

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

(21) **PI 0613464-5 A2**

(22) Data de Depósito: 27/06/2006
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 27/12
C08L 27/16
C08L 27/18
C08L 71/00

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE HALOPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGO

(30) **Prioridade Unionista:** 13/07/2005 EP 05106413.7

(73) **Titular(es):** Solvay Solexis S.p.A.

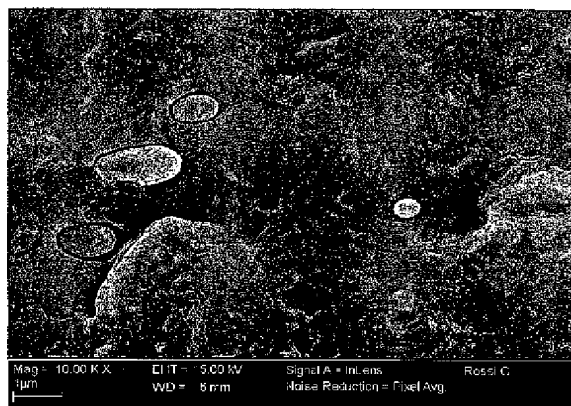
(72) **Inventor(es):** Giulio Brinati, Julio A. Abusleme, Pier Antonio Guarda

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006063589 de 27/06/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/006646 de 18/01/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE HALOPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGO. A invenção refere-se a uma composição de halopolímero termoplástico que compreende: pelo menos um halopolímero termoplástico [polímero (A)]; de 0,01 a 5% em peso de (A) de pelo menos um (per) fluoropolíeter [polímero (B)]; e de 0,3 a 10% em peso de (A) de pelo menos um per(halo)fluoropolímero [polímero (C)]. A adição de um (per)fluoropolíeter (B) e de um per(halo) fluoropolímero (C) vantajosamente permite o melhoramento do comportamento reológico do halopolímero termoplástico (A), tornando possível se processar em condições menos severas e se produzir partes finas com aspecto de superfície excelente e boa homogeneidade e coesão. Outros objetos da presente invenção são o processo para a fabricação da composição de halopolímero termoplástico e seus artigos.



“COMPOSIÇÃO DE HALOPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a composições de halopolímero termoplástico, a um processo para a sua fabricação e a seus artigos.

Halopolímeros, particularmente resinas de fluorocarboneto, são dotadas de propriedades mecânicas notáveis dentro de uma grande faixa de temperaturas, excelente resistência a altas temperaturas, solventes orgânicos e a vários ambientes quimicamente agressivos.

10 Graças às suas propriedades, eles são comumente usados para a fabricação de artigos por extrusão ou moldagem por injeção, e.g., para produzir tubos, tubulações, acessórios, filmes, revestimentos, bainhas de cabo, tubos flexíveis e semelhantes.

15 Para também melhorar as propriedades mecânicas destes polímeros, é sabido se aumentar seu peso molecular, ou, em outras palavras, se aumentar sua viscosidade em fusão. Assim, embora os halopolímeros de alta massa molar (e assim sua alta viscosidade em fusão) são preferíveis por causa de suas propriedades mecânicas melhoradas, o processamento destes materiais é mais difícil. Em particular, em processo de extrusão, eles exibem
20 problemas de reologia, responsáveis por aumento do consumo de energia durante a extrusão e condições de extrusão severas a serem aplicadas (com conseqüentes riscos de degradação térmica do polímero). Neste caso, as partes acabadas (extrusão ou moldagem por injeção) feitas destes halopolímeros têm geralmente defeitos como rachaduras, pele de tubarão, olhos de peixe, e
25 semelhantes.

Os auxiliares de processamento têm sido, assim, amplamente usados para evitar estes problemas; contudo, eles têm várias desvantagens. Devido à sua estabilidade térmica limitada na temperatura de processamento, benefícios de sua adição são perdidos e fumaças são liberadas durante o

processamento; resíduos de degradação térmica geram, em cor estrutural (índices de amarelo ruim) de partes finais, defeitos estruturais e vazios que podem ser prejudiciais para as propriedades mecânicas. Além disso, devido à sua incompatibilidade com o próprio halopolímero, eles tendem a segregar e produzir dispersão não uniforme, de forma que os benefícios no
5 melhoramento do comportamento reológico sejam perdidos.

A presente invenção, assim, almeja o fornecimento de uma composição de halopolímero com processabilidade aumentada e a produção de partes acabadas com aspecto de superfície notável.

10 Este problema é notadamente resolvido pela composição de halopolímero da presente invenção, compreendendo:

- pelo menos um halopolímero termoplástico [polímero (A)];
- de 0,01 a 5% em peso de (A) de pelo menos um (per)fluoropoliéter [polímero (B)]; e
- 15 - de 0,3 a 10% em peso de (A) de pelo menos um per(halo)fluoropolímero [polímero (C)].

Outro objeto da presente invenção é um processo para a fabricação das ditas composições de halopolímero termoplástico.

Outros objetos da presente invenção são os artigos, tais como
20 artigos conformados, filmes, bainhas de cabo, tubos, tubos flexíveis, corpos ocos compreendendo a composição de halopolímero termoplástico.

A adição de um (per)fluoropoliéter (B) e de um per(halo)fluoropolímero (C) possibilita uma melhora substancial de comportamento de reologia de halopolímero termoplástico parcialmente
25 fluorado (A), tornando possível o processamento em condições menos severas e produção de partes finais com aspecto de superfície excelente e boa homogeneidade e coesão.

Dentro do contexto da presente invenção, o termo "polímero" possui seu significado usual, i.e., denota um material compreendendo

unidades recorrentes e tendo um peso molecular que excede 300.

O dito polímero (C) está preferivelmente presente na composição em domínios separados em fases principalmente compreendendo (C) em uma fase contínua principalmente compreendendo o polímero (A),
5 pelo menos 75% em volume dos ditos domínios tendo dimensão máxima não excedente a 20 μm .

A dimensão máxima dos ditos domínios não excede preferivelmente 10 μm , mais preferivelmente 5 μm , ainda mais preferivelmente 1 μm .

10 O termo "fase contínua principalmente compreendendo (A)" significa uma fase contínua que compreende (A) como um componente principal, i.e., compreendendo mais que 50%, preferivelmente mais que 60%, ainda mais preferivelmente mais que 75% em peso de (A).

O termo "domínios separados em fases principalmente
15 compreendendo (C)" significa uma fase compreendendo (C) como componente principal, i.e., compreendendo mais que 50%, preferivelmente mais que 60%, ainda mais preferivelmente mais que 75% em peso de (C).

O termo "domínio separado em fases" significa um elemento de volume tridimensional da composição da presente invenção, em que a
20 concentração de (C) é pelo menos 25% maior, preferivelmente 30% maior, ainda mais preferivelmente 50% maior que a concentração de (C) na fase contínua principalmente compreendendo (A).

O termo "dimensão máxima" significa o valor máximo do diâmetro de uma área de seção transversal, associada com cada uma das
25 possíveis seções transversais diferentemente orientadas do domínio separado em fases.

Uma seção transversal significa a interseção do domínio separado em fases em um espaço tridimensional com um plano. De um ponto de vista prático, quando se corta em pedaços, muitas seções transversais

paralelas são obtidas.

O diâmetro de uma área de seção transversal é definido como o diâmetro do menor círculo no qual a área de seção transversal pode estar compreendida.

5 Dimensão máxima dos domínios separados em fases pode ser preferivelmente determinada por microscopia de SEM e reconhecimento de imagem em amostras da composição, obtida de cortes ou fraturas microtômicos, realizados em temperatura de nitrogênio líquido.

10 O percentual de volume dos domínios separados em fases tendo dimensão máxima que não excede um valor relevante é calculado pela medição da área superficial de tais domínios com relação à área total de domínios nos cortes ou fraturas microtômicos analisadas por microscopia de SEM e reconhecimento de imagem.

15 A menção "pelo menos um halopolímero termoplástico (A)" significa um ou mais que um polímero (A).

O polímero (A) da presente invenção deve ser termoplástico.

20 O termo "termoplástico" significa, para os propósitos da presente invenção, polímeros que existem, à temperatura ambiente, abaixo de sua temperatura de transição vítrea, se eles forem amorfos, ou abaixo de seu ponto de fusão se eles forem semi-cristalinos, e que são lineares (i.e., não reticulados). Estes polímeros têm a propriedade de se tornarem macios quando eles são aquecidos e de se tornarem rígidos novamente quando eles são resfriados, sem estar haver uma mudança química apreciável. Tal definição pode ser verificada, por exemplo, na enciclopédia chamada
25 "Polymer Science Dictionary", Mark S.M. Alger, London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London, UK, publicada por Elsevier Applied Science, 1989.

Os polímeros termoplásticos são assim distinguíveis de elastômeros.

Para o propósito da presente invenção, o termo "elastômero" é voltado para designar um elastômero verdadeiro de uma resina polimérica que serve como um constituinte de base para a obtenção de um verdadeiro elastômero.

5 Os elastômeros verdadeiros são definidos pela ASTM, Special Technical Bulletin, padrão No. 184, como materiais capazes de serem estirados, à temperatura ambiente, até duas vezes seu comprimento intrínseco e que, quando forem liberados após sua manutenção em tensão por 5 minutos, retornam para dentro de 10% de seu comprimento inicial ao mesmo tempo.

10 As resinas poliméricas que servem como um constituinte de base para a obtenção de elastômeros verdadeiros são, em geral, produtos amorfos tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente. Na maioria dos casos, estes produtos correspondem a copolímeros tendo uma T_g abaixo de 0°C e incluindo grupos funcionais reativos
15 (opcionalmente na presença de aditivos) permitindo que o verdadeiro elastômero seja formado.

Preferivelmente, o polímero (A) é semi-cristalino.

O termo "semi-cristalino" é voltado para denotar um polímero que tem um calor de fusão maior que 1 J/g quando medido por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$,
20 de acordo com ASTM D 3418.

Preferivelmente, o polímero (A) da presente invenção tem um calor de fusão de pelo menos 4 J/g, mais preferivelmente de pelo menos 8 J/g.

Para o propósito da presente invenção, o termo "halopolímero"
25 pretende denotar os homopolímeros e copolímeros obtidos de monômeros monoetilênicos contendo pelo menos 2 átomos de carbono e pelo menos um átomo de halogênio escolhido dentre flúor e cloro. Deve ser pretendido se denotar misturas de homopolímeros e copolímeros. Como exemplos de halopolímeros que podem ser usados na presente invenção, menção pode ser

feita especialmente a homopolímeros e copolímeros de fluoreto de vinilideno, fluoreto de vinila, trifluoroetileno, clorotrifluoroetileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, cloreto de vinila e cloreto de vinilideno, e também copolímeros de um destes monômeros com outro monômero monoetilênico
5 não halogenado, tal como etileno, acetato de vinila e monômeros acrílicos e metacrílicos.

Preferivelmente, o halopolímero da presente invenção é um fluoropolímero, i.e., um polímero que compreende unidades recorrentes de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado compreendendo pelo
10 menos um átomo de flúor (aqui, monômero fluorado).

Mais preferivelmente, o halopolímero da presente invenção é fluoropolímero parcialmente fluorado.

Para o propósito da presente invenção, o termo "fluoropolímero parcialmente fluorado" é voltado para denotar qualquer
15 polímero compreendendo:

- unidades recorrentes derivadas de pelo menos um monômero fluorado; e
- unidades recorrentes derivadas de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado compreendendo pelo menos um átomo de
20 hidrogênio (mais adiante, monômero contendo hidrogênio).

O monômero fluorado e o monômero contendo hidrogênio podem ser o mesmo monômero ou podem ser monômeros diferentes.

O fluoropolímero parcialmente fluorado compreende vantajosamente mais que 1% em moles, preferivelmente mais que 5% em
25 moles, preferivelmente mais que 10% em moles, de unidades recorrentes derivadas do monômero contendo hidrogênio.

O fluoropolímero parcialmente fluorado compreende vantajosamente mais que 25% em moles, preferivelmente mais que 30% em moles, preferivelmente mais que 40% em moles, de unidades recorrentes

derivadas do monômero fluorado.

O monômero fluorado pode também compreender um ou mais átomos de halogênio (Cl, Br, I). Se o monômero fluorado for livre de átomo de hidrogênio, ele é designado como per(halo)fluoromonômero. Se o monômero fluorado compreender pelo menos um átomo de hidrogênio, ele é projetado como monômero fluorado contendo hidrogênio.

