



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

(11) PI 0516983-6 B1

(22) Data do Depósito: 20/10/2005

(45) Data de Concessão: 09/08/2016



* B R P I 0 5 1 6 9 8 3 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, TUBOS, ARTIGOS MODELADOS

(51) Int.Cl.: C08K 5/00; C08L 27/16

(30) Prioridade Unionista: 21/10/2004 FR 0411233

(73) Titular(es): SOLVAY

(72) Inventor(es): THIERRY BAERT, BERNARD GOFFAUX, VINCENT BODART, STÉPHANE HEUSCHLING

“COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA, TUBOS, ARTIGOS MODELADOS”

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica particular, baseada em fluoropolímeros, para produzir tubos ou outros artigos capazes de suportar condições operacionais extremamente severas, tais como aquelas encontradas na indústria de petróleo em alto-mar. A invenção também refere-se a tubos e outros artigos modelados desta composição.

A exploração de depósitos de petróleo em alto-mar sujeita os materiais empregados e, em particular, os tubos usados para transportar os hidrocarbonetos assim extraídos, a condições extremas. Isto ocorre porque os hidrocarbonetos são geralmente transportados em elevada temperatura (em torno de 130°C) e em elevada pressão (por exemplo, 700 bar). Durante a operação das instalações, problemas agudos referentes a resistência mecânica, térmica e química dos materiais, portanto, surgem. A estes devem ser adicionados outros requisitos antes ou após manutenção: assim, quando os tubos estão sendo colocados ou retirados (desenrolados ou enrolados), eles podem sofrer impactos, que eles têm que suportar, em temperaturas muito baixas (por exemplo, -35°C) e substancial deformação. Uma deformabilidade de pelo menos 7% é considerada como necessária, a fim de desenrolar, enrolar os tubos sem avariá-los. Finalmente, é importante que as propriedades do tubos permaneçam quase constantes durante o curso do tempo, a fim de assegurar que eles tenham uma longo tempo de vida e que haja possibilidade de reutilizá-los.

Em um esforço para satisfazer todas estas exigências, tanto em curto termo como em longo termo, vários tipos de tubos já foram propostos, estes geralmente compreendendo um ou mais elementos metálicos provendo resistência mecânica, por exemplo, uma fita de aço espiralada, e também várias camadas baseadas em composições poliméricas, em particular para fins de selagem proteção de calor. Estas composições poliméricas podem, por exemplo, ser baseadas em polietileno, porém esta escolha limita a temperatura operacional dos tubos a abaixo de 100°C. Elas podem também ser baseadas

em fluoropolímeros, tais como PVDF (fluoreto de polivinilideno), que eleva sua máxima temperatura operacional e dá-lhes excelente resistência química.

Entretanto, as composições especialmente baseadas em PVDF semicristalino são com frequência plastificadas, a fim de compensar a falta de flexibilidade, a baixa carga limite e a insuficiente dureza. Isto tem a desvantagem de que os plastificantes são extraídos muito rapidamente pelos hidrocarbonetos sendo transportados, resultando em uma perda progressiva das propriedades fornecidas pela plastificação (flexibilidade, dureza etc.).

Finalmente, as exigências adicionais surgem quando considerando a manufatura dos tubos em questão. Assim, é obviamente desejável que a processabilidade das composições poliméricas seja tão boa quanto possível e que elas, portanto, tenham uma viscosidade moderada. Entretanto, no caso de tubos que incluem uma fita de aço espiralada, é desejável que a produção de um revestimento polimérico, em contato com a fita espiralada, não seja excessivamente perturbada pela presença de vãos entre as espiras. Isto é porque, durante a manufatura dos tubos, a resina pode ser forçada para dentro destes vãos (“depressão” da resina), dando origem a falta de homogeneidades e, portanto, iniciadores de fratura potenciais. Neste caso é preferível que a composição usada não tenha uma viscosidade demasiado baixa.

Para resolver alguns destes problemas, o Pedido de Patente EP 608 940 propõe substituir os fluoropolímeros opcionalmente plastificados por composições poliméricas compreendendo um homopolímero PVDF e um copolímero termoplástico de fluoreto de vinilideno (VF2) e por pelo menos um outro fluoromonômero. O Pedido de Patente EP 608 939 descreve a adição de um plastificante às composições poliméricas supracitadas em proporções entre 5 e 20 % em peso relativas ao peso total dos constituintes poliméricos. Entretanto, estes compostos têm uma dureza limitada em baixa temperatura e o plastificante opcional é extraído em contato com certos produtos químicos. A extração de plastificante resulta em uma progressiva perda das propriedades fornecidas pela

plastificação (flexibilidade, dureza), consequentemente limitando o tempo de vida dos artigos baseados nestas composições.

Agora verificou-se que a composição de acordo com a presente invenção torna possível beneficiarmo-nos das vantagens da presença de polímeros de mais elevado peso molecular, em termos de propriedades de impacto, sem sermos penalizados por uma perda de processabilidade – a composição de acordo com a presente invenção pode, portanto, ser processada em equipamento padrão e sob condições padrão (extrusão, coextrusão etc.).

