



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

(11) PI 0610254-9 B1

(22) Data do Depósito: 25/04/2006

(45) Data de Concessão: 21/03/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE MÚLTIPLAS FASES, PROCESSO PARA PRODUZIR COMPOSIÇÃO DE FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE MÚLTIPLAS FASES, E, ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08L 27/12; C08L 27/16; C08L 27/18

(30) Prioridade Unionista: 26/04/2005 EP 05103349.6

(73) Titular(es): SOLVAY SOLEXIS S.P.A.

(72) Inventor(es): JULIO ABUSLEME; CLAUDIA MANZONI; GIAMBATTISTA BESANA

“COMPOSIÇÃO DE FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE MÚLTIPLAS FASES, PROCESSO PARA PRODUZIR COMPOSIÇÃO DE FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE MÚLTIPLAS FASES, E, ARTIGO”

5 A invenção diz respeito a uma composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases, compreendendo um fluoropolímero termoplástico e domínios discretos de perfluoropolímero processável em fusão, aos artigos destes e a um processo para produzir composições de fluoropolímero termoplástico.

10 Resinas de fluorocarboneto, em particular resinas de fluoreto de vinilideno, são bem conhecidas por suas propriedades mecânicas consideráveis em uma ampla faixa de temperatura, excelente resistência a alta temperatura, solventes orgânicos e a vários ambientes quimicamente agressivos.

15 Graças a suas propriedades eles são comumente usados para produção de artigos por moldagem por extrusão ou injeção, por exemplo, para produzir tubulações, tubos, conexões, filmes, revestimentos, revestimentos protetores de cabo, tubulações flexíveis e similares.

20 Para melhorar ainda mais as propriedades mecânicas destes polímeros, é de conhecimento aumentar seu peso molecular, ou, em outras palavras, aumentar seu índice de fusão. Assim, embora fluoropolímero de alta massa molar (e assim alto índice de fusão) sejam preferíveis em virtude de melhores propriedades mecânicas, o processamento destes materiais é mais difícil. Em particular, em processo de extrusão, eles apresentam problemas de reologia, responsáveis por maior consumo de energia durante extrusão e
25 condições de extrusão mais severas a ser aplicadas (com conseqüentes riscos de degradação térmica do polímero). Neste caso, partes acabadas (moldadas por extrusão ou injeção) feitas a partir deste fluoropolímero têm, em geral, defeitos superficiais tipo rachaduras, pele de tubarão, olhos de peixe e

similares.

Auxiliares de processamento foram assim amplamente usados para evitar estes problemas; todavia, eles apresentam várias desvantagens. Devido a sua limitada estabilidade térmica em temperatura de processamento,
5 os benefícios de sua adição são perdidos, e vapores são liberados durante o processamento; resíduos de degradação térmica geram defeitos e vazios estruturais nas partes finais que podem ser prejudiciais para as propriedades mecânicas.

Perfluoropolímeros foram assim empregados para auxiliar os
10 processos de extrusão e melhorar as características finais da superfície do extrusado.

Assim, US 4.423.192 descreve composições de fluoreto de polivinilideno lubrificadas compreendendo de 0,1 a 10% em peso de homopolímeros ou copolímeros de tetrafluoroetileno contendo pelo menos 90
15 mol por cento de grupos tetrafluoroetileno de baixo peso molecular.

GB 1255081 descreve composições de polímero de fluoreto de vinilideno compreendendo homopolímeros de tetrafluoroetileno de alto peso molecular ou normalmente copolímeros de alto peso molecular sólidos de tetrafluoroetileno contendo pelo menos 90 mol por cento de unidades de
20 tetrafluoroetileno.

WO 03/050183 descreve, inter alia, composições fluorotermoplásticas processáveis em fusão compreendendo uma quantidade principal de um primeiro copolímero fluorado semicristalino e uma quantidade menor de um segundo fluoropolímero efetivo na redução dos
25 defeitos de fusão nas composições.

Finalmente, US 2003/0198769 descreve combinações de blendas de fluoropolímero compreendendo um polímero termoplástico parcialmente fluorado e um polímero termoplástico perfluorado.

A despeito destes esforços, sempre existe uma grande

necessidade de composições em que uma dispersão uniforme do perfluoropolímero que age como auxiliar de processamento é alcançada. Durante a mistura do auxiliar de processamento com a matriz na composição da tecnologia anterior, domínios de fases separadas de tamanho grande são obtidos: esta distribuição irregular previne que o perfluoropolímero melhore eficientemente o processamento. Assim, esta abordagem falha no fornecimento das vantagens alvejadas e, não obstante a adição do auxiliar de processamento, não é possível processar os materiais da composição em taxas de saída mais altas ao mesmo tempo em que mantém qualidade satisfatória no acabamento das partes finais e mantém boas propriedades mecânicas.

Esta invenção assim objetiva o fornecimento de uma composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases em que a eficiência do perfluoropolímero como auxiliar de processamento na melhora do comportamento reológico é maior e em que as propriedades mecânicas não são negativamente afetadas.

Este problema é acentuadamente resolvido pela composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da invenção, compreendendo:

- pelo menos um fluoropolímero termoplástico [polímero (A)];

e

- de 0,1 a 10% em peso de (A) de pelo menos um perfluoropolímero processável em fusão [polímero (B)], caracterizado em que o polímero (B) está presente na composição em domínios de fases separadas em uma fase contínua compreendendo principalmente polímero (A), pelo menos 75% em volume dos ditos domínios com dimensão máxima não excedendo 1 μm .

Um outro objetivo da invenção é um processo para produzir composições de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases.

Ainda objetivos da invenção são os artigos, tais como artigos modelados, filmes, blindagem de cabos, tubulações, tubulações flexíveis,

corpos ocos compreendendo a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases.

5 A adição de um perfluoropolímero processável em fusão (B) como domínios discretos de pequena dimensão possibilita vantajosamente melhoria de comportamento reológico de fluoropolímero termoplástico (A), tornando possível o processamento em condições menos severas e rendendo partes finais com excelente aspecto superficial e boa homogeneidade e coerência. Graças ao caráter processável em fusão do perfluoropolímero e à sua adição como partículas de morfologia controlada, o polímero (B)
10 vantajosamente se funde durante o processamento, garantindo distribuição ideal na matriz do fluoropolímero termoplástico global e possibilitando que domínios discretos de pequeno tamanho sejam formados.

O processo de acordo com a invenção é de forma vantajosa particularmente eficiente, garantindo a distribuição ideal do polímero (B) na
15 composição termoplástica, que possibilita maior eficiência do polímero (B) como auxiliar de processamento e evita impacto negativo nas propriedades mecânicas.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DAS FIGURAS

Figura 1 é um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um
20 corpo de prova amostrado de uma tubulação extrusada da composição termoplástica do exemplo 2, depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 2 é um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova amostrado de uma tubulação extrusada da composição
25 termoplástica do exemplo comparativo 4, depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 3 é um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova de composição termoplástica do exemplo 6 amostrada da seção da camada de isolamento do fio, depois de ruptura frágil em

temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 4 é um desenho SEM do fio revestido por revestimento por extrusão do exemplo 7 em uma amplificação respectivamente de 32 x (4a) e 1.000 x (4b).

5 Figura 5 é um desenho SEM do fio revestido por revestimento por extrusão com um polímero ECTNE (exemplo comparativo 8) em uma amplificação respectivamente de 32 x (5a) e 1.000 x (5b).

10 Figura 6 é um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova retirado de uma haste extrusada da composição do exemplo 9 depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 7 é um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova retirado de uma conexão em T moldada por injeção-extrusão da composição do exemplo 11 depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido.

15 O termo múltiplas fases deve denotar uma composição em que o perfluoropolímero processável em fusão (B) é imiscível com o fluoropolímero termoplástico (A), de maneira que a composição possua domínios de fases separadas compreendendo principalmente (B) em uma fase contínua compreendendo principalmente (A).

20 Com o propósito da invenção, o termo "perfluoropolímero processável em fusão imiscível (B)" deve denotar qualquer perfluoropolímero processável em fusão (B) rendendo uma composição de fases separadas, quando misturado com o fluoropolímero termoplástico (A) na composição de acordo com a invenção, que apresenta duas distintas temperaturas de transição
25 vítrea, quando analisados por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de acordo com ASTM D 3418.

O termo "fase contínua compreendendo principalmente (A)" deve denotar uma fase contínua compreendendo (A) como componente principal, isto é, compreendendo mais que 50%, preferivelmente mais que

60%, ainda mais preferivelmente mais que 75% em peso de (A).

O termo "domínios de fases separadas compreendendo principalmente (B)" deve denotar uma fase compreendendo (B) como componente principal, isto é, compreendendo mais que 50%, preferivelmente mais que 60%, ainda mais preferivelmente mais que 75% em peso de (B).

O termo "domínio de fases separadas" deve denotar elemento de volume tridimensional da composição da invenção, em que a concentração de (B) é pelo menos 25% maior, preferivelmente 30% maior, ainda mais preferivelmente 50% maior que a concentração de (B) na fase contínua compreendendo principalmente (A).

O termo "dimensão máxima" deve denotar o volume máximo do diâmetro de uma área de secção transversal associado a cada uma das possíveis secções transversais orientadas diferentemente do domínio de fases separadas.

Uma secção transversal deve ser entendida como a intersecção do domínio de fases separadas no espaço tridimensional com um plano. De um ponto de vista prático, quando cortadas em pedaços, muitas secções transversais paralelas são obtidas.

O diâmetro de uma área de secção transversal é definido como o diâmetro do menor círculo que a área de secção transversal pode ser compreendida. 75% em volume dos domínios de fases separadas da forma anteriormente especificada têm uma dimensão máxima não excedendo, preferivelmente, 0,75 μm .

Dimensão máxima dos domínios de fases separadas pode ser preferivelmente determinada por microscopia SEM e reconhecimento de imagem em amostras da composição, obtidas de cortes ou fraturas microtômicas, realizadas em temperatura de nitrogênio líquido.

Porcentagem em volume de domínios de fases separadas com dimensão máxima não excedendo um valor relevante é calculada medindo a

área de superfície de tais domínios com relação à área total de domínios no corte ou fratura microtômica analisado por microscopia SEM e reconhecimento de imagem.

No contexto da presente invenção a menção "pelo menos um
5 fluoropolímero termoplástico (A)" deve denotar um ou mais que um fluoropolímero termoplástico (A).

O fluoropolímero (A) da invenção deve ser termoplástico.

Entende-se que o termo "termoplástico" significa, com os propósitos da presente invenção, polímeros existentes, à temperatura
10 ambiente, abaixo de sua temperatura de transição vítrea, se eles forem amorfos ou abaixo de seu ponto de fusão se eles forem semicristalinos e que são lineares (isto é não reticulados). Estes polímeros têm a propriedade de se tornar macios quando eles são aquecidos e de se tornar rígidos novamente quando eles são resfriados, sem existir nenhuma alteração química apreciável.
15 Uma definição como esta pode ser encontrada, por exemplo, na enciclopédia denominada "Polymer Science Dictionary", Mark S.M. Alger, London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London, UK, publicado pela Elsevier Applied Science, 1989.

Polímeros termoplásticos são assim distinguíveis de
20 elastômeros.

Com o propósito da invenção, o termo "elastômero" é para designar um elastômero verdadeiro ou uma resina de polímero que serve como um constituinte base para a obtenção de um elastômero verdadeiro.

Elastômeros verdadeiros são definidos por ASTM, Special
25 Technical Bulletin, padrão No. 184 como materiais capazes de ser esticados, à temperatura ambiente, em duas vezes seu comprimento intrínseco e que, uma vez que eles foram liberados depois de mantê-los em tensão por 5 minutos, retornar para 10% de seu comprimento inicial ao mesmo tempo.

Resinas de polímero servem como um constituinte base para

obtenção de elastômeros verdadeiros são, em geral, produtos amorfos com uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente. Na maioria dos casos, estes produtos correspondem aos copolímeros com um T_g abaixo de 0 °C e incluindo grupos funcionais reativos (opcionalmente na
5 presença de aditivos) permitindo que o elastômero verdadeiro seja formado.

Preferivelmente, o fluoropolímero termoplástico da invenção é semicristalino.

O termo "semicristalino" deve denotar um polímero com um calor de fusão de mais que J/g quando medido por Calorimetria de Varredura
10 Diferencial (DSC) em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de acordo com ASTM D 3418.

Preferivelmente, o fluoropolímero termoplástico da invenção tem um calor de fusão de pelo menos 4 J/g, mais preferivelmente de pelo menos 8 J/g.

15 Com o propósito da presente invenção, "fluoropolímero" deve denotar qualquer polímero compreendendo mais que 25% em peso de unidades repetidas derivadas de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado compreendendo pelo menos um átomo de flúor (daqui em diante, monômero fluorado).

20 O fluoropolímero compreende preferivelmente mais que 30% em peso, mais preferivelmente mais que 40% em peso de unidades repetidas derivadas do monômero fluorado.

O monômero fluorado pode compreender adicionalmente um ou mais outros átomos de halogênio (Cl, Br, I). Caso o monômero fluorado
25 seja sem átomo de hidrogênio, ele é designado como per(halo)fluoromonômero. Caso o monômero fluorado compreenda pelo menos um átomo de hidrogênio, ele é designado como monômero fluorado contendo hidrogênio.