Se o monômero fluorado for um monômero fluorado contendo hidrogênio, tal como, por exemplo, fluoreto de vinilideno, trifluoroetileno, fluoreto de vinila, o fluoropolímero parcialmente fluorado pode ser um homopolímero compreendendo unidades recorrentes derivadas do dito monômero fluorado contendo hidrogênio, ou um copolímero compreendendo unidades recorrentes derivadas do dito monômero fluorado contendo hidrogênio e de pelo menos um outro comonômero.

O comonômero pode ser hidrogenado (i.e., livre de átomo de flúor) ou fluorado (i.e., contendo pelo menos um átomo de flúor).

Se o monômero fluorado for um per(halo)fluoromonômero, tal como, por exemplo, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno, perfluoroalquilviniléteres, o fluoropolímero parcialmente fluorado é um copolímero que compreende unidades recorrentes derivadas do dito per(halo)fluoromonômero e de pelo menos um outro comonômero, o dito comonômero compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio, tal como, por exemplo, etileno, viniléteres, monômeros acrílicos, fluoreto de vinilideno, trifluoroetileno, vinilfluoreto.

O fluoropolímero parcialmente fluorado preferido é aquele em que o monômero fluorado é escolhido do grupo que consiste de tetrafluoroetileno (TFE), vinilideno fluoreto (VdF) e clorotrifluoroetileno (CTFE).

Exemplos não limitantes de comonômeros hidrogenados adequados são, notadamente, etileno, propileno, monômeros de vinila, tais

como acetato de vinila, monômeros acrílicos, como metacrilato de metil, acrilato de butil, ácido acrílico, ácido metacrílico e acrilato de hidroxietil, bem como monômeros de estireno, como estireno e p-metilestireno.

Exemplos não limitantes de comonômeros fluorados adequados são:

- C₃-C₂ perfluoroolefinas, tais como hexafluoropropeno;
- C₂-C₂ monofluoroolefinas hidrogenadas, tais como vinil fluoreto;
- 1,2-difluoroetileno e trifluoroetileno;
- perfluoroalquiletlenos acoplando com a fórmula CH₂=CH-R_{f0}, em que R_{f0} é a C₁-C₆ perfluoroalquil;
- cloro- e/ou bromo- e/ou iodo-C₂-C₆ fluoroolefinas, como clorotrifluoroetileno;
- (per)fluoroalquilviniléteres acoplando com fórmula CF₂=CFOR_{f1} em que R_{f1} é um C₁-C₆ fluoro- ou perfluoroalquil, e.g. CF₃, C₂F₅, C₃F₇;
- CF₂=CFOX₀ (per)fluoro-oxialquilviniléteres, em que X₀ é um C₁-C₁₂ alquil, ou um C₁-C₁₂ oxialquil, ou a C₁-C₁₂ (per)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, como perfluoro-2-propoxi-propil;
- (per)fluoroalquilviniléteres acoplando com fórmula CF₂=CFOCF₂OR₁₂ em que R₁₂ é a C₁-C₆ fluoro- ou perfluoroalquil, e.g. CF₃, C₂F₅, C₃F₇ ou a C₁-C₆ (per)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, como -C₂F₅-O-CF₃;
- (per)fluoro-oxialquilviniléteres funcionais acoplando com fórmula CF₂=CFOY₀, em que Y₀ é um C₁-C₁₂ alquil ou (per)fluoroalquil, ou a C₁-C₁₂ oxialquil, ou um C₁-C₁₂ (per)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter e Y₀ compreendendo um grupo ácido carboxílico ou sulfônico, em sua forma de ácido, halogeneto de ácido ou de sal;
- fluorodioxóis, especialmente perfluorodioxóis.

O índice de fusão do polímero (A) é menor que 10, preferivelmente menor que 8, mais preferivelmente menor que 7 g / 10 min, ainda mais preferivelmente menor que 5g / 10 min, mais preferivelmente menor que 2,5 g / 10 min.

5 O índice de fluxo de material em fusão do polímero (A) é vantajosamente medido de acordo com padrão ASTM D-1238 sob uma carga de pistão de 5 kg em uma temperatura escolhida como uma função da natureza química do polímero (A), como detalhado no parágrafo 8.2 do dito padrão.

10 Quando o MFI do polímero (A) for de 10 g / 10 min ou mais, a composição termoplástica não possui as propriedades mecânicas excelentes que são buscadas para aplicações de alta demanda.

Mais preferivelmente, o fluoropolímero parcialmente fluorado é escolhido dentre:

15 (A-1) copolímeros de TFE e/ou CTFE com etileno, propileno ou isobutileno (preferivelmente etileno), com uma relação 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
20 comonômero(s) hidrogenado(s) (ver, por exemplo, as Patentes U.S. 3,624,250 e 4,513,129);

(A-2) polímero de fluoreto de vinilideno (VdF), opcionalmente compreendendo quantidades reduzidas, geralmente compreendidas entre 0,1 e 15% em moles, de um ou mais comonômero(s) fluorado(s) (ver, por exemplo
25 Patentes U.S. 4,524,194 e 4,739,024), e opcionalmente também compreendendo um ou mais comonômero(s) fluorado(s) ou hidrogenado(s).

Os copolímeros de CTFE ou TFE (A-1) preferivelmente 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 os copolímeros de ECTFE, a seguir) e/ou tetrafluoroetileno (TFE) (para os copolímeros de ETFE, após); e opcionalmente

(c) de 0,1 a 30%, em moles, preferivelmente de 0,1 a 10% em moles, mais preferivelmente 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) (c1) e/ou comonômero(s) hidrogenado(s) (c2).

Dentre os comonômero(s) fluorados (c1) podem ser mencionados (per)fluoroalquilviniléteres, perfluoroalquiletilenos (tais como perfluorobutiletileno), (per)fluorodioxóis descritos na Patente U.S 5,597,880, vinilidenofluoreto (VdF). Dentre estes, o comonômero preferido (c1) comonômero é perfluoropropilviniléter da fórmula $CF_2=CFO-C_3F_7$.

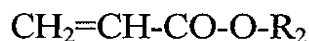
Como exemplos não limitantes de comonômeros hidrogenados (c2), menção pode ser feita àqueles tendo a fórmula geral:



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} hidrogenado, ou do tipo alquil, linear ou ramificado quando possível, ou cicloalquil, 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 dentre OH, COOH, epóxido, éster e éter, R_2 opcionalmente contém ligações duplas, ou R_2 é H, n é um número inteiro na faixa de 0-10. Preferivelmente, R_2 é hidrogênio ou do tipo alquil 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 hidrogenados preferidos (c2) são selecionados das seguintes classes:

1) monômeros acrílicos tendo a fórmula geral:



em que R_2 tem o significado mencionado acima.

Como exemplos não limitantes de monômeros acrílicos adequados, menção pode ser feita a etil acrilato, n-butilacrilato, ácido acrílico, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, (hidroxi) etilhexilacrilato.

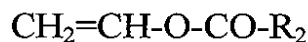
2) Monômeros de viniléter tendo a fórmula geral:



em que R_2 tem o significado acima.

Como exemplos não limitantes de monômeros de viniléter adequados, menção pode ser feita a propilviniléter, cyclohexilviniléter, vinil-4-hidroxibutiléter.

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



em que R_2 tem o significado acima.

Como exemplos não limitantes de monômeros de vinil adequados do ácido carboxílico, menção pode ser feita a vinil acetato, vinilpropionato, vinil-2-etilhexanoato.

4) Monômeros de ácido carboxílico insaturados tendo a fórmula geral:



em que n tem o significado mencionado acima. Como exemplo não limitante de monômero de ácido carboxílico insaturado adequado, menção pode ser feita a ácido vinilacético.

O comonômero mais preferido (c2) é n-butilacrilato.

Dentre os polímeros A-1, os polímeros de ECTFE são preferidos.

O índice de material em fusão do ECTFE é vantajosamente

68

pelo menos 0,01, preferivelmente pelo menos 0,05, mais preferivelmente pelo menos 0,1 g / 10 min.

O índice de material fundido do ECTFE é vantajosamente menor que 10, preferivelmente menor que 7,5, mais preferivelmente menor que 5 g / 10 min, ainda mais preferivelmente menor que 2,5 g / 10 min.

O índice de material fundido do ECTFE é medido de acordo com o teste de ASTM modificado No. 1238, corrido a 275°C, sob uma carga de pistão de 5 kg.

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 o Padrão ASTM D 3418.

Particularmente adaptado a uma composição de polímero halogenado termoplástico da presente invenção é ECTFE disponibilizado pela Solvay Solexis Inc., Thorofare, New Jersey, USA, sob o nome comercial HALAR® e VATAR®.

Mais preferivelmente, o fluoropolímero parcialmente fluorado é polímero VdF (A-2).

Os polímeros de VdF (A-2) preferivelmente compreendem:

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

(b') opcionalmente de 0,1 a 15%, preferivelmente 0,1 a 12%, mais preferivelmente de 0,1 a 10% em moles de um comonômero fluorado escolhido dentre vinilfluoreto (VF₁), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), perfluorometilviniléter (PMVE) e misturas destes; e

(c') opcionalmente de 0,1 a 5% em moles, preferivelmente de

0,1 a 3% em moles, mais preferivelmente de 0,1 a 1% em moles, com base na quantidade total de monômeros (a') e (b'), de um ou mais comonômeros fluorados ou hidrogenados.

5 Como exemplos não limitantes dos polímeros de VdF úteis na presente invenção, menção pode ser feita a homopolímero de copolímero de VdF, VdF/TFE, copolímero de VdF/TFE/HFP, copolímero de VdF/TFE/CTFE, copolímero de VdF/TFE/TrFE, copolímero de VdF/CTFE, copolímero de VdF/HFP, copolímero de VdF/TFE/HFP/CTFE, copolímero de VdF/TFE/ácido perfluorobutenóico, copolímero de VdF/TFE/ácido maleico e
10 semelhante.

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

15 O índice de material em fusão do polímero de VdF é vantajosamente menor que 10, preferivelmente menor que 7,5, mais preferivelmente menor que 5 g / 10 min, ainda mais preferivelmente menor que 1 g / 10 min.

O índice de material em fusão do polímero de VdF é medido de acordo com o teste de ASTM No. 1238, corrido a 230°C, sob uma carga de
20 pistão de 5 kg.

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

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

O ponto de fusão (T_{m2}) é determinado por DSC, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de acordo com ASTM D 3418.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente

invenção, o polímero (A) é vantajosamente uma mistura de pelo menos um homopolímero de VdF e pelo menos um copolímero de 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 escolhido dentre vinilfluoreto (VF₂), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE) e misturas destes.

Preferivelmente, o polímero (A) é uma mistura de pelo menos um homopolímero de VdF e pelo menos um copolímero de VdF como descrito acima, em que o comonômero fluorado é escolhido dentre clorotrifluoroetileno e hexafluoropropeno.

O polímero (A) de acordo com esta forma de realização preferida é mais preferivelmente uma mistura que compreende:

- vantajosamente de 25 a 75%, preferivelmente de 25 a 65%, mais preferivelmente de 25 a 55% em peso de polímero (A) de pelo menos um homopolímero de VdF;

- vantajosamente de 25 a 75%, preferivelmente de 35 a 75%, mais preferivelmente de 45 a 75% em peso de polímero (A) de pelo menos um homopolímero de VdF, como descrito acima.

Dentro do contexto da presente invenção, o termo (per)fluoropoliéter significa um polímero que compreende unidades recorrentes (R1), com as ditas unidades recorrentes compreendendo pelo menos uma ligação de éter na cadeia principal e pelo menos um átomo de flúor (cadeia de fluoropolioxialqueno).

Preferivelmente, as unidades recorrente R1 do (per)fluoropoliéter são selecionadas do grupo que consiste de:

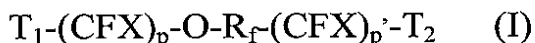
- (I) -CFX-O-, em que X é -F ou -CF₃; e
- (II) -CF₂-CFX-O-, em que X é -F ou -CF₃; e
- (III) -CF₂-CF₂-CF₂-O-; e
- (IV) -CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O-; e

(V) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$, em que j é um número inteiro escolhido dentre 0 e 1 e Z é uma cadeia de fluoropolioxialqueno compreendendo de 1 a 10 unidades recorrente escolhidas dentre as classes (I) a (IV) acima;

e misturas destes.

5 Se o (per)fluoropoliéter compreender unidades recorrente R_1 de tipos diferentes, vantajosamente as ditas unidades recorrentes são aleatoriamente distribuídas ao longo da cadeia de fluoropolioxialqueno.