O objetivo da presente invenção é, portanto, fornecer uma composição polimérica com melhoradas propriedades mecânicas, em baixas e elevadas temperaturas, que é de processamento fácil e que mantém, durante o curso de seu uso, suficiente flexibilidade e dureza durante uma larga faixa de temperaturas operacionais.

Neste caso, a presente invenção refere-se a uma composição polimérica baseada em um homopolímero PVDF e um fluorocopolímero termoplástico oferecendo uma melhorada conciliação de dureza/processabilidade, possuindo uma aparente viscosidade de massa fundida, não excedendo 60.000 Pa.s em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , uma temperatura de transição vítrea abaixo de $+5^{\circ}\text{C}$ e uma perda de peso em ar a 150°C de 5% ou menos.

A expressão “viscosidade de massa fundida aparente” é entendida como significando, para fins da presente invenção, a viscosidade aparente (η , expressa em Pa.s) medida a 230°C em um reômetro capilar equipado com uma matriz tendo uma relação L/r de 40 (diâmetro: 1 mm; comprimento: 20 mm), em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1}

O termo “temperatura de transição dútil-quebradiça” é entendida como significando, para fins da presente invenção, a temperatura (T_{db}) da transição entre o modo de falha dútil e o modo de falha quebradiça das composições poliméricas, medida no impacto de entalhe Charpy, de

acordo com a norma ISO 179 1Ea.

A expressão “perda de peso no ar a 150°C” é entendida como significando a mudança de peso de um espécime extrusado com 4 mm de espessura e 10 g de peso inicial, que tenha sido mantido por um mês a 150°C no ar.

5 Mais precisamente, a composição polimérica da invenção possui uma viscosidade de massa fundida aparente de 60 000 Pa.s ou menos, preferivelmente 55 000 Pa.s ou menos e, mais preferivelmente, 50 000 Pa.s ou menos, em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} .

10 Vantajosamente, a composição polimérica da invenção possui uma viscosidade de massa fundida aparente de 18000 Pa.s ou, mais preferivelmente, 20.000 Pa.s ou mais, em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} .

Mais precisamente, a composição polimérica da invenção possui uma perda de peso no ar a 150°C de 5% ou menos, preferivelmente 4,5% ou menos, mais preferivelmente 4% ou menos e, mesmo mais
15 particularmente preferível 3% ou menos.

Além disso, a composição polimérica da invenção possui uma temperatura de transição dútil-quebradiça abaixo de + 5°C e, preferivelmente, 0°C ou abaixo.

Vantajosamente, a composição polimérica da invenção possui
20 uma temperatura de transição dútil-quebradiça de -40°C ou mais elevada, preferivelmente - 35°C ou mais elevada e, mais preferivelmente, -30°C ou mais elevada.

Quando a composição polimérica possuir uma temperatura de transição dútil-quebradiça de +50°C ou superior, a dureza e a resistência ao
25 impacto em baixa temperatura são suficientes e há o risco de fratura quebradiça.

Quando a composição polimérica possuir uma perda de peso no ar a 150°C de 5% ou mais, sua estabilidade é comprometida. Isto resulta em uma progressiva perda das propriedades fornecidas pela plastificação

(flexibilidade, dureza etc.) e é, em geral, acompanhada por efeitos de contração, que conseqüentemente limita o tempo de vida dos artigos baseados nesta composição.

Quando a composição polimérica possuir uma viscosidade de massa fundida aparente de mais do que 60.000 Pas., torna-se difícil extrusar ou coextrusar estes materiais usando-se técnicas e instalações padrão. Portanto, torna-se difícil processar os materiais.

A composição polimérica da invenção preferivelmente compreende:

- (A) pelo menos um homopolímero PVDF;
- (B) pelo menos um copolímero termoplástico de VF2 e pelo menos um outro fluoromonômero; e
- (C) pelo menos um terceiro componente selecionado de plastificantes, em uma quantidade menor do que 5% em peso em relação ao peso total de (A) e (B), polímeros perfluorados, polímeros VF2 de baixo peso molecular e suas combinações,

a mistura de (A) e (B), na ausência de (C), possuindo uma viscosidade intrínseca média $[\eta]_{mistura}$ menor do que 2,0 dl/g.

A expressão “viscosidade intrínseca média $[\eta]_{mistura}$ ” é entendida como significando, para fins da presente invenção, a média em peso da viscosidade intrínseca de (A) e da viscosidade intrínseca de (B) [as viscosidades sendo medidas em N,N-dimetilformamida (DMF) estabilizado com 0,1M LiBr a 25°C, com uma concentração de 4,0 g/l, empregando-se um viscosímetro Ubbelohde tipo B] de acordo com a seguinte equação:

$$[\eta]_{mistura} = \sum_i x_{Ai} [\eta]_{Ai} + \sum_j x_{Bj} [\eta]_{Bj}$$

em que x_{Ai} é a fração em peso do componente homopolimérico A_i tendo uma viscosidade intrínseca $[\eta]_{Ai}$ e x_{Bj} é a fração em peso do componente copolimérico B_j tendo uma viscosidade intrínseca $[\eta]_{Bj}$.