Exemplos não limitantes de monômeros fluorados são

particularmente tetrafluoroetileno (TFE), fluoreto de vinilideno (VdF) e clorotrifluoroetileno (CTIE).

Opcionalmente, o fluoropolímero pode compreender unidades repetidas derivadas de um primeiro monômero, o dito monômero sendo um monômero fluorado da forma descrita anteriormente e unidades repetidas derivadas de pelo menos um outro monômero (o comonômero daqui em diante).

O comonômero pode particularmente ser tanto hidrogenado (isto é, sem átomo de flúor) como fluorado (isto é, contendo pelo menos um átomo de flúor).

Exemplos não limitantes de comonômeros hidrogenados adequados são particularmente monômeros de etileno, propileno, vinila, tal como acetato de vinila, monômeros acrílicos, tipo metacrilato de metila, ácido acrílico, ácido metacrílico e acrilato de hidroxietila, bem como monômeros de estireno, tipo estireno e p-metilestireno.

Exemplos não limitantes de comonômeros fluorados adequados são particularmente:

- Perfluorolefinas C_3-C_8 , tal como hexafluoropropeno;
- monofluorolefinas hidrogenadas C_2-C_8 , tal como fluoreto de vinila;
- 1,2-difluoroetileno e trifluoroetileno;
- perfluoralquiletenos de acordo com a fórmula $CH_2=CH-R_{f0}$, em que R_{f0} é um perfluoralquila C_1-C_6 ;
- cloro- e/ou bromo- e/ou iodo-fluorolefinas C_2-C_6 , tipo clorotrifluoroetileno;
- (per)fluoralquilviniléteres de acordo com a fórmula $CF_2=CFOR_{f1}$ em que R_{f1} é um flúor- ou perfluoralquila C_1-C_6 , por exemplo CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- $CF_2=CFOX_0$ (per)fluoro-oxialquilviniléteres, em que X_0 é um

alquila C₁-C₁₂ ou um oxialquila C₁-C₁₂ ou um (per)fluoroxialquila C₁-C₁₂ com um ou mais grupos de éter, tipo perfluoro-2-propóxi-propila;

- (per)fluorometoxialquilviniléteres de acordo com a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_{f2}$ em que R_{f2} é um flúor- ou perfluoralquila C₁-C₆, por exemplo CF₃, C₂F₅, C₃F₇ ou a C₁-C₆ (per)fluoroxialquila com um ou mais grupos de éter, tipo -C₂F₅-O-CF₃;

- (per)fluoralquilviniléteres funcionais de acordo com a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOY}_0$, em que Y₀ é um alquila C₁-C₁₂ ou (per)fluoroalquila ou um oxialquila C₁-C₁₂ ou um (per)fluoroxialquila C₁-C₁₂ com um ou mais grupos de éter e Y₀ compreendendo um grupo ácido carboxílico ou sulfônico e sua forma de ácido, haleto ácido ou sal;

- fluorodioxóis, especialmente perfluorodioxóis.

Preferivelmente, o fluoropolímero é um fluoropolímero contendo hidrogênio. Por "fluoropolímero contendo hidrogênio" entende-se:

- polímeros compreendendo unidades repetidas derivadas de um ou mais per(halo)fluoromonômeros (por exemplo, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno, éteres perfluoralquilvinílicos, etc.) e de um ou mais comonômero(s) hidrogenado(s) (por exemplo monômeros de etileno, propileno, éteres vinílicos, acrílicos, etc.); e/ou

- polímeros compreendendo unidades repetidas derivadas de um ou mais monômero fluorado contendo hidrogênios (por exemplo, fluoreto de vinilideno, trifluoroetileno, fluoreto de vinila, etc.) e, opcionalmente de comonômeros fluorados e/ou hidrogenados.

Preferivelmente, os fluoropolímeros contendo hidrogênio são escolhidos entre:

(A-1) copolímeros TFE e/ou CTFE com etileno, propileno ou isobutileno (preferivelmente etileno), com uma razão molar de per(halo)fluoromonômero(s)/comonômero(s) hidrogenado(s) de 30:70 a 70:30, opcionalmente contendo um ou mais comonômeros em quantidades de

0,1 a 30% em moles, com base na quantidade total de TFE e/ou CTFE e comonômero(s) hidrogenado(s) (ver, por exemplo, patente U.S. No. 3.624.250 e patente U.S. No. 4.513.129);

(A-2) polímeros fluoreto de vinilideno (VdF), compreendendo
5 opcionalmente quantidades reduzidas, em geral compostas entre 0,1 e 15% em moles, de um ou mais comonômero fluorado(s) (ver, por exemplo, patente U.S. No. 4. 524.194 e patente U.S. No. 4.739.024) e opcionalmente compreendendo adicionalmente um ou mais comonômero(s) hidrogenado(s).

Os copolímeros CTFE ou TFE (A-1) preferivelmente
10 compreendem:

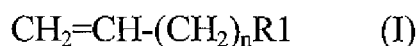
(a) de 35 a 65%, preferivelmente de 45 a 55%, mais preferivelmente de 48 a 52% em moles de etileno (E);

(b) de 65 a 35%, preferivelmente de 55 a 45%, mais preferivelmente de 52 a 48% em moles de clorotrifluoroetileno (CTFE) (para
15 os copolímeros ECTFE, daqui em diante) e/ou tetrafluoroetileno (TFE) (para os copolímeros ETFE, daqui em diante); e opcionalmente;

(c) de 0,1 a 30% em moles, preferivelmente 0,1 a 10% em moles, mais preferivelmente 0,1 a 5% em moles, com base na quantidade total de monômeros (a) e (b), de um ou mais comonômero(s) fluorado(s) (c1) e/ou
20 comonômero(s) hidrogenado(s) (c2).

Entre comonômeros fluorados (c1) pode-se, por exemplo, mencionar (per)fluoralquilviniléteres, perfluoralquiletlenos (tal como perfluorobutiletleno), (per)fluorodioxóis da forma descrita na patente U.S. No. 5.597.880, fluoreto de vinilideno (VdF). Entre eles, comonômero (c1)
25 preferido é éter perfluoropropilvinílico de fórmula $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{C}_3\text{F}_7$.

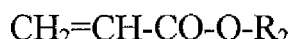
Entre comonômeros (c), comonômeros hidrogenados (c2) são preferidos. Como exemplos não limitantes de comonômeros hidrogenados (c2), pode-se mencionar particularmente os com a fórmula geral:



em que $R_1=OR_2$ ou $-(O)_tCO(O)_pR_2$ em que t e p são números inteiros iguais a 0, 1 e R_2 é um radical C_1-C_{20} hydrogenado de 1 a 20 átomos de carbono, do tipo alquila, linear ou ramificado quando possível ou cicloalquila, opcionalmente contendo heteroátomos e/ou átomos de cloro, os heteroátomos preferivelmente sendo O ou N, R_2 opcionalmente contém um ou mais grupos funcionais, preferivelmente selecionados de OH, COOH, epóxido, éster e éter, R_2 opcionalmente contém duplas ligações ou R_2 é H, n é um número inteiro na faixa de 0-10. Preferivelmente R_2 é do tipo alquila de 1 a 10 átomos de carbono contendo grupos funcionais do tipo hidróxido, n é um número inteiro na faixa de 0-5.

Os comonômeros hydrogenados (c2) preferidos são selecionados das seguintes classes:

1) Monômeros acrílicos com a fórmula geral:



em que R_2 tem o significado mencionado anteriormente.

Como exemplos não limitantes de monômeros acrílicos adequados, pode-se mencionar particularmente acrilato de etila, acrilato de n-butila, ácido acrílico, acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, acrilato de (hidróxi)etilexila.

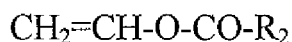
2) Monômeros de éter vinílico com a fórmula geral:



em que R_2 tem o significado mencionado anteriormente.

Como exemplos não limitantes de monômeros de éter vinílico adequado, pode-se mencionar particularmente éter propilvinílico, éter ciclohexilvinílico, éter 4-hidroxibutil vinílico.

3) Monômeros de vinila do ácido carboxílico com a fórmula geral:



em que R_2 tem o significado mencionado anteriormente.

Como exemplos não limitantes de monômeros de vinila adequados do ácido carboxílico, pode-se mencionar particularmente acetato de vinila, propionato de vinila, 2-etilexanoato de vinila.

5 4) Monômeros de ácido carboxílico insaturado com a fórmula geral:



em que n tem o significado mencionado anteriormente. Como exemplo não limitante de monômero de ácido carboxílico insaturado adequado, pode-se mencionar particularmente ácido vinilacético.

Comonômero (c2) mais preferido é acrilato de n-butila.

10 Entre polímeros A-1, polímeros ECTFE são preferidos.

O índice de fusão do ECTFE é vantajosamente pelo menos 0,01, preferivelmente pelo menos 0,05, mais preferivelmente pelo menos 0,1 g/10 min.

15 O índice de fusão do ECTFE é vantajosamente no máximo 50, preferivelmente no máximo 10, mais preferivelmente no máximo 5 g/10 min, ainda mais preferivelmente no máximo 1 g/10 min.

O índice de fusão de ECTFE é medido de acordo com teste de ASTM modificado No. 1238, corrido em 275 °C, em uma carga de pistão de 5 kg.

20 O ECTFE tem um ponto de fusão vantajosamente de pelo menos 150 °C e no máximo 265 °C.

O ponto de fusão é determinado por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de acordo com Padrão ASTM D 3418.

25 Particularmente adaptado à composição de polímero termoplástico halogenado da invenção é ECTFE disponível da Solvay Solexis Inc., Thorofare, New Jersey, USA, com o nome comercial HALAR® e VATAR®.

Mais preferivelmente, o fluoropolímero contendo hidrogênio é um polímero VdF (A-2).

Os polímeros VdF (A-2) preferivelmente compreendem:

(a') pelo menos 60% em moles, preferivelmente pelo menos 75% em moles, mais preferivelmente 85% em moles de fluoreto de vinilideno (VdF);

(b') opcionalmente de 0,1 a 15%, preferivelmente de 0,1 a 12%, mais preferivelmente de 0,1 a 10% em moles de um comonômero fluorado escolhido entre fluoreto de vinila (VF_1), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), éter metilvinílico (MVE) e misturas destes; e

(c') opcionalmente de 0,1 a 5% em moles, preferivelmente 0,1 a 3% em moles, mais preferivelmente 0,1 a 1% em moles, com base na quantidade total de monômeros (a') e (b'), de um ou mais comonômero(s) fluorado(s) ou hidrogenado(s).

Como exemplos não limitantes dos polímeros VdF usados na presente invenção, pode-se mencionar particularmente homopolímero de VdF, copolímero VdF/TFE, copolímero VdF/TFE/HFP, copolímero VdF/TFE/CTFE, copolímero VdF/TFE/TrFE, copolímero VdF/CTFE, copolímero VdF/HFP, copolímero VdF/TFE/HFP/CTFE, copolímero VdF/MVE, copolímero VdF/TFE/ácido perfluorobutenóico, copolímero VdF/TFE/ácido maleico e similares.

O índice de fusão do polímero VdF é vantajosamente pelo menos 0,01, preferivelmente pelo menos 0,05, mais preferivelmente pelo menos 0,1 g/10 min.

O índice de fusão do polímero VdF é vantajosamente no máximo 10, preferivelmente no máximo 7,5, mais preferivelmente no máximo 5 g/10 min, ainda mais preferivelmente no máximo 1 g/10 min.

O índice de fusão de polímero VdF é medido de acordo com

teste ASMT No. 1238, corrido em 230 °C, em uma carga de pistão de 5 kg.

O polímero VdF tem um ponto de fusão vantajosamente de pelo menos 120 °C, preferivelmente pelo menos 125 °C, mais preferivelmente pelo menos 130 °C.

5 O polímero VdF tem um ponto de fusão vantajosamente de no máximo 190 °C, preferivelmente no máximo 185 °C, mais preferivelmente no máximo 180 °C.

O ponto de fusão (T) é determinado por DSC, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de acordo com ASTM D 3418.

10 De acordo com uma modalidade da invenção, o polímero (A) é uma mistura de pelo menos um homopolímero VdF e pelo menos um copolímero VdF escolhido entre o grupo consistindo em copolímero VdF compreendendo de 0,1 a 15%, preferivelmente de 0,1 a 12%, mais preferivelmente de 0,1 a 10% em moles de um comonômero fluorado
15 escolhido entre fluoreto de vinila (VF₁), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE) e misturas destes.

Com o propósito da invenção, o termo "perfluoropolímero" deve denotar um fluoropolímero substancialmente sem átomos de hidrogênio.

20 Entende-se que o termo "substancialmente sem átomo de hidrogênio" significa que o perfluoropolímero é preparado a partir de monômeros isentos de átomos de hidrogênio.

Com os propósitos da presente invenção, pelo termo "processável em fusão" entende-se que o perfluoropolímero pode ser
25 processado (isto é, fabricado em artigos modelados, tais como filmes, fibras, tubos, revestimentos de fios e similares) por meios de extrusão, injeção ou fundição por fusão convencionais. Isto tipicamente requer que a viscosidade dinâmica em uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹ e em uma temperatura acima do ponto de fusão de aproximadamente 30 °C, preferivelmente em uma

temperatura de T_{m2} (30 ± 2 °C), esteja entre 10 e 106 Pa x s, medida com um reômetro de tensão controlada, empregando um atuador para aplicar uma tensão de deformação à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida na amostra e usando a instalação de placas paralelas.

