



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

(11) PI 0918079-6 B1



(22) Data do Depósito: 18/09/2009

(45) Data de Concessão: 03/09/2019

(54) Título: TUBO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO

(51) Int.Cl.: C08G 65/00; C08L 71/00.

(30) Prioridade Unionista: 19/09/2008 US 61/098291.

(73) Titular(es): SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C..

(72) Inventor(es): SHARI W. AXELRAD; MOHAMMAD JAMAL EL-HIBRI; BRIAN A. STERN; JOHAN BILLIET; BRIAN ALEXANDER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009062124 de 18/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/031844 de 25/03/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/03/2011

(57) Resumo: TUBO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO Tubo flexível (fP) adequado para transportar hidrocarbonetos, dito tubo flexível compreendendo pelo menos uma camada de polímero (L) composta de uma composição de polímero (C) que compreende pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2). A poli(aril éter cetona) (P1) e pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2) são vantajosamente de modo homogêneo distribuídos na composição de polímero (C). A composição de polímero (C) é proveitosamente preparada por um método que compreende uma mistura por queda do per(halo)fluoropolímero (P2) por um lado, e a poli(aril éter cetona) (P1) ou parte da poli(aril éter cetona) (P1) por outro lado.

“TUBO FLEXÍVEL, COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO, E, MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO”

[0001] REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[0002] Este pedido reivindica prioridade do pedido provisório US 61/098.291, depositado em 19 de setembro de 2009, o conteúdo total do qual é aqui incorporado pela referência para todos os propósitos.

CAMPO DA INVENÇÃO

[0003] A presente invenção se refere a novos tubos flexíveis que compreendem pelo menos uma camada fabricada de uma composição de polímero particular.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0004] Muitos fatores, tais como política e os preços do petróleo têm contribuído para um aumento na exploração de petróleo fora da costa profundo de profundidades de até 3.000 m. Novas tecnologias, tais como a flutuação, produção, armazenamento e descarregamento (FPSO) de plataformas e poços de produção submarina, permitiram a exploração fora da costa em águas profundas eficiente. Esta tecnologia requer a utilização de tubos ascendente flexíveis, umbilicais, linhas de controle e outros tubos flexíveis. Tubos flexíveis oferecem mobilidade e flexibilidade do ponto de vista da concepção de sistemas. Os tubos flexíveis são adequados para a realização de processos químicos de um lado para o outro do fundo do oceano e poços submarinos para plataformas flutuantes ao nível do mar. Seu comprimento pode variar de cerca de 1500 a cerca de 3000 m de comprimento. Os tubos flexíveis também são adequados para o transporte de outros fluidos que não o petróleo bruto, incluindo os hidrocarbonetos líquidos e gases, tais como o gás natural. De fato, tubos flexíveis podem ser úteis para o transporte de praticamente qualquer fluido em qualquer ambiente, inclusive quando o fluido a ser transportado e/ou do ambiente onde o transporte, é quimicamente agressivo.

[0005] Flexibilidade é uma propriedade distintiva de um tubo flexível. Um tubo flexível típico de diâmetro interno de 20,32 cm (8") deve desejavelmente curvar com um raio de cerca de 2 m ou até menos. Esta flexibilidade é importante, nomeadamente para sistemas flutuantes de produção, e também para linhas de

fluxo estabelecidas em difíceis condições de mares e oceanos; flexibilidade torna possível ainda bobinar o tubo em um carretel ou um carrossel para transporte eficiente e rápido e instalação. Contudo, tubos flexíveis devem ser suficientemente fortes para sobreviver a tensões transmitidas por ondas, correntes e marés, bem como pressões severas e oscilações bruscas de temperatura.

[0006] Tubos flexíveis são geralmente fabricados por diversas camadas dispostas em uma construção modular, ou seja, pelo menos, algumas das camadas do tubo são independentes umas das outras; desejavelmente, todas as camadas do tubo são independentes umas das outras. Tais camadas independentes, não-ligadas são em certa medida, capazes de se mover em relação à outra, de modo a permitir o tubo dobrar. Eles também têm a vantagem adicional que podem ser fabricados preparados para aquela finalidade e independentemente ajustados para melhor atender a um requisito de desenvolvimento do campo.

[0007] Tubos flexíveis incluem em geral fios de aço resistentes à corrosão como os principais usuais componentes. Os fios de aço são geralmente enrolados de modo espiralado, de modo a dar a sua estrutura resistência à alta pressão e excelentes características de flexão, proporcionando flexibilidade e comportamento dinâmico superior. Os fios de aço enrolados são desejavelmente isolados um do outro por camadas de abrasão intermediárias de polímero.

[0008] Precisamente, as camadas de polímero são outros habituais principais componentes de tubos flexíveis. Além de sua possível utilização altamente benéfica como bainhas antidesgaste, camadas de polímero também são úteis como barreiras à prova de vazamentos. A camada mais externa de um tubo flexível pode vantajosamente ser fabricada de uma barreira de polímero à prova de vazamentos, que impede o meio ambiente externo (tal como a água do mar, quando da perfuração fora da costa) de penetrar no interior da estrutura de tubo flexível. Ao contrário, a camada mais interna de um tubo flexível também pode vantajosamente ser fabricada de uma barreira de polímero à prova de vazamentos, que impede que o líquido transportado (como o petróleo bruto ou gás natural, por exemplo, quando da perfuração fora da costa), de se mover em direção à camada(s) mais externa(s)

dos tubos flexíveis.

[0009] Técnica anterior de tubos flexíveis concepção de que são bem adaptados para a exploração fora da costa estão descritas nos documentos padronizados publicados pelo American Petroleum Institute (API) e, especialmente, os documentos API 17J e API RP 17B. Este tipo de tubo compreende camadas sucessivas, independentes uma da outra, inclusive, por um lado, os enrolamentos helicoidais de fios perfilados e/ou fitas e, por outro lado, pelo menos uma bainha feita de um material polimérico. Considerando que a função das camadas de metal é assumir as forças mecânicas, tanto internas como externas, a função das bainhas poliméricas é proporcionar vedação interna ou externa. As várias camadas são em certa medida, capazes de se mover em relação à outra de modo a permitir o tubo a dobrar. Várias estruturas existem para tais tubos, no entanto todos eles têm em geral um conjunto de múltiplas camadas chamadas de abóbadas de pressão que se destinam a absorver as forças radiais e um conjunto de múltiplas camadas destinadas a absorver as forças axiais. A abóbada de pressão localizada em direção ao interior do tubo geralmente consiste de um enrolamento de passo-curto helicoidal de um fio perfilado, enquanto as camadas destinam-se a absorver as forças axiais, localizadas em direção ao exterior do tubo, geralmente consiste de um par de pernas transversais de fios de armadura enrolados em helicoidal com um passo longo. Além disso, para evitar, pelo menos, duas dessas pernas de armadura entrar diretamente em contato uma com a outra, o que resultaria no seu desgaste prematuro, uma camada relativamente fina de plástico intermediário é interposta. Tubos flexíveis equipados com camadas antidesgaste são descritos na US 5.730. 188 (para Wellstream, Inc.) e WO 2006/120320 (para Technip France), todo o conteúdo de ambos os títulos de patentes sendo aqui incorporados por referência. O leitor pode se referir à figura 1 da US'188, onde camadas de polímero de 14 e 16 são utilizadas como bainhas antidesgaste de um tubo flexível; o mesmo tubo inclui também uma camada de polímero 12, que atua como barreira sobrejacente de fluido. O leitor também pode se referir à figura 1 do pedido PCT da Technip: um tubo flexível, com um design muito parecido com o da Wellstream, inclui camadas de plástico

antidesgaste 22 e 24, bem como uma bainha de pressão 8 e uma camada de cobertura 10, a bainha de pressão 8 e a camada de cobertura 10 sendo também possivelmente feitos de polímero.

[0010] Independentemente da sua localização e função na montagem do tubo flexível de múltiplas camadas, as camadas de polímero necessitam cumprir com várias exigências severas, incluindo resistência à alta compressão, resistência à alta temperatura, estabilidade de hidrolítica em altas temperaturas, dureza e ductilidade ao enrolamento, resistência à fissura de tensões do meio e resistência à abrasão.

[0011] Quando uma camada de polímero é utilizada como a camada mais interna de um tubo flexível, está sujeita ao ataque químico do fluido transportado, especialmente no ambiente quente subterrâneo em que os tubos de fundo de poço transportam petróleo de depósitos profundamente enterrados para a superfície da terra. Se o fluido transportado é o petróleo, o enxofre, o dióxido de enxofre e dióxido de carbono presente no óleo normalmente o torna ácido causando corrosão da superfície interior do tubo. A camada mais interna de um tubo flexível também pode ser desgastada por materiais insolúveis no óleo, incluindo os materiais que são solúveis no óleo a altas temperaturas do depósito de petróleo, mas tornam-se insolúveis quando o óleo esfria durante a ascensão através do tubo à superfície da terra; entre esses materiais resultantes insolúveis, pode-se citar asfaltenos, ceras de parafina e “incrustações” que geralmente inclui calcita e/ou barita. Além disso, para evitar entupimento por estes materiais, pode ser necessário limpar a superfície interna do tubo por limpeza mecânica (raspagem), tratamento químico ou lubrificação quente, que, pela sua natureza agressiva, exige que a camada mais interna exiba uma alta resistência a produto químico e resistência à abrasão.

[0012] Quando uma camada de polímero é utilizada como a camada mais externa de um tubo flexível, esta também pode ser corroída pelo meio ambiente externo. Normalmente, quando da perfuração fora da costa, pode ser corroída pela água do mar. Essa água pode conter ácido carbônico ou clorídrico e, ocasionalmente o óleo e gás pode conter pequenas quantidades de gases corrosivos tais como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Quando alguns

desses gases são dissolvidos em água, ácido é criado que pode atacar a superfície do tubo, causando a sua possível avaria. Além disso, operações de poço petrolífero típico incluem corrida pelo buraco para baixo dos tubos flexíveis com ferramentas adequadas; o enrolamento repetido pode causar fadiga e causar desgaste que podem de repente fazer a camada mais externa a fraturar e avariar.

[0013] Camadas intermediárias de polímero, em particular camadas de polímero antidesgaste, tendem a deteriorar-se particularmente rapidamente quando os tubos flexíveis de que são feitos são submetidos a severas tensões, tais como aquelas encontradas quando da extração de determinados depósitos submarinos de petróleo, situados a grande profundidade, e onde o hidrocarboneto está à alta temperatura de cerca de 130°C; sob tais condições, essas camadas podem suportar temperaturas de cerca de 110°C e pressões de contato (tensões de compressão) de cerca de 300-400 bar. Além de serem submetidas a tensões severas, camadas intermediárias de polímero, em particular camadas antidesgaste, têm de resistir à abrasão e atrito em um alto grau de intensidade, tipicamente muito maior do que o aprovado para as outras camadas. Além disso, camadas intermediárias de polímero também estão sujeitas a ataques químicos resultantes de contactos locais com agentes químicos de mesma natureza que aqueles com os quais o as camadas mais internas e/ou as camadas mais externas estão em contacto direto. Finalmente, uma ou mais faces das camadas intermediárias de polímero, em particular de camadas antidesgaste, podem ser localmente ou totalmente cobertas por um lubrificante, como algum tipo de graxa, de alguma forma para reduzir a intensidade do desgaste causado pelas pernas da armadura de metal, e fazer mais fácil o seu movimento relativo em relação ao mesmo.

