



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

(21) **PI0611712-0 A2**

(22) Data de Depósito: 23/06/2006
(43) Data da Publicação: 28/09/2010
(RPI 2073)



* B R P I O 6 1 1 7 1 2 A 2 *

(51) **Int.Cl.:**
C08F 214/26

(54) Título: **COPOLÍMEROS DE
TETRAFLUORETILENO**

(30) Prioridade Unionista: 05/07/2005 US 11/174.882

(73) Titular(es): GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC.

(72) Inventor(es): EDWARD A. SABOL

(74) Procurador(es): TAVARES PROPRIEDADE
INTELECTUAL LTDA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006024762 de 23/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/005361 de 11/01/2007

(57) **Resumo:** COPOLÍMEROS DE TETRAFLUORETILENO. A presente invenção oferece um processo de polimerização para a produção de um copolímero de tetrafluoretileno, e o copolímero produzido por meio deste. O copolímero é do tipo dispersão/pó fino e contém unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades comonoméricas homólogas superiores co-polimerizadas com a fórmula $(C_nF_{(2n+1)}) CH=CH_2$, onde $6 \leq n < 10$, e em que se acredita que as partículas primárias possuam um núcleo e estrutura de camada e as unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,3, com base na composição total do polímero. O copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bmta (RDPS) menor do que 0,210 microns, junto com uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,143. De preferência, o copolímero tem unidades co-monoméricas presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 e 0,25, e o RDPS está dentro da faixa entre 0,178 microns e 0,200 microns, aliado a uma SSG menor do que 2,140. Os copolímeros produzidos de acordo com a invenção, (perfluorhexil)etileno (PFHE) e (perfluorocil)etileno (PFOE), podem ser conformados na forma de uma conta expandida de 0,254 cm (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que pode ter uma resistência à ruptura de pelo menos 4,536 quilogramas (10,0 libras), e que pode exceder 5,897 quilogramas (13,0 libras).

Relatório Descritivo da de Invenção para
“COPOLÍMEROS DE TETRAFLUORETILENO”.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a copolímeros de
5 tetrafluoretileno copolimerizado com (perfluorhexil)etileno e
homólogos superiores, produzidos por polimerização em
dispersão aquosa.

Muitas patentes anteriores revelam técnicas para
a polimerização em dispersão de tetrafluoretileno, e suas
10 variações. A polimerização em dispersão de tetrafluoretileno
produz o que se tornou normalmente conhecido como resinas em
“pó fino”. Em tal processo, uma quantidade adequada de agente
dispersante é introduzida em um veículo aquoso, de modo que, ao
ocorrer a adição tetrafluoretileno na presença de um iniciador de
15 polimerização adequado e a agitação, e sob pressão autógena do
tetrafluoretileno de 10 a 40 kg./cm², a polimerização continue até
que se obtenha o nível desejado de partículas de polímero
dispersas de maneira coloidal, em seguida parando a reação.
Consulte, por exemplo, a Patente US 4.016.345 (Homles, 1977).

20 Os pós de tetrafluoretileno também são
produzidos por um processo alternativo de polimerização em
suspensão, em que os monômeros de tetrafluoretileno são
polimerizados em uma suspensão aquosa altamente agitada, em
que pouco ou nenhum agente dispersante pode ser empregado. O
25 tipo do pó produzido na polimerização em suspensão é chamado

de resina “granular”, ou “pó granular”. Consulte, por exemplo, a Patente US 3.655.611 (Mueller, 1972).

Para ambos os tipos de processos de polimerização, foi descrita a copolimerização de tetrafluoretileno com vários co-monômeros fluorados de alquil etileno. Consulte, 5 por exemplo, a Patente US 4.792.594 (Gangal, et al., 1988). A presente invenção refere-se à técnica de polimerização em dispersão aquosa, em que o produto da reação de polimerização é o copolímero da invenção, disperso em uma dispersão coloidal 10 aquosa. Este processo, geralmente, é um processo em que o monômetro de tetrafluoretileno é pressurizado em uma autoclave contendo água e certos iniciadores de polimerização, junto com cera de parafina para refrear a formação de coágulos, e um agente emulsionante. A mistura de reação é agitada e a polimerização é 15 realizada a temperaturas e pressões apropriadas. A polimerização resulta na formação de uma dispersão aquosa do polímero. As partículas de polímero dispersas podem ser coaguladas por técnicas conhecidas para produzir o polímero na forma de pó fino. Ao introduzir co-monômeros perfluorados de alquil etileno na 20 polimerização, sabe-se que o TFE reage preferivelmente com o co-monômero relativo ao TFE, e a velocidade de adição do co-monômero é importante para a distribuição do co-monômero atingida no copolímero. Quando o co-monômero é adicionado como uma simples pré-carga, o co-monômero é encontrado na 25 forma polimerizada principalmente no núcleo ou no interior das partículas de polímero. O co-monômero também pode ser injetado

durante parte ou todo o processo de polimerização, e a seqüência de injeção determina a estrutura da camada.

Várias patentes anteriores revelaram variações das técnicas para a homopolimerização de tetrafluoretileno e para a copolimerização de outros monômeros com tetrafluoretileno. Dentre estas, estão a US 4.576.869 (Malhoitra, 1986) e a US 6.177.533B1 (Jones, 2001). Dentro destas referências, estão contidos certos procedimentos que se tornaram procedimentos razoavelmente aceitáveis para determinar certas propriedades definidoras e delineadoras associadas aos homopolímeros e copolímeros de tetrafluoretileno. Dentre essas propriedades, estão:

(a) a Densidade relativa padrão (SSG), medida pelo deslocamento em água de um corpo de prova padrão moldado, de acordo com a ASTM D-1457-90;

(b) O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS), determinado por espectrofotometria ou outra técnica adequada. Consulte, por exemplo, as Patentes US 4.016.345 e 4.363.900. As medições aqui apresentadas foram obtidas por espalhamento de luz laser usando um instrumento “Brookhaven 90 plus”;

(c) Área de superfície da resina. A área de superfície da resina seca coagulada está inversamente relacionada ao RDPS. As medições apresentadas neste documento foram obtidas usando um analisador de área de superfície da Coulter,

modelo SA3100, usando o método BET e Nitrogênio como o gás absorvido.

