsões podem ser secadas por qualquer um dos métodos conhecidos na técnica, tais como: secagem por pulverização, secagem em leito fluido, coagulação seguida por secagem, etc.

## Componentes De Mistura Para A Mistura Padrão

TABELA 1

Material	Companhia	PHR
PVC (Formolon F614 (K=59))	Formosa Plastics	100
Estabilizador (Advastab TM-181)	Rohm d Haas	2,5
Estearato de Cálcio	Compton	1,3
Cera de parafina (Amerilube XL165)	American Synthol	0,8
Cera de PE oxidado (*AC-629A)	Honeywell	0,20
Lubrificante (Advalube B3310)	Rohm and Haas	0,60
Auxiliar de processamento Paraloid K175	Rohm and Haas	2
Agente de sopro (Ficel ES55 HVC)*	Lanxess Co.	0,7
Dióxido de titânio (Tiona RCL-4)	Millennium Chemicals	2,5
Carbonato de cálcio (Omyacarb UFT)	Omya Inc.	10

\* O agente de sopro é uma mistura de azodicarbonamida com bicarbonato de sódio

Os componentes foram misturados em um misturador Henschel para produzir uma mistura padrão. Após o PVC ter sido carregado e as lâminas terem começado a girar, a temperatura do misturador aumentou por causa do calor da fricção em aproximadamente 3 a 5 °C/minuto. Após o PVC ter sido carregado, os ingredientes remanescentes foram adicionados através do orifício de admissão quando a temperatura havia alcançado as temperaturas listadas abaixo.

Carga do PVC ao misturador em 25 °C e a tampa fechada. Ligar as lâminas de mistura em cerca de 1000 rpm. Temperatura do monitor. Sem resfriamento. Adicionar o estabilizador Advastab<sup>®</sup> TM-181 em 52 °C. Adicionar Advalube B3310, cera de parafina, XL-165, AC-629A, e estearato de cálcio em 66 °C. Adicionar o auxiliar de processamento de lubrificação,

Paraloid<sup>®</sup> K-175 e o agente de sopro, Fichel ES55 HVC, em 77 °C. Adicionar o dióxido de titânio e o carbonato de cálcio em 90 °C. Em 100 °C, iniciar a circulação de água de resfriamento. Reduzir a velocidade das lâminas a quase um mínimo (cerca de 200 rpm). Esfriar até 45 °C, desligar as lâminas, e  
5 remover o pó da mistura padrão do misturador.

Auxiliares de processamento de exemplo foram pós-adicionados à mistura padrão em 11 partes por cem nos níveis de PVC (PHR) e misturados por agitação em um saco para produzir as formulações de exemplo.

10 O PVC formulado foi extrusado em uma extrusora de contra-rotação de rosca dupla Haake, Polylab. A Zona 1 foi estabelecida em 160 °C. A Zona 2 foi estabelecida em 180 °C. A Zona 3 foi estabelecida em 190 °C. A matriz era uma matriz do tipo de suspensão coberta com uma abertura de 50 mm de largura e um intervalo de 1 mm entre as bordas. A temperatura da  
15 matriz foi estabelecida em 160 °C. A extrusora foi desenvolvida em 45 rpm e o pó de PVC foi alimentado na entrada da extrusora mediante alimentação de gravidade. Saindo da extrusora, o PVC em espuma foi desenvolvido através de uma instalação de resfriamento de 3 rolos, ajustada em 20 °C. O intervalo entre os rolos de resfriamento foi de 2,79 mm.

20 A densidade foi medida sobre as tiras de espuma extrusadas mediante o corte em peças de 0,75 polegada por 1,25 polegada (1,9 cm por 3,2 cm) de espuma das tiras. A densidade foi determinada com o uso do método da ASTM D792.

25 A espessura das tiras de espuma foi determinada medindo-se a espessura máxima da tira com o uso de um calibre digital. O brilho foi medido com o uso de um medidor de micro-brilho de 75 graus da Gardner.

Os resultados quanto aos exemplos são dados na Tabela 2 abaixo.