[0014] Vários polímeros já foram propostos como o principal componente de uma camada de polímero de um tubo flexível, incluindo poliolefinas, poliuretanos, poliéteres, poli(fluoreto de vinilideno)s, poliamidas, poli(imida amida)s, poliimidas, poli(éter imidas), sulfetos de polifenileno, poliésteres totalmente aromáticos e poli(aril éter sulfonas) e poli(aril éter cetonas). O leitor pode nomeadamente se referir a US 2005/0121094, US 2006/0127622 (para Du Pont), US 5.601.893 (para Atochem Elf),

GB 1 443 225 e GB 2 330 394 GB (para o Institut Français du Pétrole), EP 1 186 819 (para ABB Research Ltd.), EP 1 741 549 (para UBE), WO 99/67561 (para ABB Forada Costa Technology) e WO 05/103139 (para Exxon Mobil Chemical), todo o conteúdo de todos esses títulos de patentes sendo aqui incorporados por referência.

[0015] No entanto, existe ainda uma forte necessidade de um tubo flexível que compreende um ou mais camada(s) de polímero feito de um material de polímero, incluindo mas não limitado a camadas intermediárias antidesgaste, onde o referido material de polímero iria apresentar um melhor equilíbrio global das propriedades, incluindo uma alta resistência à compressão, resistência a altas temperaturas, alta estabilidade hidrolítica em temperaturas elevadas, uma alta tenacidade e ductilidade ao enrolamento, uma resistência à ruptura ambiental a tensão elevada e uma alta resistência à abrasão, tudo isso a um custo menor do que um polímero de alto desempenho semicristalino como PEEK, e que seriam ainda bem adaptados ao processamento por extrusão em forma de um bom tempo. Em particular, a referida camada de polímero(s) deve exibir uma resistência à ruptura da tensão do meio e uma resistência à abrasão próxima a aquelas exibidas por camadas de polímero compostas de polímeros de alto desempenho semicristalinos como PEEK, mas a um custo menor e com um bom tempo de extrusão. Desejavelmente, a referida camada(s) de polímero deve apresentar substancialmente pelo menos a mesma resistência à ruptura a tensão do ambiente e resistência à abrasão como as exibidas por camadas de polímero feitas de PEEK, mas a um custo mais atraente e com um bom tempo de extrusão.

A INVENÇÃO

[0016] Esta necessidade, e ainda outras, são encontradas em um tubo flexível (fP) adequado para o transporte de hidrocarbonetos, dito tubo flexível compreendendo pelo menos uma camada de polímero (L), composta de uma composição de polímero (C) compreendendo:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos por um (halo)fluoropolímero (P2), e
- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e

- opcionalmente pelo menos uma poli (aril éter sulfona) (P4),
onde, se poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) , com base no peso total da composição de polímero (C) é superior a 50%,

e onde, se poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) a razão é inferior a 1.

[0017] De acordo com outro aspecto, a invenção fornece um método para produzir o tubo flexível (fP) como acima definidos, onde a composição de polímero (C) é extrudada, simplificando assim seu processamento e em particular permitindo longas placas finas a serem formadas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0018] Uma modalidade particular da presente invenção pode às vezes ser preferida. Tal modalidade está relacionada a um tubo flexível que compreende pelo menos uma camada de polímero (L), composta por uma composição de polímero (C), compreendendo:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos por um per(halo)fluoropolímero (P2),

onde a composição do polímero © é essencialmente livre de qualquer poliarileno e poli (aril éter sulfona). Pode até ser preferido que a referida composição de polímero (C) seja completamente livre de qualquer poliaroleno e poli(aril éter sulfona).

[0019] Outra modalidade particular da presente invenção pode às vezes ser a preferida. Tal modalidade está relacionada a um tubo flexível que compreende pelo menos uma camada de polímero (L), composta por uma composição de polímero (C) compreendendo:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos por um per(halo) fluoropolímero (P2),

onde o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da composição de polímero (C)

é superior a 50%,

e onde o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) sobre o peso total do per(halo) fluoropolímero (P2) é superior a 1.

[0020] As proporções dos diferentes polímeros (PI) para (P4) presentes na composição de polímero (C), que são independentemente aplicáveis a qualquer um dos tubos flexíveis acima descritos de acordo com a presente invenção, são detalhados a seguir.

[0021] O peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), pode ser de pelo menos 35, 40, ou 50%; é de preferência acima de 60%, mais de preferência acima de 65%, ainda mais, de preferência acima de 70%, possivelmente de pelo menos 80% ou de pelo menos 85%. Por outro lado, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), podem ser de no máximo 99, 97 ou 95%, de preferência, no máximo, 90%.

[0022] O peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da composição de polímero (C), é vantajosamente acima de 35%, de preferência acima de 55%, mais preferivelmente acima de 65%, e ainda mais de preferência acima de 75%. Em certas modalidades, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da composição de polímero (C), pode ser superior a 80%, 90% ou 95 %. Em uma determinada modalidade particular para as quais a preferência às vezes pode ser dada, a composição de polímero (C) consiste essencialmente de, ou mesmo consiste de, a poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2).

[0023] O peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C), é vantajosamente superior a 55%, de preferência acima de 60%, de preferência mais de 65%, e ainda mais preferivelmente acima de 70%. Por outro lado, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C), é preferencialmente abaixo de 99%, de preferência abaixo de 97%, e mais, de preferência abaixo de 95%.

[0024] O peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da

composição de polímero (C), é vantajosamente superior a 1%, de preferência acima de 3%, e mais, de preferência acima de 5%. Por outro lado, o peso total do produto per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da composição de polímero (C), é preferencialmente abaixo de 35%, de preferência abaixo dos 30%, mais preferivelmente abaixo de 20% e ainda mais de preferência abaixo dos 15%.

[0025] A composição de polímero pode conter outros ingredientes, diferentes da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2). Pode, por exemplo, também conter pelo menos um poliarileno (P3) e/ou pelo menos uma poli(aril éter sulfona) (P4).

[0026] Quando poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C) é superior a 50%, de preferência acima de 60%, mais de preferência acima de 70% e ainda mais, de preferência acima de 80%. O peso total do poliarileno (P3), com base no peso total da composição de polímero (C), pode vantajosamente ser acima de 1%, de preferência acima de 3%, e mais, de preferência acima de 5%. Por outro lado, o peso total do poliarileno (P3), com base no peso total da composição de polímero (C), pode vantajosamente ser abaixo de 35%, de preferência abaixo de 30%, mais preferivelmente abaixo de 20% e ainda mais de preferência abaixo de 15. Em uma determinada modalidade particular para as quais a preferência às vezes pode ser dada, a composição de polímero (C) é essencialmente livre, ou completamente livre de qualquer poliarileno (P3).

[0027] Quando poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) é inferior a 1, de preferência abaixo de 0,8, mais de preferência abaixo de 0,6 e mais de preferência abaixo de 0,4. O peso total da poli(aril éter sulfona) (P4), com base no peso total da composição de polímero (C), pode vantajosamente ser acima de 1%, de preferência acima de 3%, e mais, de preferência acima de 5%. Por outro lado, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4), com base no peso total da composição de polímero (C), pode vantajosamente ser abaixo de 35%, de preferência abaixo dos 30%, mais preferencialmente abaixo de 20% e ainda mais preferencialmente abaixo de 15. Em

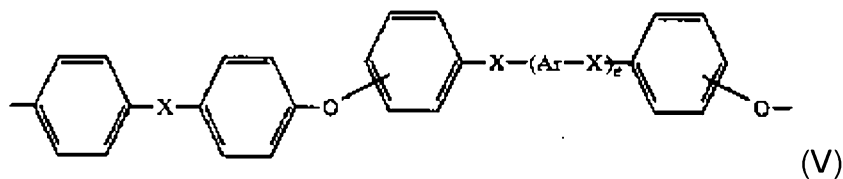
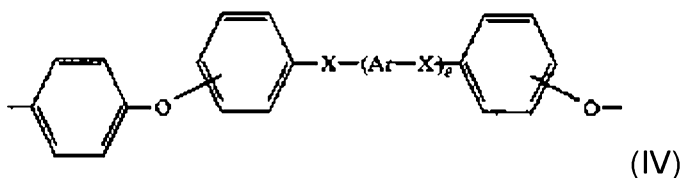
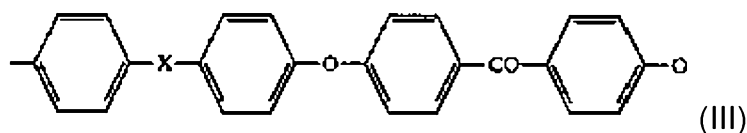
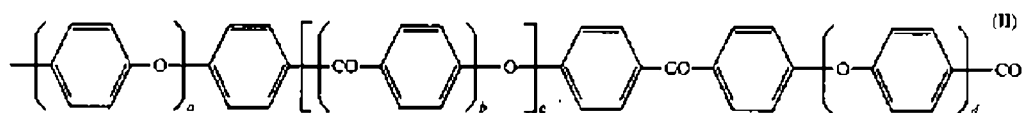
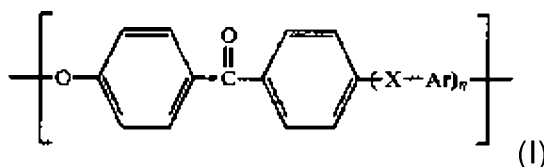
uma determinada modalidade particular as quais a preferência às vezes pode ser dada, a composição de polímero (C) é essencialmente livre, ou completamente livre de qualquer poli(aril éter sulfona).

[0028] A poli(aril éter cetona) (P1)

[0029] Como previamente mencionado, a composição de polímero (C) contém pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1).

[0030] Para o propósito da presente invenção, o termo “poli(aril éter cetona)” destina-se a denotar qualquer polímero, geralmente um policondensado, dos quais mais de 50 % em peso das unidades recorrentes são unidades recorrentes (RI) de uma ou mais fórmulas que contenham pelo menos um grupo arileno, pelo menos um grupo éter (-O-) e pelo menos um grupo cetona [-C(=O)-], a dita uma fórmula sendo livre de grupo sulfona [-S(=O)₂-].

[0031] De preferência, as unidades recorrentes (RI) são escolhidas a partir de:



onde:

- Ar é independentemente um radical aromático divalente selecionado de fenileno, bifenileno ou naftileno,

- X é independentemente O, C(=O) ou uma ligação direta,

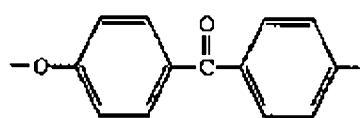
- n é um inteiro de 0 a 3,

- b, c, d, e são 0 ou 1,

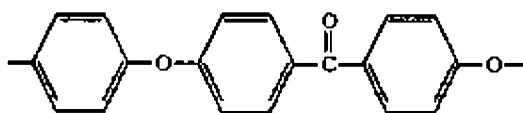
- a é um número inteiro de 1 a 4, e

- de preferência, d é 0 quando b é 1.