Nas patentes anteriores citadas, e quase universalmente, a SSG de uma amostra de homopolímero é usada
5 definir seu peso molecular, com a relação sendo inversa, isto é, um alto peso molecular (MW) corresponde a uma baixa SSG, e, em geral, quanto menor a SSG, maior o peso molecular. A adição do co-monômero no processo de polimerização também pode
10 SSG pode ser usada para inferir variações no peso molecular em um dado nível constante de co-monômero.

Geralmente, para polímeros de pó fino de tetrafluoretileno, seu RDPS varia de cerca de 0,175 microns e inferior, a cerca de 0,325 microns. Essas resinas em pó fino são
15 conhecidas por serem úteis em processos de extrusão em pasta e em processos de estiramento (expansão) em que o extrudado em pasta, após a remoção do lubrificante auxiliar à extrusão, é estirado rapidamente para produzir produtos porosos, fortes, de variadas formas de seção transversal, como hastes, filamentos,
20 folhas, tubos, etc. Tal processo de estiramento é revelado na US 3.953.566 (Gore, 1976), designada em comum com a presente invenção. Os produtos produzidos por esse processo são comercializados sob a conhecida marca registrada GORE-TEX®.

Os copolímeros de tetrafluoretileno e
25 (perfluorbutil)etileno são revelados na Patente US 6.541.589B1, também designada em comum com a presente invenção. Nela, são

revelados um processo de copolimerização e os produtos produzidos por meio deste, inclusive um copolímero PFBE que possui pequeno tamanho de partícula aliado a alto peso molecular, em que a iniciação da polimerização se dá pela adição de permanganato, e a reação ocorre na ausência de qualquer acentuador de força iônica, como $ZnCl_2$.

Além disso, outros já haviam investigado a copolimerização do TFE com PFBE e homólogos superiores, e informaram a respeito dos polímeros produzidos por meio desse processo. Por exemplo, Kamiya (Pedido de Patente Japonês 10-243976, depositado em 28 de Agosto de 1998) revela copolímeros de pó fino de tetrafluoretileno com (perfluetoil)etileno (PFEE), (perfluorbutil)etileno (PFBE) e (perfluorocetil)etileno, com um objetivo declarado, inclusive a produção de artigos porosos, uniformes e de alta resistência por meio de estiramento. Dentre outras coisas, o detentor da patente chegou à conclusão de que, entre esses co-monômeros, o (perfluorbutil)etileno (PFBE) foi o preferido.

Antes da descoberta revelada e reivindicada na patente '589, geralmente se aceitava que, para homopolímeros e copolímeros de tetrafluoretileno do tipo de dispersão, era difícil obter uma resina que combinasse ambas as propriedades desejadas: pequeno tamanho de partícula (RDPS) junto com alto peso molecular (MW) (baixa SSG). Expressando a mesma conclusão de forma diferente, porém equivalente, geralmente se aceitava que uma resina de dispersão possuindo um pequeno

Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) e uma baixa densidade relativa padrão (SSG) era algo difícil ou impossível de se obter. Além disso, variações aparentemente pequenas nos valores SSG, isto é, de 2,160 a 2,157, ao que consta, produziram 5 variações significativas nas propriedades do polímero. Consulte, por exemplo, Jones, US 6.177.533, em que o titular da patente reivindica, especificamente, concretizações distintas em que os valores SSG variam em unidades de 0,003. Além do mais, a patente '589, direcionada, tal como se encontra, a copolímeros de 10 TFE e PFBE, conseguiu grande progresso em obter a tão buscada combinação de tamanho de partícula pequeno e alto peso molecular, a saber, tamanho de partícula abaixo de 0,203 microns e SSG menor do que 2,143.

A presente invenção fornece um copolímero do 15 tipo dispersão de tetrafluoretileno e (perfluorhexil)etileno e comônômeros homólogos superiores que possuem uma combinação até então inalcançada de tamanho de partícula pequeno da resina fundamental (RDPS) aliado a uma baixa SSG (alto MW). Além disso, os novos copolímeros da invenção propiciam produtos 20 expandidos com propriedades extremamente altas de resistência à tração, até o momento inalcançadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

São proporcionados um processo de 25 polimerização para a produção de um copolímero de tetrafluoretileno, e o copolímero produzido por meio deste. O copolímero é do tipo dispersão/pó fino e contém unidades

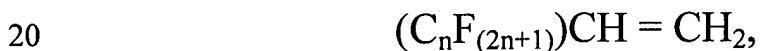
monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-
monoméricas homólogo superior co-polimerizadas tendo a
fórmula $(C_nF_{(2n+1)}) CH = CH_2$, em que $6 \leq n < 10$ e acredita-se que
as partículas primárias tenham um núcleo e estrutura de camada e
5 as unidades co-monoméricas polimerizadas estejam presentes em
uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,3, com base na
composição total do copolímero. O copolímero tem um Tamanho
de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que
0,210 microns, junto com uma densidade relativa padrão (SSG)
10 menor do que 2,143. De preferência, o copolímero tem unidades
co-monoméricas presentes em uma quantidade de % molar de
0,05 e 0,25, e o RDPS está dentro da faixa entre 0,178 microns e
0,200 microns, aliado a uma SSG menor do que 2,140. Uma vez
polimerizado, o copolímero é disperso dentro de uma dispersão
15 aquosa, que, ao passar por coagulação e secagem, pode ser
convertida para a forma de pó fino.