Vantajosamente, a viscosidade intrínseca média $[\eta]_{mistura}$ da

mistura (A)/(B) de acordo com a presente invenção é menor do que 2,0 dl/g e, mais preferivelmente, 1,95 dl/g ou menos.

Vantajosamente, a viscosidade intrínseca média $[\eta]_{\text{mistura}}$ da mistura (A)/(B), de acordo com a presente invenção, é igual a 1,20 dl/g ou superior, preferivelmente 1,3 dl/g ou mais elevada e, mais preferivelmente, 1,4 dl/g ou superior.

A expressão “pelo menos um homopolímero PVDF” (A) é entendida significar um homopolímero VF2 de alta cristalinidade ou uma mistura de tais homopolímeros VF2.

10 Vantajosamente, a fração em peso de (A) é entre 45 e 80 em peso relativa ao peso total de (A) e (B).

Vantajosamente, (A) está presente na composição de acordo com a presente invenção, em proporções de pelo menos 45%, preferivelmente pelo menos 50% e, mais preferivelmente, pelo menos 55 % em peso relativos ao peso total de (A) e (B).

15 Vantajosamente, a fração em peso de (A) não excede 80%, preferivelmente não excede 75% e, mais preferivelmente, não excede 70 % em peso relativos ao peso total de (A) e (B).

20 Os homopolímeros PVDF de acordo com a presente invenção vantajosamente possuem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de pelo menos 1,00 dl/g e não excedendo 2,40 dl/g, quando medida em uma concentração de 4,0 g/l em solução de N,N-dimetilformamida estabilizado com 0,1M LiBr e em uma temperatura de 25°C.

25 Os homopolímeros de PVDF, possuindo uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de pelo menos 1,20 dl/g, porém não excedendo 2,30 dl/g, são preferidos.

Os homopolímeros PVDF, possuindo uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de pelo menos 1,40 dl/d, porém não excedendo 2,20 dl/g, são particularmente preferidos.

Os homopolímeros PVDF de acordo com a presente invenção vantajosamente possuem um índice de fluxo de massa fundida (MFI), medido de acordo com a norma ASTM D 1238 a 230°C, sob uma carga de 5 kg, não excedendo 15 g/10 min.

5 Vantajosamente, os homopolímeros PVDF de acordo com a presente invenção têm defeitos, isto é, inversões de “cabeça-com-cabeça” ou “cauda-com-cauda”, na cadeia de unidades de fluoreto de vinilideno, porém não excedendo 6%, quando medidos por ¹⁹F-NMR. Preferivelmente, os homopolímeros PVDF de acordo com a presente invenção têm um grau de
10 inversão não excedendo 5%, mais preferivelmente não excedendo 4,5%.

Estes homopolímeros podem vantajosamente ser obtidos por polimerização de radical, empregando-se iniciadores específicos, tais como TAPPI (pivalato de terc-amila).

O componente (B) da composição de acordo com a presente
15 invenção é vantajosamente um copolímero termoplástico de VF2 e pelo menos um outro fluoromonômero. Este outro monômero está vantajosamente presente neste copolímero em proporções em peso de pelo menos 5%, preferivelmente pelo menos 8%. Este outro monômero está vantajosamente presente neste copolímero em proporções em peso não excedendo 25%, preferivelmente 20% e,
20 particularmente preferível, 16%. Os fluorocomonômeros fornecendo bons resultados são HFP (hexafluoropropileno), CTFE (clorotrifluoro-etileno) e TrFE (trifluoroetileno).

O copolímero (B) de acordo com a presente invenção é vantajosamente um copolímero termoplástico (isto é, pelo menos dentro do
25 presente contexto, um copolímero semicristalino) e não um copolímero elastomérico. A expressão “copolímero elastomérico” é entendida significar, para fins da presente invenção, polímeros servindo como constituinte de base, para obterem-se elastômeros verdadeiros, como definido pela norma ASTM, Special Technical Bulletin No. 184, que caracteriza-os como materiais

capazes de serem estirados, em temperatura ambiente, em ate duas vezes seu comprimento intrínseco e que, uma vez liberados após retê-los sob tensão por 5 minutos, recuperam seu comprimento inicial, para dentro de 10%, no mesmo tempo.

5 Vantajosamente, a fração em peso de (B) na composição de acordo com a presente invenção é entre 20 e 55 % em peso relativos ao peso total de (A) e (B).

Vantajosamente, a fração em peso de (B) na composição de acordo com a presente invenção é de pelo menos 20%, preferivelmente pelo
10 menos 25% e, mais preferivelmente, pelo menos 30% em peso relativos ao peso total de (A) e (B).

Vantajosamente, a fração em peso de (B) na composição de acordo com a presente invenção não excede 55%, preferivelmente não excede 50% e, mais preferivelmente, não excede 45 % em peso relativos ao peso total
15 de (A) e (B).

As composições de acordo com a presente invenção vantajosamente incluem um terceiro componente (C), selecionado de plastificantes, em uma quantidade menor do que 5 % em peso em relação ao peso total de (A) e (B), polímeros perfluorados, polímeros VF2 de baixo peso
20 molecular e suas combinações.