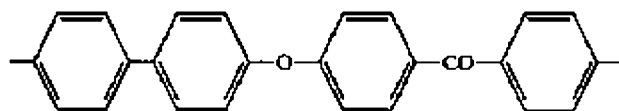
Mais de preferência, as unidades recorrentes (RI) são escolhidas a partir de:



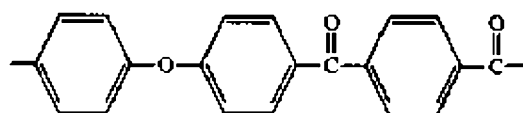
(VI)



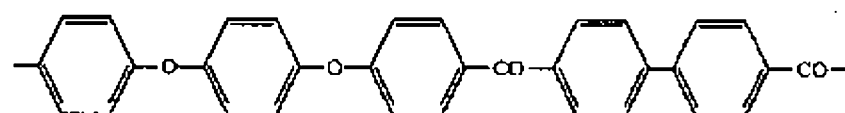
(VII)



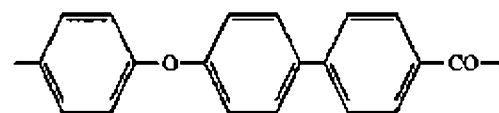
(VIII)



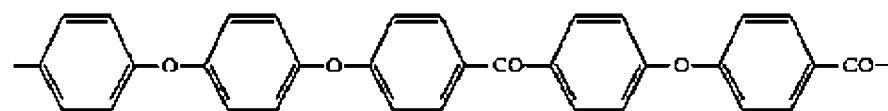
(IX)



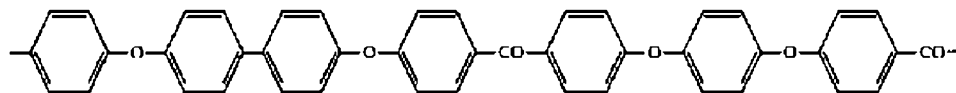
(X)



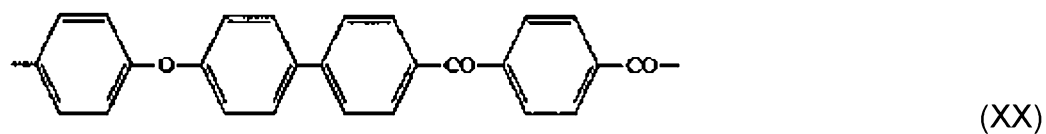
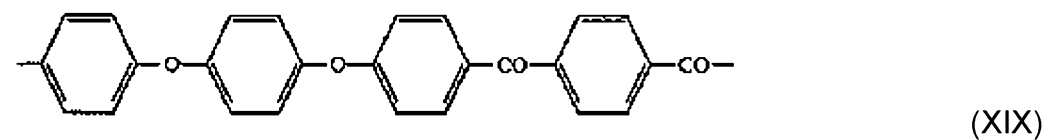
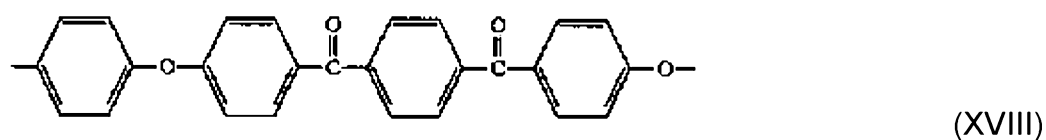
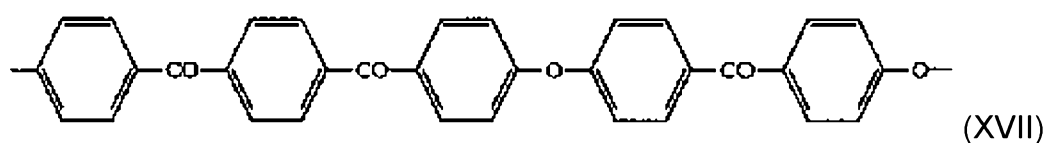
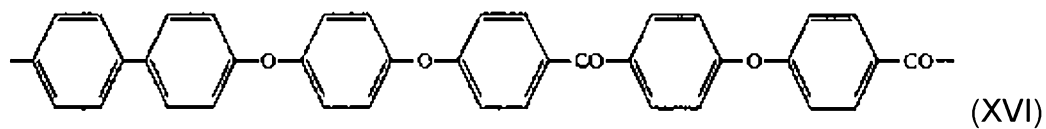
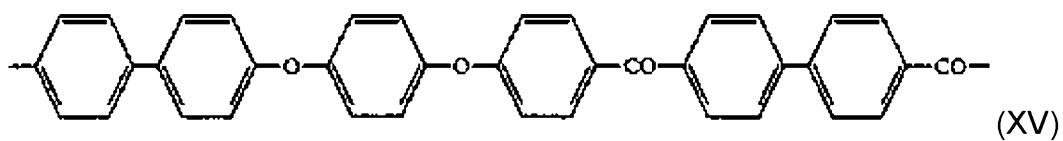
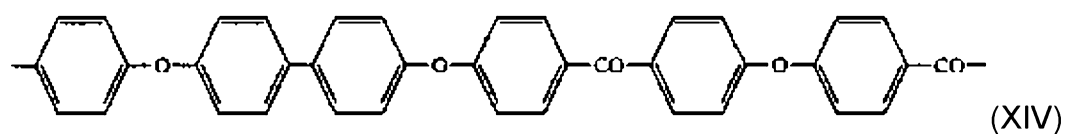
(XI)



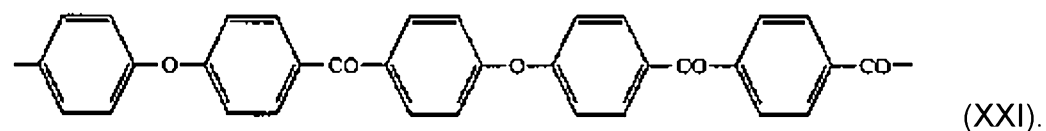
(XII)



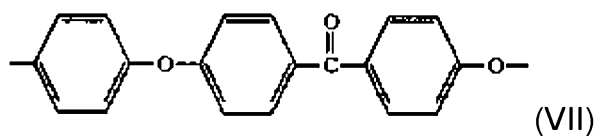
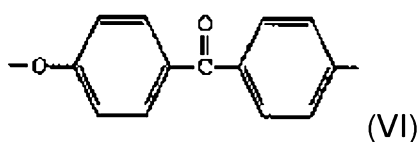
(XIII)

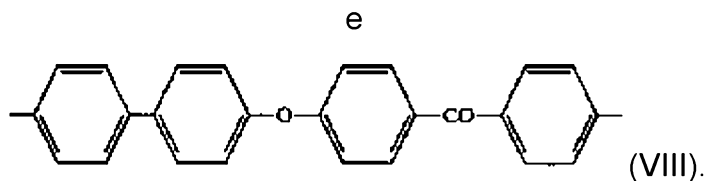


e

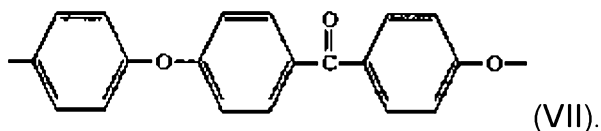


[0032] Ainda mais preferivelmente (RI) são escolhidas a partir de:





[0033] Mais preferivelmente, unidades recorrentes (RI) são:



[0034] Para o propósito da presente invenção, uma poliéterétercetona destina-se a denotar qualquer polímero dos quais mais de 50 % em peso das unidades recorrentes são unidades recorrentes (RI) de fórmula (VII).

[0035] A poli(aril éter cetona) (P1) pode ser notadamente um homopolímero; pode também ser um copolímero em bloco, alternado ou randômico. Quando a poli(aril éter cetona) (P1) é um copolímero, ele pode conter, nomeadamente (i) unidades recorrentes (RI) de pelo menos duas fórmulas diferentes, escolhidas a partir de fórmulas (VI) a (XXI), ou (ii) unidades recorrentes (RI) de uma ou mais fórmulas (VI) a (XXI) e as unidades recorrentes (RI*) diferentes das unidades recorrentes (RI).

[0036] De preferência, mais de 70 % em peso, mais preferivelmente mais de 85 % em peso de unidades recorrentes de poli (aril éter cetona) (P1) são unidades recorrentes (RI). Ainda mais preferivelmente, essencialmente todas as unidades recorrentes da poli(aril éter cetona) (P1) são unidades de retorno (R1). Mais preferivelmente, todas as unidades recorrentes da poli(aril éter cetona) (P1) são unidades de retorno (R1).

[0037] Excelentes resultados foram obtidos quando a poli(aril éter cetona) (P1) era um homopolímero de poliéterétercetona, ou seja, um polímero em que praticamente todas, se não todas, as unidades recorrentes são de fórmula (VII).

[0038] A poli(aril éter cetona) (P1) tem uma viscosidade reduzida (RV) de vantajosamente pelo menos 0,55 dl/g, de preferência de pelo menos 0,70 dl/g, e mais preferivelmente de pelo menos 1,05 dl/g; além disso, o RV da poli(aril éter cetona) (P1) é vantajosamente de no máximo 1,50 dl/g, e de preferência de no

máximo 1,35 dl/g, e mais preferivelmente de no máximo 1,25 dl/g. A viscosidade reduzida (RV) é medida em 95-98% de ácido sulfúrico ($d = 1,84 \text{ g/ml}$) em uma concentração de poli(aril éter cetona) de 1 g/100 ml. A medição é realizada através um viscosímetro Cannon-Fleske n° 50. RV é medido a 25° C em um tempo inferior a quatro horas após dissolução, para limitar a sulfonação.

[0039] A poli(aril éter cetona) (P1) pode ser preparada por qualquer método.

[0040] Um método bem conhecido na técnica compreende a reação de uma mistura substancialmente equimolar de pelo menos um bisfenol A e pelo menos um composto de dihalobenzoid ou pelo menos um composto halofenol como descrito na patente canadense n° 847.963. Bisfenóis preferidos em tal processo são a hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenil e 4,4'-dihidroxibenzofenona; compostos preferidos de dihalobenzoid em tal processo são 4,4'-difluorobenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona e 4-cloro-4'-fluorobenzofenona; compostos preferidos de halofenóis em tal processo são 4-(4-clorobenzoil)fenol e (4-fluorobenzoil)fenol. Assim, homopolímeros PEEK podem notadamente ser produzidos pelo processo nucleofílico, tal como descrito na, por exemplo, patente US n° 4.176.222, todo o conteúdo do qual é aqui incorporado por referência.

[0041] Outro método bem conhecido na técnica para produzir homopolímeros PEEK compreende eletrofilicamente polimerizar ácido fenoxifenoxibenzóico ou similares, usando um ácido alcano sulfônico como solvente e na presença de um agente de condensação, como o processo descrito na patente US 6.566.484, todo o conteúdo da qual está aqui incorporado por referência. Outras poli(aril éter cetona)s podem ser produzidas pelo mesmo método, a partir de outros monômeros que o ácido fenoxifenoxibenzóico, como aqueles descritos no pedido de patente US 2003/0130476, todo o conteúdo do qual está também aqui incorporado por referência.