Os copolímeros preferidos produzidos de acordo
com a invenção são o (perfluorhexil)etileno (PHFE) e
(perfluorocetil)etileno (PFOE), em que as referidas unidades co-
20 monoméricas estão presentes a uma quantidade de % molar de
0,05 a 0,25, e em que o RDPS é menor do que 0,200 microns em
combinação com uma SSG menor do que 2,140. Os copolímeros
da invenção podem ser conformados na forma de uma conta
expandida de 0,254 cm (0,1 polegada) de diâmetro, conta
25 expandida esta que possui uma resistência à ruptura de pelo

menos 4,536 quilogramas (10,0 libras), e que pode exceder 5,897 quilogramas (13,0 libras).

Os copolímeros da presente invenção, quando formados em uma conta expandida de 0,254 cm (0,1 polegada) de diâmetro, têm um coeficiente de geração de resistência (SGE) (conforme definida neste documento) superior a $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, e um copolímero tendo uma SGR de pelo menos 3,0 agora se torna possível. Para um copolímero da presente invenção que nunca foi aquecido acima de seu ponto de fusão cristalina, na forma de um artigo conformado expandido, poroso, o artigo pode ter uma resistência matricial à tração em pelo menos uma direção superior a cerca de 241316 kPa (35,0 kpsi), e um artigo conformado expandido, poroso, pode ser produzido com uma resistência matricial à tração em pelo menos uma direção superior à cerca de 310264 kPa (45,0 Kpsi).

O mais preferido é um copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizado com a fórmula:



em que $n=8$ e em que

(a) as unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 a 0,25 com base na composição total do copolímero,

(b) o copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,200

mícrons, e tem uma densidade relativa padrão (SSG) menor do que 2,140.

(c) o copolímero, conformado na forma de conta expandida de 0,254 centímetros (0,1 polegada) de diâmetro, tem uma resistência à ruptura superior a 5,897 quilogramas (13,0 libras),

(d) o copolímero tem um coeficiente de geração de resistência (SGR) que ultrapassa $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, e

(e) na forma de um artigo conformado expandido, poroso, o artigo tem uma resistência matricial à tração, em pelo menos uma direção, superior à cerca de 275790 kPa (40 kpsi).

O processo da invenção é caracterizado pelo fato de que a reação de copolimerização é catalisada por iniciador de permanganato de potássio, e toda a reação ocorre na ausência de qualquer acentuador de força iônica multivalente, tal como cloreto de zinco. A adição do iniciador é interrompida bem antes do término da reação, de preferência no ou durante o ponto médio da reação completa. Além disso, e de preferência, o co-monômero é adicionado como uma pré-carga no reator de copolimerização, apesar de ele poder ser adicionado de forma gradativa e intermitente durante uma parte do processo de reação de polimerização.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO
E DAS CONCRETIZAÇÕES PREFERIDAS

São proporcionados um processo de polimerização para a produção de um copolímero de tetrafluoretileno, e o copolímero produzido por meio deste. O copolímero é do tipo dispersão/pó fino e contém unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas homólogas superiores co-polimerizadas com a fórmula $(C_nF_{(2n+1)}) CH = CH_2$, onde $6 \leq n < 10$, e em que se acredita que as partículas primárias possuam um núcleo e estrutura de camada e as unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,3, com base na composição total do polímero. O copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,210 microns, junto com uma densidade relativa padrão (SSG) menor do que 2,143. De preferência, o copolímero tem unidades co-monoméricas presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 e 0,25, e o RDPS está dentro da faixa entre 0,178 microns e 0,200 microns, aliado a uma SSG menor do que 2,140. Os copolímeros produzidos de acordo com a invenção, (perfluorhexil)etileno (PFHE) e (perfluorocetil)etileno (PFOE), podem ser conformados na forma de uma conta expandida de 0,254 cm (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que possui uma resistência à ruptura de pelo menos 4,536 quilogramas (10,0 libras), e que pode exceder 5,897 quilogramas (13,0 libras).

Os copolímeros da presente invenção oferecem a combinação de propriedades até então inalcançada de que, para esses polímeros específicos, o tamanho fundamental de partícula é

muito pequeno e, ao mesmo tempo, aliado a um alto peso molecular. Esses polímeros são produzidos por um processo de polimerização em dispersão, que é descrito em detalhes a seguir e nos exemplos que se seguem. É possível observar, com base nos
5 exemplos e nos desenhos dos princípios básicos da polimerização em dispersão de monômeros de tetrafluoretileno, em particular, que certas etapas de processamento reveladas neste documento são essenciais; Em particular, essas etapas incluem:

Iniciação da Polimerização

10 O copolímero da presente invenção é produzido por um processo de polimerização, em que a reação de copolimerização é catalisada por um iniciador de permanganato, de preferência permanganato de potássio (KMnO_4), na ausência de qualquer acentuador de força iônica multivalente, e a adição do
15 iniciador é interrompida totalmente, permitindo reduzir a velocidade da reação e continuar até o término, em um ponto entre 30% e 80% da progressão da reação até o término. De preferência, a adição do iniciador é interrompida ao chegar em 1/3 do término da reação, isto é, a 30-45% do término.

20 O monômero de perfluorbutiletileno é adicionado, de preferência, como uma pré-carga na reação, ou como alternativa, pode ser adicionado de forma gradativa durante apenas uma parte da reação.