Preferivelmente, o (per)fluoropoliéter é um composto que tem a fórmula (I) abaixo:



10 em que:

cada um de X é independentemente F ou CF_3 ;

- p e p' , iguais ou diferentes, são números inteiros de 0 a 3;

- R_f é uma cadeia de fluoropolioxialqueno compreendendo unidades de repetição R° , com as ditas unidades de repetição sendo escolhidas
15 dentre o grupo que consiste de:

(i) $-CFXO-$, em que X é F ou CF_3 ,

(ii) $-CF_2CFXO-$, em que X é F ou CF_3 ,

(iii) $-CF_2CF_2CF_2O-$

(iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$,

20 (v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$, em que j é um número inteiro escolhido dentre 0 e 1, e Z é um grupo da fórmula geral $-OR_f'T_3$, em que R_f' é uma cadeia de fluoropolioxialqueno compreendendo um número de unidades de repetição de 0 a 10, as ditas unidades recorrente sendo escolhidas dentre os seguintes: $CFXO-$, $-CF_2CFXO-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, com
25 cada um de X sendo independentemente F ou CF_3 ; e T_3 é um grupo $C_1 - C_3$ perfluoroalquil e misturas destes;

- T_1 e T_2 , iguais ou diferentes, são H , átomos de halogênio, grupo terminal C_1-C_{30} opcionalmente compreendendo heteroátomos

escolhidos dentre O, S, N, e/ou átomos de halogênio.

A massa molecular média ponderal do (per)fluoropoliéter é geralmente pelo menos 400, preferivelmente pelo menos 600. A massa molecular média ponderal do (per)fluoropoliéter é geralmente no máximo 100.000, preferivelmente no máximo 20.000.

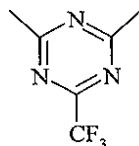
Preferivelmente, T_1 e T_2 são selecionados do grupo que consiste de:

(j) - Y' , em que Y' é uma extremidade de cadeia escolhida dentre -H, halogênio, tal como -F, -Cl, grupo alquil C_1-C_3 perfluorogenado, tal como $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-CF_2Cl$, $-CF_2CF_2Cl$;

(jj) $-E_r A_q - Y''_k$, em que k , r e q são números inteiros, com $q = 0$ ou 1, $r = 0$ ou 1, e k entre 1 e 4, preferivelmente entre 1 e 2, E denota um grupo de ligação funcional compreendendo pelo menos um heteroátomo escolhido dentre O, S, N; A denota um grupo de ligação bivalente C_1-C_{20} ; e Y'' denota um grupo terminal funcional.

O grupo funcional E pode compreender um grupo amida, éster, carboxílico, tiocarboxílico, éter, heteroaromático, sulfeto, amina e/ou imina.

Os exemplos não limitantes de grupos de ligação funcionais E são, principalmente, $CONR-$ ($R = H$, grupo alifático linear ou cíclico substituído ou não substituído C_1-C_{15} , grupo aromático substituído ou não substituído C_1-C_{15}); $-COO-$; $COS-$; $-CO-$; um heteroátomo, tal como $-O-$; $-S-$; $-NR'-$ ($R = H$, grupo alifático linear ou cíclico substituído ou não substituído C_1-C_{15} , grupo aromático substituído ou não substituído C_1-C_{15}); um heterociclo aromático com 5 ou 6 membros contendo um ou mais heteroátomos escolhidos dentre N, O, S, iguais ou diferentes, em particular, triazinas, tais como



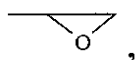
O grupo de ligação C_1-C_{20} bivalente A é preferivelmente selecionado das seguintes classes:

1) cadeia alquilênica C_1-C_{20} substituída ou não substituída, opcionalmente contendo heteroátomos na cadeia alquilênica; preferivelmente um grupo alifático linear compreendendo partes da fórmula $-(CH_2)_m$, com m inteiro entre 1 e 20, e opcionalmente compreendendo grupos amida, éster, éter, sulfeto, imina e misturas destes;

2) grupos (alquilen) C_1-C_{20} cicloalifáticos ou grupos C_1-C_{20} (alquilen)aromáticos, opcionalmente contendo heteroátomos na cadeia alquilênica ou no anel, e opcionalmente compreendendo grupos amida, éster, éter, sulfeto, imina e misturas destes;

3) cadeia de polialquilenoxi lineares ou ramificadas, compreendendo, em particular, unidades de repetição selecionadas de: CH_2CH_2O- , $-CH_2CH(CH_3)O-$, $-(CH_2)_3O-$, $-(CH_2)_4O-$, opcionalmente compreendendo grupos amida, éster, éter, sulfeto, imina e misturas destes;

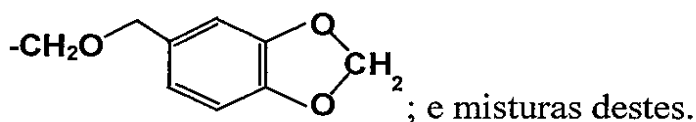
Exemplos de grupos funcionais adequados Y'' são, principalmente, $-OH$, $-SH$, $-OR'$, $-SR'$, $-NH_2$, $-NHR'$, $-NR'_2$, $-COOH$, $-SiR'_dQ_{3-d}$, $-CN$, $-NCO$,



1,2- e 1,3-dióis tais como ou como acetais e cetais cíclicos (e.g., dioxolanos ou dioxanos), $-COR'$, $-CH(OCH_3)_2$, $-CH(OH)CH_2OH$, $-CH(COOH)_2$, $-CH(COOR')_2$, $-CH(CH_2OH)_2$, $-CH(CH_2NH_2)_2$, $-PO(OH)_2$, $-CH(CN)_2$, em que R' é um grupo alquil, substituído ou não substituído, cicloalifático ou aromático, opcionalmente compreendendo um ou mais átomos de flúor, Q é OR' , R' tendo o mesmo significado acima, d é um número inteiro entre 0 e 3.

Um ou mais grupos terminais funcionais Y'' podem ser ligados ao grupo A e/ou E, por exemplo, quando A for um grupo C_1-C_{20} (alquilen)aromático, é possível que dois ou mais grupos Y'' sejam ligados ao anel aromático do grupo A.

Mais preferivelmente, o (per)fluoropoliéter da presente invenção tem a fórmula (I) acima, em que T_1 e T_2 são selecionados do grupo que consiste de: -H, halogênio, tal como -F e -Cl; um grupo alquil C_1 - C_3 perfluorogenado, tal como - CF_3 , - C_2F_5 , - CF_2Cl , - CF_2CF_2Cl ; - CH_2OH ; -
 5 $CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ (n sendo um número inteiro entre 1 e 3); - $C(O)OH$; - $C(O)OCH_3$; - $CONH-R_H-OSi(OC_2H_5)_3$ (onde R_H é um grupo C_1 - C_{10} alquil); - $CONHC_{18}H_{37}$; - $CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$; - $CH_2O(CH_2CH_2O)_n^*PO(OH)_2$ (com n^* entre 1 e 3);



10 Mais preferivelmente, os (per)fluoropoliéteres adequados para a presente invenção são escolhidos dentre o grupo que consiste de:

(a) $HO-CH_2CF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2-OH$, m' e n' sendo inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10, preferivelmente entre 0,2 e 5;

15 (b) $HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 a 10, preferivelmente entre 0,2 e 5, e n varia entre 1 e 3;

20 (c) $HCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2H$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10, preferivelmente entre 0,2 e 5;

(d) $FCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2F$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10, preferivelmente entre 0,2 e 5.

25 Excelentes resultados foram obtidos com composições de halopolímero termoplástico compreendendo (per)fluoropoliéter escolhido dentre os tipos (a) e (b) acima.

Os (per)fluoropoliéteres da presente invenção pode ser

notadamente fabricados por polimerização oxidativa fotoiniciada (reação de fotooxidação) de per(halo)fluoromonômeros, como descrito na Patente U.S. 3.665.041. Tipicamente, as estruturas de (per)fluoropoliéteres podem ser obtidas por combinação de hexafluoropropileno e/ou tetrafluoroetileno com oxigênio em baixas temperaturas, em geral, abaixo de -40°C , sob irradiação de U.V., em um comprimento de onda (λ) menor que $3.000 \text{ \AA}$. A conversão subsequente de grupos terminais descritos nas Patentes U.S. 3,847,978 e 3,810,874 é principalmente realizada em produtos brutos da reação de foto-oxidação.

Os (per)fluoropoliéteres dos tipos (a), (b), (c) e (d) descritos acima são disponibilizados pela Solvay Solexis S.p.A. como FOMBLIN[®] ZDOL, FOMBLIN[®] ZDOL TX, H-GALDEN[®] e FOMBLIN[®] Z ou FOMBLIN[®] M.

A quantidade de (per)fluoropoliéter (B) na composição de halopolímero termoplástico multi-fase descrita acima é vantajosamente de 0,02%, preferivelmente pelo menos 0,05%, em peso de halopolímero termoplástico (A).

A quantidade de (per)fluoropoliéter (B) na composição de halopolímero termoplástico multi-fase acima descrita é vantajosamente de no máximo 4%, preferivelmente no máximo 4%, mais preferivelmente no máximo 3% em peso do halopolímero termoplástico (A).

Bons resultados foram obtidos com a composição compreendendo de 0,05 a 5% em peso de (A) de (per)fluoropoliéter (B).

Excelentes resultados foram obtidos com a composição compreendendo de 0,05 a 0,5% em peso de (A) de (per)fluoropoliéter (B).

Graças à presença do (per)fluoropoliéter (B), a composição compreendendo o halopolímero termoplástico (A) pode ser vantajosamente processada em maior taxa de produtividade e partes finais assim obtidas têm excelente aspecto de superfície, sem nenhum defeito visual.

Para o propósito da presente invenção, o termo "per(halo)fluoropolímero" [polímero (C)] significa um fluoropolímero substancialmente livre de átomos de hidrogênio.

5 O per(halo)fluoropolímero pode também compreender um ou mais átomos de halogênio (Cl, Br, I).

O termo "substancialmente livre de átomo de hidrogênio" significa que o per(halo)fluoropolímero é preparado a partir de monômeros etilenicamente insaturados compreendendo pelo menos um átomo de flúor e livre de átomos de hidrogênio (per(halo)fluoromonômero).

10 O per(halo)fluoropolímero pode ser um homopolímero de um per(halo)fluoromonômero ou um copolímero compreendendo unidades recorrentes derivadas de mais que um per(halo)fluoromonômero.

Exemplos não limitantes de per(halo)fluoromonômeros adequados são principalmente:

15 - C₂-C₈ perfluoroolefinas, tais como tetrafluoroetileno e hexafluoropropeno;

- cloro- e/ou bromo- e/ou iodo- C₂-C₆ fluoroolefinas, como clorotrifluoroetileno;

20 - per(halo)fluoroalquilviniléteres tendo a fórmula geral CF₂=CFOR_B em que R_B é a C₁-C₆ per(halo)fluoroalquil, tais como -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇;

- CF₂=CFOX₀₁ per(halo)fluoro-oxialquilviniléteres, em que X₀₁ é a C₁-C₁₂ per(halo)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, como grupo perfluoro-2-propoxi-propil;

25 - Per(halo)fluoroalquilviniléteres tendo a fórmula geral CF₂=CFOCF₂OR_{F4} em que R_{F4} é um C₁-C₆ ou per(halo)fluoroalquil, tal como -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ ou a C₁-C₆ per(halo)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, -C₂F₅-O-CF₃;

- per(halo)fluoro-oxialquilviniléteres funcionais tendo a

fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOY}_{01}$, em que Y_{01} é um $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ per(halo)fluoroalquil, ou um $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ per(halo)fluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, e Y_{01} compreende um grupo de ácido carboxílico ou sulfônico, em sua forma de ácido, halogeneto de ácido ou sal;

5 - per(halo)fluorodioxóis.

Exemplos adequados de per(halo)fluoropolímero [polímero (C)] úteis na composição de acordo com a presente invenção são homopolímeros e copolímeros de TFE e homopolímeros e copolímeros de CTFE.

10 O per(halo)fluoropolímero [polímero (C)] são homopolímeros e copolímeros de TFE.

Se o polímero (C) for um PTFE, ele é preferivelmente um PTFE não fibrilado (comumente também referido como PTFE de baixo peso molecular" ou PTFE de viscosidade em fusão baixa").

15 O PTFE não fibrilado tem um peso molecular médio em número vantajosamente abaixo de 1.000.000, preferivelmente abaixo de 700.000, mais preferivelmente abaixo de 500.000.

Além disso, o PTFE não fibrilado tem preferivelmente um peso molecular médio em número acima de 50.000.

20 O peso molecular médio numérico do não fibrilado é geralmente calculado pela medição da quantidade total Ng (expressada em moles/kg) dos grupos terminais de PTFE $-\text{CF}_2\text{COOH}$ e $-\text{CF}_2\text{COF}$, determinado por espectroscopia de FT-IR. O peso molecular médio numérico (Mn) é calculado por meio da seguinte fórmula $\text{Mn} = 2.000/\text{Ng}$.