[0042] Poli(aril éter cetona)s, incluindo poliéterétercetonas, são comercialmente disponíveis como KETASPIRE® e GATONE® da Solvay Advanced Polymers LLC; eles também são comercializados nomeadamente pela VICTREX.

[0043] O per(halo)fluoropolímero (P2)

[0044] Como mencionado anteriormente, a composição de polímero (C) contém pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2).

[0045] Para o propósito da invenção, um por material de per(halo)fluoropolímero destina-se a designar um ou mais per(halo)fluoropolímeros, ou seja, um ou mais polímeros de poliadição das quais pelo menos 98,0 % em peso das unidades recorrentes são derivadas de pelo menos um per(halo)fluoromonômero.

[0046] Para o propósito da invenção, um per(halo)fluoromonômero destina-se a denotar qualquer monômero etilenicamente insaturado compreendendo pelo menos dois átomos de carbono e pelo menos um átomo de flúor, e que está livre de átomo de hidrogênio diretamente ligado a um átomo de carbono (ou seja, ligados a um átomo de carbono através de uma única ligação C-H).

[0047] O per(halo)fluoromonômero pode ainda compreender, em adição ao átomo(s) de carbono e do átomo de flúor, pelo menos um átomo de halogênio diferente de flúor, assim, o per(halo)fluoromonômero pode ainda compreender pelo menos um átomo de cloro e/ou pelo menos um átomo de bromo, e/ou pelo menos um átomo de iodo. Alternativamente, o per(halo)fluoromonômero pode ser livre de átomo de halogênio diferente de flúor; quando essa condição for atendida, o per(halo) fluoromonômero é aqui chamado de “perfluoromonômero”.

[0048] O per(halo)fluoromonômero pode também compreender pelo menos um heteroátomo diferente de um átomo de halogênio; em particular, ele pode ainda incluir pelo menos um átomo de oxigênio, átomo de fósforo e/ou átomo de nitrogênio.

[0049] O per(halo)fluoromonômero pode também ainda compreender pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo; em particular, ele pode ainda compreender pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, um átomo de fósforo ou um átomo de nitrogênio. O caso sendo, o átomo de hidrogênio e o heteroátomo fazem parte de um grupo funcional tal como –OH, –NH₂, –C(=O)OH, –C(=O)NH₂, –SO₃H, –SO₂H, –PO₃H₂ ou –PO₂H₂. No entanto, é preferido que per(halo)fluoromonômero seja livre de qualquer átomo de hidrogênio.

[0050] O per(halo)fluoropolímero pode ser livre de unidades recorrentes

derivadas de pelo menos um outro monômero que o per(halo)fluoromonômero. Alternativamente, o per(halo)fluoropolímero pode ainda compreender até 2,0 % em peso de unidades recorrentes derivadas de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado que não seja um per(halo)fluoromonômero.

[0051] Como exemplos de monômeros etilenicamente insaturados, que não seja per(halo) fluoromonômeros, pode ser especialmente citados:

- etileno, propileno e mono-olefinas C₄-C₁₂,
- mono-olefinas perhalogenadas não fluorinadas tais como tetrabromoetileno e hexabromopropileno,
- mono-olefinas parcialmente fluorinadas tais como fluoreto de vinilideno e trifluoroetileno, e
- mono-olefinas não fluorinadas parcialmente halogenadas tais como o cloreto de vinilideno.

[0052] O per(halo)fluoropolímero pode designadamente ser um homopolímero, copolímero em bloco, alternado ou randômico.

[0053] De preferência, o per(halo)fluoropolímero (P2) é um politetrafluoroetileno.

[0054] Para o propósito da presente invenção, um politetrafluoroetileno destina-se a denotar qualquer per(halo)fluoropolímero (como acima definido), dos quais mais de 98,0 % em peso das unidades recorrentes são derivadas de tetrafluoroetileno. De preferência, mais de 98,5 % em peso, mais preferivelmente mais de 99,0 % em peso e ainda mais, de preferência mais de 99,5 % em peso de unidades recorrentes do politetrafluoroetileno podem ser derivadas de tetrafluoroetileno.

[0055] Em uma determinada modalidade, a qual a preferência pode ser atribuída, essencialmente todas as unidades recorrentes (ou mesmo todas as unidades recorrentes) de politetrafluoretileno são derivadas de tetrafluoroetileno, o politetrafluoroetileno pode ser qualificado como um “homopolímero”.

[0056] Em outra modalidade, a que a preferência pode ser dada, entre 0% e 2% em peso das unidades recorrentes de politetrafluoretileno são derivadas de um ou mais monômero(s) etilenicamente insaturado(s), com exceção de politetrafluoretileno. Na dita outra modalidade, de preferência entre 0% e 0,5 % em

peso das unidades recorrentes de politetrafluoretileno são derivadas de um ou mais monômero(s) etilenicamente insaturado(s), com exceção de politetrafluoretileno. Dito outro monômero(s) etilenicamente insaturado(s) pode ser qualquer um dos per(halo) fluoromonômeros outros que politetrafluoretileno previamente citados no presente documento, e/ou etileno, e/ou propileno, e/ou mono-olefina C₄-C₁₂ e/ou qualquer não fluorados, mono-olefinas peralogenadas e/ou mono-olefinas parcialmente fluoradas, e/ou qualquer não fluoradas, mono-olefinas parcialmente halogenadas; dito outro(s) monômero(s) etilenicamente insaturado(s) é(são) de preferência qualquer um do per(halo)fluoromonômeros outro que politetrafluoretileno previamente citado no presente documento; ainda, todas as preferências expressas aqui abaixo sobre a natureza do um, pelo menos per(halo)fluoromonômero a partir do qual as unidades recorrentes (R3) são derivadas, aplica-se, mutatis mutandis, para o momento em causa outro(s) monômero(s) etilenicamente insaturado(s), quando estes são também per(halo)fluoromonômeros.

[0057] O politetrafluoroetileno da presente invenção é vantajosamente selecionado do grupo do assim conhecido “politetrafluoroetilenos não fibrilantes”, também comumente referidos como “politetrafluoroetilenos de baixo peso molecular ou “politetrafluoroetilenos de baixa viscosidade de fusão”. O caso sendo, tem de preferência a estabilidade térmica, inércia química, lubricidade, e alta temperatura de fusão substancialmente idênticos aos politetrafluoroetilenos de alto peso molecular tendo tipicamente um peso molécula numérico médio acima de 2.000.000.

[0058] O politetrafluoroetileno da presente invenção tem um peso molecular numérico médio vantajosamente abaixo de 1.000.000, de preferência abaixo de 700.000, e mais preferencialmente abaixo de 500.000. Por outro lado, tem um peso molecular numérico vantajosamente acima de 50.000. O peso molecular numérico médio do politetrafluoretileno é geralmente calculado através da medição da quantidade total Ng (expressa em moles/kg) dos grupos de extremidade de politetrafluoretileno –CF₂COOH e –CF₂COF, determinada por espectroscopia FT-IR. O peso molecular numérico médio (Mn) é calculado através da seguinte fórmula $Mn = 2\,000/Ng$. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), pode também ser usado.

[0059] O politetrafluoroetileno da presente invenção tem vantajosamente uma viscosidade de fusão inferior a 10^4 Pa.s, medida a 372° C em conformidade com o procedimento ASTM D1239-52T modificado conforme descrito na Pat. US nº 4.380.618, todo o conteúdo do ASTM D1239-52T e da Pat. US nº 4.380.618 sendo aqui incorporados por referência.

[0060] O politetrafluoroetileno pode ser obtido diretamente pela técnica de polimerização, como descrito no exemplo 1 da Pat.US n ° 5.223.343, todo o conteúdo do que está aqui incorporado por referência.

[0061] Alternativamente, o politetrafluoroetileno pode ser obtido a partir de um pó de um politetrafluoroetileno tendo um peso molecular numérico médio maior (doravante, o “politetrafluoroetileno de alto peso molecular”), através da irradiação disse pó com uma quantidade eficaz de raios gama e/ou feixe de elétrons, de modo a diminuir o peso molecular de numérico médio do politetrafluoretileno de alto peso molecular abaixo a um valor abaixo de 1.000.000, de preferência abaixo de 700.000, e mais, de preferência abaixo de 500.000, obtendo um pó irradiado do politetrafluoroetileno como acima especificado. O politetrafluoretileno de alto peso molecular numérico médio tem tipicamente um peso molecular numérico médio acima de 2.000.000, e é normalmente polimerizado por um processo de polimerização em emulsão ou suspensão. Com o processo de polimerização em emulsão, um látex que compreende essencialmente partículas esféricas sub-micrométricas do politetrafluoroetileno de alto peso molecular numérico médio, emulsionado em um meio de dispersão (normalmente, água) é geralmente obtido. Após a coagulação das partículas sub-micrométricas, um pó composto de partículas com um diâmetro de volume ponderado médio, $D(4,3)$ de a partir de $100\text{ }\mu\text{m}$ a $500\text{ }\mu\text{m}$ micron, medido pelo espalhamento dinâmico de luz (DLS), utilizando um equipamento DLS convencional (tal como MALVERN Mastersizer 2000), é geralmente obtido. Dito pó de politetrafluoroetileno de alto peso molecular numérico médio é, então, em geral, irradiado com raios gama, obtendo-se um pó irradiado de politetrafluoroetileno de baixo peso molecular. O pó irradiado do politetrafluoroetileno de baixo peso molecular é depois moído para a obtenção de sólidos finamente

divididos conforme detalhado abaixo.

[0062] Com o processo de polimerização em suspensão, um pó composto de partículas com um diâmetro de volume ponderado médio $D(4,3)$ de a partir de 1,0 mm a 10,0 mm, como medido pelo DLS usando um equipamento DLS convencional (tal como MALVERN Mastersizer 2000), é geralmente obtido. Ditos pós são em geral irradiados com feixes de elétrons, obtendo-se assim um pó irradiado de politetrafluoroetileno de baixo peso molecular. O pó irradiado do politetrafluoroetileno de baixo peso molecular é depois moído para a obtenção de sólidos finamente divididos conforme detalhado abaixo.

[0063] O politetrafluoroetileno está vantajosamente sob a forma de sólidos finamente divididos, e depois é comumente referido como “PTFE micronizado”. Os sólidos finamente divididos ter um diâmetro de volume ponderado médio $D(4,3)$, de preferência inferior a 100 μm , mais preferivelmente menor de 20 μm , ainda mais preferivelmente menor do que 15 μm , e mais preferivelmente menor de 10 μm medido pelo DLS usando um equipamento de DLS convencional (tais como MALVERN Mastersizer 2000).

[0064] O politetrafluoroetileno tem de preferência estabilidade térmica, inércia química, lubrificação, e alta temperatura de fusão similar ao politetrafluoroetilenos de alto peso molecular.