Uso de Agentes Dispersantes

25 São usados agentes dispersantes substancialmente não telogênicos. O ácido perfluoro octanóico de

amônio (APFO, ou “C-8”) é um agente dispersante aceitável. A adição programada (pré-carga e bombeamento) é conhecida e preferida. Reduzir a pré-carga pode acarretar aumento no tamanho primário de partícula.

5

Controle da Polimerização

Sabe-se que a força iônica afeta o controle do tamanho de partícula primário e a estabilidade de dispersão. Deve-se tomar cuidado para ter uma dispersão suficientemente estável que permita a conclusão da polimerização sem coagular a dispersão, e ter uma dispersão suficientemente estável para sobreviver ao transporte do vaso de polimerização para o coagulador. Sais inorgânicos foram pré-carregados no reator de polimerização com o pretendido efeito de aumentar o tamanho de partícula primário. Em geral, os íons multivalentes são mais eficazes em aumentar a força iônica. Empregou-se cloreto de zinco, junto com APFO reduzido, destinado a controlar (aumentar) o tamanho de partícula primário. Entretanto, na reação de polimerização da presente invenção, os acentuadores de força iônica multivalentes, como cloreto de zinco, são omitidos da reação.

20

Sabe-se que é necessário dar atenção especial à pureza dos ingredientes para obter as propriedades desejadas nas polimerizações descritas neste documento. Impurezas iônicas, que também podem aumentar a força iônica, além de impurezas orgânicas solúveis, que pode causar transferência ou terminação de cadeia, devem ser reduzidas ao mínimo. É claramente

25

importante empregar água puríssima em todas as reações de polimerização, e monômeros puríssimos.

Procedimentos de Teste Adicionais

A resistência à ruptura associada a uma conta
5 extrudada e expandida (estirada) produzida a partir de uma resina específica está diretamente relacionada à adequabilidade geral da resina à expansão, e diversos métodos são empregados para medir a resistência à ruptura. O procedimento a seguir foi usado para produzir e testar uma conta expandida produzida a partir dos
10 copolímeros da presente invenção:

Para uma determinada resina, misturaram-se 113,4 g. da resina em pó fino junto com 32,5 ml de Isopar® K. A mistura foi envelhecida por cerca de 2 horas a 22 °C em uma câmara ambiental de temperatura constante. Produziu-se uma pré-
15 forma cilíndrica de 2,54 cm de diâmetro (1 pol.) aplicando-se cerca de 270 PSIG (libras por polegada quadrada manométrica) de pressão de pré-formação durante cerca de 20 segundos. A pré-forma foi inspecionada para assegurar-se de que ela está livre de fissuras. Produziu-se uma conta extrudada pela extrusão da resina
20 lubrificada pré-formada através de uma matriz de 254 cm (0,100 pol.) de diâmetro com um ângulo compreendido de entrada de 30 graus. O canhão da extrusora tem 2,54 cm (1 pol.) de diâmetro e a velocidade de deslocamento do movimento é de 50,8 cm/minuto (20 pol./minuto). O canhão e a matriz da extrusora estão à
25 temperatura ambiente, mantida a 23°C, mais ou menos 1,5 °C. Removeu-se o Isopar K da conta secando-o durante cerca de 25

minutos a 230°C. Descartaram-se aproximadamente os primeiros e os últimos 2,438 metros (8 pés) da conta extrudada para eliminar efeitos de extremidade. Expandiu-se uma seção de 5,08 cm (2,0 pol.) da conta extrudada pelo estiramento a 290°C até o comprimento final de 127 cm (50 pol.) (proporção de expansão de 25:1) e a uma velocidade inicial de estiramento de 100% por segundo, que é uma taxa constante de 5,08 cm (2 pol.) por segundo. Removeu-se um 0,305 metro (1 pé) da região próxima ao centro da conta expandida. A resistência à ruptura é, por definição, a maior carga medida durante o teste de tração, medida à temperatura ambiente (23°C mais ou menos 1,5°C) usando um testador de tração Instron® usando um comprimento de amostra inicial de 5,08 cm (2 pol.) e uma velocidade de tração de 30,48 cm/minuto (12 pol./minuto). Mediu-se em duplicata e relatou-se o valor médio para as duas amostras. Esse procedimento é semelhante ao descrito na Patente US 6.177.533B1. Aqui, a expansão é realizada a 290°C em vez de a 300°C.

Um Parâmetro Definidor

As características de resistência de várias classes de resina podem ser comparadas medindo o aumento relativo na resistência da matriz polimérica a partir do extrudado não-expandido até a conta expandida, esse aumentando resultando do processo de expansão. Uma medida desse aumento na resistência é o Coeficiente de Geração de resistência (“SGR”), aqui definida como a razão da resistência à ruptura da conta expandida para a conta de 0,254 cm. (0,100 pol.) de diâmetro

anteriormente discutida, em relação à pressão de extrusão, em unidades apropriadas, por exemplo, $\text{cm}^2 \times 10^{-2}$. Contanto que a temperatura de extrusão, as dimensões do ferramental, o nível de lubrificantes, etc., sejam especificados para esse teste, em geral a

5 resistência à ruptura da conta extrudada aumenta linearmente com o aumento na pressão de extrusão. Portanto, a pressão de extrusão pode fornecer uma medição precisa que se relaciona diretamente com a resistência do extrudado. De forma similar, a resistência

matricial à tração (MTS) geralmente aumenta em proporção à

10 carga de ruptura da conta. A carga à ruptura da conta expandida fornece uma indicação mais precisa da “resistência” do polímero, se comparado à resistência matricial à tração calculada. A resistência matricial à tração das amostras porosas de PTFE é determinada multiplicando-se a resistência à ruptura pela razão da

15 densidade relativa do polímero sólido com a da conta expandida, poroso, em que 2,2 é tido como a densidade relativa do PTFE não poroso. A SGR fornece uma indicação do aumento relativo na resistência de um polímero como resultado do processo de expansão. Nos exemplos a seguir, tanto a SGR como o MTS são

20 relatados para as resinas reivindicadas de acordo com a presente invenção.