25 O PTFE não fibrilado tem preferivelmente uma viscosidade em fusão abaixo de 10^4 Pa.s, como medido a 372°C de acordo com o procedimento ASTM D1239-52T, modificado como descrito na Patente U.S. 4.380.618.

O PTFE não fibrilado é preferivelmente obtido pela irradiação

com raios gama em pós de feixe de elétrons de homopolímero de alto peso molecular de TFE (tipicamente, com o peso molecular médio numérico acima de 2.000.000) obtido por processos de polimerização por dispersão ou suspensão e então moagem dos ditos pós irradiados, ou diretamente por
5 técnica de polimerização, tal como descrito no exemplo 1 da Patente U.S. 5.223.343.

O PTFE não fibrilado está usualmente na forma de sólidos finamente divididos, e é então comumente referido como "micro-pó de PTFE". Os sólidos finamente divididos têm um tamanho de partículas médio
10 preferivelmente menor que 100 μm , mais preferivelmente menor que 20 μm , ainda mais preferivelmente menor que 10 μm e mais preferivelmente menor que 5 μm .

Com os processos de polimerização por dispersão, látices dos tendo um tamanho de partículas de 0,1 - 0,3 microns são geralmente obtidos.
15 Após a coagulação, os tamanhos de partículas de pó aumentam usualmente até cerca de 100-500 microns. Os ditos pós são então em geral irradiados com raios gama e então moídos para obter sólidos finamente divididos como especificado acima.

Com os processos de polimerização por suspensão, os pós
20 tendo tamanhos de partículas de 2-5 mm são geralmente obtidos. Os ditos pós são geralmente irradiados com feixe de elétrons e então moídos para obter sólidos finamente divididos como especificado acima.

O PTFE não fibrilado tem preferivelmente estabilidade térmica, inércia química, lubricidade, e alta temperatura de fusão similar aos
25 PTFEs de alto peso molecular.

PTFEs não fibrilados especialmente adequados são ALGOFLON® L 206 e L 203 PTFE e POLYMIST® PTFE, disponibilizado pela Solvay Solexis, S.p.A.. Outros PTFEs não fibrilados adequados são comercialmente disponibilizados pela DuPont como ZONIL® PTFE (e.g.

ZONIL[®] MP1600 grade), e pela Daikin Industries, Ltd. as LUBLON[®] (e.g. LUBLON[®] L-5 PTFE).

Se o polímero (C) for um copolímero de TFE, ele preferivelmente compreende pelo menos 2% em peso, preferivelmente pelo menos 7% em peso, e, no máximo, 30% em peso, preferivelmente no máximo 20% em peso, mais preferivelmente no máximo 13% em peso de unidades recorrentes derivadas de pelo menos um comonômero fluorado escolhido do grupo que consiste de:

(i) perfluoroalquilviniléteres tendo a fórmula $CF_2=CFOR_{fl}'$, em que R_{fl}' é um C_1 - C_6 perfluoroalquil, e.g. CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ; e/ou

(ii) perfluoro-oxialquilviniléteres tendo a fórmula $CF_2=CFOX_0$, em que X_0 é um C_1 - C_{12} perfluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, como perfluoro-2-propoxi-propil; e/ou

(iii) C_3 - C_2 perfluoroolefinas, tais como hexafluoropropileno.

Bons resultados foram obtidos com copolímeros de TFE em que o comonômero fluorado é uma C_3 - C_8 perfluoroolefina e/ou um perfluoroalquilviniléter especificado acima; resultados particularmente bons foram alcançados com copolímeros de TFE em que o comonômero fluorado é hexafluoropropileno e/ou perfluorometilviniléter (PMVE) (da fórmula $CF_2=CFOCF_3$).

Se o polímero (C) for um copolímero de TFE em que o comonômero fluorado é um perfluoroalquilviniléter especificado acima, o dito copolímero de TFE tem uma viscosidade dinâmica em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} vantajosamente de no máximo 100 Pa.s, preferivelmente de no máximo 50 Pa.s, mais preferivelmente de no máximo 30 Pa.s, mais preferivelmente de no máximo 10 Pa.s em uma temperatura de 280°C.

A viscosidade dinâmica medida com um reômetro de tensão controlada, empregando um atuador para aplicar uma tensão deformante à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida

dentro da amostra, usando o acessório de placa paralela.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, o polímero (C) é preferivelmente um copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/perfluorometilviniléter (PMVE) que consiste essencialmente de:

5 - de 4 a 25% em moles, preferivelmente de 5 a 20% em peso, mais preferivelmente de 10 a 16% em moles de unidades recorrentes derivadas de PMVE; e

 - de 96 a 75% em moles, preferivelmente de 95 a 80, mais preferivelmente de 90 a 84% em moles de unidades recorrentes derivadas de
10 TFE.

Preferivelmente, o polímero (C) é processável em fusão.

Para os propósitos da presente invenção, o termo "processável em fusão" significa que o per(halo)fluoropolímero (C) pode ser processado (i.e., fabricado em artigos conformados, tais como filmes, fibras, tubos,
15 revestimentos de fio e semelhantes) por meios de extrusão, injeção ou moldagem de material fundido 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 cerca de 30°C , preferivelmente em uma temperatura de $T_{m2} + (30 \pm 2^\circ\text{C})$ seja menor que 10^6 Pa.s quando medida
20 com um reômetro de tensão controlada, empregando um atuador para aplicar uma tensão deformante à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida dentro da amostra, e usando o acessório de placa paralela.

 O ponto de fusão (T_{m2}) é determinado por DSC, em uma taxa
25 de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de acordo com ASTM D 3418.

 O per(halo)fluoropolímero processável em fusão (C) tem uma viscosidade dinâmica em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} nas condições especificados acima preferivelmente menor que 2.000 Pa.s , mais preferivelmente menor que 700 Pa.s .

Se o polímero (C) for processável em fusão, a relação entre o índice de material em fusão do polímero (C) e o índice de material em fusão do polímero (A) é vantajosamente pelo menos 5, preferivelmente pelo menos 10, mais preferivelmente pelo menos 20.

5 O índice de material em fusão do polímero (C) é medido de acordo com o teste de ASTM No. 1238.

Se o per(halo)fluoropolímero (C) estiver presente na composição, sua quantidade é de preferivelmente pelo menos 0,3%, mais preferivelmente pelo menos 1% em peso do halopolímero termoplástico (A).

10 A quantidade de per(halo)fluoropolímero (C) na composição de halopolímero termoplástico descrita acima é de no máximo 10%, preferivelmente no máximo 5%, mais preferivelmente no máximo 4% em peso do halopolímero termoplástico (A).

15 Bons resultados foram obtidos com a composição de halopolímero termoplástico compreendendo de 0,3 a 10% de per(halo)fluoropolímero (C) em peso de halopolímero termoplástico (A). Melhores resultados foram alcançados com a composição de halopolímero termoplástico compreendendo de 1 a 3% de per(halo)fluoropolímero (C) em peso de halopolímero termoplástico (A).

20 Quando um per(halo)fluoropolímero (C) estiver presente na composição compreendendo o halopolímero termoplástico (A) e o per(halo)fluoropoliéter (B), a processabilidade da composição é vantajosamente também melhorada. Assim, em uma produtividade comparável na extrusora, a composição também compreendendo o
25 per(halo)fluoropolímero (C) pode ser extrusada em uma pressão de cabeça menor do que a composição livre de polímero (C).

Opcionalmente, a composição descrita acima pode também compreender pigmentos, materiais de enchimento, partículas eletricamente condutoras, agentes lubrificantes, agentes de liberação de molde, estabilizador

de calor, agentes anti-estáticos, extensores, agentes de reforço, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos como TiO_2 , negro de fumo, removedores de ácido, tais como MgO , retardantes de chama, agentes de supressão de fumaça e semelhantes.

5 Por meio de exemplos não-limitantes de material de enchimento, menção pode ser feita a mica, alumina, talco, negro de fumo, fibras de vidro, fibras de carbono, grafite na forma de fibras ou de pó, carbonatos, tais como carbonatos de cálcio, compostos macromoleculares e semelhantes.

10 Os pigmentos úteis na composição incluem, ou vão compreender, um ou mais dos seguintes: dióxido de titânio que é disponibilizado pela Whittaker, Clark & Daniels, South Plainfield, New Jersey, USA; Artic blue #3, Topaz blue #9, Olympic blue #190, Kingfisher blue #211, Ensign blue #214, Russet brown #24, Walnut brown #10, Golden brown #19, Chocolato brown #20, Ironstone brown #39, Honey yellow #29, 15 Sherwood green #5, e Jet black #1 disponibilizados pela Shepard Color Company, Cincinnati, Ohio, USA.; black F-2302, blue V-5200, turquoise F-5686, green F-5687, brown F-6109, buff F-6115, chestnut brown V-9186, e yellow V-9404 disponibilizados pela Ferro Corp., Cleveland, Ohio, USA e 20 METEOR® pigmentos disponibilizados pela Englehard Industries, Edison, New Jersey, USA.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, a composição também compreende um plastificante.

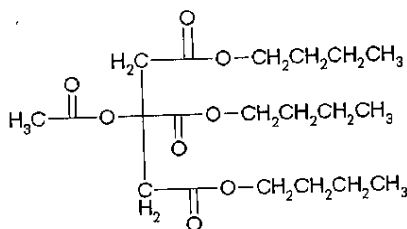
25 Os plastificantes adequados para a composição da presente invenção podem ser escolhidos dentre plastificantes monoméricos ou poliméricos para halopolímeros.

Os plastificantes descritos na Patente U.S. 3.541.039 (PENNWALT CORP) e aqueles descritos na Patente U.S. 4.584.215 (INST FRANCAIS DU PETROL) são adequados para as composições da presente

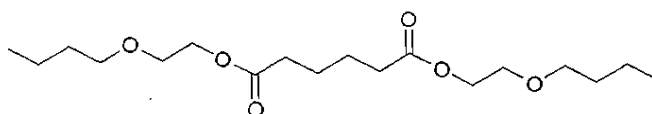
invenção.

Os plastificantes são incorporados sem qualquer dificuldade nas composições da presente invenção definidas acima e produzem composições cuja resistência a impacto, especialmente em baixa temperatura, é vantajosamente melhorada. Em outras palavras, os plastificantes podem ser vantajosamente usados nas composições da presente invenção para melhorar o comportamento em baixa temperatura de partes finais feitas das composições da presente invenção, especialmente quando estas partes são submetidas a temperaturas de operação extremas.

Dentre plastificantes monoméricos, menção pode ser feita a dibutil sebacato (DBS), N-n-butilsulfonamida, acetil-tri-n-butilcitrate da fórmula:



e dibutoxietiladipato da fórmula:



Um plastificantes que tem mostrado ser particularmente vantajoso dentro do contexto da presente invenção é DBS ($C_4H_9-OOC-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$).

Dentre os plastificantes poliméricos, menção pode ser feita a poliésteres poliméricos, tais como aqueles derivados de ácidos adípico, azeláico ou sebácido e dióis, e suas misturas, mas com a condição de que sua massa molecular seja pelo menos cerca de 1.500, preferivelmente pelo menos 1.800, e não excedendo cerca de 5.000, preferivelmente menor que 2.500. Os poliésteres de massa molecular excessivamente alta, de fato, nas composições

de menor resistência a impacto.

Se a composição da presente invenção compreender um plastificante, a quantidade de plastificante é vantajosamente pelo menos 1%, preferivelmente pelo menos 2% e vantajosamente no máximo 20%,
5 preferivelmente no máximo de 10% em peso do polímero (A).

Outro aspecto da presente invenção se refere a um processo para a fabricação da composição de halopolímero termoplástico descrita acima, com o dito processo compreendendo a misturação de:

- 10 (i) o halopolímero termoplástico (A);
- (ii) o per(halo)fluoropoliéter (B);
- (iii) opcionalmente, o per(halo)fluoropolímero (C); e
- (iv) opcionalmente, outros aditivos ou materiais de carga.

O processo da presente invenção engloba a misturação simultânea do polímero (A), do polímero (B) e do polímero (C) ou a
15 misturação de dois dos componentes em uma primeira etapa, seguida pela misturação da mistura assim obtida com o componente restante em uma outra etapa.

De acordo com uma variante preferida da presente invenção, o processo compreende vantajosamente misturar, por misturação a seco e/ou
20 por formação de um composto em fusão do polímero (A), do polímero (B) e do polímero (C).