[0065] O politetrafluoroetileno da presente invenção é vantajosamente não processável por fusão. Para efeitos da presente invenção, o termo “não-processável por fusão” significa que o politetrafluoretileno não possa ser facilmente transformado (ou seja, fabricado em artigos conformados tais como películas, fibras, tubos, revestimentos de fios e similares) por métodos convencionais de extrusão em fusão, injeção ou meios de vazamento. A não processabilidade em fusão do politetrafluoretileno é geralmente relacionada com a sua bastante elevada viscosidade dinâmica, medida a uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} e em uma temperatura que ultrapassa o seu ponto de fusão de aproximadamente 30°C [de preferência, a uma temperatura igual ao ponto de fusão do politetrafluoroetileno + $(30 \pm 2^{\circ}\text{C})$], com um reômetro de deformação controlada: que a alta viscosidade

dinâmica é normalmente de pelo menos 10^6 Pa.s. Como é conhecido por técnico no assunto, politetrafluoroetileno tem em geral tem ponto de fusão não facilmente perceptível; seu ponto de fusão teórico, medido por DSC a uma taxa de aquecimento de 10°C/min (ASTM D 3418) é geralmente de cerca de 328°C , e politetrafluoretileno geralmente começa a decompor-se em cerca de 400°C ; mesmo com uma temperatura tão elevada, politetrafluoroetileno permanece geralmente em um estado rígido tipo em gel, que o impede de ser facilmente processado por extrusão em fusão convencional, injeção ou meios de vazamento.

[0066] Politetrafluoroetilenos não fibrilados ALGOFLON[®] L 206 e L 203 PTFE e POLYMIST[®], disponíveis de Solvay Solexis, S.p.A., são especialmente adequados para uso como o politetrafluoretileno. Outros politetrafluoroetilenos não fibrilados especialmente adequados estão comercialmente disponíveis, nomeadamente, da DuPont como Zonyl[®] (por exemplo, Zonyl[®] MP1600), e da Daikin Industries, Ltd. Como LUBLON[®] (por exemplo, LUBLON[®] L-5).

[0067] O poliarileno (P3)

[0068] Poliarilenos foram descritos na EP2008/053383, todo o conteúdo do qual é aqui incorporado.

[0069] Para o propósito da presente invenção, um poliarileno (P3) destina-se a denotar qualquer polímero da qual mais de 50% em peso das unidades recorrentes são unidades recorrentes (R3) de uma ou mais fórmulas consistindo de um grupo arileno opcionalmente substituído, desde que dito grupo arileno opcionalmente substituído está ligado por cada uma das suas duas extremidades a dois outros grupos arilenos opcionalmente substituídos por uma ligação C-C direta.

[0070] O poli(aril éter sulfona) (P4)

[0071] Poli(aril éter sulfona)s foram descritas na EP2008/053391, todo o conteúdo do qual é aqui incorporado.

[0072] Para efeitos da invenção, uma poli(aril éter sulfona) (P4) destina-se a denotar qualquer polímero, geralmente um policondensado, dos quais mais de 50% em peso das unidades recorrentes de unidades recorrentes (R4) de uma ou mais fórmulas que contêm pelo menos um grupo arileno, pelo menos um e pelo menos

um grupo éter (-O) e pelo menos um grupo sulfona [-S(=O)₂ -].

[0073] Ingredientes opcionais da composição de polímero (C)

[0074] Embora a composição de polímero (C) contém uma grande quantidade de poli(aril éter cetona) (P1), a camada (L) da qual a composição de polímero (C) é constituída, tem surpreendentemente uma muito boa capacidade de deformação sob carga . Assim, a composição de polímero (C) não necessita incorporar mais um aditivo, tal como uma fibra, com a finalidade de aumentar suas capacidades de deformação sob a carga. Consequentemente, a composição de polímero (C) pode ser livre de fibras (F).

[0075] No entanto, a composição de polímero (C) pode conter pelo menos uma fibra (F), geralmente em pequena quantidade, essencialmente para outra finalidade do que aquela de aumentar a capacidade de deformação sob carga da camada (L). Por exemplo, uma quantidade geralmente baixa de fibras (F) pode ser usada vantajosamente para aumentar a resistência ao atrito e resistência ao desgaste da composição do polímero ©. Conforme utilizado aqui, uma baixa quantidade de fibras (F) significa em geral de no máximo 10% ou 7% com base no peso total da composição de polímero (C); quantidades de fibras (F), pelo menos de 1%, 2%, 3 % ou 5%, com base no peso total da composição de polímero (C), provaram ser eficazes para aumentar substancialmente a resistência ao atrito e resistência ao desgaste da composição do polímero (C).

[0076] Em pouco raros casos em que as capacidades de deformação sob carga extremamente alta são necessárias, uma maior quantidade de fibras (F) pode ser incorporada à composição. Esta quantidade de maior peso geralmente não excede 30%. Quantidades em peso totais de fibra (F) acima de 10%, até 30%, com base no peso total da composição de polímero (C), podem ser usadas.

[0077] O técnico no assunto irá reconhecer facilmente a fibra (F) que se encaixa melhor a sua composição e utilidade abrangida. Geralmente, a fibra (F) é escolhida em função da sua natureza química, o seu comprimento e diâmetro.

[0078] Exemplos não limitativos das fibras adequadas incluem fibras de vidro, amianto, fibras de carbono gráfico tendo alguns delas, possivelmente, um teor de

grafite de pelo menos 99%, fibras de carbono amorfo, fibras de carbono com base em passo, fibras de carbono com base em PAN, fibras sintéticas poliméricas, fibras de alumínio, fibras de silicato alumínio, óxido de metais de tais fibras de alumínio, fibras de titânio, fibras de magnésio, as fibras de lã de rocha, fibras de aço, fibras de carboneto de silício, fibras de boro, e suas misturas.

[0079] De preferência, a fibra (F) é escolhida a partir de fibras de vidro e fibras de carbono. Fibras de carbono, especialmente fibras de carbono com um teor de grafite de pelo menos 99%, são particularmente eficazes como aditivo antifricção, aditivo anti-desgaste.

[0080] A fibra (F) tem muitas vezes um diâmetro de preferência entre 1 µm e 50 µm. Seu comprimento é geralmente entre 50 µm e 50 µm.

[0081] A fibra (F) é de preferência formulada com um dimensionamento a alta temperatura, uma vez que dito dimensionamento a alta temperatura fornece a adesão interfacial superior com polímeros que exigem geralmente serem processados em altas temperaturas.

[0082] A composição de polímero (C) pode ainda compreender pelo menos um aditivo antifricção e/ou antidesgaste não fibroso, não polimérico, geralmente em uma quantidade em peso total que não exceda 15%, com base no peso total da composição de polímero (C). Aditivos anti-fricção e/ou anti-desgaste não fibrosos, não poliméricos apropriados incluem o pó de grafite, dissulfeto de molibdênio, chumbo, óxido de chumbo, óxido de zinco, borato de zinco, dióxido de titânio e suas misturas. A quantidade de peso total do aditivo anti-fricção e/ou anti-desgaste não fibroso, não polimérico pode ser de pelo menos 1%, 2%, 3% ou 5%, com base no peso total da composição de polímero (C), além disso, pode ser de no máximo 10% ou 7%.

[0083] A composição de polímero (C) pode ainda incluir pelo menos um polímero (P5), outros além dos polímeros (P1) a (P4). A quantidade de peso total do polímero (P5), com base no peso total da composição de polímero (C), é geralmente inferior a 30%, a quantidade de peso total do polímero (P5), com base no peso total da composição de polímero (C), pode ser de no máximo 25%, 20%, 15% ou 10%. Além

disso, pode ser de pelo menos 1%, 2%, 3%, 5% ou 10%, com base no peso total da composição de polímero (C).

[0084] Expressado de outro modo, o peso total do polímero (P5), com base no peso total dos polímeros da composição do polímero © é também geralmente inferior a 30%, a quantidade de peso total do polímero (P5), com base no peso total dos polímeros da composição do polímero ©, pode ser de no máximo 25%, 20%, 15% ou 10%, e de pelo menos 1%, 2%, 3%, 5% ou 10%. Tal polímero adicional (P5) pode ser útil, nomeadamente para o ajuste fino das propriedades da composição de polímero (C) com os requisitos da camada (L). O polímero (P5) podem ser selecionado a partir de um primeiro grupo consistindo de poli(sulfetos de fenileno), todos os poliésteres aromáticos, polftalamidas e poliamidas obtidas pela reação de policondensação da meta-xilileno diamina com um diácido alifático, e suas misturas. O polímero (P5) também pode ser selecionado a partir de outro grupo consistindo de certos polímeros amorfos, em particular policarbonatos .

[0085] A composição de polímero (C) pode ainda conter ingredientes convencionais de composições de poli (aril éter cetona) e per(halo)fluoropolímero, incluindo agentes lubrificantes, estabilizadores de calor, agentes anti-estáticos, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, negro de fumo, sequestrantes de ácido, tais como MgO, estabilizadores, ou seja, óxidos e sulfetos de metais, tais como óxido de zinco e sulfeto de zinco, antioxidantes, agentes retardantes de chama e supressores de fumaça.

[0086] A composição de polímero (C) é vantajosamente preparada por qualquer método convencional de mistura. Um determinado método (m_1), a qual a preferência não é geralmente dada, compreende a introdução da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2) através de alimentadores separados em uma extrusora

[0087] (nesse sentido, nenhuma mistura seca da poli(aril éter cetona) (P1) com o per(halo) fluoropolímero (P2) é operado), em seguida, extrudando a poli(aril éter cetona) (P1) e o per(halo) fluoropolímero em fios, e cortando os fios em pelotas.

[0088] Outro método (m_2), a qual a preferência é geralmente dada, compreende:

- fornecer a poli(aril éter cetona) (P1) em forma de pó e/ou na forma

granular;

- fornecer o per(halo)fluoropolímero (P2) em forma de pó e / ou na forma granular,
- misturar a seco pelo menos parte da poli(aril éter cetona) (P1) com pelo menos parte do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar uma mistura (M12);
- introduzir a mistura (M12) em uma extrusora através de um alimentador (F12);
- introduzir a parte da mistura não seca da poli(aril éter cetona) (P1), se houver, na extrusora através de um alimentador (F1), outro que o alimentador (F12);
- introduzir parte de mistura não-seca mista do per(halo)fluoropolímero (P2), se houver, na extrusora através de um alimentador (F2), outro que os alimentadores (F1) e (F 12);
- extrudar a composição de polímero (C) em fios, e
- cortar os fios em pelotas.