Conversão de Fração Molar para Fração de Peso

Na Patente US 6.541.589 anterior, discutida anteriormente, as frações das unidades co-monoméricas

25 polimerizadas são apresentadas como frações de peso. Para comparação imediata com as frações molares aqui apresentadas, a

fórmula para conversão da fração molar para fração de peso é dada por:

$$w_m = \frac{x_m M_m}{x_m M_m + (1 - x_m) M_{TFE}}$$

em que:

5 w_m = fração de peso do modificador (para converter a fração de peso para porcentagem de peso, multiplica-se por 100)

x_m = fração molar do modificador (para converter a fração de peso para porcentagem molar, multiplica-se por 100)

M_m = peso molecular do modificador

M_{TFE} = peso molecular do TFE = 100,0g/mol

Para calcular a fração molar a partir da fração de peso:

$$x_m = \frac{w_m / M_m}{w_m / M_m + (1 - w_m) / M_{TFE}}$$

15

Para os modificadores de interesse, devem ser usados os valores apresentados na tabela a seguir:

Modificador	M _m (g/mol)	M _{TFE}
BE	6,1	24
HE	6,1	34

	PF	44
OE	6,1	

Por exemplo, para converter 0,5 em % de peso de PFBE para % molar de PFBE, o seguinte cálculo,

$$x_{PFBE} = \frac{w_{PFBE} / M_{PFBE}}{w_{PFBE} / M_{PFBE} + (1 - w_{PFBE}) / M_{TFE}} = \frac{0.005 / 246.1}{0.005 / 246.1 + (1 - 0.005) / 100.0}$$

conforme indicado, produz uma composição molar de % molar de
5 0,2 de PFBE.

Os exemplos a seguir servem para ilustrar os princípios de acordo com a presente invenção, não devendo ser interpretados de forma alguma como limitações às reivindicações anexas. Em todos os exemplos, não foi adicionado nenhum
10 acentuador de resistência iônica. Especificamente, nenhum $ZnCl_2$ foi adicionado em nenhum dos exemplos aqui descritos.

Exemplo 1

Para um reator de polimerização horizontal, com capacidade de 50 litros, equipado com um agitador de 3
15 lâminas, adicionou-se 1,5 kg de cera de parafina, 28 kg de água deionizada (DI), 90g de solução de ácido perfluorooctanóico de amônio a 20% (APFO) e 5 g de ácido succínico dissolvido em cerca de 50 gramas de água deionizada. O reator e o conteúdo foram aquecidos acima do ponto de fusão da cera. O reator foi
20 evacuado e pressurizado repetidamente (a cerca de 1 atmosfera ou menos) com TFE até o nível de oxigênio ter sido reduzido a 20 ppm ou inferior. O conteúdo foi agitado por curto tempo entre os ciclos de evacuação e purificação para assegurar-se de que a água

foi desoxigenada. Ao reator evacuado sob vácuo, adicionaram-se 15,47 g de PFHE como uma pré-carga de co-monômero, e o reator foi aquecido a 83°C. O conteúdo do reator foi então agitado continuamente a 60 rpm. Em seguida, adicionou-se TFE ao reator até a pressão alcançar 2,9 MPa (absoluto). Enquanto era mantida uma pressão constante dentro do reator pelo controle da taxa de fluxo de TFE, um KMnO_4 em solução de água DI (0,063 g/L) foi injetado a 80 ml/min., até cerca de 4,0 kg de TFE terem sido adicionados. Aproximadamente 320 ml de solução de APFO a 20% foram adicionados em incrementos de 40 ml, o primeiro incremento sendo adicionado após cerca de 1kg de TFE ter sido adicionado ao reator, e os incrementos subseqüentes adicionados após cada kg subseqüente de TFE ter sido adicionado, de modo que o incremento final fosse adicionado após cerca de 9 kg de TFE terem sido carregados. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 40 ml./min., ao nível TFE de 4 kg. e continuou nesta taxa até cerca de 6 kg. Adicionou-se TFE, momento este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 1.835 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 27 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo-a após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. Nenhum KMnO_4 foi adicionado após 37,5% do TFE ter sido reagido. O tempo total de reação foi de 167 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 47,0 kg., e a dispersão continha 35,2 % do peso em substâncias sólidas. O

Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 204 nm.

Uma parte da dispersão foi diluída com água DI, coagulada usando ácido nítrico e seca a 180°C.

5 As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo 2

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram repetidos, exceto pelo fato de que 46,47 g. de PFHE foram
10 adicionados como uma pré-carga ao reator. O KMnO_4 foi adicionado em incrementos, de modo que a solução de KMnO_4 (0,1 g/L) fosse injetada a uma taxa de cerca de 80 ml/min. até terem sido carregados 5 kg de TFE. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 40 ml/min. até que a quantidade total de TFE
15 alcançasse 6 kg., ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 2.635 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 36 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao
20 reator. O tempo total de reação foi de 124 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 48,3 kg., e a dispersão continha 35,2 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 180 nm.