O termo “plastificantes” é entendido significar, para fins da presente invenção, os componentes como definidos na *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley and Sons (1989), páginas 568 – 569. Plastificantes monoméricos e poliméricos são preferidos. As várias
25 classes de plastificantes poliméricos e monoméricos são também definidas na referência supracitada (*ibid*, págs. 588 – 593).

Plastificantes eficazes são DBS (sebacato de dibutila, tendo a fórmula $C_4H_9-COO-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$), DOP (ftalato de dioctila), NBSA (N-n-butilsulfonamida) e poliésteres poliméricos, tais como aqueles derivados de

ácidos adípico, azeláico ou sebáico e de dióis, e suas misturas, desde que, entretanto, seu peso molecular seja vantajosamente de pelo menos cerca de 1500, preferivelmente pelo menos 1800, porém vantajosamente não excedendo cerca de 5000 e preferivelmente não excedendo 2500. Isto é porque os poliésteres de um peso molecular demasiado elevado resultam em composições de mais baixa resistência a impacto.

Um plastificante que provou-se particularmente vantajoso dentro do contexto da presente invenção é DBS.

Vantajosamente, a composição polimérica de acordo com a presente invenção inclui de 0 a menos do que 5 % em peso de um plastificante relativo ao peso total de (A) e (B).

A adição à mistura de (A)/(B) de um plastificante apropriado, vantajosamente em proporções menores do que 5%, preferivelmente 4,5% ou menos, mais preferivelmente 4% ou menos e, mesmo mais preferivelmente, 3% ou menos em peso, em relação ao peso total de (A) e (B) torna mais fácil processar as misturas poliméricas e subseqüentemente melhorar seu comportamento em baixa temperatura.

Vantajosamente, a proporção de plastificante é de 1 % em peso ou superior e, mais preferivelmente, 2 % em peso ou superior, em relação ao peso total de (A) e (B).

Uma proporção de plastificante de 2 a 3 % em peso, em relação ao peso total de (A) e (B), fornece resultados satisfatórios e uma proporção de cerca de 2,5 % em peso fornece resultados realmente muito satisfatórios.

O teor do plastificante de 5% ou mais em peso, em relação ao peso total de (A) e (B), devem ser evitados, uma vez que ele resulta em efeitos de extração mais exacerbados durante o tempo, especialmente em aplicações de alta temperatura. A extração ou lixiviação para fora dos plastificantes resulta na perda progressiva das propriedades fornecidas pela

plastificação (flexibilidade, dureza), conseqüentemente limitando o tempo de vida dos artigos inicialmente preparados das composições tendo um teor de plastificante de 5 % em peso ou mais.

Os polímeros perfluorados da invenção são preferivelmente homopolímeros ou copolímeros TFE (tetrafluoroetileno) com outros fluoromonômeros, tais como hexafluoropropileno, éteres de perfluoroalquil vinila ou clorotrifluoroetileno.

Homopolímeros ou copolímeros TFE adequados são notavelmente disponíveis como PTFE ALGOFLO^(R) da Solvay Solexis S.p.A.

Os polímeros perfluorados da invenção têm um tamanho médio de partícula (APS) de, vantajosamente, menos do que 100 μm , preferivelmente menos do que 20 μm , mais preferivelmente menos do que 15 μm . Excelentes resultados foram obtidos com os polímeros perfluorados tendo um APS entre 4 e 6 μm .

Caso o polímero perfluorado seja um homopolímero TFE, ele pode ser vantajosamente um PTFE não-fibrilante (comumente usado como “PTFE de baixo peso molecular” ou PTFE de “baixa viscosidade de massa fundida”).

O PTFE não-fibrilante tem um peso molecular médio numérico preferivelmente abaixo de 700.000 (como determinado pela técnica GPC convencional).

Além disso, o PTFE não fibrilante tem preferivelmente um peso molecular médio numérico preferivelmente acima de 50.000 (como determinado por técnica GPC convencional).

O PTFE não-fibrilante tem preferivelmente uma viscosidade de massa fundida abaixo de 10^4 Pa.s, conforme medido a 372°C, de acordo com o procedimento ASTM D1239-52T, modificada como descrito na Patente US No. 4.380.618.

O PTFE não fibrilante é preferivelmente obtido por

degradação por irradiação de um homopolímero de tetrafluoroetileno de elevado peso molecular (tipicamente com um peso molecular médio numérico acima de 2.000.000) ou diretamente por técnica de polimerização, tal como descrito no exemplo 1 da Patente US No. 5.223.343.

5 O PTFE não-fibrilante é usualmente na forma de sólidos finamente divididos e é então comumente referido como “micropó de PTFE”. Os sólidos finamente divididos têm um tamanho médio de partícula preferivelmente menor do que 100 μm , mais preferivelmente menor do que 20 μm , ainda mais preferivelmente menor do que 10 μm e muitíssimo
10 preferivelmente menor do que 5 μm .

O PTFE não fibrilante tem preferivelmente a estabilidade térmica, inércia química, lubricidade e elevada temperatura de fusão similares aos PTFEs de elevado peso molecular.