[0089] De acordo com o dito método preferido (m₂):

- a poli(aril éter cetona) (P1) é de preferência fornecida na forma de pó;
- o per(halo)fluoropolímero (P2) é de preferência fornecido na forma de pó;
- a mistura seca é de preferência obtida utilizando um misturador mecânico;
- a mistura seca é de preferência obtida por mistura por queda, por exemplo, em um tambor de aço que fazem parte de um misturador mecânico, o misturador por queda geralmente ocorre por pelo menos 1 min, de preferência pelo menos 5 min, mais preferivelmente pelo menos 10 min, e ainda mais de preferência pelo menos 20 minutos,
- sobre as quantidades de poli(aril éter cetona) (P1) e per(halo)fluoropolímero (P2) misturados a seco:
 - normalmente, de 5% em peso a 100% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) são misturadas a seco, por exemplo, misturadas por queda, com de 5% em peso a 100% em peso do

per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12);

■ em uma primeira modalidade preferida, de 50% em peso a 100% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), são misturadas a seco, por exemplo, misturadas por queda, com 50% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12), mais preferivelmente, de 90% em peso a 100% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), misturada a seco, por exemplo, misturadas por queda, com de 90% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12); ainda mais de preferência, a poli(aril éter cetona) (P1) é misturada a seco, por exemplo, misturada por queda, com o per(halo)fluoropolímero (P2), ou seja, o todo de poli (aril éter cetona) (P1) e o todo do per(halo)fluoropolímero (P2) são misturados a seco um com o outro; ainda de outra forma dito, não há poli(aril éter cetona) (P1) não misturada a seco e não há per(halo)fluoropolímero (P2) não misturado a seco;

■ em outra modalidade preferida, o que geralmente é bem adequado quando o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), é superior a 70% (e, especialmente, quando é de pelo menos 80% ou de pelo menos 85%), a partir de 5% em peso a 95% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), são misturados a seco, por exemplo, misturados por queda, com 50% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo) fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12); mais preferivelmente, a partir de 10% em peso a 50% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), são misturados a seco, por exemplo, misturados por queda, com de 90% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12); ainda mais, de

preferência, a partir de 15% em peso a 35% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), são misturados a seco, por exemplo, misturados por queda, com o per(halo)fluoropolímero (P2) [entender: com toda a per(halo) fluoropolímero (P2)], de modo a formar a mistura (M12); no caso em apreço, não há, portanto, per(halo) fluoropolímero (P2) não misturado a seco.

[0090] O método preferido (m_2) para a preparação da composição de polímero (C) usado para a fabricação da camada de polímero (L) do tubo flexível (fP) não é somente benéfico quando uma camada de polímero de um tubo flexível é realmente fabricado a partir da composição de polímero (C), mas também quando a composição de polímero (C) é usado para a fabricação de muitos outros artigos conformados, em particular quando é usado para fabricação de essencialmente a maioria dos artigos em duas dimensões, tais como películas, fibras e revestimentos. Assim, um aspecto particular da presente invenção é dirigido a um método para preparar uma composição de polímero (C) adequada para a fabricação de pelo menos uma camada de polímero (L) de um tubo flexível (fP) (doravante, o “método inventado (m_{vm})”), disse que a composição de polímero (C) compreendendo:

- pelo menos uma poli (aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2), e
- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e
- opcionalmente pelo menos uma poli(aril éter sulfona) (P4),

onde, se o poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C) é superior a 50%, e no qual, se a poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) a razão é inferior a 1, dito método compreendendo:

- fornecer a poli(aril éter cetona) (P1) em forma de pó e/ou na forma granular;
- fornecer o per(halo)fluoropolímero (P2) em forma de pó e / ou na forma granular,
- misturar a seco pelo menos parte da poli(aril éter cetona) (P1) com pelo

menos parte do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar uma mistura (M12);

- introduzir a mistura (M12) em uma extrusora através de um alimentador (F12);
- introduzir a parte da mistura não seca da poli(aril éter cetona) (P1), se houver, na extrusora através de um alimentador (F1), outro que o alimentador (F12);
- introduzir parte de mistura não-seca mista do per(halo)fluoropolímero (P2), se houver, na extrusora através de um alimentador (F2), outro que os alimentadores (F1) e (F 12);
- extrudar a composição de polímero (C) em fios, e
- cortar os fios em pelotas.

[0091] Obviamente, todos os detalhes e preferências em relação ao método (m_2), incluindo todos os detalhes e preferências sobre a composição de polímero (C) propriamente dita, pode ser aplicada, mutatis mutandis, para o método inventado (m_{inv}), de acordo com dito aspecto particular da presente invenção.

[0092] Sem estar vinculado a qualquer teoria, o requerente acredita que as propriedades melhoradas exibido pela composição de polímero (C), pela camada de polímero (L) e, ao final, pelo tubo flexível (fP), quando a composição de polímero (C) é preparada pelo método inventado (m_{inv}), resultado do fato de que disse que inventou o método (m_{inv}), quando comparado com outros métodos tais como o método (m_i), permite uma dispersão mais homogênea do per(halo)fluoropolímero (P2) na poli(aril éter cetona) (P1), quando a poli(aril éter cetona) (P1) forma a matriz de composição do polímero ©, e, reciprocamente, para uma dispersão mais homogênea da poli(aril éter cetona) (P1) no per(halo)fluoropolímero (P2), quando o por(halo)fluoropolímero (P2) forma a matriz da composição de polímero. Assim, ainda outro aspecto particular da presente invenção é direcionado a uma composição de polímero adequada para a fabricação de pelo menos uma camada de polímero (L) de um tubo flexível (fP) [a seguir, a composição de polímero inventado (C_{inv})], dita composição de polímero compreendendo:

- pelo menos uma poli (aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2), e

- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e
- opcionalmente pelo menos uma poli(aril éter sulfona) (P4),

onde, se o poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C) é superior a 50%, e no qual, se a poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) a razão é inferior a 1, e

em que a poli(aril éter cetona) (P1) e o per(halo)fluoropolímero (P2) são distribuídos de maneira substancialmente homogênea na composição de polímero.

[0093] Preferencialmente, a poli(aril éter cetona aril) (P1) e o per(halo)fluoropolímero (P2) são distribuídos de uma maneira essencialmente homogênea na composição de polímero (C_{inv}). Mais preferivelmente, a poli(aril éter cetona) (P1) e per(halo)fluoropolímero (P2) são distribuídos de forma homogênea na composição de polímero (C_{inv}).

[0094] A homogeneidade da distribuição da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2) na composição de polímero (C_{inv}), geralmente é avaliado em uma escala microscópica. Para isso, um ou mais microscópio(s) é(são) geralmente utilizados, e um ou mais fotografia(s) de impressão rígida(s) é (são) vantajosamente tomadas a partir das imagens observadas ao microscópio(s). Um, dois, três ou mais fotografias podem ser tiradas a uma dada ampliação. De preferência, fotografias impressão duras sejam tomadas em diferentes ampliações, variando geralmente de cerca de 10 x para cerca de 10.000 x. Um microscópio óptico equipado com instalações de polarização da luz, como os microscópios ópticos comercializados pela WILD, é vantajosamente usado para cobrir as ampliações mais baixas, ou seja, tipicamente de cerca de 10 x para cerca de 125 x; microscópios WILD não são geralmente equipados com facilidades de contraste de fase. Outros microscópios ópticos, que são equipados com facilidades de contraste de fase e com uma câmera CCD, tal como um microscópio óptico Reichart-Jung Polyvar™, permite ampliações intrínsecas que variam de 10 x 40 x, para que, no momento da aquisição das imagens pela câmera CCD e impressão das fotografias

de impressão rígida (2 imagens por página), resulta em ampliações finais sobre a fotografias de impressão rígida variando de cerca de 315 x a cerca de 1.250 x; no modo de luz polarizada, fotografias de impressão rígida tendo uma ampliação tão baixa como cerca de 125 x pode ainda ser obtida utilizando o mesmo microscópio óptico Reichart-Jung™ Polyvar ou semelhante. Um microscópio eletrônico de transmissão, tal como um microscópio ZEISS EM910™, é vantajosamente usado para as maiores ampliações; quando equipado, respectivamente, com uma grade de malha 100 ou uma grade de malha 300, esta permite uma ampliação nos negativos das fotografias tão baixa como cerca de 400 x ou cerca de 700 x, correspondendo a ampliações nas cópias impressas rígidas de, respectivamente, cerca de 1.200 x ou cerca de 2.100 x. Naturalmente, um microscópio eletrônico de transmissão, tal como o microscópio ZEISS EM910™, também é usado apropriadamente para ampliações maiores, aqui geralmente até cerca de 10.000 x nas impressões duras (mas, fotografias de impressão rígidas com ampliações ainda maiores, por exemplo, até cerca de 25.000 x ou 50.000 x, podem ainda ser tomadas quando úteis. Fotografias de impressão duras são de preferência tiradas em 2 diferentes ampliações ou mais, de preferência em 4 diferentes ampliações ou mais, ainda mais, de preferência em 6 diferentes ampliações ou mais, cada ampliação difere de preferência das demais por um fator de pelo menos duas, possivelmente, pelo menos, 3 ou de pelo menos 5.

[0095] Obviamente, todos os detalhes e preferências relacionadas à composição de polímero (C) usado para a fabricação da camada de polímero (L) do tubo flexível (fP) pode ser aplicada, mutatis mutandis, para a composição de polímero inventado (C_{inv}), de acordo com dito outro aspecto particular da presente invenção. Reciprocamente, a composição de polímero (C) vantajosamente possui todos os atributos da composição do polímero (C_{inv}) e, então, por exemplo, a poli(aril éter cetona) (P1) e o per (halo)fluoropolímero (P2) são vantajosamente distribuídos de maneira substancialmente homogênea na composição de polímero (C).

[0096] Exemplo de preparação de uma composição de polímero (C)

[0097] KetaSpire® KT-820P PEEK é um homopolímero de poli(éter éter cetona)

de baixa fluidez puro comercialmente disponível da Solvay Advanced Polymers LLC.

[0098] Polymist® F5A PTFE é um politetrafluoretileno não fibrilar comercialmente disponível de Solvay Solexis, Inc.

[0099] 90 pep (partes em peso) de KetaSpire® KT-820P PEEK e 10 pep (partes por peso) de Polymist® F5A PTFE foram misturados em queda em um tambor de aço por 30 minutos antes da alimentação a uma extrusora.

[00100] A extrusora era uma extrusora Coperion ZSK-40 de encastramento de rosca dupla co-rotativa tendo 12 seções de barril para uma L/D (razão comprimento sobre diâmetro) igual a 48. Descarga a vácuo era a seção do barril 10.

[00101] As condições de composição da mistura 90/10 de PEEK/PTFE são detalhados na Tabela 1.

[00102] Tabela 1

	Ponto de ajuste (°C)	Leituras reais
Temperatura do tambor 1	Sem aquecimento	-
Temperatura do tambor 2	340	246
Temperatura do tambor 3	350	335
Temperatura do tambor 4	350	329
Temperatura do tambor 5	350	347
Temperatura do tambor 6	350	350
Temperatura do tambor 7	350	351
Temperatura do tambor 8	350	348
Temperatura do tambor 9	350	350
Temperatura do tambor 10	355	354
Temperatura do tambor 11	355	355
Temperatura do tambor 12	360	362
Temperatura do adaptador do molde	365	360
Temperatura de fusão (°C), sonda portátil	---	405

Pressão do molde (kPa)	---	1096
Torque da extrusora (%)	---	67
Velocidade do parafuso (em mm de Hg)	200	200
Vácuo (em mm de Hg)	---	27
Razão de transferência	125	125

[00103] Propriedades da mistura assim compostas foram comparadas a aquelas apresentadas pelo lote do KetaSpire® PEEK KT-820P puro que foi usado para preparar a mistura.