25 As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo 3

Os procedimentos seguidos para o Exemplo 1 foram repetidos, exceto pelo fato de que 92,82 g. de PFHE foram adicionados como uma pré-carga ao reator. A solução de KMnO_4 (0,1 g./L) foi injetada continuamente no reator a uma taxa constante, até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 6 kg. ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 5.980 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 87 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16 kg de PTFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 196 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 52,0 kg., e a dispersão continha 34,5 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 167 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo 4

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram repetidos, exceto pelo fato de que 19,94 g. de (perfluorocetil)etileno foram adicionados como uma pré-carga ao reator. O KMnO_4 foi adicionado em incrementos, de modo que a solução de KMnO_4 fosse injetada a uma taxa de cerca de 80 ml/min. até terem sido carregados 3 kg de TFE. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 40 ml/min. até que a quantidade total de

TFE alcançasse 6 kg., ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 2.535 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 37 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a
5 reação após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 197 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 48,2 kg., e a dispersão continha 35,5 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas
10 de polímero foi de 209 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo 5

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram
15 repetidos, exceto pelo fato de que 59,82 g. de PFOE foram adicionados como uma pré-carga ao reator. A solução de KMnO_4 foi injetada continuamente no reator a uma taxa constante, até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 6 kg. ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 2.535 g de
20 solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 34 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 205 minutos.

25 O peso da dispersão produzida foi de 47,3 kg., e a dispersão continha 35,2 % do peso em substâncias sólidas. O

Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 181 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

5 Exemplo 6

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram repetidos, exceto pelo fato de que 119,64 g. de PFOE foram adicionados como uma pré-carga ao reator. A solução de KMnO_4 (0,15 g./L) foi injetada continuamente no reator a uma taxa
10 constante, até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 6 kg. ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 3.025 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 40 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16
15 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 226 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 48,3 kg., e a dispersão continha 34,9 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas
20 de polímero foi de 180 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo Comparativo A

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram
25 repetidos, exceto pelo fato de que 44,00 g. de PFBE foram adicionados como uma pré-carga ao reator. O KMnO_4 foi

adicionado em incrementos, de modo que a solução de KMnO_4 fosse injetada a uma taxa de cerca de 80 ml/min. até terem sido carregados 2 kg de TFE. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 40 ml./min. até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 6 kg, ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 4.220 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 61 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 113 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 47,5 kg., e a dispersão continha 34,8 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 174 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo Comparativo B

Os procedimentos para o Exemplo 1 foram repetidos, exceto pelo fato de que 55,00 g. de PFBE foram adicionados como uma pré-carga ao reator. O KMnO_4 foi adicionado em incrementos, de modo que a solução de KMnO_4 fosse injetada a uma taxa de cerca de 80 ml/min. até terem sido carregados 3 kg de TFE. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 40 ml./min. até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 5 kg. A taxa de adição de KMnO_4 foi reduzida a 10 ml./min. até que a quantidade total de TFE reagida alcançasse 6

kg, ponto este em que a adição de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 4.260 g de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 70 min. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 16 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 112 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 48,2 kg., e a dispersão continha 34,4 % do peso em substâncias sólidas. O Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 173 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela I.

Exemplo 7

Neste exemplo, a quantidade da produção da copolímero foi aumentada em aproximadamente uma ordem de grandeza (10X). Logo, a um reator de polimerização horizontal, com capacidade de 580 litros, adicionou-se 18 kg de cera de parafina, 350 kg de água deionizada (DI), 1,25 L de solução de ácido perfluorooctanóico de amônio (APFO) a 20% e 60 g de ácido succínico. O reator e o conteúdo foram aquecidos acima do ponto de fusão da cera. O reator foi evacuado e pressurizado repetidamente (a cerca de 1 atmosfera ou menos) com TFE até o nível de oxigênio ter sido reduzido a 20 ppm ou inferior. O conteúdo foi agitado por curto tempo entre os ciclos de evacuação e purificação para assegurar-se de que a água foi desoxigenada. Ao reator evacuado sob vácuo, adicionaram-se 673 g de PFOE

como uma pré-carga de co-monômero, e o reator foi aquecido a 83°C. O conteúdo do reator foi então agitado continuamente a 27 rpm. Em seguida, adicionou-se TFE ao reator até a pressão alcançar 2,9 MPa (absoluto). Enquanto era mantida uma pressão constante dentro do reator pelo controle da taxa de fluxo de TFE, 5 injetou-se KMnO_4 em solução de água DI (0,30 g/L) a 150 ml/min. Conforme prosseguia a reação, a taxa de fluxo da solução de KMnO_4 foi reduzida a fim de manter uma taxa de reação constante de TFE de cerca de 1,2 kg/min. Assim que foram 10 reagidos 60 kg de TFE, a taxa de fluxo da solução de KMnO_4 foi interrompida. Um total de 5,98 kg de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 104 min. Aproximadamente 1,8 kg de solução de APFO a 20% foram adicionados em incrementos de 0,6 kg, o primeiro incremento 15 sendo adicionado após cerca de 24 kg de TFE terem sido adicionados ao reator, e os incrementos subsequentes adicionados após a adição de cada 12 kg de TFE, de modo que o incremento final fosse adicionado após cerca de 48 kg. de TFE terem sido carregados. Depois, deixou-se a reação de polimerização 20 continuar, interrompendo-a após cerca de 180 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. Nenhum KMnO_4 foi adicionado após 33,3% do TFE ter sido reagido. O tempo total de reação foi de 277 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 555 kg., e 25 a dispersão continha 34,9 % do peso em substâncias sólidas. O

Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 191 nm.

Uma parte da dispersão foi diluída com água DI, coagulada usando ácido nítrico e seca a 180°C.

5 As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela II.

Exemplo Comparativo C

Os procedimentos para o Exemplo 7 foram repetidos, exceto pelo fato de que 420 g. de PFBE foram
10 adicionados como uma pré-carga ao reator. A solução de KMnO_4 foi adicionada de modo que a taxa de TFE reagido fosse controlada a cerca de 1,9 kg/min. Um total de 4,97 kg de solução de KMnO_4 foi adicionado ao reator durante um período de 91 min. Aproximadamente 2,4 kg de solução de APFO a 20% foram
15 adicionados em incrementos de 0,48 kg, o primeiro incremento sendo adicionado após cerca de 12 kg de TFE terem sido adicionados ao reator, e os incrementos subseqüentes adicionados após a adição de cada 12 kg de TFE, de modo que o incremento final fosse adicionado após cerca de 60 kg de TFE terem sido
20 carregados. Depois, deixou-se a reação de polimerização continuar, interrompendo a reação após cerca de 180 kg de TFE terem sido adicionados ao reator. O tempo total de reação foi de 182 minutos.