Um PTFE não-fibrilante especialmente adequado é PTFE
15 POLYMIST^(R) XPH-698, disponível na Solvay Solexis, Inc. Outros PTFEs não-fibrilantes adequados são comercialmente disponíveis, notavelmente na DuPont, como PTFE ZONYL^(R) (p. ex., ZONYL^(R) grau MP 1600) e na Daikin Industries, Ltd. como LUBLON^(R) (p. ex., PTFE LUBLON^(R) L-5).

Vantajosamente, a composição polimérica de acordo com a
20 presente invenção contém 0 a 10% de um polímero perfluorado, relativo ao peso total de (A) e (B).

A adição de um apropriado polímero perfluorado, para a mistura de copolímero (A)/(B) homopolímero/termoplástico em proporções não geralmente excedendo 10 % em peso, preferivelmente não excedendo 5
25 % em peso e, particularmente preferível não excedendo 1 % em peso em relação ao peso total de (A) e (B), melhora a processabilidade do composto. Vantajosamente, a proporção de polímero perfluorado é de 0,05 % em peso ou superior, preferivelmente 0,2 % em peso ou superior e, particularmente preferível 0,5 % em peso ou superior, em relação ao peso total de (A) e (B).

Uma proporção de polímero perfluorado de 0,05 a 10% em relação ao peso total de (A) e (B) fornece resultados satisfatórios.

Uma proporção de polímero perfluorado de 0,5 a 1 % em peso em relação ao peso total de (A) e (B) fornece resultados muito satisfatórios.

5 Vantajosamente, a composição polimérica de acordo com a presente invenção contém 0 a 35% de um polímero VF2 de baixo peso molecular, em relação ao peso total de (A) e (B).

A adição de um polímero VF2 de baixo peso molecular à mistura de homopolímero/copolímero termoplástico [(A)+(B)], em
10 proporções geralmente não excedendo 35 % em peso, preferivelmente não excedendo 30% em peso e particularmente preferível não excedendo 25 % em peso em relação ao peso total de (A) e (B), melhora a processabilidade do composto. Vantajosamente, a proporção de polímero VF2 de baixo peso molecular é de 1 % em peso ou superior, preferivelmente 5 % em peso ou
15 superior e, particularmente preferível 10 % em peso ou superior, em relação ao peso total de (A) e (B).

Uma proporção de polímero VF2 de baixo peso molecular de 1 a 35% em relação ao peso total de (A) e (B) fornece resultados satisfatórios.

20 Uma proporção de polímero VF2 de baixo peso molecular fornece resultados satisfatórios.

Uma proporção de polímero VF2 de baixo peso molecular de 10 a 25 % em peso, em relação ao peso total de (A) e (B), fornece resultados muito satisfatórios.

25 A expressão “polímeros VF2 de baixo peso molecular” é entendida como significando, dentro dos propósitos da presente invenção, homopolímero ou copolímeros VF2 com pelo menos um outro fluoromonômero, tendo uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ não excedendo 0,8 dl/g, quando medida em uma concentração de 4,0 g/l em solução em N,N-dimetilformamida estabilizado com 0,1M LiBr em uma temperatura de 25°C.

Preferivelmente, os polímeros VF2 de baixo peso molecular da invenção possuem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ não excedendo 0,6 dl/g, mais preferivelmente não excedendo 0,5 dl/g.

5 Vantajosamente, os fluorocomonômeros que podem ser usados para preparar os polímeros VF2 de baixo peso molecular da invenção são HFP (hexafluoropropileno), CTFE (clorotrifluoroetileno) e TrFE (trifluoroetileno).

10 Além dos constituintes A, B e C descritos acima, a composição de acordo com a presente invenção pode conter (D) vários aditivos e/ou cargas e/ou partículas eletricamente condutivas e/ou corantes orgânicos ou minerais e/ou pigmentos, que podem ou não ser macromoleculares, bem conhecidos na literatura.

15 Exemplos não limitativos de cargas que podem ser mencionados incluem mica, alumina, talco, negro de fumo, fibras de vidro, fibras de carbono, compostos macromoleculares e carbonato de cálcio.

Exemplos não limitativos de aditivos que podem ser mencionados incluem estabilizantes UV que não agentes IRGANOX^(R), retardantes de chamas, estabilizadores térmicos, auxiliares de processamento, outros que não poliolefinas, em particular polímeros de etileno.

20 A composição da invenção pode ser obtida por qualquer técnica padrão para preparar composições poliméricas, especialmente por pré-mistura dos vários polímeros em forma de pó ou grânulo (opcionalmente também com os outros aditivos ou cargas), nas proporções desejadas, antes de submetê-los a uma técnica de processamento termomecânica, tal como extrusão, moldagem por injeção etc.

25 Este método operacional pode ser aplicado para fins de manufaturar produtos acabados, tais como, por exemplo, tubos, ou pela adição de uma etapa de granulação nele, para fins de fornecer os grânulos que contêm os desejados polímeros, aditivos e cargas nas proporções apropriadas,

desse modo fazendo sua subsequente conversão em produtos acabados mais fáceis. Por razões explicadas acima, a composição de acordo com a presente invenção prova ser particularmente apropriada para a manufatura, especialmente por extrusão, de tubos submetidos a severas condições operacionais, particularmente tubos destinados para transportar hidrocarbonetos quentes sob pressão, embora esta represente somente uma das aplicações potenciais, outros artigos manufaturados destas composições sendo apenas tanto o assunto da presente invenção quanto tubos.