- 5 O perfluoropolímero processável em fusão tem uma viscosidade dinâmica em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} nas condições especificadas anteriormente preferivelmente entre 10 e 2.000 Pa x s, mais preferivelmente entre 10 e 700 Pa x s.

- 10 A razão entre o índice de fusão do polímero (B) e o índice de fusão do polímero (A) é vantajosamente pelo menos 5, preferivelmente pelo menos 10, mais preferivelmente pelo menos 20.

O índice de fusão do polímero (B) é medido de acordo com teste ASMT No. 1238.

- 15 Exemplos não limitantes de polímero (B) preferido são particularmente copolímeros TFE compreendendo pelo menos 2% em peso, preferivelmente pelo menos 7% em peso e no máximo 30, preferivelmente no máximo 25% em peso, mais preferivelmente no máximo 23% em peso de unidades repetidas derivadas de pelo menos um comonômero fluorado escolhido entre o grupo consistindo em:

- 20 (i) éteres perfluoralquilvinílicos de acordo com a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{Fl}}$, em que R_{Fl} é um perfluoralquila $\text{C}_1\text{-C}_6$, por exemplo, CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , e/ou

- 25 (ii) éteres perfluoro-oxialquilvinílicos de acordo com a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$, em que X_0 é um perfluoroxialquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ com um ou mais grupos de éter, tipo perfluoro-2-propóxi-propila; e/ou

- (iii) perfluorolefinas $\text{C}_3\text{-C}_8$, tal como hexafluoropropileno.

Bons resultados foram obtidos com copolímeros TFE em que o comonômero fluorado é um perfluorolefina $\text{C}_3\text{-C}_8$ e/ou um éter perfluoralquilvinílico da forma especificada anteriormente; particularmente

bons resultados foram alcançados com copolímeros TFE em que o comonômero fluorado é hexafluoropropileno (HFP, daqui em diante) e/ou éter perfluorometilvinílico (de fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$) (MVE, daqui em diante).

De acordo com uma primeira modalidade preferida da invenção o perfluoropolímero (B) é um copolímero consistindo essencialmente em unidades repetidas derivadas de TFE e de HFP.

O perfluoropolímero (B) de acordo com esta primeira modalidade preferida é preferivelmente um copolímero tetrafluoroetileno (TFE)/hexafluoropropileno (HFP) consistindo essencialmente em:

10 - de 7 a 20% em peso, preferivelmente e 8 a 18% em peso, mais preferivelmente de 10 a 15% em peso de unidades repetidas derivadas de HFP; e

- de 93 a 80% em peso, preferivelmente de 92 a 82, mais preferivelmente de 90 a 85% em peso de unidades repetidas derivadas de TFE.

De acordo com uma segunda modalidade preferida da invenção o perfluoropolímero (B) é um copolímero consistindo essencialmente em unidades repetidas derivadas de TFE e de MVE.

O perfluoropolímero (B) de acordo com esta segunda modalidade preferida é preferivelmente um copolímero tetrafluoroetileno (TFE)/éter perfluorometilvinílico (MVE) consistindo essencialmente em:

20 - de 7 a 23% em peso, preferivelmente de 10 a 23% em peso, mais preferivelmente de 15 a 23% em peso de unidades repetidas derivadas de MVE; e

25 - de 93 a 77% em peso, preferivelmente de 90 a 77, mais preferivelmente de 85 a 77% em peso de unidades repetidas derivadas de TFE.

O perfluoropolímero (B) de acordo com esta segunda modalidade preferida tem vantajosamente uma viscosidade dinâmica em uma

taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} de no máximo 100 Pa.s, preferivelmente de no máximo 50 Pa.s, mais preferivelmente de no máximo 30 Pa.s, em uma temperatura de 280°C.

5 Viscosidade dinâmica é tipicamente medida com um reômetro de tensão controlada, empregando um atuador para aplicar uma tensão de deformação à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida na amostra, usando a instalação de placas paralelas.

10 A quantidade de perfluoropolímero processável em fusão (B) na composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da forma descrita anteriormente é de preferivelmente pelo menos 0,3%, mais preferivelmente pelo menos 1% em peso do fluoropolímero termoplástico (A).

15 A quantidade de perfluoropolímero processável em fusão (B) na composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da forma descrita anteriormente é de preferivelmente no máximo 5%, mais preferivelmente no máximo 4% em peso do fluoropolímero termoplástico (A).

20 Bons resultados foram obtidos com composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases compreendendo de 1 a 3% de perfluoropolímero processável em fusão (B) por peso de fluoropolímero termoplástico (A).

25 Opcionalmente, a composição descrita anteriormente pode compreender adicionalmente pigmentos, materiais de carga, partículas eletricamente condutoras, agentes lubrificantes, agentes de liberação de molde, estabilizante térmico, agentes antiestáticos, extensores, agentes de reforço, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos tipo TiO_2 , negro-de-fumo, captadores ácidos, tal como MgO , retardadores de chama, agentes supressores de fumo e similares.

A título de exemplos não limitantes de material de carga, pode-se mencionar mica, alumina, talco, negro-de-fumo, fibras de vidro,

fibras de carbono, grafite na forma de fibras ou de pó, carbonatos, tal como carbonato de cálcio, compostos macromoleculares e similares.

Agentes de liberação de molde que podem ser usados nas composições de acordo com a invenção são particularmente polímeros perfluorados, tais como polímeros PTFE, óleo de silicone e similares.

Pigmentos usados na composição particularmente incluem ou compreenderão, um ou mais dos seguintes: dióxido de titânio disponível da Whittaker, Clark & Daniels, South Plainfield, New Jersey, USA; azul Artie #3, azul Topaz #9, azul Olympic #190, azul Kingfisher #211, azul Ensign #214, marrom Russet #24, marrom Walnut #10, marrom Golden #19, marrom Chocolate #20, marrom Ironstone #39, amarelo Honey #29, verde Sherwood #5 e preto Jet #1 disponível da Shepard Color Company, Cincinnati, Ohio, USA.; preto F-2302, azul V-5200, turquesa F-5686, verde F-5687, marrom F-6109, amarelo claro F-6115, marrom castanha V-9186 e amarelo V-9404 disponível da Ferro Corp., Cleveland, Ohio, USA e METEOR[®] pigmentos disponíveis da Englehard Industries, Edison, New Jersey, USA.

Um outro aspecto da presente invenção diz respeito a processos para produzir composições de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases.

O processo da invenção é particularmente adaptado para a produção da composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da forma definida anteriormente. Todavia, qualquer outro processo pode ser usado para a fabricação de composições da invenção.

O processo de acordo com a invenção para a fabricação das composições de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases compreende a mistura de:

- (i) um fluoropolímero termoplástico (A);
- (ii) um perfluoropolímero processável em fusão (B) mediante as formas de partícula com um tamanho de partícula primário médio não

excedendo 300 nm;

(iii) e opcionalmente outros aditivos ou materiais de carga.

No processo de acordo com a invenção, o polímero (B) é misturado mediante as formas de partícula com um tamanho de partícula primário médio preferivelmente menor que 200 nm, ainda mais preferivelmente menor que 150 nm.

Com o propósito da invenção, o termo "partícula" deve denotar a massa de material que, de um ponto de vista geométrico, tem um volume e forma tridimensional definidas, caracterizada por três dimensões, em que nenhuma das ditas dimensões é maior que as duas outras dimensões remanescentes de mais que 200%. Partículas são em geral não equidimensionais, ou seja, são maiores em uma direção que em outras.

A forma de uma partícula pode ser particularmente expressa em termos de esfericidade Φ_s , que é independente do tamanho da partícula. A esfericidade de uma partícula é a razão da superfície-volume de uma esfera com volume igual ao da partícula e a razão superfície-volume da partícula. Para uma partícula esférica de diâmetro D_p , $\Phi_s = 1$; para uma partícula não esférica, a esfericidade é definida como

$$\Phi_s = \frac{6 \cdot v_p}{D_p \cdot S_p}$$

em que:

D_p é o diâmetro equivalente da partícula;
 S_p é a área de superfície de uma partícula;
 v_p é o volume de uma partícula.

O diâmetro equivalente é definido como o diâmetro de uma esfera de volume igual. D_p é normalmente tomado para ser o tamanho nominal baseado na análise de tela ou análise microscópica. A área de superfície é encontrada de medições de absorção ou da queda de pressão em um leito de partículas.

As partículas primárias do polímero (B) da invenção têm uma

esfericidade Φ_s vantajosamente de pelo menos 0,6, preferivelmente pelo menos 0,65, mais preferivelmente pelo menos 0,7. Bons resultados foram obtidos com partículas primárias com um Φ_s de 0,7 a 0,95.

5 Partículas primárias de polímero (B) são em geral obtidas de polimerização por emulsão e podem ser convertidas em aglomerados (isto é conjunto de partículas primárias) nas etapas de recuperação e condicionamento da fabricação do polímero (B), tipo particularmente concentração e/ou coagulação do látex do polímero (B) e subsequente secagem e homogeneização.

10 O termo partículas assim deve ser diferenciado de precipitados, que são obtidos na extrusão de polímero (B) no estado fundido em fitas e cortando as fitas em pelotas.

No contexto desta invenção, o termo tamanho da partícula primário deve denotar o menor tamanho de partículas de polímero (B) alcançado durante a fabricação do polímero (B).

Caso o polímero (B) não se submeta a condições em que a aglomeração de partículas primárias ocorra, então o tamanho de partícula médio do polímero (B) é igual ao tamanho de partícula primária médio.

20 Caso contrário, caso o polímero (B) submetido às condições em que aglomeração de partículas primárias acontece, então o tamanho da partícula médio do polímero (B) é diferente (particularmente maior) do tamanho de partícula primário médio.

O tamanho de partícula primário médio do perfluoropolímero processável em fusão (B) pode ser vantajosamente medido pela técnica de dispersão de luz laser dinâmica (DLS) de acordo com o método descrito em B. Chu "Laser light scattering" Academic Press, New York (1974).

De acordo com uma primeira modalidade preferida da invenção, o processo compreende misturar por mistura seca e/ou combinação por fusão o polímero (A) e o polímero (B).

Preferivelmente, o processo compreende combinação por fusão do polímero (A) e o polímero (B).

Vantajosamente, o polímero (A) e o polímero (B) são combinados por fusão em dispositivos de banho contínuo. Tais dispositivos
5 são bem conhecidos pelos versados na técnica.

Exemplos de dispositivos contínuos adequados para combinar por fusão a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da invenção são particularmente extrusoras de parafuso. Assim, o polímero (A) e o polímero (B) e opcionalmente outros ingredientes, são vantajosamente
10 alimentados em uma extrusora e a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases é extrusada.

Este método de operação pode ser aplicado tanto com um propósito de fabricar produto acabado tais como, por exemplo, corpos ocos, tubulações, laminados, artigos calandrados, quanto com um propósito de ter
15 grânulos disponíveis contendo a composição desejada, opcionalmente aditivos e cargas, em proporções adequadas na forma de precipitados, que facilitam uma conversão subsequente nos artigos acabados. Com este último auxiliar, a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases é vantajosamente extrusada em fitas e as fitas são cortadas em precipitados.

20 Opcionalmente, cargas, agentes lubrificantes, estabilizante térmico, agentes antiestáticos, extensores, agentes de reforço, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos tipo TiO_2 , negro-de-fumo, captadores ácidos, tal como MgO , retardadores de chama, agentes supressores de fumo podem ser adicionados à composição durante a etapa de combinação.

25 Preferivelmente, o polímero (A) e o polímero (B) são combinados por fusão em uma extrusora de parafusos gêmeos.

De acordo com uma segunda modalidade preferida da invenção, o processo compreende misturar o polímero (A) e o polímero (B) na forma de látex.

O processo de acordo com a segunda modalidade preferida vantajosamente compreende as seguintes etapas:

- misturar um látex de polímero (A) com um látex de polímero (B), para obter uma mistura de látex;

5 - coagular a dita mistura de látex.

A dita mistura de látex pode ser vantajosamente coagulada adicionando um coagulante. Coagulantes adequados são os conhecidos na coagulação de látex de fluoropolímeros, por exemplo, sulfato de alumínio, ácido nítrico, ácido clorídrico, cloreto de cálcio. Cloreto de cálcio é preferido.

10 A quantidade de coagulantes depende do tipo do coagulante usado. Quantidades na faixa de 0,001% a 30% em peso com relação à quantidade total de água na mistura de látex, preferivelmente na faixa de 0,01% a 5% em peso, podem ser usadas.

Vantajosamente o processo de acordo com a segunda modalidade preferida da invenção adicionalmente compreende uma etapa de separação para a recuperação da composição termoplástica de múltiplas fases da invenção, e/ou uma etapa de secagem.

De acordo com uma terceira modalidade preferida da invenção, o processo compreende misturar por síntese de polímero (A) na presença de polímero (B).

O processo de acordo com a terceira modalidade preferida vantajosamente compreende as seguintes etapas:

- introduzir no meio de reação as partículas de polímero (B);

- preparar no dito meio de reação o polímero (A).

25 As partículas de polímero (B) podem ser introduzidas no meio de reação na forma de partículas, látex ou dispersão secas.

Preferivelmente as partículas de polímero (B) são adicionadas na forma de látex.