O peso da dispersão produzida foi de 540 kg., e
25 a dispersão continha 34,2 % do peso em substâncias sólidas. O

Tamanho de Partícula em Dispersão Bruta (RDPS) das partículas de polímero foi de 210 nm.

As propriedades da resina resultante são resumidas na Tabela II.

5 Embora a invenção tenha sido revelada neste documento com referência a certas concretizações detalhadas, os versados na técnica evidenciarão que é possível efetuar modificações ou variações em tais detalhes sem desviar-se da idéia central da presente invenção, e tais modificações ou
10 variações são consideradas dentro do âmbito das reivindicações mais adiante.

TABELA I

	Modifi- cador	Conc. Calcula- da do modifi- cador (em % molar)	Conc. Medida do modifi- cador (em % molar)	RDP S (em nm)	SSG	Área de superfí- cie (em m ² /g)	Pressão de Extrusão (em lb/pol ²)	Carga de Ruptu- ra (em pol.)	SGR (em cm ² xl 0 ⁻²)	MTS (em kpsi)
Exemplo Comparativo A	PFBE	0,112%	0,079 %	174	2,142	13,5	3407	10,4	2,0	35,0
Exemplo Comparativo B	PFBE	0,139%	0,145 %	173	2,142	13,8	3427	7,5	1,4	28,9
Exemplo 1	PFHE	0,028%	0,017 %	204	2,137	11,9	3131	10,2	2,1	37,0
Exemplo 2	PFHE	0,084%	0,081 %	180	2,136	12,2	3348	12,2	2,4	44,8
Exemplo 3	PFHE	0,167%	0,167 %	167	2,137	34,0	3569	12,9	2,3	43,4
Exemplo 4	PFOE	0,028%	0,015 %	209	2,142	11,3	3149	9,4	1,9	32,6
Exemplo 5	PFOE	0,084%	0,060 %	181	2,139	13,1	3392	11,4	2,2	38,0
Exemplo 6	PFOE	0,168%	0,119 %	180	2,137	13,7	3489	13,8	2,6	45,4

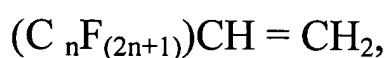
* Concentração do modificador determinada usando F19 NMR

TABELA II

	Modifi cador	Conc. Calcula da do modific ador (em % molar)	Conc. Medid a do modifi cador (em % molar)	RDP S (em nm)	SSG	Área de superfí cie (em m ² /g)	Pressão de Extrusão (em lb/pol ²)	Carg a de Rupt (em pol.)	SGR (em cm ² x10 ⁻²)	MTS (em kpsi)
Exemplo Comparativo C	PFBE	0,095%	0,091 %	210	2,137	12,3	3102	10,7	2,2	38,7
Exemplo 7	PFOE	0,084%	0,083 %	191	2,137	13,4	2775	12,9	3,0	44,6

REIVINDICAÇÕES

1. – Processo para a copolimerização de um copolímero de tetrafluoretileno do tipo dispersão/pó fino, o referido copolímero contendo essencialmente, na % molar de 5 99,70 a 99,99, unidades monoméricas de tetrafluoretileno, e na % molar de 0,01 a 0,30, unidades co-monoméricas copolimerizadas tendo a fórmula:



em que $6 \leq n < 10$,

10 o referido processo sendo caracterizado por compreender:

(a) copolimerizar o referido monômero e co-monômero em um reator pressurizado,

15 (b) iniciar a referida copolimerização com a adição de permanganato de potássio ($KMnO_4$),

(c) realizar toda a reação na ausência de qualquer acentuador de força iônica, e

(d) interromper a adição do iniciador ($KMnO_4$) em um ponto na reação anterior a 80% do término da reação.

20 2. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido co-monômero é (perfluorhexil)etileno (PFHE).

25 3. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido co-monômero é (perfluorocetil)etileno (PFOE).

4. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por incluir adicionar o referido co-monômero como uma pré-carga na reação de copolimerização.

5. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por incluir adicionar o co-monômero de forma gradual e intermitente, desde o início da reação e durante apenas uma parte da reação completa.

6. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por incluir interromper a adição do iniciador KMnO_4 em um ponto na reação anterior a 60% do término da reação.

7. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por incluir interromper a adição do iniciador KMnO_4 em um ponto na reação anterior a 50% do término da reação.

8. – Processo, de acordo com a reivindicação 1, para a copolimerização de um copolímero de tetrafluoretileno do tipo dispersão/pó fino, caracterizado pelo fato de que:

as referidas unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,30 com base na composição total do copolímero, e

o referido copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,210 microns, e tem uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,143.

9. – Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero tem um RDPS menor do que 0,200 micron e tem uma SSG menor do que 2,140.

5 10. – Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por incluir adicionar o co-monômero como uma pré-carga na reação de copolimerização.

11. – Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por incluir adicionar o co-monômero de forma gradual e intermitente, desde o início da reação e durante apenas uma parte da reação completa.

12. – Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por incluir interromper a adição do iniciador KMnO_4 em um ponto na reação anterior a 60% do término da reação.

13. – Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por incluir interromper a adição do iniciador KMnO_4 em um ponto na reação anterior a 50% do término da reação.