Assim, a presente invenção também refere-se a tubos que compreendem pelo menos uma camada compreendendo a composição de acordo com a presente invenção.

A presente invenção também refere-se a artigos modelados completa ou parcialmente da composição de acordo com a presente invenção. Preferivelmente, a presente invenção refere-se a artigos compreendendo diversas camadas, pelo menos uma das quais compreendendo uma composição de acordo com a presente invenção. Tais artigos de multicamadas podendo ser manufaturados por muitas técnicas conhecidas, tais como coextrusão.

A composição polimérica de acordo com a presente invenção e os artigos inicialmente preparados desta composição possuem melhoradas propriedades mecânicas em baixas e altas temperaturas, podem ser facilmente processados e manter, através do curso de seu uso, suficiente flexibilidade e dureza dentro de uma larga faixa de temperatura operacional.

Exemplos

Os exemplos descritos abaixo servem para ilustrar a invenção, sem de forma alguma limitá-la.

As propriedades reológicas da fundida foram medidas a 230°C em um reômetro capilar equipado com uma matriz , tendo uma relação de L/r de 40 (diâmetro: 1 mm; comprimento: 20 mm) em taxas de cisalhamento

variando de 1000 a 1 s^{-1} . Assim, a viscosidade de massa fundida aparente (η , expressa em kPa.s) foi determinada como o valor da viscosidade aparente em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} .

Tiras de 4 mm de espessura, para avaliar as propriedades mecânicas, a perda de peso a 150°C e a dureza ao impacto Charpy, foram extrusadas em um extrusador de parafuso único de 30 mm Brabender PlastiCorder, equipado com uma matriz de 5 x 25 mm.

A temperatura de transição dútil-quebradiça (T_{db} , expressa em $^\circ\text{C}$) das composições poliméricas foi medida no modo de impacto Charpy em peças de teste entalhadas de acordo com a norma ISO 179 1eA. As peças de teste (dimensões: 80 x 10 x 4 mm) foram usinadas das tiras extrusadas supracitadas e entalhadas de acordo com a norma ISO 2818. As peças de teste foram então submetidas a medições de impacto Charpy, de acordo com a norma ISO 179 1eA, em temperaturas crescentes variando de -35°C a $+25^\circ\text{C}$ e não diferindo entre si em mais do que 5°C . A transição de um modo de fratura quebradiça para um modo de fratura dútil foi determinada com base na superfície de fratura e no nível de energia (que repentinamente aumenta na transição do modo quebradiço para o modo dútil). A temperatura de transição dútil-quebradiça foi interpolada entre a última baixa temperatura, exibindo fratura quebradiça, e a mais elevada temperatura seguinte, exibindo fratura dútil. Se em uma dada temperatura ambos os modos de fratura fossem encontrados, esta temperatura era adotada como a temperatura de transição T_{db} . A Figura 1 mostra os dados obtidos para a composição do Exemplo 8, de acordo com a invenção, para a qual uma temperatura T_{db} de -15°C foi medida. A Figura 1 é uma plotagem da dureza (em kJ/m^2), em função da temperatura (em $^\circ\text{C}$), em que o símbolo $\blacklozenge$ indica um modo de fratura quebradiça e o símbolo $\square$ indica um modo de fratura dútil.

As propriedades mecânicas das formulações foram determinadas de acordo com a norma ISO 527 a -30°C . Cada vez que as

seguintes medições foram feitas: o módulo E (expresso em MPa), em uma taxa de tração de 1 mm/min, o alongamento na carga limite (E_y , expresso em %) e o alongamento da ruptura (E_b , expresso em %) a -30°C e uma taxa de tração de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D638.

5 Os valores MFI foram medidos de acordo com a norma ASTM D 1238 a 230°C e sob um peso de 10 kg, 5 kg ou 2,16 kg.

A perda de peso a 150°C no ar (Δw) foi determinada medindo-se a mudança de peso de um espécime extrusado com a espessura de 4 mm, de peso inicial de 10 g, que foi deixado por um mês a 150°C no ar.

10 A viscosidade intrínseca média $[\eta]_{\text{mistura}}$ da mistura (A)/(B) foi calculada como a média ponderal dos valores de viscosidade intrínseca de (A) e (B), medidos em 4,0 g/l de N,N-dimetilformamida (DFM), estabilizada com 0,1M LiBr a 25°C , usando-se um viscosímetro Ubbelohde tipo B.