Preferivelmente, o processo compreende a formação de um composto em fusão do polímero (A), do polímero (B) e do polímero (C).

Vantajosamente, o polímero (A), o polímero (B) e o polímero
25 (C) são misturados em fusão em dispositivos contínuos ou em batelada. Tais dispositivos são bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

Exemplos de dispositivos contínuos adequados para mistura de material em fusão da composição de halopolímero termoplástico da presente invenção são principalmente extrusoras de parafuso. Assim, o polímero (A) e

o polímero (B) e opcionalmente outros ingredientes são vantajosamente alimentados em uma extrusora e a composição de halopolímero termoplástico é extrusada.

5 Este método de operação pode ser aplicado ou com vista à fabricação de produto acabado, tal como, por exemplo, corpos ocos, tubos, laminados, artigos calandrados, ou com vista a ter grânulos disponíveis contendo a composição desejada, opcionalmente aditivos e cargas, em proporções adequadas na forma de pelotas, o que facilita uma conversão subsequente em artigos acabados. Com este último objetivo, a composição de
10 halopolímero termoplástico da presente invenção é vantajosamente extrusada em tiras e as tiras são cortadas em pelotas.

Opcionalmente, cargas, estabilizante de calor, agentes antiestáticos, extensores, agentes de reforço, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos como TiO_2 , negro de fumo, removedores de ácido, tais como
15 MgO , retardantes de chama, agentes de supressão de fumaça, plastificante(s) podem ser adicionados à composição durante a etapa de formação do composto.

Preferivelmente, o polímero (A) e o polímero (B) são combinados em fusão em uma extrusora de parafuso duplo. Exemplos de
20 extrusoras adequadas bem adaptadas ao processo da presente invenção são aquelas disponibilizadas pela Werner e Pfleiderer e pela Farrel.

O processo vantajosamente compreende a mistura do dito polímero (C) sob a forma de partículas tendo um tamanho de partículas primárias médio menor que 300 nm, preferivelmente menor que 200 nm,
25 ainda mais preferivelmente menor que 150 nm.

Para o propósito da presente invenção, o termo "partícula" pretende denotar uma massa de material que, de um ponto de vista geométrico, tem um volume e uma forma tridimensional definidos, caracterizado por três dimensões, em que nenhuma das dimensões exceda as

duas outras dimensões restantes em mais que 200%. As partículas são geralmente não equidimensionais, i.e., são maiores em uma dimensão do que em outras.

A forma de uma partícula pode ser expressada em termos da esfericidade ϕ_s , que é independente do tamanho da partícula. A esfericidade de uma partícula é a relação da relação superfície-volume de uma esfera com mesmo volume que a partícula e a relação 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 de partícula equivalente;

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 igual volume. D_p é usualmente tomada como sendo o tamanho nominal baseado em análise de triagem ou análise microscópica. A área da superfície é verificada pela medição da adsorção ou pela queda de pressão em um leito de partículas.

As partículas primárias do polímero (C) da presente invenção têm uma esfericidade ϕ_s de vantajosamente pelo menos 0,6, preferivelmente pelo menos 0,65, mais preferivelmente pelo menos 0,7. Bons resultados foram obtidos com partículas primárias tendo um ϕ_s de 0,7 a 0,95.

As partículas primárias do polímero (C) são geralmente obtidas da polimerização por emulsão e podem ser convertidas em aglomerados (i.e., coleção de partículas primárias) nas etapas de recuperação e condicionamento da fabricação do polímero (C), como concentração e/ou coagulação de látices do polímero (C) e subsequente secagem e

homogeneização.

O termo partículas é assim voltado para ser distinto de pelotas, que são obtidas quando se extrusa o polímero (C) no estado fundido em tiras e cortam-se as tiras em pelotas.

5 Dentro do contexto da presente invenção, o termo tamanho de partículas primárias é voltado para denotar o menor tamanho de partículas do polímero (C) alcançado durante a fabricação do polímero (C).

10 Se o polímero (C) não for submetido a condições em que a aglomeração de partículas primárias ocorre, então o tamanho de partículas médio do polímero (C) é igual ao tamanho de partículas primárias médio.

Do contrário, se o polímero (C) submetido a condições em que aglomeração de partículas primárias ocorre, então o tamanho de partículas médio do polímero (C) é diferente (notadamente maior) do tamanho de partículas primárias médio.

15 O tamanho de partículas primárias médio do per(halo)fluoropolímero (C) pode ser vantajosamente medido por difusão de luz laser dinâmica (DLS) de acordo com o método descrito em B. Chu "Laser light scattering" Academic Press, New York (1974).

20 De acordo com uma primeira forma de realização da variante preferida da presente invenção, o processo vantajosamente compreende misturar o polímero (A) e o polímero (C) sob a forma de látices. O polímero (B) pode ser adicionado em uma outra etapa de mistura, ou pode ser simultaneamente misturado com (A) e (C).

25 O processo de acordo com a primeira forma de realização preferivelmente compreende as seguintes etapas:

- misturar um látex do polímero (A) com um látex do polímero (C), para obter uma mistura de látices;
- coagular a dita mistura de látices;
- misturar os ditos látices coagulados com o polímero (B) por

misturação a seco e/ou mistura de material em fusão.

A dita mistura de látices pode ser vantajosamente coagulada pela adição de um coagulante. Os coagulantes adequados são aqueles conhecidos na coagulação de látices 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. As quantidades na faixa de 0,001% a 30% em peso com relação à quantidade total de água na mistura de látices, preferivelmente na faixa de 0,01% a 5% em peso, podem ser usadas.

O processo de acordo com a primeira forma de realização da variante preferida da presente invenção pode também compreender uma etapa de separação para a recuperação da mistura de látices coagulada, e/ou uma etapa de secagem.

De acordo com uma segunda forma de realização da variante preferida da presente invenção, o processo vantajosamente compreende a misturação por síntese do polímero (A) na presença do polímero (C). O polímero (B) pode ser adicionado em uma outra etapa de misturação, ou pode ser simultaneamente misturado com (A) e (C).

O processo de acordo com a segunda forma de realização da variante preferida vantajosamente compreende as seguintes etapas de:

- introduzir no meio de reação as partículas do polímero (C);
- preparar no dito meio de reação o polímero (A) para obter uma mistura dos polímeros (A) e (C);
- misturar a dita mistura de polímeros (A) e (C) com o polímero (B) por misturação a seco e/ou misturação do material em fusão.

As partículas do polímero (C) podem ser introduzidas no meio de reação sob a forma de partículas secas, látex ou dispersão.

Preferivelmente, as partículas do polímero (C) são adicionados sob a forma de látex.

Se as partículas do polímero (C) forem introduzidas sob a forma de látex, o dito látex pode ser vantajosamente coagulado pela adição de um coagulante no meio de reação. Os coagulantes para o polímero (C) são aqueles conhecidos na coagulação de látices de fluoropolímero, por exemplo, sulfato de alumínio, ácido nítrico, ácido clorídrico, cloreto de cálcio. Cloreto de cálcio é preferido. A quantidade de coagulantes depende do tipo do coagulante usado. As 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 (C) no início e/ou durante a síntese do polímero (A) é preferida.

O látex do polímero (C) pode ser obtido por polimerização por emulsão (ou microemulsão) (com o envolvimento de um iniciador solúvel em água) ou polimerização por micro-suspensão (com o envolvimento de um iniciador solúvel em óleo). Os processos compreendendo uma etapa de polimerização por microemulsão como descrito na Patente U.S. 6.297.334 são adequados para a preparação de partículas primárias tendo um diâmetro médio abaixo de 100 nm.

O látex do polímero (C) é preferivelmente obtido por qualquer processo compreendendo uma etapa de polimerização por emulsão ou microemulsão.

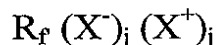
Uma descrição detalhada de processos compreendendo uma etapa de polimerização por emulsão de monômeros fluorados é disponibilizada pelas Patentes U.S. 4,016,345, 4,725,644 e 6,479,591.

Durante a polimerização por emulsão e/ou microemulsão para a obtenção de polímero (C), uma agitação suave é vantajosamente aplicada para evitar a coagulação das partículas primárias de perfluoropolímero.

A etapa de polimerização do polímero (C) ocorre vantajosamente na presença de um emulsificante, preferivelmente em uma quantidade suficientemente alta para estabilizar a emulsão das partículas

primárias de perfluoropolímero.

O emulsificante é preferivelmente um fluoro-tensoativo. Os tensoativos fluorados da fórmula:



são os mais comumente usados, em que R_F é uma cadeia (per)fluoroalquil C5-C16 ou uma cadeia de (per)fluoropolioxialquilenos, X^- é -COO- ou -SO₃⁻, M^+ é selecionado dentre H⁺, NH₄⁺, um íon de metal alcalino e j pode ser 1 ou 2. Como exemplo não limitante de tensoativos fluorados menção pode ser feita de perfluorooctanoato de amônio e/ou sódio, (per)fluoropolioxialquilenos tendo um ou mais grupos de extremidade carboxílicos.

Mais preferivelmente, o fluorotensoativo é escolhido dentre:

- CF₃(CF₂)_{n₁}COOM', em que n₁ é um inteiro variando de 4 a 10, preferivelmente de 5 a 7, e mais preferivelmente sendo igual a 6 ; M' representa H, NH₄, Na, Li ou K, preferivelmente NH₄ ;
- T(C₃F₆O)_{n₀}(CFXO)_{m₀}CF₂COOM'', em que T representa Cl ou um grupo perfluoroalcóxido C_kF_{2k+1}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 de 1 to 6 ; m₀ é um número inteiro variando de 0 a 6 ; M'' representa H, NH₄, Na, Li ou K ; X representa F ou CF₃ ;
- F-(CF₂-CF₂)_{n₂}-CH₂-CH₂-SO₃M''', em que M''' representa H, NH₄, Na, Li ou K, preferivelmente H ; n₂ é um número inteiro variando de 2 a 5, preferivelmente n₂=3 ;

- tensoativos fluorados bifuncionais - A-R_F-B, em que A e B, iguais ou diferentes, são -(O)_pCFX-COOM* ; M* representa H, NH₄, Na, Li ou K, preferivelmente M* representa NH₄ ; X = F ou CF₃ ; p é um número inteiro igual a 0 ou 1; R_F é uma cadeia perfluoroalquil linear ou ramificada, ou uma cadeia (per)fluoropoliéter, de tal forma que o peso molecular numérico médio de A-R_F-B esteja na faixa de 300-1.800.

Um co-estabilizante é vantajosamente usado em combinação com o emulsificante. As parafinas com um ponto de amolecimento na faixa de 48 a 62°C são preferidas como co-estabilizantes.

5 O iniciador solúvel em água é vantajosamente escolhido de persulfatos, permanganatos e peróxidos orgânicos hidrossolúveis, tais como peróxido de ácido dissuccínico.

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 (C) pode ser usado diretamente como obtido da polimerização em emulsão para a preparação da composição de acordo com a presente invenção. Neste caso, o látex tem um teor de sólido usualmente variando de 20 a 30% em peso.

Opcionalmente, subsequente à etapa de polimerização, o
15 látex do polímero (C) pode ser concentrado para aumentar o teor de polímero (C) até no máximo 65% em peso. O látex concentrado pode ser obtido com qualquer dos processos conhecidos na técnica. Como um exemplo, o látex concentrado pode ser obtido pela adição de tensoativo não-iônico e pelo aquecimento acima do ponto de névoa do tensoativo não-iônico mencionado
20 acima e separação da fase água sobrenadante da fase rica em polímero. De outra forma, o látex concentrado pode ser obtido por um método de ultrafiltração, bem conhecido por aqueles versados na técnica.

Opcionalmente, o látex do polímero (C), como obtido da etapa de polimerização, ou após uma etapa de concentração descrita acima, pode ser
25 também purificado dos resíduos de tensoativos fluorados aniônicos usados para a polimerização em emulsão. Neste caso, o látex do polímero (C) substancialmente livre de tensoativos fluorados aniônicos é vantajosamente obtido.

A etapa de preparação do halopolímero termoplástico (A) é

vantajosamente realizada de acordo com técnicas conhecidas, por copolimerização dos monômeros correspondentes, em suspensão em meio orgânico ou em emulsão aquosa, na presença de um iniciador radical adequado, em uma temperatura compreendida entre -60°C e 150°C ,
5 preferivelmente entre -20°C e 100°C , mais preferivelmente entre 0°C e 80°C . A pressão de reação é compreendida vantajosamente entre 0,5 a 180 bar, preferivelmente entre 5 e 140 bar.

Se o halopolímero termoplástico for um copolímero, a adição do comonômero é realizada de acordo com técnicas conhecidas na arte;
10 contudo, uma adição contínua ou etapa por etapa dos comonômero durante a reação é preferida.