TABELA 2

Exemplo de PVC N°	Nível de agente de sopro	Exemplo n°	Tg Fox	% em mol de AAEM	Densidade da folha (g/cm <sup>3</sup> )	Espessura da folha (mm)	Brilho de 75 graus	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> (Milhões)
A	0,7	1	74,8	0	0,645	2,49	70	0,80/1,03
B	0,7	2	74,1	0,48	0,608	2,59		0,79/1,06
C	0,7	3	73,5	0,96	0,583	2,87		0,75/1,04
D	0,7	4	71,6	2,37	0,508	3,05	58	0,77/1,09
E	0,7	5	68,74	4,63	0,502	3,33		0,78/1,15
F	0,7	6		2,37	Espuma instável	Espuma instável		0,44/0,73
G	0	1	74,8	0	-			0,80/1,03
H	0	4	71,6	1,389	-			0,77/1,09

$M_n$  = peso molecular médio numérico.  $M_w$  = peso molecular médio ponderado

Quando o nível de AAEM foi aumentado, a densidade da espuma decresceu e a espessura da folha de espuma aumentou. Isto é uma indicação de que o AAEM nas composições auxiliares do processamento ajuda a estabilizar a espuma contra o colapso. Como referência, os exemplos G e H mostram qual foi a densidade do PVC sem qualquer agente de sopro na formulação. Para estas duas formulações, a mistura padrão foi produzida sem o agente de sopro Ficol.

O Exemplo F mostra a vantagem de ter elevado Peso Molecular. O  $M_n$  muito menor do Exemplo F indica que ele contém mais de um resíduo de baixo peso molecular do que as outras amostras. No Peso Molecular do Exemplo 6, níveis mais elevados do auxiliar de processamento devem ser necessários para dar espuma estável sob as condições de processamento listadas. A espuma oscilou quando ela saiu da matriz dando seções de espuma espessas e finas. Observe-se também a redução no brilho observada entre o auxiliar de processamento não funcional (Exemplo A) e o auxiliar de processamento funcional (Exemplo D).

20

## REPROCESSABILIDADE

As formulações 1 de PVC através de M foram produzidas com o uso da mistura padrão, porém sem o agente de sopro. Os auxiliares de

processamento foram usados em 11 PHR, A Zona 1 da extrusora foi estabelecida em 160 °C. A Zona 2 foi estabelecida em 180 °C. A Zona 3 foi estabelecida em 190 °C. Uma matriz de haste com diâmetro interno de 0,5 polegada (1,27 cm) de diâmetro, que tinha 4,25 polegadas (10,8 cm) de comprimento, com uma abertura de diâmetro de 3/16 polegadas (0,5 cm), foi estabelecida em 190 °C. As rpm da extrusora foram estabelecidas em 45 e a formulação foi alimentada na entrada da extrusora em 30 g/minuto. Os exemplos foram extrusados para dar um filamento que foi cortado em pelotas. As pelotas foram então desenvolvidas através da extrusora por uma segunda vez. Os materiais que ainda davam um filamento com uma superfície externa lisa e diâmetro uniforme pela segunda vez foram considerados reprocessáveis. Os materiais com uma superfície áspera e esburacada com uma variação considerável no diâmetro do filamento, foram considerados deficientes no reprocessamento por causa da ligação demasiadamente reticulada do PVC.

#### 15 CONTEÚDO DE GEL INSOLÚVEL

Outra indicação da reticulação até o ponto de que um material não seja reprocessável, é a quantidade de gel insolúvel no material extrusado. As pelotas dos Exemplos I a M foram colocadas no solvente de THF por 18 horas com agitação até afetar a solução (0,75 g de pelotas em 14,25 g de THF). O material no THF foi filtrado através de papel de filtro Whatman 4 usando-se um funil Buchner, e o papel de filtro foi secado para se remover o solvente residual. A quantidade de gel em um exemplo foi determinada com o seguinte cálculo:

25 
$$\% \text{ de material insolúvel} = (\text{Peso final do papel} - \text{peso inicial do papel}) \times 100 / (0,75 \text{ g}).$$

Gel = % de material insolúvel - % de material insolúvel do exemplo I (controle sem AAEM).

TABELA 3

PVC Exemplo N°	Polímero Exemplo N°	% em mol de AAEM	Reprocessável	% de material insolúvel	% de gel
I	1	0	Aprovado	4,8	0
J	3	0,96	Aprovado	4,7	0
K	4	2,37	Aprovado	5,4	0,7
L	5	4,63	Aprovado	7,2	2,4
M	7	8,81	Reprovado	53,5	48,8

Conforme se pode observar, o Exemplo M não foi reprocessável e, tendo em vista que ele contém um alto nível de gel, indicando um excessivo material reticulado que foi a causa provável da não reprocessabilidade. Como indicado acima, as composições extrusadas desta invenção têm conteúdo de gel de menos do que cerca de 5 %, quando avaliadas de acordo com esta técnica. Especificamente, ao utilizar esta técnica, o controle em cada caso é aquele que seja idêntico à composição da invenção, exceto que o controle carece de monômero etilenicamente insaturado substituído no copolímero auxiliar do processamento.