[00104] As propriedades mecânicas foram testadas de acordo com as normas ASTM usando corpos de prova de espessura de 0,3175 cm (1/8 de polegadas). Para os testes de tração, corpos de prova Tipo 1 de 21,59 cm (8,5 polegadas) de comprimento foram empregados. Os vários testes ASTM foram utilizados:

- no que diz respeito à resistência à tração, módulo, alongamentos e quebra de rendimento: ASTM D 638;
- no que diz respeito à resistência à flexão e módulo: ASTM D 790;
- no que diz respeito ao impacto Izod com entalhe: ASTM D 256;
- no que diz respeito ao impacto Izod sem entalhe: ASTM D 4812.

[00105] A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi medida de acordo com a norma ASTM D 648. Para os testes de HDT, as amostras de teste foram aquecidas a 200° C por 2 horas antes do teste para assegurar que as amostras foram totalmente cristalizadas e livres de tensões do moldado.

[00106] A gravidade específica foi medida de acordo com a norma ASTM D 792.

[00107] Os resultados para as propriedades listadas acima são apresentados na Tabela 2.

[00108] A viscosidade de fusão foi medida a 400°C e várias taxas de cisalhamento variando de 100 s⁻¹ a 10.000 s⁻¹, de acordo com o método ASTM D 3835. Os resultados são apresentados na Figura 3:

- o eixo vertical é para as medições da viscosidade de fusão, expressa em poises;

- o eixo horizontal é para a taxa de cisalhamento, expressa em s^{-1} ;
- a linha preta e losangos representam a viscosidade de fusão do controle do KetaSpir® KT-820P PEEK puro;
- a linha branca e os círculos representam a viscosidade de fusão da mistura 90/10 do KetaSpir® KT-820P PEEK/Polymist® F5A PTFE.

[00109] A viscosidade de fusão a 400°C e 1000 s^{-1} é ainda apresentada na Tabela 2 para a conveniência do leitor.

[00110] Tabela 2

Amostras	KetaSpir® KT-820P PEEK 100 pep (Controle)	KetaSpir® KT- 820P PEEK 90 pep Polymist® F5A PTFE 10 p/p
Propriedades		
Resistência limite à tração (kPa)	95147	87563
Módulo de tração (Gpa)	3,77	357
Alongamento limite de tração (%)	5,1	5,2
Alongamento de tração na quebra (%)	20 – 30	57
Resistência à flexão (kPa)	145479	133758
Módulo de flexão (MPa)	3709	3516
Izod entalhado (J/m)	79,5	169,6
Izod não entalhado (J/m)	Sem quebra	Sem quebra
HDT (°C)	156	155
Gravidade específica	1,30	1,349
Viscosidade de fusão a 400°C e 1000 s^{-1} (kPa-s)	0,44	0,17

[00111] A mistura PEEK/PTFE 90:10 mistura apresentou ductilidade, aumento de resistência ao impacto e muito menor viscosidade de fusão do que o controle do PEEK puro. Nomeadamente, por estas razões, é especialmente bem adequado para a fabricação de pelo menos uma camada de polímero (L), compreendido no tubo

flexível (fP), em conformidade com a presente invenção.

[00112] O tubo flexível (fP)

[00113] O tubo flexível da presente invenção [tubo flexível (fP)] é vantajosamente tubular.

[00114] O tubo flexível (fP) é adequado para o transporte de hidrocarbonetos, em particular o transporte de óleo bruto e/ou gás natural. No entanto, ele também pode ser usado vantajosamente para o transporte de fluidos além dos hidrocarbonetos, incluindo mas não limitado a ácidos, álcoois, cetonas e vapores corrosivos e gases.

[00115] O tubo flexível (fP) geralmente compreende uma seção circular oca, dentro do qual um fluido, tal como o hidrocarboneto, pode ser transportado. Assim, um aspecto particular da presente invenção é direcionado a um tubo flexível (fP) que compreende uma seção circular oca, através do qual um fluido é eficazmente sendo transportado.

[00116] O tubo flexível (fP) geralmente compreende uma pluralidade de camadas, tais como camadas de metal e camadas de polímero. Preferencialmente, pelo menos, algumas das camadas do tubo flexível (fP) são independentes umas das outras. Muito preferencialmente, todas as camadas do tubo flexível (fP) são independentes umas das outras. Tais camadas independentes não-ligadas são em uma certa medida capaz de se mover uma em relação à outra, de modo a permitir o tubo flexível (fP) dobrar.

[00117] O tubo flexível (fP) pode compreender uma ou mais camadas de polímero (L).

[00118] O tubo flexível (fP) pode compreender uma camada de polímero (L), que é a camada mais interna do mesmo (essa camada suscetível de estar em contato profundo com o fluido a ser transportado, por exemplo, hidrocarboneto, quando perfuração fora da costa).

[00119] O tubo flexível (fP) pode i compreender uma camada de polímero (L), que é a camada mais externa do mesmo (essa camada suscetível de estar em contato profundo com o ambiente externo por onde passa o tubo flexível, como a água do mar, quando perfuração fora da costa).

[00120] O tubo flexível (fP) pode compreender pelo menos uma camada de polímero (L), que é uma camada intermediária do mesmo. O tubo flexível (fP) pode incluir um, dois, três, quatro, ou mesmo mais camadas de polímero intermediário; em condições normais de trabalho do tubo flexível (fP), camadas intermediárias não são susceptíveis de estar em contato profundo com o fluido a ser transportado, nem com o ambiente externo.

[00121] Em uma modalidade preferida, o tubo flexível (fP) compreende pelo menos duas camadas de armadura de metal separadas por uma camada polimérica antidesgaste (L). Cada um das ditas folhas é preferencialmente produzida por enrolamento helicoidal de um elemento metálico longitudinal. Além disso, dita camada polimérica antidesgaste (L) que separa pelo menos duas folhas de armadura de metal é preferivelmente produzida por enrolamento helicoidal de uma fita composta da composição do polímero ©.

[00122] Em uma outra modalidade preferida, o tubo flexível (fP) compreende uma abóbada de pressão e uma camada de armadura de metal separada por uma camada polimérica antidesgaste (L). Dita abóbada de pressão é de preferência produzida por enrolamento helicoidal de um fio de metal perfilado, com um passo curto. Além disso, a referida camada polimérica antidesgaste (L) que separa a abóbada de pressão e a camada de armadura de metal é também, de preferência produzida por enrolamento helicoidal de uma fita composta da composição do polímero ©.

[00123] As duas modalidades acima podem ser combinadas.

[00124] De acordo com outro aspecto da mesma modalidade, a invenção fornece um método preferido para a produção do tubo flexível (fP), dito método sendo do tipo em que pelo menos dois elementos metálicos longitudinais são enrolados helicoidalmente em seqüência, de modo a formar duas camadas de armadura, fitas compostas da composição de polímero (C), sendo helicoidalmente enroladas entre ditas camadas de armadura de modo a formar a camada (L), dita camada (L) sendo uma camada antidesgaste. Além disso, e particularmente vantajosamente dita composição de polímero (C) é extrudada, assim simplificando o processamento do

material e em particular permitindo longas folhas finas serem formadas. Preferencialmente, ditas longas folhas finas são cortadas de modo a obter ditas fitas para que elas se encontrem em condições para instalá-las em um dispositivo de produção de tubos. Além disso, ditas as fitas são vantajosamente unidas de topo por soldadura ultra-sônica.

[00125] Outras características e vantagens da invenção surgirão após a leitura do seguinte descrição de modalidades particulares da invenção, dada por meio de indicação, mas que não implica limitação, com referência aos desenhos apensos na qual as figuras são vistas parciais esquemáticas em perspectiva de vários tubos tubulares flexíveis (fP) de acordo com a invenção.

[00126] A Figura 1 do título da presente patente mostra, em parte, uma parte de um tubo 2ª flexível de acordo com a presente invenção, que compreende camadas antidesgaste intermediárias (L) compostas de uma composição de polímero (C). O tubo flexível, a partir de dentro 4ª para fora 6ª: um tubo flexível de metal ou carcaça 7ª, produzido por um enrolamento helicoidal de passo curto de fios de metal ou tiras; uma bainha de vedação interna ou bainha de pressão 8ª colocada ao redor da carcaça 7ª, uma camada de cobertura 10ª de plástico, entre a carcaça 7ª e a bainha de pressão 8ª; uma abóbada de pressão 16 formada a partir de um enrolamento de passo curto em torno da bainha de pressão 8ª de um fio metálico perfilado intertravado destinado a absorver as forças internas de compressão; uma primeira camada de armadura de tração 18 e uma segunda cobertura de armação de tração 20ª. Estas coberturas de armadura são formadas a partir de fios enrolados com um passo longo e destina-se a assumir as forças longitudinais de tração para que o tubo flexível 2ª pode ser submetido. Além disso, o tubo 2ª tem um primeiro enrolamento helicoidal 22ª de uma fita de plástico, de modo a formar uma primeira camada antidesgaste entre a abóbada de pressão 16ª e a primeira cobertura de armadura 18ª, e um segundo enrolamento helicoidal 24ª de uma fita de plástico, para formar uma segunda camada antidesgaste entre duas camadas de armadura de tração 18ª, 20ª. Graças a estas duas camadas antidesgaste, as camadas da armadura 18ª, 20ª e abóbada de pressão 16ª não estão, respectivamente e diretamente em contato

direto um com o outro de modo que, quando o tubo flexível 2ª se curva, não há desgaste devido ao atrito dos fios de metal da armadura um com outro. Camadas antidesgaste 22ª e 24ª são compostas de uma composição de polímero se enquadrando na definição geral de composição de polímero (C) [camadas (L)]. Camadas antidesgaste 22ª e 24ª podem ser estritamente de natureza idêntica, ou podem ser diferentes, com a ressalva de que todas elas caiam sob a definição geral de composição de polímero (C). Além disso, a camada de cobertura 10ª pode também ser vantajosamente constituída de uma composição de polímero se enquadrando na definição geral de composição de polímero (C). Em menor medida, isso também é verdade para a bainha de pressão 8, que também pode ser composta por uma composição de polímero que se enquadre na definição geral de composição de polímero (C), por exemplo, uma mistura de polímero composto de 80% em peso do homopolímero de poli(éter éter cetona) e 20% em peso do homopolímero politetrafluoroetileno. De acordo com uma modalidade particular da invenção, a composição de polímero (C) é extrudada através de um molde de folha larga de largura, por exemplo, de 1,00 metro, de modo a obter uma folha longa com espessura de, por exemplo, 1,5 mm e uma largura de aproximadamente 1,00 metro. Simultaneamente, após ter esfriado, a folha é enrolada de modo a produzir uma bobina mãe contendo algumas centenas de metros. Em seguida, a folha é cortada para obter as fitas que variam tipicamente de 50 a 100 mm de largura, que são re-enroladas em bobinas filha, a ser instalada em um dispositivo convencional de enrolamento de fita montado em linha com um formador de espiral ou armeiro para colocar os fios de armadura de metal. Por conseguinte, não há necessidade de modificar ou adaptar dito existente dispositivo de enrolamento de fitas de modo a instalar estas fitas plásticas no mesmo.