Caso as partículas de polímero (B) sejam introduzidas na

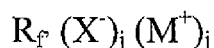
forma de látex, o dito látex pode ser vantajosamente coagulado adicionando um coagulante no meio de reação. Os coagulantes para o polímero (B) são os conhecidos na coagulação de látex de fluoropolímeros, por exemplo, sulfato de alumínio, ácido nítrico, ácido clorídrico, cloreto de cálcio. Cloreto de cálcio é preferido. A quantidade de coagulantes depende do tipo de coagulante usado. Quantidades na faixa de 0,001% a 30% em peso com relação à quantidade total de água no meio de reação, preferivelmente na faixa de 0,01% a 5% em peso, podem ser usadas. A introdução do polímero (B) no início e/ou durante a síntese do polímero (A) é preferida.

O látex do polímero (B) pode ser obtido por polimerização por emulsão (com o envolvimento de um iniciador solúvel em água) ou polimerização por micro-suspensão (com o envolvimento de um iniciador solúvel em óleo). Processos compreendendo uma etapa de micropolimerização por emulsão descrita em US 6.297.334 são adequados para preparar partículas primárias com um diâmetro médio abaixo de 100 nm.

Durante a polimerização por emulsão e/ou microemulsão para obtenção de polímero (B), uma agitação branda é vantajosamente aplicada para prevenir a coagulação das partículas primárias do fluoropolímero.

A etapa de polimerização do polímero (B) acontece vantajosamente na presença de um emulsificante, preferivelmente em uma quantidade suficientemente alta para estabilizar a emulsão das partículas primárias de fluoropolímero.

O emulsificante é preferivelmente um agente fluorotensoativo. Os agentes tensoativos fluorados de fórmula:



são os mais comumente usados, em que R_F é uma cadeia de (per)fluoroalquila C_5 - C_{16} ou uma cadeia de (per)fluoropolioxilalquileno, X^- é $-COO^-$ ou $-SO_3^-$, M^+ é selecionado de H^+ , NH_4^+ , um íon de metal alcalino e j pode ser 1 ou 2. Como exemplo não limitante de agentes tensoativos fluorados pode-se

mencionar perfluorooctanoato de amônio e/ou sódio, (per)fluoropolioxialquilenos com um ou mais grupos finais carboxílicos.

Mais preferivelmente, o agente fluorotensoativo é escolhido de:

5 - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n1}\text{COOM}'$, em que $n1$ é um número inteiro que varia de 4 a 10, preferivelmente de 5 a 7 e mais preferivelmente sendo igual a 6; M' representa H, NH_4 , Na, Li ou K, preferivelmente NH_4 ;

10 - $\text{T}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{n0}(\text{CFXO})_{m0}\text{CF}_2\text{COOM}''$, em que T representa Cl ou um grupo perfluoralcóxido $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{O}$ com k = número inteiro de 1 a 3, um átomo de F sendo opcionalmente substituído por um átomo de Cl; $n0$ é um número inteiro que varia de 1 a 6; $m0$ é um número inteiro que varia de 0 a 6; M'' representa H, NH_4 , Na, Li ou K; X representa F ou CF_3 ;

15 - $\text{F}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_{n2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}'''$, em que M''' representa H, NH_4 , Na, Li ou K, preferivelmente H; $n2$ é um número inteiro que varia de 2 a 5, preferivelmente $n2=3$;

20 - $\text{A-R}_f\text{-B}$ agentes tensoativos fluorados bifuncionais, em que A e B, igual ou diferente um do outro, são $-(\text{O})_p\text{CFX-LOOM}^*$; M^* representa H, NH_4 , Na, Li ou K, preferivelmente M^* representa NH_4 ; X = F ou CF_3 ; p é um número inteiro igual a 0 ou 1; R_f é uma cadeia perfluoralquila reta ou ramificada ou uma cadeia (per)fluoropoliéter de maneira que a média numérica do peso molecular de $\text{A-R}_f\text{-B}$ seja na faixa de 300-1.800.

Um co-estabilizante é vantajosamente usado em combinação com o emulsificante. Parafinas com um ponto de amolecimento na faixa de $48^\circ\text{C} - 62^\circ\text{C}$ são preferidos como co-estabilizantes.

25 O látex do polímero (B) é vantajosamente obtido por qualquer processo compreendendo uma etapa de polimerização por emulsão.

Uma descrição detalhada dos processos compreendendo uma etapa de polimerização por emulsão de monômeros fluorados é disponível particularmente em US 4.016.345, US 4.725.644 e US 6.479.591.

O iniciador solúvel em água é vantajosamente escolhido de persulfatos, permanganatos e peróxidos orgânicos hidrossolúveis, tal como peróxido do ácido di-succínico.

5 O iniciador solúvel em água pode ser opcionalmente usado em combinação com um agente de redução. Um exemplo deste é $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr).

10 O látex do polímero (B) pode ser usado diretamente da forma obtida a partir da polimerização por emulsão para a preparação da composição de acordo com a invenção. Neste caso, o látex tem um teor de sólidos normalmente que varia de 20 a 30% em peso.

Opcionalmente, subsequente à etapa de polimerização, o látex do polímero (B) pode ser concentrado para aumentar o teor do polímero (B) até no máximo 65% em peso. O látex concentrado pode ser particularmente obtido com qualquer um dos processos conhecidos na tecnologia. Como um
15 exemplo, o látex concentrado pode ser particularmente obtido pela adição de um agente tensoativo não iônico e aquecendo acima do ponto de turbidez do agente tensoativo não iônico mencionado anteriormente e separando a fase aquosa sobrenadante da fase rica em polímero. De outra maneira, o látex concentrado pode ser obtido por um método de ultrafiltração, bem conhecido
20 pelos versados na tecnologia.

Opcionalmente, o látex do polímero (B), tanto da forma obtida da etapa de polimerização quanto depois de uma etapa de concentração descrita anteriormente, pode ser adicionalmente purificado a partir dos resíduos de agentes tensoativos fluorados aniônicos usados para a
25 polimerização por emulsão. Neste caso, um látex de polímero (B) substancialmente isento de agentes tensoativos fluorados aniônicos é vantajosamente obtido.

A etapa de preparar o fluoropolímero termoplástico (A) é vantajosamente realizada com técnicas conhecidas, por copolimerização dos

monômeros correspondentes, em suspensão em meio orgânico ou em emulsão aquosa, na presença de um iniciador de radical adequado, em uma temperatura entre -60°C e 150°C , preferivelmente entre -20°C e 100°C , mais preferivelmente entre 0°C e 80°C . A pressão de reação está entre 0 e 180 bar, preferivelmente entre 5 e 140 bar.

Caso fluoropolímero termoplástico seja um copolímero, a adição do comonômero(s) é realizada de acordo com técnicas conhecidas na tecnologia; entretanto uma adição contínua ou passo-a-passo do comonômero(s) durante a reação é preferida.

Entre os vários iniciadores de radicais, pode-se usar em particular:

(i) peróxidos de bis-acila de fórmula $(\text{R}_f-\text{CO}-\text{O})_2$, em que R_f é um (per)haloalquila C_1-C_{10} (ver, por exemplo, EP 185 242 e patente U.S. No. 4.513.129) ou um grupo perfluoropolioxilalquilenos (ver, por exemplo, EP 186 215 e patente U.S. No. 5.021.516); entre eles, peróxido de bis-tricloroacetila e peróxido de bis-diclorofluoracetila são particularmente preferidos (ver patente U.S. No. 5.569.728);

(ii) peróxidos de dialquila de fórmula $(\text{RH}-\text{O})_2$, em que RH é um alquila C_1-C_{10} ; peróxido de diterbutila (DTBP) é particularmente preferido;

(iii) peróxidos inorgânicos solúveis em água, tais como persulfatos ou perfosfatos de amônio ou metais alcalinos; persulfato de sódio e potássio é particularmente preferido;

(iv) dialquilperoxidicarbonatos, em que o alquila tem de 1 a 8 átomos de carbono, tais como di-n-propil-peroxidicarbonato e di-isopropil-peroxidicarbonato (ver EP 526.216);

(v) peroxiéster de alquila, tipo terc-amilperoxipivalato e terc-butilperoxiisobutirato;

(vi) sistemas redox orgânicos ou inorgânicos, tais como

persulfato de amônio/sulfito de sódio, peróxido de hidrogênio/ácido aminoiminometanossulfínico, hidroperóxido de terbutila/metabissulfito (ver patente U.S. No. 5.453.477).

No caso da copolimerização por suspensão, o meio de reação é particularmente formado por uma fase orgânica, à qual água é normalmente adicionada de maneira a favorecer o desenvolvimento da dispersão à quente durante a reação. A fase orgânica pode ser formada pelo monômero(s) em si, sem a adição de solventes ou pelo monômero(s) dissolvido em um solvente orgânico adequado. Como solventes orgânicos clorofluorocarbonetos são comumente usados, tais como CCL_2F_2 (CFC-12), CCL_3F (CFC-11), $\text{CCL}_2\text{F}-\text{CClF}_2$, (CFC-113), $\text{CCLF}_2-\text{CCLF}_2$ (CFC-114) e similares.

Uma vez que tais produtos têm um efeito destrutivo no ozônio presente na estratosfera, produtos alternativos foram recentemente propostos, tais como os compostos contendo somente carbono, flúor, hidrogênio e opcionalmente oxigênio, descritos na patente U.S. No. 5.182.342. Em particular (per)fluoropoliéteres com pelo menos um grupo final hidrogenado, preferivelmente dois, tais como $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{H}$, podem ser usados. Uma alternativa válida é dada pelos hidrocarbonetos com cadeia ramificada descritos na patente U.S. No. 5.434.229, com de 6 a 25 átomos de carbono e uma razão entre grupos metila e número de átomos de carbono maior que 0,5, tais como por exemplo 2,3-dimetilbutano, 2,3-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, 2,2,4,6,6-pentametileptano, 2,2,4,4,6-pentametileptano, etc. ou misturas destes.

No caso de (co)polimerização por emulsão aquosa, processos da forma descrita anteriormente para polimerização por emulsão e microemulsão de polímero (B) também são vantajosamente aplicados para a preparação de polímero (A).

O controle do peso molecular do fluoropolímero termoplástico (A) em geral precisa do uso de agente telogênico (agentes de transferência de

cadeia) na polimerização, devido ao fato de que os monômeros usados em geral não apresentam uma atividade telogênica comparável à dos agentes de transferência de cadeia conhecidos.

Quando agentes de transferência de cadeia são usados, estes
5 podem ser, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois, dialquilcarbonatos, cetonas, éteres, particularmente éter metil-terc-butílico ou hidrocarbonetos halogenados, com de 1 a 6 átomos de carbono. Entre eles, clorofórmio, éteres, dialquilcarbonatos e alquil ciclopentanos substituídos, tal como metilciclopentano são particularmente preferidos (ver patente U.S. No.
10 5.510.435). O agente de transferência é introduzido no reator no início da reação ou continuamente ou passo-a-passo durante a polimerização. A quantidade de agente de transferência de cadeia pode variar em limites particularmente amplos, dependendo das condições de polimerização (temperatura da reação, monômeros, peso molecular requerido do polímero,
15 etc.). Em geral, tal quantidade varia de 0,01 a 30% em peso, preferivelmente de 0,05 a 10% em peso, com base na quantidade total de monômeros introduzida no reator.

A composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da invenção pode ser processada seguindo métodos padrão de
20 moldagem por injeção, extrusão, termoconformação, usinagem e moldagem por sopro e similares.

As composições de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da forma descrita anteriormente são particularmente adequadas para todas as tecnologias de processamento em que a dita composição é processada
25 no estado de fusão.

Em particular, usando as composições termoplásticas de múltiplas fases da invenção, é possível processar em condições normais componentes de fluoropolímero termoplástico [isto é, polímero (A), da forma descrita anteriormente] com maior peso molecular, de maneira que artigos

com melhores propriedades mecânicas (tais como resistência ao impacto, tensão circunferencial, resiliência...) possam ser obtidos.

5 Ainda um objetivo da invenção é um artigo compreendendo a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases da forma descrita anteriormente ou obtenível pelo processo descrito anteriormente.

Vantajosamente o artigo é um artigo moldado por injeção, um artigo moldado por extrusão, um artigo usinado, um artigo revestido ou um artigo fundido. Exemplos não limitantes de artigos são artigo moldados, tubulações, conexões, carcaças, filmes, membranas, revestimentos.

10 Artigos da invenção podem vantajosamente encontrar aplicação na indústria de óleo e gás. Artigos para aplicações no campo de óleo incluem tubulações de choque, tubulações de injeção encapsulados, haste revestida, cabos de controle revestidos, cabos de fundo de poço, linhas de fluxo flexíveis e colunas de ascensão.

15 Artigos da invenção são particularmente adequados para o mercado CPI, isto é para a então denominada indústrias de processo químico, em que, tipicamente:

- revestimentos internos resistentes à corrosão compreendendo a composição da invenção podem ser aplicados por revestimento em pó, revestimento de folha, revestimento extrusado, revestimento rotacional ou outra técnica padrão;

20

- membranas compreendendo a composição da invenção podem ser feitas com graus variáveis de porosidade e métodos de fabricação para uso em purificação de água, desidratação de gêneros alimentícios, filtração de produtos químicos e similares;

25

- tubulações, válvulas, bombas e conexões compreendendo a composição supradescrita podem ser usados em equipamento de processo químico quando são exigidas resistência a temperatura e química excelentes. Pequenos pedaços podem ser feitos economicamente por completo da

composição da invenção. Componentes extrusados ou moldados incluem tubos, tubulações, mangueira, recheio de coluna, bombas, válvulas, conexões, gaxetas e juntas de expansão.