15 As características principais dos homopolímeros PVDF e copolímeros VF2 termoplásticos usados nos exemplos são dadas na seguinte tabela:

	Tipo	MFI a 230°C (g/10 min)			Viscosidade intrínseca (dl/g)
		10 kg	5 kg	2,16 kg	
SOLEF [®] 1015	homopolímero PVDF		0,2		1,7
SOLEF [®] 6003	homopolímero PVDF				0,39
SOLEF [®] 6012	homopolímero PVDF	5	1,5	0,5	1,41
SOLEF [®] 6015	homopolímero PVDF		0,2		1,92
SOLEF [®] 6018	homopolímero PVDF				1,99
SOLEF [®] 6020	homopolímero PVDF				2,14
SOLEF [®] 31508	copolímero VF2/CTFE		15		1,00
SOLEF [®] 31515	copolímero VF2/CTFE				1,93
SOLEF [®] 21216	copolímero VF2/HFP				2,3
SOLEF [®] 11008	copolímero VF2/HFP		24		0,92

Exemplos 1R, 2, 3R, 4, 5

A composição do Exemplo Comparativo 1R foi produzido misturando-se o copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLEF^(R) 31515 com o homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6012 em nas proporções em peso de 1/2
 5 copolímero/homopolímero e também 0,1% em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312, em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 2 de acordo com a presente invenção foi preparada adicionando-se DBS, em uma quantidade de 2,5 % em peso relativos ao peso total de (A) e (B), à composição do Exemplo
 10 Comparativo 1R.

A composição do Exemplo Comparativo 3R foi produzida misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLEF^(R) 31508 com homopolímero PVDF SOLEF^(R) 1015 nas respectivas proporções em peso de copolímero/homopolímero de 1/2, junto com 0,1% em peso de carbonato de
 15 cálcio SOCAL^(R) 312, 0,5% em peso de resina de polietileno ELTEX^(R) 4090 e 0,12% em peso de agente IRGANOX^(R) 1076, em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 4 de acordo com a presente invenção foi produzida misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE
 20 SOLEF^(R) 31508 com homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6018 nas respectivas proporções em peso de copolímero/homopolímero de 1/2, junto com 0,1% em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312 e 2,5% DBS em peso, em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 5 de acordo com a presente invenção foi produzida como a composição do Exemplo 4, exceto que uma
 25 mistura de homopolímero 1/1 de PVDF SOLEF^(R) 6015/homopolímero PVDF SOLFE^(R) 6020 em peso foi usada em lugar de apenas homopolímeroSOLEF^(R) 6018.

A tabela abaixo fornece os valores $[\eta]_{\text{mistura}}$, E , E_y , E_b , T_{db} , ΔW

e η , medidos como explicado acima para as composições dos Exemplos 1 a 5.

Mistura	$[\eta]_{\text{mistura}}$	DBS	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(% p)	(°C)	(kPa.s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
1R	1,58	-	+5	37,77	8,3	12,2	2575	n.d.
2	1,58	2,5	-20	46,2	7	35,5	2086	2,5
3R	1,47	-	+5	32,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	1,64	2,5	-15	44,5	n.d.	n.d.	n.d.	2,5
5	1,69	2,5	-25	49,2	7,3	51,6	1982	2,5

n.d = não determinado

A composição do Exemplo 2 de acordo com a presente invenção foi submetida a um teste de envelhecimento: a temperatura de transição dútil-quebradiça foi assim medida em peças de teste mantidas antecipadamente por um mês a 150°C. Após envelhecimento, uma T_{db} de – 15°C foi medida.

Exemplos 6, 7R e 8

A composição do Exemplo 6 de acordo com a presente invenção foi preparada misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLEF^(R) 31515, copolímero VF2/HFP SOLEF^(R) 21216 e homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6012 nas respectivas proporções em peso de 1/1/3, com 2,5 % em peso de DBS em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo Comparativo 7R foi produzida de acordo com o Exemplo 6, exceto que o homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 foi usado em lugar do homopolímero SOLEF^(R) 6012.

A composição do Exemplo 8 de acordo com a presente invenção foi produzida de acordo com o Exemplo 7R, exceto que o copolímero VF2/CTFE empregado foi SOLEF^(R) 31508 e o copolímero VF2/HFP empregado foi SOLEF^(R) 11008.

A Tabela abaixo fornece os valores $[\eta]_{\text{mistura}}$, E, E_y , E_b , T_{db} e η , como explicado acima, para as composições dos Exemplos 6 a 8.

	$[\eta]_{\text{mistura}}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa.s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
6	1,69	-20	46,42	7,4	29,3	2361	2,5
7R	2,00	-30	110	7,6	12,6	1788	n.d.
8	1,54	-15	30,68	7	29,8	2327	2,5

As composições dos Exemplos 6 e 8 de acordo com a presente invenção foram submetidas a um teste de envelhecimento: a temperatura de transição dútil-quebradiça foi assim medida em peças de teste mantidas antecipadamente por um mês a 150°C. Após envelhecimento, uma T_{db} de – 10°C foi medida para a composição do Exemplo 6 e uma T_{db} de 3°C para a composição do Exemplo 8.

Exemplos 9 e 10R

A composição do Exemplo 9, de acordo com a presente invenção, foi preparada misturando-se copolímero termoplástico VF2/HFP SOLEF^(R) 21216 com homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6012 nas respectivas proporções em peso de 1/1,5, junto com 2,5 % em peso de DBS, em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo Comparativo 10R foi preparada de acordo com o Exemplo 9, exceto que o homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 foi usado em lugar do homopolímero SOLEF^(R) 6012.

A tabela abaixo fornece os valores $[\eta]_{mistura}$, E , E_y , E_b , T_{db} , ΔW e η , medidos como explicado abaixo para as composições dos Exemplos 9 e 10R.