Dentre os vários iniciadores de radical, podem ser usados, particularmente:

- (i) bis-acilperóxidos da fórmula $(\text{R}_f\text{-CO-O})_2$, em que R_f é a
15 (per)haloalquil $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (ver, por exemplo, EP 185 242 e Patente U.S. 4,513,129), ou um grupo perfluoropolioxialquilenos (ver, por exemplo, EP 186 215 e Patente U.S. 5,021,516); dentre eles, bis-tricloroacetilperóxido e bis-diclorofluoro acetilperóxido são particularmente preferidos (ver Patente U.S. 5,569,728);

20 (ii) dialquilperóxidos da fórmula $(\text{RH-O})_2$, em que RH é um alquil $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; dterbutilperóxido (DTBP) é particularmente preferido;

(iii) peróxido inorgânicos solúveis em água, tais como persulfatos ou perfosfatos de amônio ou metal alcalino; persulfato de sódio e potássio é particularmente preferido;

25 (iv) dialquilperoxidicarbonatos, em que o alquil tem de 1 a 8 átomos de carbono, tais como di-n-propil-peroxidicarbonato e di-isopropil-peroxidicarbonato (ver EP 526,216);

(v) alquil peroxiésteres, como terc-amilperoxipivalato e terc-butilperoxiisobutirato;

(vi) sistemas redox orgânicos e inorgânicos, tais como persulfato de amônio /sulfito de sódio, peróxido de hidrogênio / ácido aminoiminometanossulfinico, terbutilhidroperóxido/metabissulfito (ver Patente U.S. No. 5,453,477).

5 No caso da copolimerização em suspensão, o meio de reação é notadamente formado por uma fase orgânica, à qual água é usualmente adicionada para favorecer a dispersão de calor que se desenvolve durante a reação. A fase orgânica pode ser formada pelos próprios monômeros, sem
10 adição de solventes, ou pelos monômeros dissolvidos 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 semelhantes.

 Como tais produtos têm um efeito de destruição no ozônio presente na estratosfera, produtos alternativos têm sido recentemente
15 propostos, tais como os compostos contendo somente carbono, flúor, hidrogênio e opcionalmente oxigênio, descritos na Patente U.S. 5.182.342. Em particular, (per)fluoropoliéteres com pelo menos um grupo de extremidade 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
20 hidrocarbonetos com cadeia ramificada descritos na Patente U.S. 5.434.229, tendo de 6 a 25 átomos de carbono e uma relação entre grupos metil e um 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-pentametilheptano, 2,2,4,4,6-pentametilheptano, etc, ou misturas destes.

25 No caso de (co)polimerização por emulsão aquosa, os processos descritos acima para polimerização por emulsão e microemulsão do polímero (C) são também vantajosamente aplicados para a preparação do polímero (A).

 Para controle do peso molecular do halopolímero

termoplástico (A) geralmente precisa do uso de agentes de telogen (agentes de transferência de cadeia) em polimerização, devido ao fato de que os monômeros usados geralmente não mostram uma atividade telogen comparável com aquela dos agentes de transferência de cadeia.

5 Quando os agentes de transferência de cadeia forem usados, estes podem ser, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois, dialquilcarbonatos, cetonas, éteres, particularmente, metil-terc-butiléter, ou hidrocarbonetos halogenados, tendo de 1 a 6 átomos de carbono. Dentre estes, clorofórmio, éteres, dialquilcarbonatos e alquil ciclopentanos substituídos, tais como
10 metilciclopentano, são particularmente preferidos (ver a Patente U.S. 5.510.435). O agente de transferência é vantajosamente introduzido no reator no início da reação, ou continuamente ou etapa por etapa durante a polimerização. A quantidade de agente de transferência de cadeia pode variar dentro de limites amplos, dependendo das condições de polimerização
15 (temperatura de reação, monômeros, peso molecular requerido do polímero, 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 introduzidos no reator.

A composição de halopolímero termoplástico da presente
20 invenção pode ser processada após vários métodos para moldagem por injeção, extrusão, termo-conformação, usinagem, e moldagem com sopro.

Ainda um objeto da presente invenção é um artigo compreendendo a composição de halopolímero termoplástico descrita acima ou obtenível pelo processo descrito acima.

25 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 conformado, tubos, acessórios, alojamentos, filmes, membranas, revestimentos.

Preferivelmente, o artigo é um tubo. Os tubos de acordo com a presente invenção vantajosamente compreendem pelo menos uma camada compreendendo a composição de halopolímero termoplástico.

5 Os artigos da presente invenção podem vantajosamente encontrar aplicação na indústria de óleo de gás. Os artigos para aplicações de campo de óleo incluem tubulação de choque, tubulação com injeção encapsulada, haste revestida, cabos de controle revestidos, cabos de furo de poço, revestimentos de fluxo flexível e tubos ascensores.

10 Um exemplo particular de artigos da presente invenção é fornecido por tubos flexíveis de reforço, notadamente usados na indústria de petróleo para o transporte de fluidos recuperados entre instalações em um campo de petróleo, e para o transporte de líquidos de processo entre uma instalação posicionada na superfície do mar e uma instalação posicionada abaixo da superfície do mar. O tubo flexível reforçado da presente invenção
15 tipicamente compreende pelo menos uma camada compreendendo, preferivelmente consistindo essencialmente da composição da presente invenção. Também é entendido que o tubo flexível reforçado da presente invenção pode compreender uma ou mais camadas compreendendo (preferivelmente consistindo essencialmente de) a composição da presente
20 invenção.

Um tipo comum dos tubos flexíveis reforçados mencionados acima tem geralmente uma camada de barreira interna apertada compreendendo a composição da presente invenção, em cujo lado interno uma camada resistente a colapso, freqüentemente chamada de carcaça, é
25 disposta, o propósito da qual é evitar que a camada de barreira interna rompa por causa de impactos de pressão externa.

Uma ou mais camadas de reforço de carregamento de carga são dispostas externamente na camada resistente a colapso internas e o revestimento interno. Estas camadas de reforço de carregamento de carga são,

às vezes, também referidas como camadas de reforço à pressão, camadas de reforço à tensão ou camadas de reforço cruzado. Estas camadas vão ser chamadas a seguir como "a camada de reforço externa". Geralmente, a camada de reforço externa é composta de duas camadas dispostas no topo da outra, onde a camada mais próxima ao revestimento interno é de uma natureza tal que ela absorva forças radiais no tubo (camada de reforço à pressão), enquanto que a camada de reforço sobrejacente principalmente absorve forças axiais no tubo (camada de reforço à tensão). Finalmente, a camada de reforço externa pode ter disposta externamente a ela uma camada apertada ou uma barreira a fluido externo, que evita que a camada de reforço externa seja livremente exposta ao ambiente e que assegure isolamento térmico. Também, a dita barreira de fluido externa pode compreender a composição da presente invenção.

Os artigos da presente invenção são também particularmente adequados para o mercado de CPI, isto é, para a chamada indústria química, em que, tipicamente:

- revestimentos resistentes à corrosão que compreendem a composição da presente invenção podem ser aplicados por revestimento em pó, forro com folha, revestimento extrusado, revestimento rotacional ou outra técnica padrão;

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

- tubos, válvulas, bombas e acessórios compreendendo a composição descritas acima podem ser usados em equipamento de processo químico quando temperatura e resistência química excelentes forem requeridas. Pequenos pedaços podem ser economicamente feitos inteiramente da composição da presente invenção. Os componentes extrusados ou

moldados incluem tubos, mangueiras, recheio de coluna, bombas, válvulas, acessórios, gaxetas, e juntas de expansão.

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

- dutos corrugados flexíveis compreendendo a composição da presente invenção vantajosamente evitam corrosão de SO₂ e outros produtos de combustão em gases residuais de chaminés residenciais;

10 - tubulações e acessórios compreendendo a composição da presente invenção vantajosamente fornecem um serviço de água quente de vida longa.

15 Além disso, os artigos da presente invenção podem vantajosamente encontrar aplicação na indústria de semicondutores, onde a composição da presente invenção pode, por exemplo, agir como um material forte, rígido e de alta pureza usado rotineiramente como material estrutural em bancada úmida e equipamento de processamento de pastilha. Além disso, a composição da presente invenção é adequada para a construção das bancadas úmidas à prova de fogo e para janelas, painéis de acesso, mini-ambientes, vidros, e qualquer outra área dentro do ambiente claro onde
20 transparência seja necessária.

A adição de um per(halo)fluoropoliéter (B) e, opcionalmente, de um per(halo)fluoropolímero (C) vantajosamente possibilita o melhoramento do comportamento reológico de halopolímero termoplástico (A), tornando possível o processamento em condições severas e a produção de
25 partes finais com aspecto de superfície excelente e boa homogeneidade e coerência.

O processo de acordo com a presente invenção é vantajosamente particularmente eficiente para se assegurar uma ótima distribuição do per(halo)fluoropoliéter (B) e, opcionalmente,

67

de um per(halo)fluoropolímero (C) na composição termoplástica, que possibilita uma eficiência aumentada dos polímeros (B) e (C) como auxiliares de processamento e evita impacto negativo nas propriedades mecânicas.

- 5 Alguns exemplos da presente invenção são relatados a seguir, cujo propósito é meramente ilustrativo mas não limitante do escopo da presente invenção.

EXEMPLOS

Métodos Analíticos

10 Microscopia SEM

- As figuras de microscopia SEM foram tiradas usando um microscópio de varredura eletrônica (SEM) modelo Stereoscan 200 por Cambridge Instruments em diferentes níveis de ampliação (de 32 a 10.000 x) na amostra fraturada em temperatura de nitrogênio líquido, ou em artigos conformados finais.

15 Viscosidade Dinâmica

- A viscosidade dinâmica do polímero é medida em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} e em uma temperatura que excede 30°C o ponto de fusão do dito polímero com um reômetro de tensão controlado por Rheometric Scientific ARES, empregando um atuador para aplicar uma tensão de deformação à amostra e um transdutor separado para medir a tensão resultante desenvolvida dentro da amostra, e usando o acessório de placa paralela.

20 Composição polimérica de TFE/HFP

- 25 O teor de HFP para os copolímeros TFE/HFP é determinado pela medição da absorvância de IR em 982 cm^{-1} ($A_{982\text{cm}^{-1}}$) e 2367 cm^{-1} ($A_{2367\text{cm}^{-1}}$) em um filme moldado por compressão espesso. O teor de HFP é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$HFP_{(\% \text{ em peso})} = \frac{A_{982\text{cm}^{-1}}}{A_{2367\text{cm}^{-1}}} \times 3,2$$

$$HFP_{(\% \text{ moles})} = \frac{(100 \times HFP_{(\% \text{ em peso})})}{(150 - 0,5 \times HFP_{(\% \text{ em peso})})} \times 3,2$$

Tamanho de partículas de látex polimérico

O tamanho de partículas médio do látex polimérico foi medido pela técnica de espalhamento de luz laser dinâmico (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 correlacionador BI9000 e pelo goniômetro BI200SM. A fonte de luz usada é um laser de íon de argônio Spectra Physics (comprimento de onda 514,5 nm).

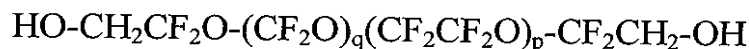
Calorimetria de varredura diferencial

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

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Mistura em fusão e extrusão em tubo de uma composição de fluoropolímero termoplástico e um (per)fluoropoliéter

Uma mistura compreendendo uma mistura de polímeros SOLEF® 6015 e SOLEF® 31515 VdF (67/33 p/p) e 0,1% em peso de um fluoropoliéter tendo a seguinte fórmula:



cujas propriedades físico-químicas são listadas aqui abaixo:

Mw (amu)	2000
Teor difuncional (NMR) (%)	94
relação p/q (NMR)	~1
viscosidade cinemática (cSt)	85
densidade a 20°C (g/cm³)	1,81
pressão de vapor a 100°C (Pa)	2,7 x 10 ⁻³
tensão superficial @ 20°C (N/cm)	2,4 x 10 ⁻⁴

foram misturados por 5 horas em um misturador rotativo e misturados em fusão em uma extrusora Hastelloy C-276 de parafuso duplo

69

cônico de Braebender tendo um diâmetro final de 18 mm. O perfil de temperatura e os parâmetros de extrusão são detalhados na Tabela 1.