[00127] De acordo com o método preferido de acordo com a invenção, um fio perfilado é em primeiro lugar enrolado de modo helicoidal com um passo curto de modo a produzir a cúpula de pressão 16ª. Em seguida, uma fita de plástico, do tipo referido acima composto da composição do polímero © é enrolada de modo helicoidal de modo a produzir o primeiro enrolamento 22ª na cúpula de pressão 16ª.

Esta fita de plástico geralmente é aplicada com uma tração de cerca de 100 a 150 daN, que induz uma tração média na fita de cerca de 10 a 20 MPa. Além disso, e de acordo com uma característica particularmente vantajosa da invenção, as fitas de plástico são terminadas em topo, quando tal for necessário, por soldadura local ultrassônica. Para fazer isso, as duas extremidades da fita são colocadas de topo juntas, uma no topo da outra, e um sonotrodo adequado é aplicado nas duas extremidades.

[00128] Em seguida, a primeira camada de armadura de tração 18 é formada sobre o primeiro enrolamento 22^a e uma fita de plástico é novamente enrolada de modo helicoidal na cobertura da armadura de tração 18^a, de modo a formar o segundo enrolamento 24^a.

[00129] Finalmente, a segunda cobertura da armadura de tração 20^a é aplicada sobre o segundo enrolamento 24^a e então coberta com uma bainha protetora 26^a.

[00130] No entanto, outras camadas metálicas ou de plástico podem ser incorporadas no tubo flexível 2^a a montante da abóbada de pressão 16^a ou a jusante da segunda cobertura da armadura de tração 20^a.

[00131] A Figura 2 mostra, em parte, uma parcela de outro tubo flexível de acordo com a presente invenção, a camada mais interna da qual e/ou a camada mais externa da qual é constituída de uma composição de polímero (C).

[00132] De acordo com a figura 2, um tubo interno 1b de plástico é coberto com uma armadura 2b resistente à pressão que, no exemplo ilustrado, é formado pelo enrolamento de uma forma pré-formada enrolada helicoidalmente em um ângulo superior a cerca de 85° C, por exemplo, em relação ao o eixo do tubo. O interior da tubulação 1b e armadura resistente à pressão 2b são cobertos com uma armadura resistente à tração, incluindo duas camadas cruzadas 3b (3'b, 3''b) formadas de formas ou elementos alongados enrolados espiralados em duas camadas com passos opostos. O ângulo de enrolamento das formas ou elementos alongados está geralmente entre 20°C e 50°C em relação ao eixo do tubo. Uma bainha exterior 4b, feita de plástico, cobre o conjunto acima assim formado. De acordo com a presente invenção, pelo menos, um do tubo interior 1b e a bainha exterior 4b são compostos por uma composição de polímero se enquadrando na definição geral de composição

de polímero (C), por exemplo, uma mistura de polímero composta de 80% em peso do homopolímero de poli(éter éter cetona) e 20% em peso do homopolímero de politetrafluoretileno.

[00133] No entanto, outras camadas de plástico ou de metal podem ser incorporadas no tubo flexível da figura 2. Em particular, este tubo flexível pode vantajosamente ainda incluir duas camadas antidesgaste 5b e 6b (não representadas na figura 2), respectivamente, interpostas entre a armadura resistente à pressão 2b e a camada cruzada 3'b da armadura resistente à tração 3b por um lado, e entre as camadas cruzadas 3'b e 3 b" da armadura resistente à tração 3b por outro lado.

REIVINDICAÇÕES

1. Tubo flexível (fP) adequado para o transporte de hidrocarbonetos, dito tubo flexível compreendendo pelo menos uma camada de polímero (L) composta de uma composição de polímero (C) caracterizado pelo fato de que compreende:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2), e
- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e
- opcionalmente uma poli(aril éter sulfona) (P4),

em que o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e o per(halo)fluoropolímero (P2), em acima de 65% e de um máximo de 99%.

onde, se o poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C), é superior a 50%,

e onde, se a poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), a razão é inferior a 1.

2. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de polímero (C) é livre de qualquer poliarileno e poli(aril éter sulfona).

3. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total da composição de polímero (C), é superior a 50%.

4. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de polímero (C) consiste da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2).

5. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a poli(aril éter cetona) (P1) é uma poli(éter-éter-cetona).

6. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o per(halo)fluoropolímero (P2) é um politetrafluoroetileno.

7. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é tubular.

8. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende uma seção circular oca, através do qual um fluido está sendo transportado.

9. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos uma camada de polímero (L), que é uma camada intermediária do mesmo.

10. Tubo flexível (fP) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de polímero (C) é extrudada.

11. Composição de polímero adequada para a fabricação de pelo menos uma camada de polímero (L) de um tubo flexível (fP), como definido na reivindicação 1, a dita composição de polímero sendo caracterizada pelo fato de que compreende:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e
- pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2), e
- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e
- opcionalmente uma poli(aril éter sulfona) (P4),

onde o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero, é superior a 50%, e onde, se a poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), a razão é inferior a 1, e

onde a poli(aril éter cetona) (P1) e o per(halo)fluoropolímero (P2) são distribuídos de uma maneira essencialmente homogênea na composição de polímero.

12. Método para preparar uma composição de polímero (C), como definida na reivindicação 11, adequada para a fabricação de pelo menos uma camada de polímero (L) de um tubo flexível (fP), a composição de polímero compreendendo:

- pelo menos uma poli(aril éter cetona) (P1), e

- pelo menos um per(halo)fluoropolímero (P2), e
- opcionalmente pelo menos um poliarileno (P3), e
- opcionalmente uma poli(aril éter sulfona) (P4),

onde, se o poliarileno (P3) está presente, o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da composição de polímero (C), é superior a 50%, e onde, se a poli(aril éter sulfona) (P4) está presente, o peso total da poli(aril éter sulfona) (P4) sobre o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), a razão é inferior a 1,

caracterizado pelo fato de que o método compreende:

- prover a poli(aril éter cetona) (P1) na forma de pó,
- prover o per(halo)fluoropolímero (P2) na forma de pó,
- mistura por queda por pelo menos, 1 min, de preferência por pelo menos 10 min, pelo menos parte da poli(aril éter cetona) (P1) com pelo menos parte do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar uma mistura (M12);
- introduzir a mistura (M12) em uma extrusora através de um alimentador (F12);
- introduzir a parte não-seca-misturada da poli (aril éter cetona) (P1), se houver, na extrusora através de um alimentador (F1), com exceção do alimentador (F12);
- introduzir a parte não-seca-misturada do per(halo)fluoropolímero (P2), se houver, na extrusora através de um alimentador (F2), com exceção dos alimentadores (F1) e (F12);
- extrudar a composição de polímero (C) em fios, e
- cortar os fios em pelotas.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que de 90% em peso a 100% em peso do poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total do poli(aril éter cetona) (P1), são misturados por queda com de 90% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12).

14. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de

que:

- o peso total da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1) e do per(halo)fluoropolímero (P2), é superior a 70%, e
- de 10% em peso a 50% em peso da poli(aril éter cetona) (P1), com base no peso total da poli(aril éter cetona) (P1), são misturados por queda com de 90% em peso a 100% em peso do per(halo)fluoropolímero (P2), com base no peso total do per(halo)fluoropolímero (P2), de modo a formar a mistura (M12).

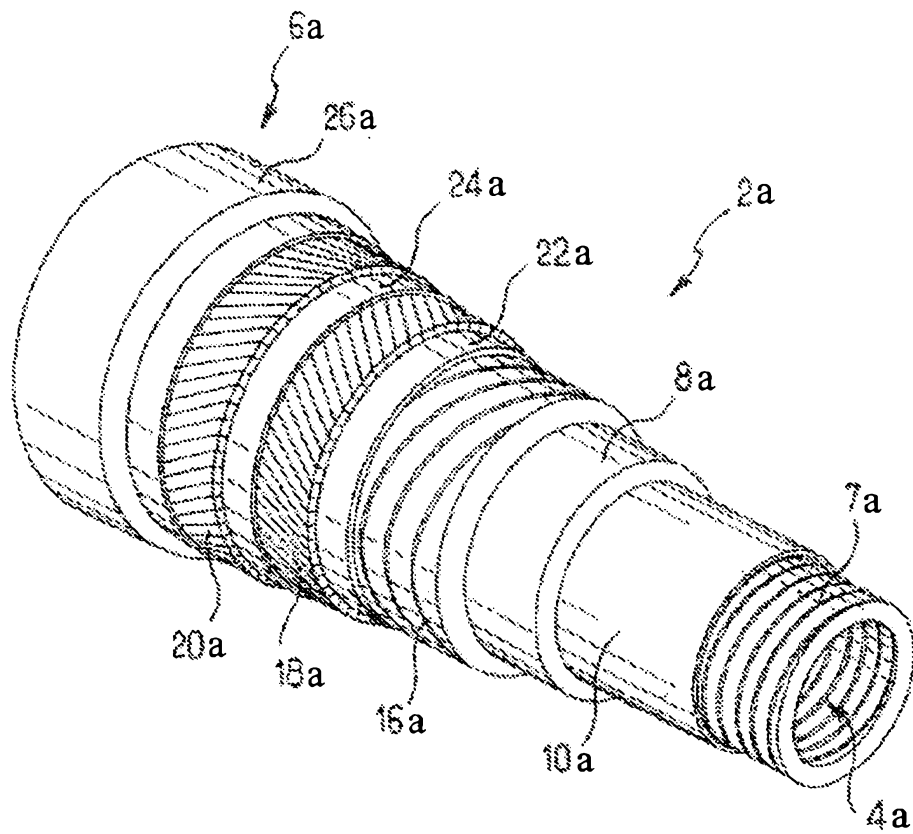
FIGURA 1

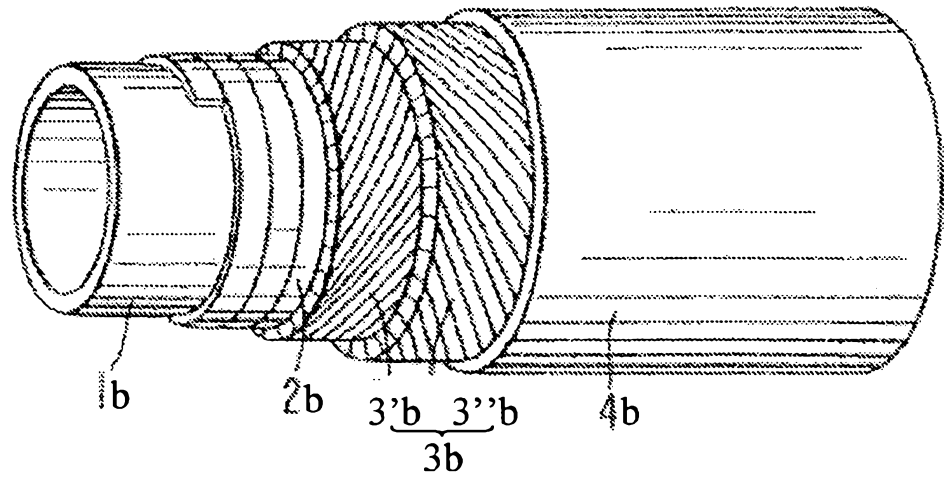
FIGURA 2

FIGURA 3