5 Também, artigos da invenção são vantajosamente adequados para aplicações de construção e arquitetura; neste domínio, tipicamente:

- dutos corrugados flexíveis compreendendo a composição da invenção vantajosamente previnem corrosão de SO₂ e outros produtos de combustão em fumos de chaminé residencial;

- tubulações e conexões compreendendo a composição da
10 invenção vantajosamente permitem serviço de água quente a longo prazo.

Além disso, artigos da invenção podem vantajosamente encontrar aplicação na indústria de semicondutores, onde a composição da invenção pode, por exemplo, agir como material forte, rígido, de alta pureza usado rotineiramente como materiais de estrutura em bancada molhada e
15 equipamento de processamento de pastilha. Além disso, a composição da invenção é adequada para construção de bancadas molhadas à prova de fogo e para janelas, painéis de acesso, mini-ambientes, visores e qualquer outra área na sala limpa onde seja necessária transparência.

A adição de um perfluoropolímero processável em fusão (B)
20 como domínios discretos de pequena dimensão vantajosamente possibilita melhoria do comportamento reológico de fluoropolímero termoplástico (A), tornando possível o processamento em condições menos severas e rendendo partes finais com aspecto superficial oca e boa homogeneidade e coerência.

O processo de acordo com a invenção é de forma vantajosa
25 particularmente eficiente garantindo distribuição ideal do polímero (B) na composição termoplástica, que possibilita maior eficiência do polímero (B) como auxiliar de processamento e evita impacto negativo nas propriedades mecânicas. O caráter processável em fusão do polímero (B) associado ao pequeno tamanho das partículas primárias do mesmo possibilita a distribuição

ideal na matriz do fluoropolímero termoplástico global e domínios discretos de pequeno tamanho a serem formados, maximizando assim eficiência do auxiliar de processamento sem nenhum impacto negativo nas propriedades mecânicas.

- 5 Alguns exemplos da presente invenção são reportados daqui em diante, cujo propósito é meramente ilustrativo, mas não limitante do escopo da invenção em si.

EXEMPLOS

Métodos analíticos

10 Microscopia SEM

- Fotografias de microscopia SEM foram tiradas usando o microscópio de varredura eletrônica (SEM) modelo Stereoscan 200 da Cambridge Instruments em diferentes níveis de amplificação (de 32 a 10.000 x) tanto na amostra fraturada em temperatura de nitrogênio líquido quanto nos artigos finais modelados.
- 15

Viscosidade dinâmica

- Viscosidade dinâmica do polímero é medida em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} e em uma temperatura superior a aproximadamente 30°C o ponto de fusão do dito polímero com um reômetro de tensão controlada Rheometric Scientific ARES, empregando um atuador para aplicar a tensão de deformação à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida na amostra e usando a instalação de placas paralelas.
- 20

Composição de polímero TFE/HFP

- 25 O teor de HFP para os copolímeros TFE/HFP é determinado medindo a absorbância IR em 982 cm^{-1} ($A_{982 \text{ cm}^{-1}}$) e em 2.367 cm^{-1} ($A_{2.367 \text{ cm}^{-1}}$) em um filme moldado por compressão de $50 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura. O teor de HFP calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$HFP_{(90^\circ)} = \frac{A_{90^\circ}}{A_{90^\circ}} \times 3.2$$

$$HFP_{(90^\circ)} = \frac{(100 \times HFP_{(90^\circ)})}{(150 - 0.5 \times HFP_{(90^\circ)})} \times 3.2$$

Tamanho da partícula do látex do polímero

O tamanho da partícula médio do látex do polímero foi medido pela técnica de dispersão de luz laser dinâmica (DLS) de acordo com o método descrito em B. Chu "Laser light scattering" Academic Press, New York (1974), usando um Brookhaven Scientific Instrument, composto pelo correlator BI9000 e pelo goniômetro BI200SM. A fonte de luz usada é um laser de íon argônio Spectra Physics (comprimento de onda 514,5 nm).

Calorimetria de varredura diferencial

Medições de DSC foram realizadas em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de acordo com ASTM D 3418.

Domínios

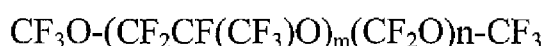
Dimensão máxima dos domínios de fases separadas foram determinadas por microscopia SEM e reconhecimento de imagem nas amostras da composição, obtidas por cortes ou fraturas microtônicas, realizadas em temperatura de nitrogênio líquido.

Exemplo 1

Preparação de um perfluoropolímero processável em fusão

Uma autoclave AISI 316 de 5 L equipada com um agitador trabalhando em 650 rpm foi evacuada e foram introduzidos 3 L de água desmineralizada e 22,5 g de uma microemulsão formada de:

20% em peso de GALDEN[®] D02, com a fórmula:



onde m/n=20 e peso molecular médio de 450;

40% em peso de um agente tensoativo com a fórmula:



onde n1 = 0,8% m1, q = 9,2% m1 e peso molecular médio de 540;

a parte remanescente sendo formada por H₂O.

A autoclave foi aquecida até a temperatura de reação de 85°C e HFP foi então introduzido para trazer a pressão total no vaso para 13,50 bar absoluta. Então etano foi carregado como agente de transferência de cadeia até que a pressão total alcançasse 13,60 bar absoluta e subsequente uma mistura de TFE/HFP contendo 10% em moles de HFP foi alimentada para obter a pressão de reação de 21 bar absoluta.

A polimerização foi iniciada introduzindo 150 mL de uma solução de persulfato de potássio (KPS), obtida dissolvendo 30 g de KPS em 1 litro de água desmineralizada.

A pressão de reação foi mantida constante alimentando a mistura de monômero TFE/HFP contendo 10% em moles de HFP. Em 60 e 120 minutos do início da reação, 75 mL de solução KPS foram alimentados. Depois de 161 minutos de reação, a polimerização foi interrompida, resfriando o reator até a temperatura ambiente e liberando a pressão residual.

Um látex contendo 202 (g de polímero)/(kg de látex) foi descarregado (tamanho de partícula primárias médio = 125 nm) e coagulado com HNO₃, então o polímero foi separado, lavado com água desmineralizada e seco em um forno a 175°C por cerca de 16 horas.

O pó obtido tem uma viscosidade dinâmica de 210 Pa x s em 250°C e em uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, uma T_{m2} de 220°C, um ΔH_{2f} = 18,9 J/g e é composto de 12% em moles de HFP e 88% em moles de TFE.

Exemplo 2

Combinação por fusão e extrusão de tubo de uma composição de um fluoropolímero termoplástico e um perfluoropolímero processável em fusão

Uma mistura compreendendo uma mistura de polímeros VdF SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 31515 (67/33 p/p) e 1% em peso do copolímero TFE/HFP do exemplo 1 foi misturada por 5 horas em um misturador rotativo e combinada por fusão em uma extrusora Hastelloy C-276 de parafusos

gêmeos cônico Braebender com um diâmetro final de 18 mm. Perfil de temperatura e parâmetros de extrusão estão detalhados na tabela 1.

Tabela 1

Temperatura da zona 1 (cilindro)	(°C)	200
Temperatura da zona 2 (cilindro)	(°C)	210
Temperatura da zona 3 (cilindro)	(°C)	220
Temperatura da zona 4 (cabeça)	(°C)	230
Torque	(Nm)	42 - 45
Pressão	(bar)	74 - 80
Temperatura de fusão	(°C)	230
Taxa de saída	(kg/h)	3
Velocidade do parafuso	(rpm)	15

5 A composição assim obtida tem um MFI (230° C/10 kg) de 0,6 g/10 min.

A composição foi então extrusada para fazer tubos com um diâmetro externo de 25 mm e uma espessura de cerca de 2-3 mm. Eles foram extrusados em uma extrusora de parafuso simples com um diâmetro de 45 mm. O diâmetro da matriz foi 53,7 mm e o diâmetro da ponta foi 43,6 mm. O perfil de temperatura e parâmetros de extrusão são reportados na seguinte

10 tabela 2.

Tabela 2

Temperatura da zona 1 (cilindro)	(°C)	190
Temperatura da zona 2a (cilindro)	(°C)	210
Temperatura da zona 3 (cilindro)	(°C)	210
Temperatura da zona 4 (cilindro)	(°C)	210
Temperatura da zona 5 (pescoço)	(°C)	215
Temperatura da zona 6 (pescoço)	(°C)	210
Temperatura da zona 7 (corpo)	(°C)	215
Temperatura da zona 8 (suporte da matriz)	(°C)	210
Temperatura da zona 8 (matriz)	(°C)	220
Cabeça pressão	(bar)	36
Temperatura de fusão	(°C)	257
Velocidade do parafuso	(rpm)	15
Consumo da extrusora	(A)	32
Tensão da extrusora	(V)	51

A tubulação extrusada apresentou uma superfície lisa, sem

nenhuma quebra e/ou defeitos visíveis na superfície.

Figura 1 mostra um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) da composição termoplástica do exemplo 2 em um corpo de prova amostrado da tubulação extrusada, depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido: pontos brancos são domínios discretos de copolímero TFE/HFP do exemplo 1, cuja dimensão máxima não excede 1 μm .

Propriedades mecânicas foram avaliadas nos corpos de prova usinados de tubulações extrusadas e medidos de acordo com ASTM D 638.

Os resultados estão detalhados na tabela 3.

10 **Tabela 3**

Fluoropolímero termoplástico (A)	Perfluoropolímero (B) processável em fusão		Módulo elástico	Tensão no escoamento	Deformação no escoamento	Tensão de ruptura	Deformação na ruptura
	Natureza	Quantidade	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
SOLEF [®] 6015 PVDF + SOLEF [®] 31515 PVDF (33/67 p/p)	copolímero TFL/HFP do exemplo 1	1% em peso de (A)	1.168	33,2	11,4	51,7	377

Exemplo comparativo 3

Combinação por fusão e extrusão de tubo de uma composição de um fluoropolímero termoplástico

Uma mistura de polímeros VdF SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 31515 (67/33 p/p) foi misturada a seco por 5 horas em um misturador rotativo e combinada por fusão em uma extrusora cônica de parafusos gêmeos Braebender da forma descrita no exemplo 2.

A mistura assim obtida tem um MFI (230°C/10 kg) de 0,5 g/10 min.

20 A mistura foi então extrusada para fazer tubos com um diâmetro externo de 25 mm e uma espessura de cerca de 2-3 mm, da forma descrita no exemplo 2. Detalhes dos parâmetros da extrusão de tubo, em duas diferentes velocidades do parafuso, estão detalhados na tabela 4.

Tabela 4

Temperatura da zona 1 (cilindro)	(°C)	190	190
Temperatura da zona 2a (cilindro)	(°C)	210	210
Temperatura da zona 3 (cilindro)	(°C)	210	210
Temperatura da zona 4 (cilindro)	(°C)	210	210
Temperatura da zona 5 (pescoço)	(°C)	215	215
Temperatura da zona 6 (pescoço)	(°C)	210	210
Temperatura da zona 7 (corpo)	(°C)	215	215
Temperatura da zona 8 (suporte da matriz)	(°C)	210	210
Temperatura da zona 8 (matriz)	(°C)	220	220
Coluna de pressão	(bar)	33	41
Temperatura de fusão	(°C)	254	256
Velocidade do parafuso	(rpm)	15	25
Consumo da extrusora	(A)	34	38
Tensão da extrusora	(V)	51	79

As tubulações extrusadas em ambas as condições tinham defeitos superficiais tipo trincas visíveis em sua superfície. A avaliação das propriedades mecânicas em tal material extrusado foi assim impossível.

5 Exemplo comparativo 4

Combinação por fusão e extrusão de tubo de uma composição de um fluoropolímero termoplástico e um perfluoropolímero processável em fusão

O procedimento detalhado no exemplo 2 foi repetido, mas usando um copolímero HFP/TFE em pó; mais que 60% em peso do qual tem um tamanho de partículas maior que 600 pm, quando medido por análise de peneira de acordo com ASTM D 1921.

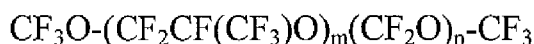
A mistura então obtida foi então extrusada para fazer tubos da forma descrita no exemplo 2. As tubulações então extrusadas apresentaram defeitos superficiais. A figura 2 mostra um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) da composição termoplástica do exemplo comparativo 4 em um corpo de prova amostrado da tubulação extrusada, depois da ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido. Os pontos definidos devido aos domínios discretos de copolímero TFE/HFP são claramente distinguíveis, cuja dimensão em geral excede 1 pm.

20 Exemplo 5

Preparação de um perfluoropolímero processável em fusão

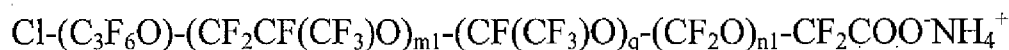
Uma autoclave AISI 316 de 5 L equipada com um agitador trabalhando em 650 rpm foi evacuada e foram introduzidos 3 L de água desmineralizada e 30 g de uma microemulsão formou de:

5 18,3% em peso de Galden[®] D02, com a fórmula:



onde $m=20$ e peso molecular médio de 450;

30,6% em peso de um agente tensoativo com a fórmula:



onde $n1 = 0,8\%$ $m1$, $q = 9,2\%$ $m1$ e peso molecular médio de 540; a parte remanescente sendo formada por H_2O .