TABELA 1

temperatura da Zona 1 (alimentador)	°C	200
temperatura da Zona 2 (barril)	°C	210
temperatura da Zona 3 (barril)	°C	220
temperatura da Zona 4 (cabeça)	°C	230
Torque	Nm	36
Pressão	bar	67
temperatura da massa fundida	°C	231
taxa de produtividade	kg/h	3,6
velocidade do parafuso	rpm	15

5 A composição foi então extrusada para fabricar tubos tendo um diâmetro externo de 25 mm e uma espessura de cerca de 2-3 mm. A extrusão de tubo foi realizada em uma extrusora de parafuso com um diâmetro de 45 mm. O diâmetro da matriz foi de 53,7 mm e o diâmetro da ponta foi de 43,6 mm. O perfil de temperatura e os parâmetros de extrusão são relatados na seguinte tabela 2 para duas velocidades de parafuso diferentes.

10 **TABELA 2**

temperatura da Zona 1 (barril)	°C	190	190
temperatura da Zona 2 (barril)	°C	200	200
temperatura da Zona 3 (barril)	°C	210	210
temperatura da Zona 4 (barril)	°C	210	210
temperatura da Zona 5 (gargalo)	°C	215	215
temperatura da Zona 6 (gargalo)	°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
Diferença de pressão	bar	28	35
temperatura da massa fundida	°C	257	257
velocidade do parafuso	rpm	15	40
consumo da extrusora	A	30	30
voltagem da extrusora	V	51	51
Saída	kg/h	8,3	17,8

O tubo extrusado tem uma superfície lisa, sem rachaduras e/ou defeitos na superfície visíveis.

As propriedades mecânicas foram avaliadas em espécimes do tubo extrusado e medidas de acordo com ASTM D 638.

15 Os resultados são detalhados na Tabela 3.

51

TABELA 3

Fluoropolímero termoplástico (A)	(per)fluoropoliéter (B)		Módulo elástico	Tensão limite	Deformação limite	Tensão na quebra	Deformação da quebra
	Natureza	Quant.	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
SOLEF® 6015 PVDF + SOLEF® 31515 PVDF (67/33 p/p)	ver acima	0,1% em peso de (A)	945	33.3	12.2	55.6	372

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Mistura em fusão e extrusão em tubo de uma composição de fluoropolímero termoplástico

5 Uma mistura compreendendo uma mistura de polímeros SOLEF® 6015 e SOLEF® 31515 VdF (67/33 p/p) foi misturada a seco por 5 horas em um misturador rotativo e misturada em fusão em uma extrusora de parafuso duplo cônica Braebender, como descrito no exemplo comparativo 1.

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

A mistura foi então extrusada para fazer tubos tendo um diâmetro externo de 25 mm e uma espessura de cerca de 2-3 mm, como descrito no exemplo comparativo 1. Os detalhes de parâmetros de extrusão em tubo, em duas velocidades de parafuso diferentes, são detalhados na

15 Tabela 6.

TABELA 4

temperatura da Zona 1 (barril)	°C	190	190
temperatura da Zona 2 (barril)	°C	210	210
temperatura da Zona 3 (barril)	°C	210	210
temperatura da Zona 4 (barril)	°C	210	210
temperatura da Zona 5 (gargalo)	°C	215	215
temperatura da Zona 6 (gargalo)	°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
Diferença de pressão	bar	33	41
temperatura da massa fundida	°C	254	256
velocidade do parafuso	rpm	15	25
consumo da extrusora	A	34	38
voltagem da extrusora	V	51	79

Os tubos extrusados em cada condição tinham defeitos na superfície, como rachaduras visíveis em sua superfície.

A avaliação das propriedades mecânicas em tal material extrusado foi impossível

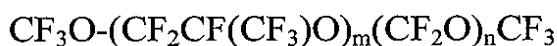
5 EXEMPLO 3

Exemplo 3a

Preparação de um perfluoropolímero processável em fusão

Um autoclave AISI 316 de 5 l equipado com um agitador trabalhando a 650 rpm foi avaliado e foram introduzidos 3 l de água desmineralizada e 22,5 g de uma microemulsão formada de:

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



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

40% em peso de um tensoativo tendo a fórmula:



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

O autoclave foi aquecido até a temperatura de reação de 85°C e HFP foi então introduzido para levar a pressão total no vaso para 13,50 bar absoluto. Então, etano foi carregado como agente de transferência de cadeia até que a pressão total alcançasse 13,60 bar absoluto, e depois uma mistura de
20 TFE/HTP contendo 10% em moles de HFP foi alimentada para obter a pressão de reação de 21 bar absoluto.

A polimerização foi iniciada pela introdução de 150 ml de uma solução de persulfato de potássio (KPS), obtida pela dissolução de 30 g de KPS em 1 litro de água desmineralizada.

25 A pressão de reação foi mantida constante pela alimentação da mistura monomérica TFE/HFP contendo 10% em moles de HFP. Em 60 e 120 minutos do início da reação, 75 ml de solução de KPS

S 2

oram alimentados. Após 161 minutos de reação, a polimerização foi parada, 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 partículas primárias médio = 125 nm) 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 de 210 Pa.s a 250°C e em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , um T_{m2} de 220°C , $\Delta H_{2f} = 18,9$ J/g e é composto de 12% em moles de HFP e 88% em moles de TFE.

Exemplo 3b

Misturação em fusão e extrusão em tubo de uma composição de um fluoropolímero termoplástico, um (per)fluoropoliéter e um perfluoropoliéter

Uma mistura compreendendo uma mistura de polímeros SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 31515 VdF (67/33 p/p), 0,1% do (per)fluoropoliéter do exemplo comparativo 1 e 1% em peso do copolímero TFE/HFP do exemplo 3a foram misturados por 5 horas em um misturador rotativo e misturados em fusão em uma extrusora Hastelloy C-276 de parafuso duplo cônica de Braebender tendo um diâmetro final de 18 mm.

Os polímeros SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 31515 VdF são respectivamente um homopolímero VdF e um copolímero VdF/CTFE, comercialmente disponibilizados pela Solvay Solexis S.p.A..

Os parâmetros de extrusão e o perfil de temperatura são detalhados na Tabela 5.

TABELA 5

temperatura da Zona 1 (alimentador)	$^\circ\text{C}$	200
temperatura da Zona 2 (barril)	$^\circ\text{C}$	210
temperatura da Zona 3 (barril)	$^\circ\text{C}$	220
temperatura da Zona 4 (cabeça)	$^\circ\text{C}$	230

Torque	Nm	45
Pressão	bar	96
temperatura da massa fundida	°C	227
taxa de produtividade	kg/h	4
velocidade do parafuso	rpm	15

A composição foi então extrusada para fabricar tubos tendo um diâmetro externo de 25 mm e uma espessura de cerca de 2-3 mm. Eles foram extrusados em uma extrusora de parafuso único com um diâmetro de 45 mm. O diâmetro da matriz foi 53,7 mm e o diâmetro da ponta foi 43,6 mm.

- 5 Os parâmetros de extrusão e o perfil de temperatura são detalhados na Tabela 8.

TABELA 6

temperatura da Zona 1 (barril)	°C	190
temperatura da Zona 2 (barril)	°C	200
temperatura da Zona 3 (barril)	°C	210
temperatura da Zona 4 (barril)	°C	210
temperatura da Zona 5 (gargalo)	°C	215
temperatura da Zona 6 (gargalo)	°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
Diferença de pressão	bar	23
temperatura da massa fundida	°C	257
velocidade do parafuso	rpm	15
consumo da extrusora	A	33
voltagem da extrusora	V	51
Saída	kg/h	8,2

- 10 Em uma dada produtividade de cerca de 8 kg/h, a composição do exemplo 3b compreendendo um perfluoropolímero processável em fusão tem mostrado uma menor pressão na cabeça (23 bar) em relação a uma composição similar livre do polímero (C) (ver exemplo comparativo 1, tabela 2; diferença de pressão de 28 bar em 8,3 kg/h de produtividade).

- 15 O tubo extrusado tinha uma superfície lisa, sem nenhum defeito na superfície ou rachadura visível. As propriedades mecânicas foram avaliadas em espécimes usinadas de tubos extrusados e medidas de acordo com ASTM D 638.

Os resultados são detalhados na Tabela 6.

TABELA 6

Fluoropolímero termoplástico (A)	(per)fluoropolíéter (B)		Perfluoropolímero processável em fusão (C)		Módulo elástico	Tensão limite	Deforma ção limite	Tensão na quebra	Deforma ção da quebra
	Natureza	Quant.	Natureza	Quant.	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
SOLEF® 6015 PVDF + SOLEF® 31515 PVDF (67/33 p/p)	Ver exemplo 1	0,1% em peso de (A)	Do exemplo 2a	1,0%	939	32,6	12,4	59,5	421

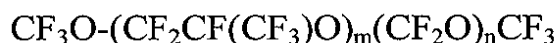
A Figura 3 é uma figura de SEM (ampliação: 10.000 x) de um espécime amostrado de um tubo extrusado da composição termoplástica do exemplo 3b, após ruptura frágil em temperatura de nitrogênio líquido. Pontos brancos são domínios separados em fase do perfluoropolímero processável em fusão (C).

EXEMPLO 4

Preparação de um perfluoropolímero processável em fusão

Um autoclave AISI 316 de 22 l equipado com um agitador trabalhando a 500 rpm foi evacuado e foram introduzidos 14,5 l de água desmineralizada e 127 g de uma microemulsão formada de:

20% em peso de GILDEN® 402, tendo a fórmula:



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

30% em peso de um tensoativo tendo a fórmula:



onde $n1 = 1,0$ % $m1$, $q = 9,1$ % $m1$ e um peso molecular médio de 550; com a parte restante sendo formada por H_2O .

No autoclave foi colocado vácuo e então o mesmo foi aquecido até a temperatura de reação de 75°C. Então, etano foi carregado como agente de transferência de cadeia até um delta de pressão de 2,0 bar, perfluorometoxiviniléter (PMVE) foi carregado com um delta de pressão de 6,3 bar, e depois uma mistura de TFE/PMVE contendo 13% em moles de MVE foi alimentada para obter a pressão de reação de 21 bar absoluto.

A polimerização foi iniciada pela introdução de 315 ml de uma solução de persulfato de amônio (APS), obtida pela dissolução de 14,5 g de APS em 1 litro de água desmineralizada.

A pressão de reação foi mantida constante pela alimentação da mistura monomérica TFE/PMVE contendo 13% em moles de PMVE. Em 290 minutos de reação, a polimerização foi parada, resfriando o reator até a temperatura ambiente e liberando a pressão residual.

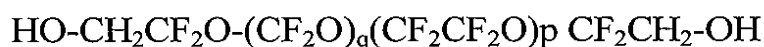
Um látex contendo 329 (g de polímero)/(kg de látex) foi descarregado e coagulado com HNO_3 , então o polímero foi separado, lavado com água desmineralizada e seco em um forno a 120°C por cerca de 16 horas.

O pó obtido tem uma viscosidade dinâmica de 5 Pa.s a 280°C e em uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} , um T_{m2} de $205,9^\circ\text{C}$, $\Delta H_{2f} = 6,279\text{ J/g}$ e é composto de 13% em moles de PMVE e 87% em moles de TFE.

Exemplo 5

Misturação em fusão e extrusão de fita de uma composição de um fluoropolímero termoplástico, um fluoropoliéter processável em fusão e um (per)fluoropoliéter

Uma mistura compreendendo uma mistura de polímeros SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 21216 VdF (55/45 p/p), 1% copolímero TFE/PMVE do exemplo 12 e 0,3% em peso de um fluoropoliéter tendo a seguinte fórmula:



cujas propriedades físico-químicas são listadas abaixo:

Mw (amu)	2000
teor difuncional (RMN) (%)	94
relação p/q (RMN)	~1
viscosidade cinemática (cSt)	85
densidade a 20°C (g/cm^3)	1,81
pressão de vapor @ 100°C (Pa)	$2,7 \times 10^{-3}$
tensão superficial @ 20°C (N/cm)	$2,4 \times 10^{-4}$

foram misturados por 5 horas em um misturador rotativo e misturados em fusão em uma extrusora Hastelloy C-276 de parafuso duplo

cônico de Braebender tendo um diâmetro final de 18 mm. Os polímeros SOLEF[®] 6015 e SOLEF[®] 21216 VdF são respectivamente um homopolímero VdF e um copolímero VdF/CTFE, comercialmente disponibilizado pela Solvay Solexis S.p.A., tendo um MFI de cerca de 0,2 g/10 min (230°C/5 kg).

- 5 O perfil de temperatura e os parâmetros de extrusão são detalhados na Tabela 7.