	$[\eta]_{mistura}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa.s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
9	1,77	-15	50	9,6	20,9	2307	2,5
10R	2,07	-20	105	7,8	8,2	1863	n.d.

A composição do Exemplo 9 de acordo com a presente invenção foi submetida a um teste de envelhecimento: a temperatura de transição dútil-quebradiça foi assim medida em peças de teste mantidas antecipadamente por um mês a 150°C. Após o envelhecimento, uma T_{db} de menos do que 5°C foi medida.

Exemplos 11 a 13

A composição do Exemplo 11 de acordo com a presente invenção foi preparada de acordo com o Exemplo Comparativo 1R, isto é, por mistura de copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLEF^(R) 31515 com

homopolímero PVDF SOLEF^(P) 6012 nas respectivas proporções em peso de 1/2, junto com 0,1% em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312, em relação ao peso total de (A) e (B), exceto que PTFE HOSTAFLON^(R) TF9201 foi adicionado em uma quantidade de 1% em peso em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 12 de acordo com a presente invenção foi preparada misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLAF^(R) 31508 com homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 nas respectivas proporções em peso de 1/2, junto com 0,1 % em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312 e 0,5 % em peso de PTFE HOSTAFLON^(R) TF9201 em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 13 de acordo com a presente invenção foi preparada misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLAF^(R) 31508, homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6012 e homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6020 nas respectivas proporções de 1/1/1, junto com 0,1 % em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312 e 0,5% em peso de PTFE HOSTAFLON^(R) TF9201, em relação ao peso total de (A) e (B).

A tabela abaixo fornece os valores $[\eta]_{\text{mistura}}$, E , E_y , E_b , T_{db} e η , medidos como explicado acima, para as composições do Exemplo 1R e também dos Exemplos 11 a 13.

	$[\eta]_{\text{mistura}}$	T_{db}	η	E_y	E_b	E	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa.s)	(%)	(%)	(MPa)	(%)
1R	1,58	+5	37,77	8,3	12,2	2575	n.d.
11	1,58	-5	37,34	9,2	18,4	2155	<1
12	1,62	0	33,58	9,3	22,8	2460	<1
13	1,52	-5	59,73	8,4	15,9	2814	<1

Exemplos 14R e 15

A composição do Exemplo Comparativo 14R foi preparada misturando-se copolímero termoplástico VF2/CTFE SOLEF^(R) 31515 com homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 nas respectivas proporções em peso de 1/2, junto com 0,1% em peso de carbonato de cálcio SOCAL^(R) 312, em relação ao peso total de (A) e (B).

A composição do Exemplo 15 foi preparada de acordo com o Exemplo 14R, exceto que a mistura do homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 e homopolímero PVDF de baixo peso molecular SOLEF^(R) 6003 nas respectivas proporções em peso de 2,35/1, foi usada em lugar do
 5 homopolímero PVDF SOLEF^(R) 6015 sozinho.

A tabela abaixo fornece os valores $[\eta]_{\text{mistura}}$, T_{db} , Δw e η , medidos como explicado acima para as composições dos Exemplos 14R e 15.

	$[\eta]_{\text{mistura}}$	T_{db}	η	Δw
	(dl/g)	(°C)	(kPa.s)	(%)
14R	1,92	-10	134,37	n.d.
15	1,92	-5	53,9	<1

REIVINDICAÇÕES

1. Composição polimérica baseada em um homopolímero PVDF e um fluorocopolímero termoplástico, possuindo uma viscosidade de massa fundida aparente não excedendo 60.000 Pa.s e uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , uma temperatura de transição dútil-quebradiça abaixo de $+5^{\circ}\text{C}$ e uma perda de peso no ar a 150°C de 5% ou menos, caracterizada pelo fato de compreender:

- (A) pelo menos um homopolímero PVDF;
- (B) pelo menos um copolímero termoplástico de VF2 e pelo menos um outro fluoromonômero; e
- (C) pelo menos um terceiro componente selecionado de plastificantes, em uma quantidade menor do que 5% em peso em relação ao peso total de (A) e (B), polímeros perfluorados, polímeros VF2 de baixo peso molecular tendo viscosidade intrínseca $[\eta]$ não excedendo 0,8 dl/g, e combinações dos mesmos,

a mistura de (A) e (B), na ausência de (C), possuindo uma viscosidade intrínseca média $[\eta]_{\text{mistura}}$ menor do que 2,0 dl/g.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a fração em peso de (A) ser entre 45 e 80 % em peso em relação ao peso total de (A) e (B).

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender de 2 a 3 % em peso de um plastificante, relativos ao peso total de (A) e (B).

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender 0,05 a 10 % em peso de um polímero perfluorado, relativos ao peso total de (A) e (B).

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender de 1 a 35 % em peso de um polímero VF2 de baixo

peso molecular, relativos ao peso total de (A) e (B).

6. Tubos, caracterizados pelo fato de compreender pelo menos uma camada consistindo da composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

5 7. Artigos modelados, caracterizados pelo fato serem formados completa ou parcialmente de uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

FIG. 1