10 A autoclave foi aquecida até a temperatura de reação de 85°C e HFP foi então introduzido para trazer a pressão total no vaso para 13,37 bar absoluta. Então etano foi carregado como agente de transferência de cadeia até que a pressão total alcançasse 14,37 bar absoluta e subsequente uma mistura de TFE/HFP contendo 10% em moles de HFP foi alimentada para
15 obter a pressão de reação de 21 bar absoluta.

A polimerização foi iniciada introduzindo 50 mL de uma solução de persulfato de potássio (KPS), obtida dissolvendo 30 g de KPS em 1 litro de água desmineralizada.

A pressão de reação foi mantida constante alimentando a
20 mistura de monômero TFE/HFP contendo 10% em moles de HFP. Em 30, 70 e 120 minutos do início da reação, 50 mL de solução KPS foram alimentados. Depois de 260 minutos de reação, a polimerização foi interrompida, resfriando o reator até a temperatura ambiente e liberando a pressão residual.

Um látex contendo 123,7 (g de polímero)/(kg de látex), com
25 tamanho de partícula primário médio de 43 nm, foi descarregado e coagulado com HNO_3 , então o polímero foi separado, lavado com água desmineralizada e seco em um forno a 175°C por cerca de 16 horas.

O pó obtido tem uma viscosidade dinâmica menor que 100 Pa x s a 270°C e a taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, uma T_{m2} de 240,4°C, um ΔH_{2f} de 28,8 J/g e é composto de 10% em moles de HFP e 90% em moles de TFE.

Exemplo 6

- 5 *Combinação por fusão e extrusão de tubo de uma composição de um fluoropolímero termoplástico e um perfluoropolímero processável em fusão*

Um copolímero ECTFE (E/CTFE 50/50% em mol) com um MFI (275°C/5 kg) de 0,9 g/10 min e um ponto de fusão de 240°C foram combinados por fusão com 1% em peso do copolímero TFE/HFP do exemplo

- 10 5. A composição foi combinada por fusão e precipitada em uma extrusora C-276 Brabender Hastelloy de parafuso simples com um diâmetro de 18 mm e uma razão L/D (comprimento para diâmetro) de 25, equivalente a 25 vezes o diâmetro, nas seguintes condições (Tabela 5):

Tabela 5

Zona 1 do cilindro	Temperatura (°C)	235
Zona 2 do cilindro	Temperatura (°C)	245
Zona 3 do cilindro	Temperatura (°C)	260
Zona 4 do cilindro	Temperatura (°C)	270
Fusão	Temperatura (°C)	298
RPM		70

- 15 Exemplo 7 e exemplo comparativo 8

Revestimento por extrusão de uma composição de fluoropolímero termoplástico

- 20 Composição de fluoropolímero termoplástico do exemplo 6 foi processada em uma linha de fio Davis para revestir por extrusão um fio de cobre-19 AWG 20. A linha Davis é equipada com uma extrusora de parafuso C276 Hastelloy simples com um diâmetro de 38 mm e uma razão L/D de 30. Uma matriz tubular com uma razão de estiramento (DDR) de 25 foi usada para obter uma espessura de revestimento de 0,25 mm. Condições de processamento para o revestimento por extrusão tanto da composição do
- 25 exemplo 6 quanto de um copolímero ECTFE (E/CTFE 50/50% em mol) com um MFI (275°C/5 kg) de 0,9 g/10 min e um ponto de fusão de 240°C são

detalhadas na tabela 6.

Tabela 6

	Material	Exemplo 7 Composição do exemplo 6	Exemplo comparativo 8 copolímero ECTFE
Cilindro 1 T	(°C)	230	230
Cilindro 2 T	(°C)	255	250
Cilindro 3 T	(°C)	265	260
Cilindro 4 T	(°C)	275	270
Cilindro 5 T	(°C)	285	280
Grampo T	(°C)	285	280
corpo T	(°C)	285	280
suporte da matriz T	(°C)	295	290
matriz T	(°C)	315	310
Fusão T	(°C)	312	296
vácuo	bar	0,993	0,993
Folga de ar	cm	10	
Pré-aquecimento do fio	(V)/(°C)	6/ 120	6/120
Consumo da força	Amp	15	13.2
Tensão da extrusora	Volt	70	35
Pressão do parafuso	bar	147	169
coluna de pressão	bar	142	153
Velocidade do parafuso	rpm	25	11.2
Velocidade da linha	m/min	37	37
Fio revestido		Excelente aspecto visual	Fraco aspecto visual, com Defeitos visuais

A figura 3 mostra um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova de composição termoplástica do exemplo 6 amostrado da seção da camada de isolamento do fio, depois de ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido: pontos brancos são domínios discretos de copolímero TFE/HFP do exemplo 4, cuja dimensão máxima não excede 1 µm.

Aspectos de superfície de fio revestido do exemplo 7 e exemplo comparativo 8 foram analisados por meio de técnica de SEM.

As fotografias da figura 4 apresentam a superfície do fio revestido do exemplo 7 de acordo com a invenção, em uma amplificação respectivamente de 32 x (4a) e 1.000 x (4b): pode-se observar que a superfície é particularmente lisa sem nenhum defeito visual.

As fotografias da figura 5 apresentam a superfície do fio revestido do exemplo comparativo 8, em uma amplificação respectivamente

de 32 x (5a) e 1.000 x (5b): pode-se observar que a superfície é rugosa com defeito visual.

Exemplo 9

Preparação por polimerização de uma composição de um fluoropolímero termoplástico

Em uma autoclave esmaltada equipada com septos esmaltados e agitador trabalhando a 450 rpm, 6,1 L de água desmineralizada, 1,7 L de metanol, 280 g de um látex do copolímero TFE/HFP (contendo 123,7 (g de polímero)/(kg de látex)), obtido de acordo com o exemplo 5, 4,75 g de clorofórmio e 2,5 kg de clorotrifluoroetileno (CTFE) foram introduzidos. Então, o látex foi coagulado mediante agitação alimentando 175 mL de uma solução de CaCl_2 aquosa em 10% em peso. A temperatura de reação foi ajustada e mantida em 5°C. Então o etileno foi alimentado para uma pressão de 11,35 bar absoluta.

Na autoclave o iniciador de radical foi então continuamente alimentado durante toda a síntese de (co)polímero ECTFE na forma de uma solução, mantida em -17°C, de peróxido de tricloroacetila (TCAP) em isooctano com uma concentração de 0,13 g de TCAP/mL.

A pressão foi mantida constante por toda a polimerização alimentando continuamente etileno no reator até um consumo de 200 g; a quantidade total de solução de iniciador foi 39 mL. A polimerização durou 322 minutos.

O produto foi descarregado, separado da água por uma centrífuga e seco em 120°C por cerca de 16 horas. A quantidade de produto seco obtido foi 1.620 g.

Observou-se que o pó obtido tem um MFI (275°C/10 kg) de 0,32 g/10 min.

No resíduo da fase de água da polimerização seca nenhum copolímero TFE/HFP foi detectado por espectroscopia IR. O produto conteve

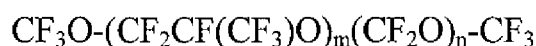
~2,2% de copolímero TFE/HFP por peso de ECTFE da forma determinada pelo equilíbrio de massa.

A figura 6 mostra um desenho SEM (amplificação: 10.000 x) de um corpo de prova retirado de uma haste extrusada da composição do exemplo 9 depois da ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido: pontos mais brancos são domínios discretos do copolímero TFE/HFP, cuja dimensão máxima não excede 1 μm .

Exemplo 10

Preparação de um perfluoropolímero processável em fusão

Uma autoclave AISI 316 de 22 L equipada com um agitador trabalhando em 500 rpm foi evacuada e foram introduzidos 14,5 L de água desmineralizada e 139,7g de uma microemulsão formou de: 20% em peso de GALDEN® D02, com a fórmula:



onde $m/n = 20$ e peso molecular médio de 450;

30% em peso de um agente tensoativo com a fórmula:



onde $n1 = 1,0\%$ m1, $q = 9,1\%$ m1 e peso molecular médio de 550;

a parte remanescente sendo formada por H_2O .

A autoclave foi evacuada e então aquecida até a temperatura de reação de 75°C. Então etano foi carregado como agente de transferência de cadeia com uma pressão delta de 2,1 bar, MVE (éter perfluorometilvinílico) foi carregado com uma pressão delta de 7,4 bar e subseqüentemente uma mistura de TFE/MVE contendo 10% em moles de MVE foi alimentada para obter a pressão de reação de 21 bar absoluta.

A polimerização foi iniciada introduzindo 315 mL de uma solução de persulfato de amônio (APS), obtido dissolvendo 14,5 g de APS em 1 litro de água desmineralizada.

A pressão de reação foi mantida constante alimentando

continuamente uma mistura de monômero TFE/MVE contendo 10% em moles de MVE. Depois de 240 minutos de reação, a polimerização foi interrompida, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e a pressão residual foi liberada.

- 5 Um látex (tamanho de partícula primário médio = 97 nm) contendo 326 g de polímero/kg de látex foi descarregado e coagulado com HNO_3 ; polímero foi então separado, lavado com água desmineralizada e seco em um forno a 120°C por cerca de 16 horas.

- 10 O polímero obtido na forma de pó mostrou ter uma viscosidade dinâmica menor que $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ em 280°C e em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , uma T_{m2} de 237°C , um $\Delta H_{2f} = 14,23 \text{ J/g}$ e foi composto de 15% em moles (22,7% em peso) de MVE e 85% em moles (77,3% em peso) de TFE.

Exemplo 11

- 15 *Combinação por fusão e moldagem por injeção de ajuste T de uma composição de um fluoropolímero termoplástico e um perfluoropolímero processável em fusão*

- 20 Uma mistura compreendendo uma mistura de SOLEF[®] 6015 e 1% em peso do copolímero TFE/MVE do exemplo 10 foram misturados a seco por 16 horas em um misturador rotativo e combinados por fusão em uma extrusora C-276 de parafusos gêmeos cônica Hastelloy Braebender com um diâmetro final de 18 mm. O perfil de temperatura e parâmetros de extrusão estão detalhados na tabela 7.

Tabela 7

Temperatura da zona 1 (cilindro)	($^\circ\text{C}$)	200
Temperatura da zona 2a (cilindro)	($^\circ\text{C}$)	210
Temperatura da zona 3 (cilindro)	($^\circ\text{C}$)	220
Temperatura da zona 4 (cabeça)	($^\circ\text{C}$)	230
Torque	(Nm)	60
Pressão	(bar)	85
Temperatura de fusão	($^\circ\text{C}$)	230
Taxa de saída	(kWh)	4.6
Velocidade do parafuso	(rpm)	15

- 5 A composição foi então moldada por injeção para preparar conexões com uma forma tipo T (então denominados conexões T). A composição foi moldada por injeção em uma matriz de Negri Bossi. O diâmetro do parafuso foi 30 mm com a uma razão comprimento para diâmetro de 24 e a força de fixação foi de 100 ton (90,7t). O perfil de temperatura e parâmetros de moldagem estão reportados na seguinte tabela 8.

Tabela 8

Cilindro temperatura 1	(°C)	210
Cilindro temperatura 2	(°C)	210
Cilindro temperatura 3	(°C)	215
Cilindro temperatura 4	(°C)	220
Temperatura do bico	(°C)	220
Temperatura do molde	(°C)	106
Pressão específica de injeção	(kg/cm ²)	857
Pressão específica de recalque	(kg/cm ²)	857
Velocidade de rotação do parafuso	rpm	50
Velocidade de injeção	cm/s	13,8
Tempo de ciclo	s	96

Os conexões em T moldados tinham uma superfície lisa, sem nenhuma quebra e/ou defeitos visíveis na superfície.

- 10 Um corpo de prova da composição termoplástica da figura 7 do exemplo 11 foi amostrado da conexão em T moldado da forma descrita anteriormente pela ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido e então submetido a análise SEM. A figura 7 mostra o desenho SEM (amplificação: 10.000 x) do dito corpo de prova: pontos brancos são domínios discretos de
- 15 copolímero TFE/MVE do exemplo 10, cuja dimensão máxima não excede 1 μm .

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases consistindo em:

- pelo menos um fluoropolímero termoplástico [polímero (A)];

5 e

- de 0,1 a 10% em peso de (A) de pelo menos um perfluoropolímero processável em fusão [polímero (B)], sob a forma de partículas tendo um tamanho de partícula primário médio não excedendo a 300 nm,

10

caracterizada pelo fato de que o polímero (B) está presente na composição em domínios de fases separadas em uma fase contínua compreendendo principalmente polímero (A), pelo menos 75% em volume dos ditos domínios tendo dimensão máxima não excedendo 1 µm.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é um fluoropolímero contendo hidrogênio.

15

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é escolhido entre:

(A-1) copolímeros TFE e/ou CTFE com etileno, propileno ou isobutileno, com uma razão molar de per(halo)fluoromonômero(s)/comonômero(s) hidrogenado(s) de 30:70 a 70:30, opcionalmente contendo um ou mais comonômeros em quantidades de 0,1 a 30% em moles, com base na quantidade total de TFE e/ou comonômero(s) hidrogenado(s) CTFE e; e

20

(A-2) polímeros de fluoreto de vinilideno (VdF), compreendendo opcionalmente entre 0,1 e 15% em moles de um ou mais comonômero(s) fluorado(s) e opcionalmente compreendendo adicionalmente um ou mais comonômero(s) hidrogenado(s).