TABELA 7

temperatura da Zona 1 (alimentador)	°C	200
temperatura da Zona 2 (barril)	°C	210
temperatura da Zona 3 (barril)	°C	220
temperatura da Zona 4 (cabeça)	°C	230
Torque	Nm	43
Pressão	bar	55
temperatura da massa fundida	°C	231
taxa de produtividade	kg/h	4,2
velocidade do parafuso	rpm	15

- 10 A composição foi então extrusada para fabricar fitas de espessura nominal de 6 mm na mesma extrusora como explicado acima, equipada com uma cabeça de extrusora de 10 mm. O perfil de temperatura e os parâmetros de extrusão são detalhados na Tabela 8.

TABELA 8

temperatura 1 (°C)	200
temperatura 2 (°C)	210
temperatura 3 (°C)	220
temperatura 4 (°C)	230
Vácuo	Não
rpm	3
Pressão (bar)	0,2 (transdutor calibrado em -0,7 bar)
Torque (Nm)	15
saída (kg/h)	0,58
velocidade de remoção de folha (m/min)	0,1-0,2
espessura de folha (µm)	entre 6200 e 6500
temperatura dos rolos (°C)	140

Os espécimes foram usinados das fitas extrusadas e submetidos a uma medição de T_{db} . O valor de T_{db} obtido foi 15°C.

- 15 As propriedades mecânicas foram avaliadas em espécimes de 0,4 mm obtidos por moldagem por compressão das fitas acima preparadas e medidas de acordo com ASTM D 638.

54

Os resultados são detalhados na Tabela 9.

TABELA 9

Fluoropolímero termoplástico (A)	(per)fluoropoliéter (B)		Perfluoropolímero processável em fusão (C)		Módulo elástico	Tensão limite	Deformação limite	Tensão na quebra	Deformação da quebra
	Natureza	Quant.	Natureza	Quant.	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)
SOLEF® 6015 PVDF + SOLEF® 21216 PVDF (55/45 p/p)	Ver exemplo 1	0,3% em peso de (A)	Do exemplo 4	1,0%	970	36	9	66,3	466

Exemplo 6

5 *Misturação em fusão e extrusão de fita de uma composição de um fluoropolímero termoplástico, um fluoropolímero processável em fusão, um (per)fluoropoliéter e um plastificante*

O Exemplo 5 foi repetido com a exceção de que à composição foram adicionados 2,5% em peso de dibutylsebacato (DBS) (baseado no peso do fluoropolímero termoplástico (A)). A composição termoplástica foi então
10 extrusada em pelotas que foram usadas para a fabricação de fitas de espessura de cerca de 6 mm. O perfil de temperatura e os parâmetros de extrusão são detalhados na Tabela 10.

TABELA 10

temperatura 1 (°C)	200
temperatura 2 (°C)	210
temperatura 3 (°C)	220
temperatura 4 (°C)	230
Vácuo	Não
rpm	4
Pressão (bar)	0,5
Torque (Nm)	11,3
saída (kg/h)	0,69
velocidade de remoção de folha (m/min)	0,2
espessura de folha (µm)	c.a. 6200
temperatura dos rolos (°C)	140

Os espécimes foram usinados das fitas extrusadas e
15 submetidos a uma medição de T_{db} . O valor de T_{db} obtido foi -10°C.

As propriedades mecânicas foram avaliadas em espécimes de 0,4 mm obtidos por moldagem por compressão das fitas acima preparadas e medidas de acordo com ASTM D 638. Os resultados são detalhados na

Tabela 11.

TABELA 11

Fluoropolímero termoplástico (A)	(per)fluoropoliéter (B)		perfluoropolímero processável em fusão (C)		módulo elástico	tensão limite	deform ação limite	tensão na quebra	deform ação da quebra	plastifi cante, DBS
	Natureza	Quant.	Natureza	Quant.	(MPa)	(MPa)	(%)		(MPa)	(%)
SOLEF® 6015 PVDF + SOLEF® 21216 PVDF (55/45 p/p)	ver acima	0,3% em peso de (A)	do Exemplo 4	1,0%	820	31,9	13,9	70,9	513	2,5

Fica claro a partir do exemplo acima que a composição contendo o plastificante tem uma T_{db} menor e uma alta tensão limite com relação à composição sem plastificante. Ambas as características são especialmente apreciadas quando as composições são usadas para a fabricação de artigos para aplicações de óleo e gás, particularmente tubos de aplicação em alto mar.

REIVINDICAÇÕES

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

- pelo menos um halopolímero termoplástico [polímero (A)];
- 5 - de 0,01 a 5% em peso de (A) de pelo menos um (per)fluoropoliéter [polímero (B)]; e
- de 0,3 a 10% em peso de (A) de pelo menos um per(halo)fluoropolímero [polímero (C)].

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

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é escolhido dentre:

(A-1) copolímeros de TFE e/ou CTFE com etileno, propileno ou isobutileno, com uma relação 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); e

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

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é um polímero de VdF compreendendo:

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

(b') opcionalmente de 0,1 a 15 % em mol de um comonômero fluorado escolhido dentre vinilfluoreto (VF₁), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), perfluorometilviniléter (PMVE) 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 comonômeros fluorados ou hidrogenados.

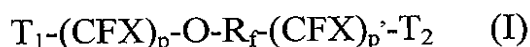
5 5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o polímero (A) é uma mistura de pelo menos um homopolímero VdF e pelo menos um copolímero VdF escolhido dentre o grupo que consiste de copolímero VdF compreendendo de 0,1 a 15% em moles de um comonômero fluorado escolhido dentre vinilfluoreto (VF₁), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), trifluoroetileno (TrFE), e misturas destes.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o (per)fluoropoliéter compreende unidades recorrentes (R1) selecionadas do grupo que consiste de:

- 15 (I) -CFX-O-, em que X é -F ou -CF₃; e
 (II) -CF₂-CFX-O-, em que X é -F ou -CF₃; e
 (III) -CF₂-CF₂-CF₂-O-; e
 (IV) -CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-O-; e
 (V) -(CF₂)_j-CFZ-O-, em que j é um número inteiro escolhido
 20 dentre 0 e 3, e Z é uma cadeia de fluoropolioxialquilenos compreendendo de 1 a 20 unidades recorrente escolhidas dentre as classes (I) a (IV) acima;
 e misturas destes.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o per(halo)fluoropoliéter é um composto que tem a fórmula

25 (I) abaixo:



em que:

cada um de X é independentemente F ou CF₃;

- p e p', iguais ou diferentes, são números inteiros de 0 a 3;

- R_f é uma cadeia de fluoropolioxialqueno compreendendo unidades de repetição R° , com as ditas unidades de repetição sendo escolhidas dentre o grupo que consiste de:

- 5 (i) $-CFXO-$, em que X é F ou CF_3 ,
 (ii) $-CF_2CFXO-$, em que X é F ou CF_3 ,
 (iii) $-CF_2CF_2CF_2O-$
 (iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$,
 (v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$, em que j é um número inteiro escolhido dentre 0 e 1, e Z é um grupo da fórmula geral $-OR_f'T_3$, em que R_f' é uma
 10 cadeia de fluoropolioxialqueno compreendendo um número de unidades de repetição de 0 a 10, as ditas unidades recorrentes sendo escolhidas dentre os seguintes: $CFXO-$, $-CF_2CFXO-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, com cada um de X sendo independentemente F ou CF_3 ; e T_3 é um grupo $C_1 - C_3$ perfluoroalquil e misturas destes;

- 15 - T_1 e T_2 , iguais ou diferentes, são H, átomos de halogênio, grupo terminal C_1-C_{30} opcionalmente compreendendo heteroátomos escolhidos dentre O, S, N, e/ou átomos de halogênio.

8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o (per)fluoropoliéter (B) é escolhido dentre o grupo que
 20 consiste de:

- (a) $HO-CH_2CF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2-OH$, m' e n' sendo inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10;
 (b) $HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n'
 25 geralmente varia entre 0,1 a 10, e n varia entre 1 e 3;
 (c) $HCF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2H$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10;
 (d) $FCF_2O(CF_2O)_{n'}(CF_2CF_2O)_mCF_2F$, m' e n' sendo números inteiros, onde a relação m'/n' geralmente varia entre 0,1 e 10.

9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o polímero (C) é escolhido dentre copolímero de TFE e PTFE não fibrilado compreendendo pelo menos 2% em peso e no máximo 30% em peso de unidades recorrentes derivadas de pelo menos um comonômero fluorado escolhido dentre o grupo que consiste de:

(i) perfluoroalquilviniléteres tendo a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{fl}}$, em que R_{fl} é um $\text{C}_1\text{-C}_6$ perfluoroalquil, e.g., CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ; e/ou

(ii) perfluoro-oxialquilviniléteres tendo a fórmula $\text{CF}_2=\text{CFOX}_0$, em que X_0 é um $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ perfluorooxialquil tendo um ou mais grupos éter, e/ou

(iii) $\text{C}_3\text{-C}_2$ perfluoroolefinas.

10. Processo para a fabricação da composição de halopolímero termoplástico como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende a mistura de:

(i) o halopolímero termoplástico (A);

(ii) o (per)fluoropoliéter (B);

(iii) opcionalmente, o per(halo)fluoropolímero (C); e

(iv) opcionalmente, outros aditivos ou materiais de carga.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende mistura por mesclagem a seco e/ou composição em fusão do polímero (A), do polímero (B) e do polímero (C).

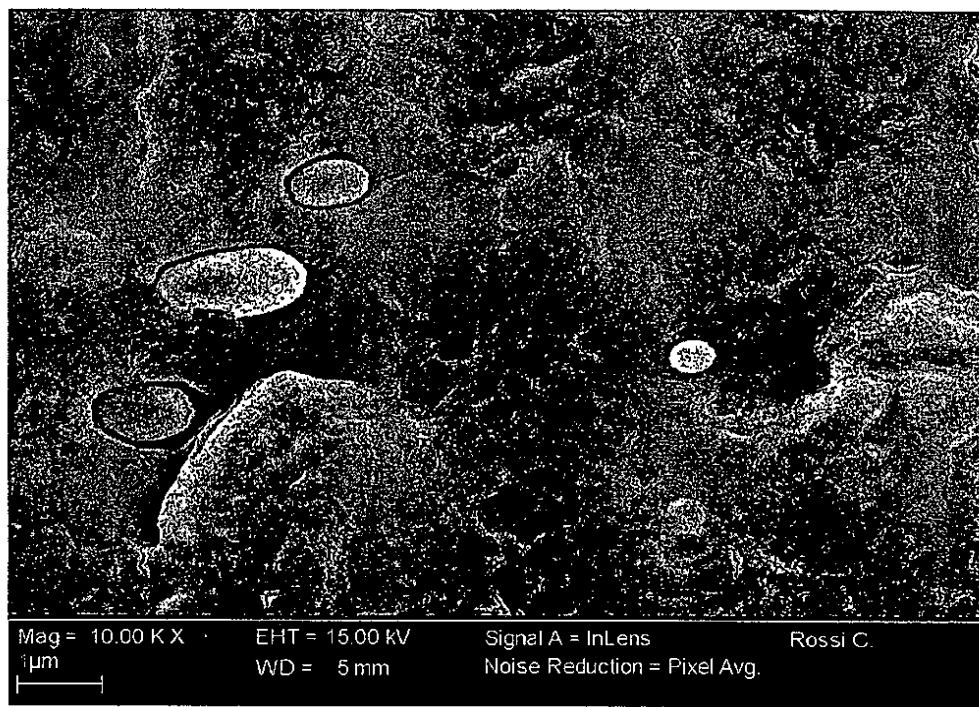
12. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que compreende a misturação do polímero (C) sob a forma de partículas tendo um tamanho de partículas primárias médio menor que 300 nm.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que compreende a misturação do polímero (A) e do polímero (C) sob a forma de látices.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que compreende a misturação por síntese do polímero (A) na presença do polímero (C).

5 15. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende a composição de halopolímero termoplástico como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 ou obténível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 10 a 14.

FIG. 1



RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE HALOPOLÍMERO TERMOPLÁSTICO, PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DA MESMA, E, ARTIGO”

A invenção refere-se a uma composição de halopolímero termoplástico que compreende: pelo menos um halopolímero termoplástico [polímero (A)]; de 0,01 a 5% em peso de (A) de pelo menos um (per)fluoropoliéter [polímero (B)]; e de 0,3 a 10% em peso de (A) de pelo menos um per(halo)fluoropolímero [polímero (C)]. A adição de um (per)fluoropoliéter (B) e de um per(halo)fluoropolímero (C) vantajosamente permite o melhoramento do comportamento reológico do halopolímero termoplástico (A), tornando possível se processar em condições menos severas e se produzir partes finais com aspecto de superfície excelente e boa homogeneidade e coesão. Outros objetos da presente invenção são o processo para a fabricação da composição de halopolímero termoplástico e seus artigos.