O aspecto da redução do brilho do auxiliar de processamento funcional contendo AAEM é mostrado na Tabela 4 quanto ao PVC não transformado em espuma. A formulação é a mesma usada para os Exemplos na Tabela 3, no fato de que nenhum agente de sopro é usado, e a mesma configuração da matriz para produzir folha de espuma foi usada.

TABELA 4

## BRILHO DAS TIRAS DE PVC SEM AGENTE DE SOPRO

PVC Exemplo N°	Polímero Exemplo N°	% em mol de AAEM	Brilho 75 graus
I	1	0	72
K	4	2,37	15
L	5	4,63	8,5
M	7	8,81	7,4

## REIVINDICAÇÕES

1. Formulação, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 (a) de 20 a 99 % em peso de um ou mais polímeros halogenados (A) selecionados de homopolímeros ou copolímeros, contendo pelo menos 80 % em peso do polímero halogenado de um ou mais monômeros selecionados de cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno, e cloreto de polivinila clorado, e polietileno clorado;

10 (b) de 0,5 a 20 % em peso de um ou mais (co)polímeros (B) com um peso molecular médio ponderado maior do que 0,5 milhão, polímero (B) este que compreende 0,4 a 100 % em mol com base nas unidades de repetição monoméricas de uma ou mais funcionalidades selecionadas de ésteres  $\beta$ -ceto, amidas  $\beta$ -ceto,  $\beta$ -dicetonas, ésteres cianoacéticos, malonatos, nitroalcanos, ésteres  $\beta$ -nitro, sulfonazidas, tióis, tiol-s-triazinas e amina, em  
15 que a funcionalidade é incorporada nos polímeros mediante polimerização, monômeros etilenicamente insaturados contendo estas funcionalidades ou por pós-funcionalização de um polímero com reações adicionais após a polimerização.

20 2. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as referidas funcionalidades compreendem 0,8 a 40 % em mol com base nas unidades monoméricas de repetição do (co)polímero (B).

3. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as referidas funcionalidades compreendem 0,8 a 5 % em mol com base nas unidades monoméricas de repetição do (co)polímero (B).

25 4. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero etilenicamente insaturado substituído é selecionado do grupo de ésteres e amidas  $\beta$ -ceto,  $\beta$ -dicetonas, ésteres cianoacéticos, malonatos, nitroalcanos e ésteres  $\beta$ -nitro.

5. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

5 pelo fato de que o monômero etilenicamente insaturado substituído é selecionado do grupo de (met)acrilato de acetoacetoxietila, (met)acrilato de acetoacetoxipropila, (met)acrilato de acetoacetoxibutila, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetóxi)propila, (met)acrilamida de acetoacetoxietila, (met)acrilato de 2-cianoacetoxietila, (met)acrilamida de 2-cianoacetoxietila, (met)acrilato de N-cianoacetil-N-metilaminoetila, (met)acrilamida de N-(2-propionilacetoxi-butila).

10 6. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômeros etilenicamente insaturado substituído é o (met)-acrilato de acetoacetoxietila.

7. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende 0,1 a 6 % em peso de um agente de sopro.

8. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a Tg do (co)polímero (B) situa-se entre 0 °C e 150 °C.

15 9. Formulação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a Tg do (co)polímero (B) situa-se entre 55 °C e 150 °C.

10. Formulação extrusada, caracterizada pelo fato de que compreende:

20 (a) de 20 a 99 % em peso de um ou mais polímeros halogenados selecionados de homopolímeros ou copolímeros contendo pelo menos 80 % em peso do polímero halogenado de um ou mais monômeros selecionados de cloreto de vinila, fluoreto de vinila, cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno, e cloreto de polivinila clorado, e polietileno clorado;

25 (b) de 0,5 a 20 % em peso de um polímero com um peso molecular médio ponderado maior do que 0,5 milhão, polímero este que compreende 0,4 a 100 % em mol com base nas unidades de repetição poliméricas de uma ou mais funcionalidades incluindo  $\beta$ -ceto ésteres, amidas  $\beta$ -ceto,  $\beta$ -dicetonas, ésteres cianoacéticos, malonatos, nitroalcanos,  $\beta$ -nitro ésteres, sulfonazidas, tióis, tiol-s-triazinas e amina.

RESUMO

## “FORMULAÇÃO, E, FORMULAÇÃO EXTRUSADA”

Um polímero halogenado contendo um polímero funcionalizado e opcionalmente um agente de sopro.