25

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que os polímeros VdF têm um índice de fusão de no máximo 10 g/10 min, medido de acordo com o teste ASMT No.1238, corrido em 230°C,

em uma carga de pistão de 5 kg.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é um polímero VdF compreendendo:

(a') pelo menos 60% em moles de fluoreto de vinilideno (VdF);

(b') opcionalmente de 0,1 a 15% em moles de um comonômero fluorado escolhido entre fluoreto de vinila (VF_1), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE) e misturas destes; e

(c') opcionalmente de 0,1 a 5% em moles, com base na quantidade total de monômeros (a') e (b'), de um ou mais comonômero(s) fluorado(s) ou hidrogenado(s).

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero (B) é um copolímero TFE compreendendo pelo menos 2% em peso e no máximo 20% em peso de unidades repetidas derivadas de pelo menos um comonômero fluorado escolhido entre o grupo consistindo em:

(i) éteres perfluoralquilvinílicos de acordo com a fórmula $CF_2=CFOR_{f1}$, em que R_{f1} é um perfluoralquila C_1 - C_6 , por exemplo CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , e/ou

(ii) éteres perfluoro-oxialquilvinílicos de acordo com a fórmula $CF_2=CFOX_0$, em que X_0 é um perfluoroxialquila C_1 - C_{12} com um ou mais grupos de éter, tipo perfluoro-2-propóxi-propila; e/ou

(iii) perfluorolefinas C_3 - C_8 , tal como hexafluoropropileno.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o polímero (B) é um copolímero TFE em que o comonômero fluorado é hexafluoropropileno e/ou éter perfluorometilvinílico.

8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o polímero (B) é um copolímero tetrafluoroetileno (TFE)/éter

perfluorometilvinílico (MVE) consistindo essencialmente em:

- de 7 a 23% em peso, preferivelmente de 10 a 23% em peso, mais preferivelmente de 15 a 23% em peso de unidades repetidas derivadas de MVE; e

5 - de 93 a 77% em peso, preferivelmente de 90 a 77, mais preferivelmente de 85 a 77% em peso de unidades repetidas derivadas de TFE.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o copolímero TFE/MVE tem uma viscosidade dinâmica em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} de no máximo 100 Pa.s, preferivelmente de no máximo 50 Pa.s, mais preferivelmente de no máximo 30 Pa.s, em uma
10 temperatura de 280°C.

10. Processo para produzir a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende misturar:

(i) um fluoropolímero termoplástico (A); e
15 (ii) de 0,1 a 10% em peso de (A) do pelo menos um perfluoropolímero processável em fusão (B) sob a forma de partículas tendo um tamanho de partícula primário médio não excedendo 300 nm.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende misturar por mistura seca e/ou combinação por
20 fusão o polímero (A) e o polímero (B).

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende misturar o polímero (A) e o polímero (B) na forma de látex.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende misturar por sintetização do polímero (A) na
25 presença de polímero (B).

14. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 ou obténível pelo

processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 10 a 13.

FIG. 1

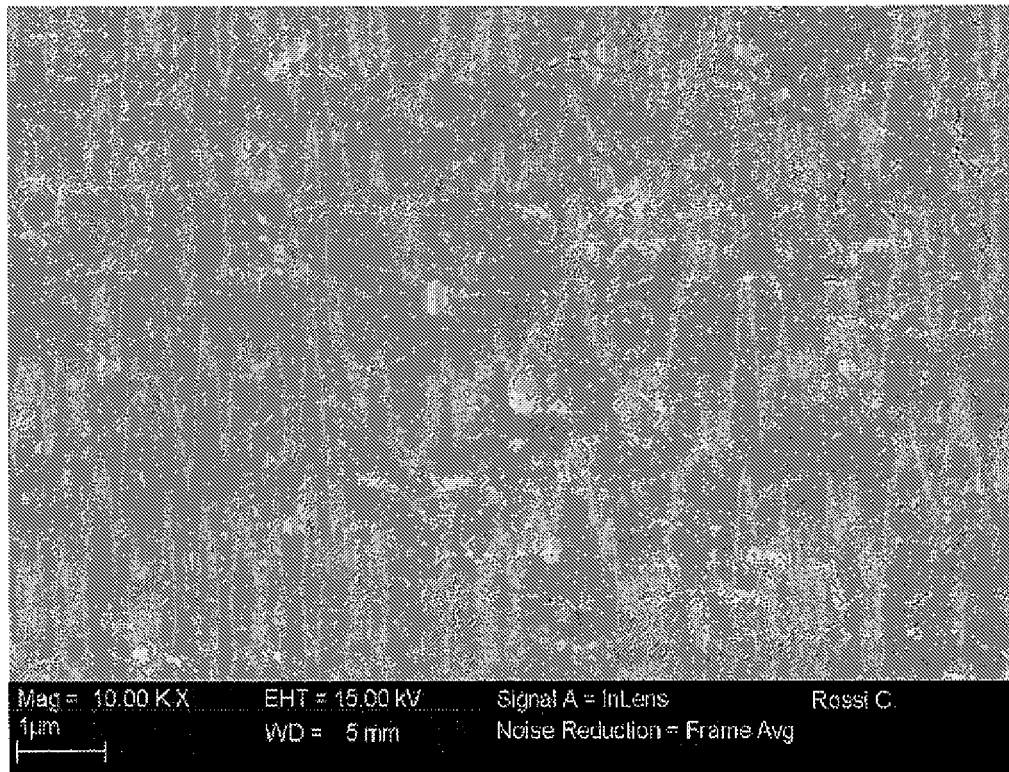


FIG . 2

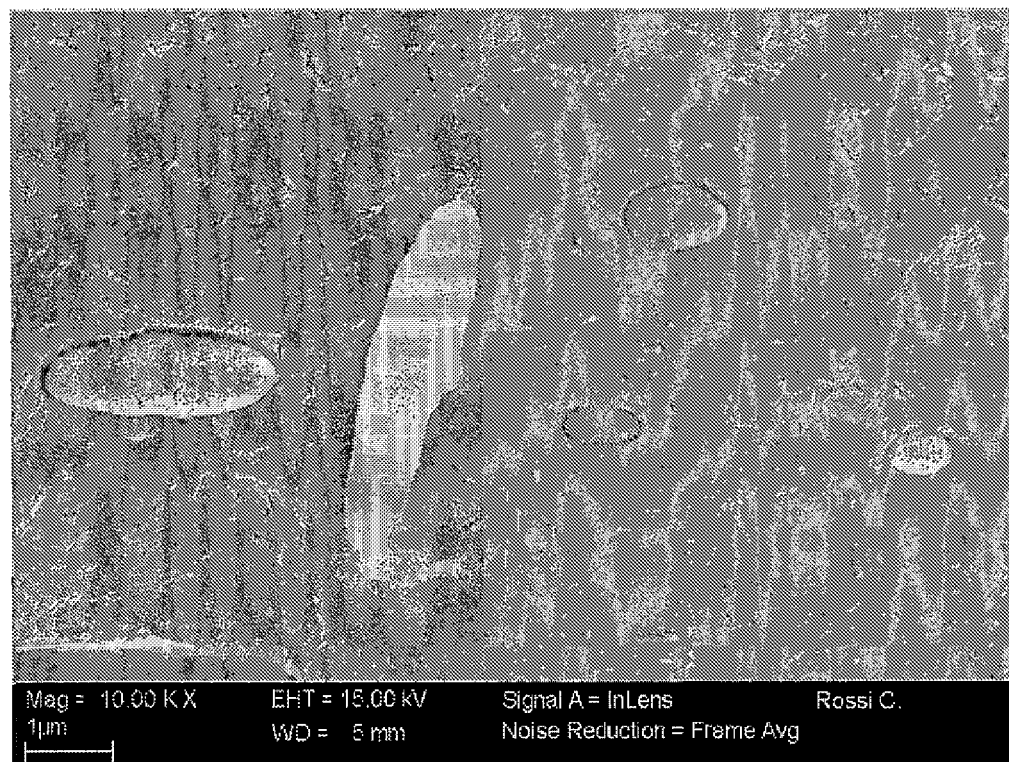


FIG. 3

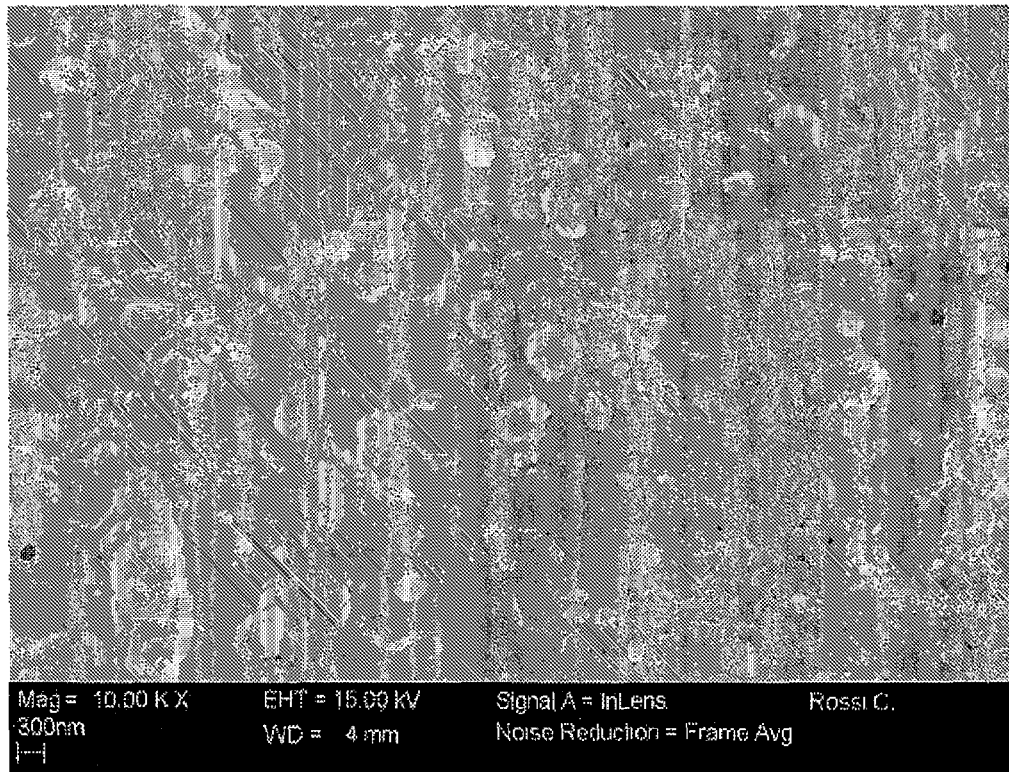
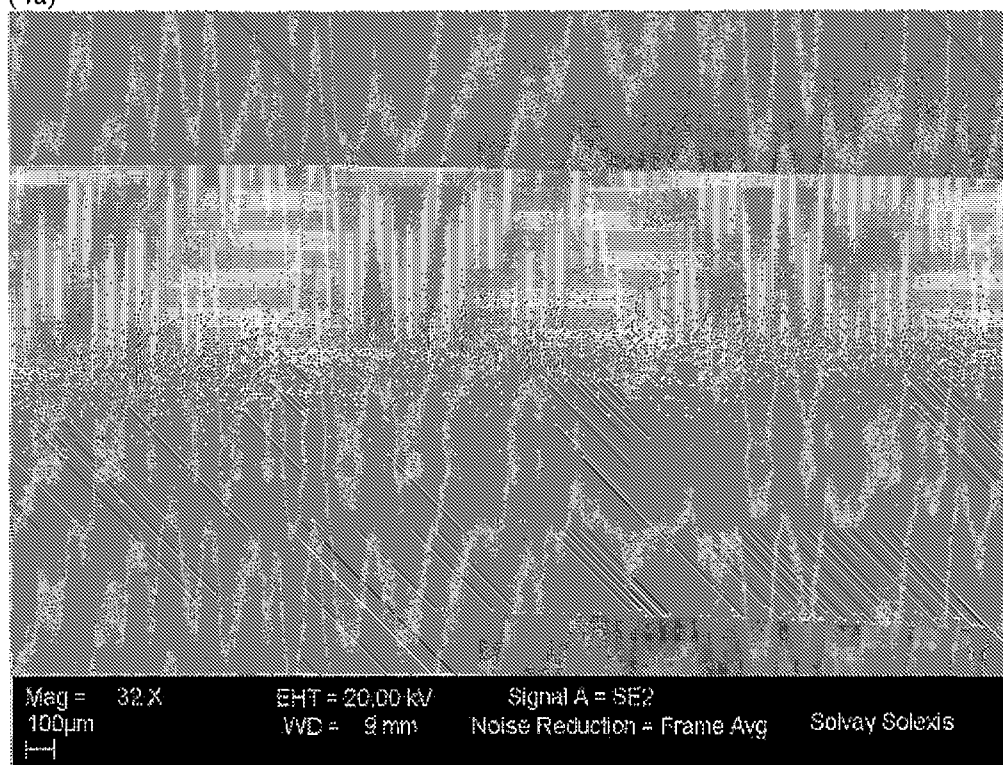


FIG. 4

(4a)



(4b)

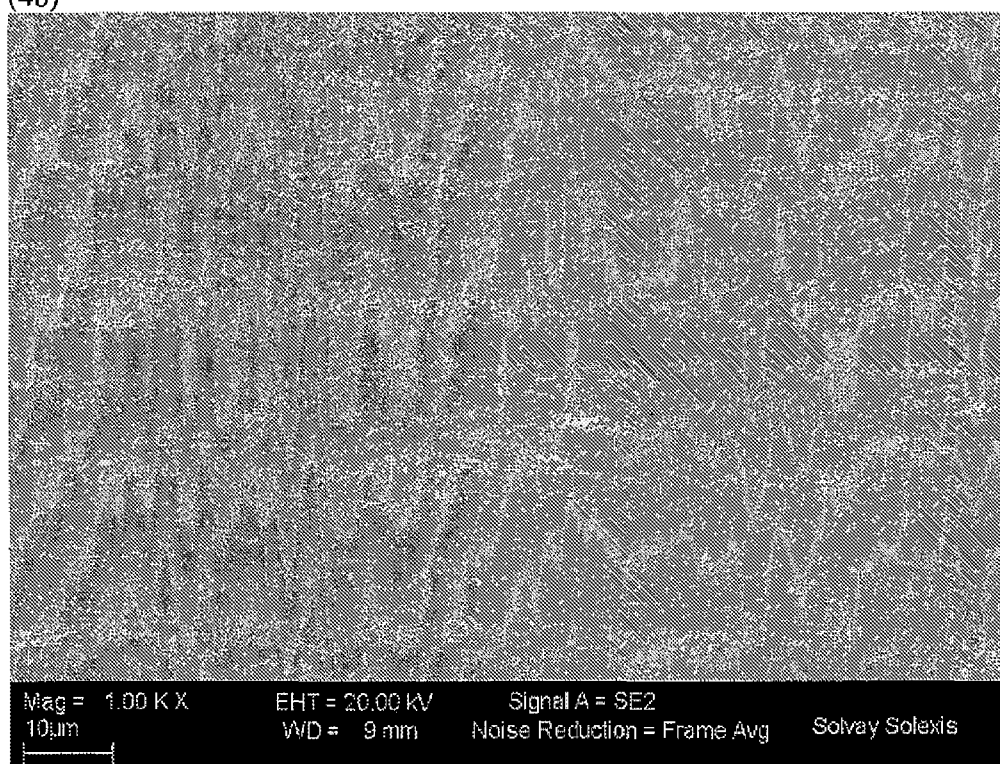
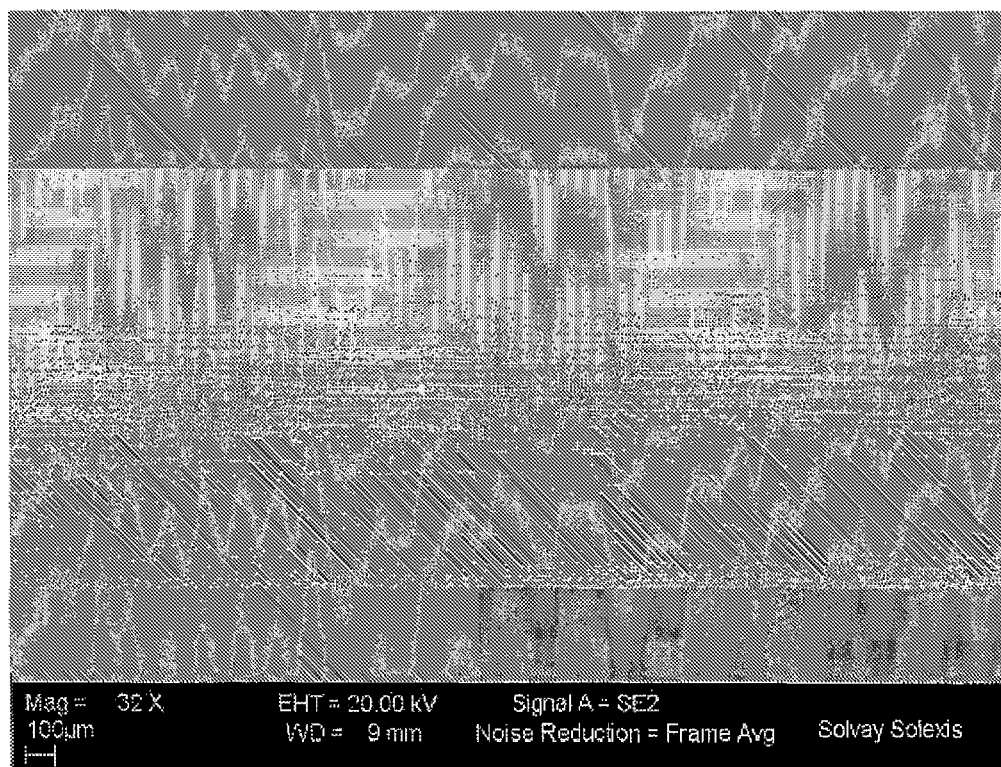


FIG. 5

(5a)



(5b)

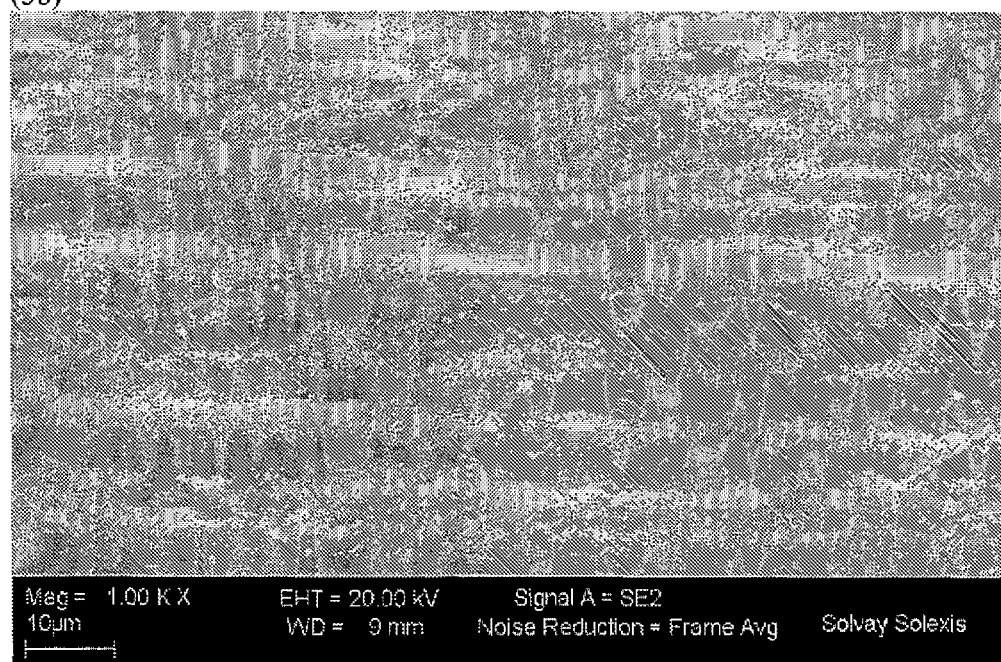


FIG. 6

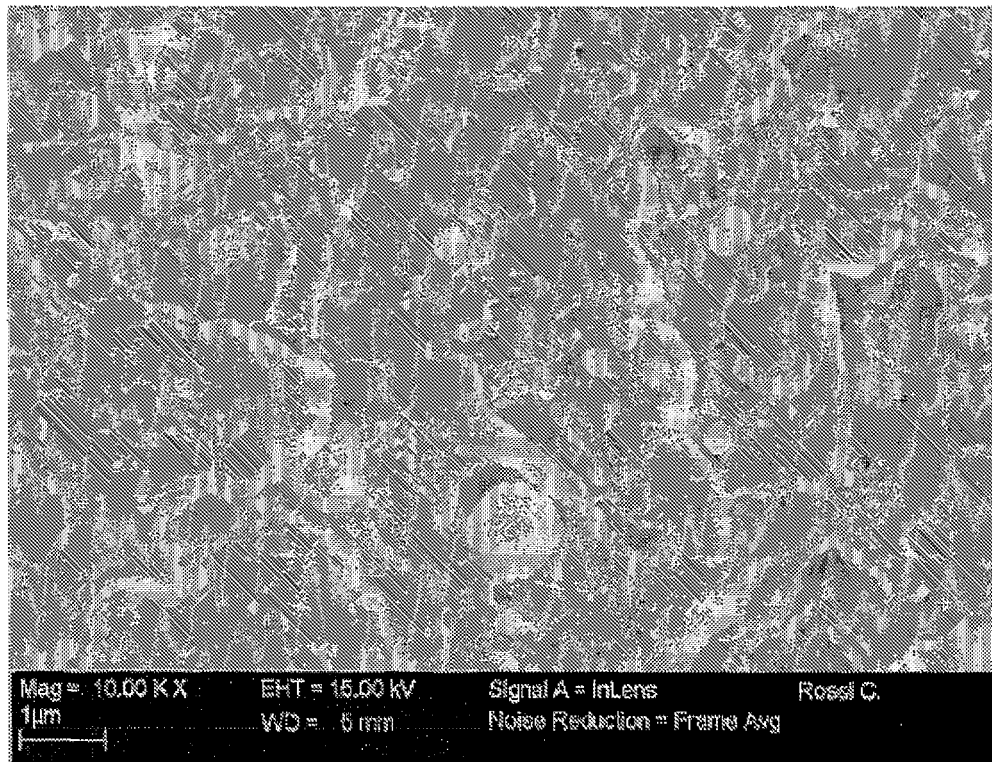
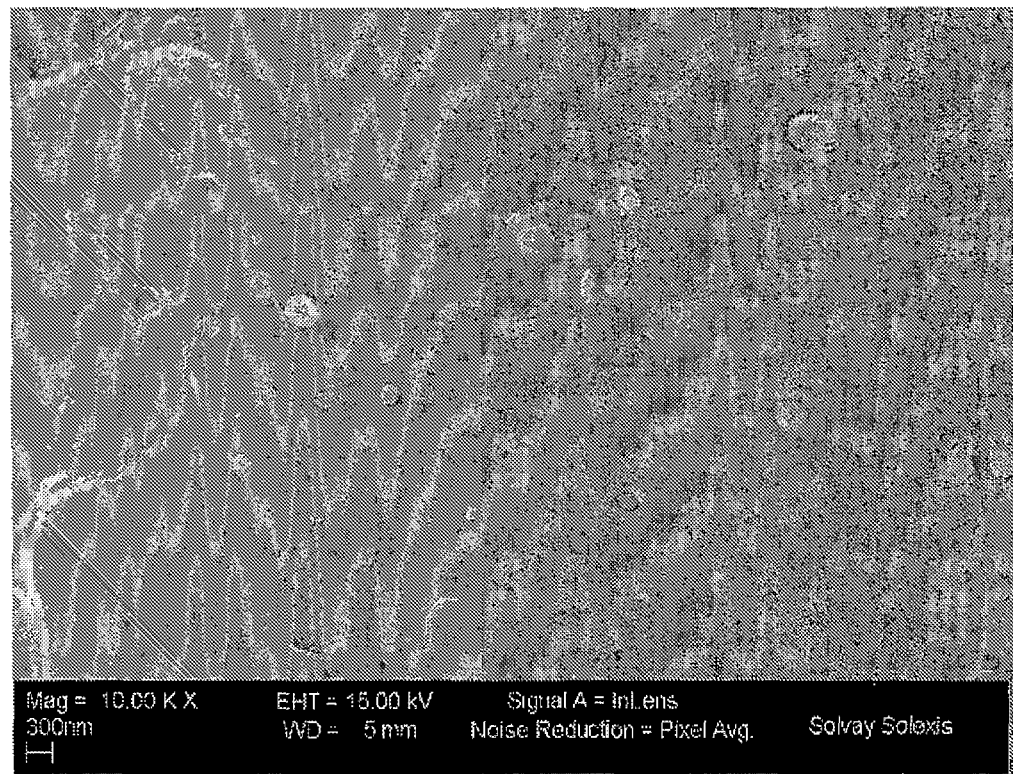


FIG. 7



RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE
MÚLTIPLAS FASES, PROCESSO PARA PRODUZIR COMPOSIÇÃO DE
FLUOROPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE MÚLTIPLAS FASES, E,
5 ARTIGO”

A invenção diz respeito a uma composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases, compreendendo um fluoropolímero termoplástico e domínios discretos de perfluoropolímero processável em fusão, aos artigos destes e a um processo para produzir composições de
10 fluoropolímero termoplástico. A composição de fluoropolímero termoplástico de múltiplas fases compreende: - pelo menos um fluoropolímero termoplástico (A); e - de 0,1 a 10% em peso de (A) de pelo menos um perfluoropolímero processável em fusão (B) e é caracterizada em que o polímero (B) está presente na composição em domínios de fases separadas em
15 uma fase contínua compreendendo principalmente (A), pelo menos 75% em volume dos ditos domínios com dimensão máxima não excedendo 1 μm . O processo da invenção compreende misturar: (i) um fluoropolímero termoplástico (A); (ii) um perfluoropolímero processável em fusão (B) na forma de partículas com um tamanho de partícula primário médio não
20 excedendo 300 nm; (iii) e opcionalmente outros aditivos ou materiais de carga.