20 14. – Copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizadas, caracterizado pela fórmula:



25 em que $6 \leq n < 10$, e

(a) as referidas unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,30 com base na composição total do copolímero; e

(b) o referido copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,210 microns, e tem uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,143.

15. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido co-
10 monômero é (perfluorhexil)etileno (PFHE).

16. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido co-
monômero é (perfluorocetil)etileno (PFOE).

17. – Copolímero, de acordo com a
15 reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que as referidas unidades co-monoméricas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 a 0,25.

18. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido RDPS
20 é menor do que 0,200 micron e tem uma SSG menor do que 2,140.

19. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por ser como polimerizado, isto é, disperso dentro de uma dispersão aquosa.

25 20. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por ser na forma de pó fino.

21. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por ser conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura de pelo menos 4,536 quilogramas (10,0 libras).

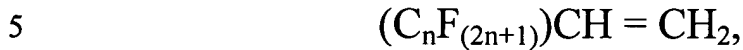
22. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por ser conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura de pelo menos 4,536 quilogramas (11,0 libras).

23. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por ser conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura de pelo menos 5,443 quilogramas (12,0 libras).

24. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por ser conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura que passa de 5,443 quilogramas (12,0 libras).

25. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por ser na forma de pó fino conformado em uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura que passa de 5,897 quilogramas (13,0 libras).

26. – Copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizadas, caracterizado pela fórmula:



em que $6 \leq n < 10$, e o referido copolímero, quando conformado em uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, tem um coeficiente de geração de resistência (SGR) que passa de $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$.

27. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o referido comonômero é PFHB.

28. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o referido comonômero é PFOE.

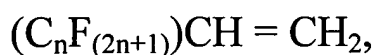
29. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por ter uma SGR de pelo menos 3,0.

30. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero nunca foi aquecido acima de seu ponto de fusão cristalina, na forma de um artigo conformado expandido, poroso, artigo este que possui uma resistência matricial à tração (MTS), em pelo menos uma direção, acima de cerca de 241316 kPa (35,0 kpsi).

31. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero nunca foi aquecido acima de seu ponto de fusão cristalina, na forma de um artigo conformado expandido, poroso, artigo este que possui uma resistência matricial à tração, em pelo menos uma direção, acima de cerca de 275790 kPa (40,0 kpsi).

32. – Copolímero, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero nunca foi aquecido acima de seu ponto de fusão cristalina, na forma de um artigo conformado expandido, poroso, artigo este que possui uma resistência matricial à tração (MTS), em pelo menos uma direção, acima de cerca de 310264 kPa (45,0 kpsi).

33. – Copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polymerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizadas, caracterizado pela fórmula:



em que $n=6$, e

(a) as referidas unidades co-monoméricas polymerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 a 0,25 com base na composição total do copolímero, e

(b) o referido copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,200 microns, e tem uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,140.

(c) o referido copolímero é conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura de pelo menos 5,443 quilogramas (12,0 libras),

5 (d) o referido copolímero tem um coeficiente de geração de resistência (SGR) que ultrapassa $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, e

(e) na forma de um artigo conformado expandido, poroso, o referido artigo tem uma resistência matricial à tração, em pelo menos uma direção, superior a cerca de 275790
10 kPa (40 kpsi).

34. – Copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizadas, caracterizado pela fórmula:

15 $(\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)})\text{CH} = \text{CH}_2$,

em que $n=8$, e

(a) as referidas unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 a 0,25 com base na composição total do copolímero, e

20 (b) o referido copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,200 microns, e tem uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,140.

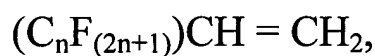
(c) o referido copolímero é conformado na
25 forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada)

de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à ruptura de pelo menos 5,443 quilogramas (12,0 libras),

(d) o referido copolímero tem um coeficiente de geração de resistência (SGR) que ultrapassa $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, e

5 (e) na forma de um artigo conformado expandido, poroso, o referido artigo tem uma resistência matricial à tração, em pelo menos uma direção, superior à cerca de 275790 kPa (40 kpsi).

35. – Copolímero de tetrafluoretileno do tipo pó
10 fino contendo unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-monoméricas copolimerizadas, caracterizado pela fórmula:



em que $n=8$, e

15 (a) as referidas unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 a 0,25 com base na composição total do copolímero, e

(b) o referido copolímero tem um Tamanho de Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que
20 0,200 microns, e tem uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,140.

(c) o referido copolímero é conformado na forma de uma conta expandida de 0,254 centímetro (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que tem uma resistência à
25 ruptura que passa de 5,897 quilogramas (13,0 libras),

(d) o referido copolímero tem um coeficiente de geração de resistência (SGR) que ultrapassa $2,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, e

(e) na forma de um artigo conformado expandido, poroso, o referido artigo tem uma resistência matricial à tração, em pelo menos uma direção, superior a cerca de 275790 kPa (40 kpsi).

RESUMO**Patente de Invenção para “COPOLÍMEROS DE TETRAFLUORETILENO”.**

A presente invenção oferece um processo de
5 polimerização para a produção de um copolímero de tetrafluoretileno, e o copolímero produzido por meio deste. O copolímero é do tipo dispersão/pó fino e contém unidades monoméricas de tetrafluoretileno polimerizadas e unidades co-
monoméricas homólogas superiores co-polimerizadas com a
10 fórmula $(C_nF_{(2n+1)}) CH = CH_2$, onde $6 \leq n < 10$, e em que se acredita que as partículas primárias possuam um núcleo e estrutura de camada e as unidades co-monoméricas polimerizadas estão presentes em uma quantidade de % molar de 0,01 a 0,3, com base na composição total do polímero. O copolímero tem um Tamanho de
15 Partícula Primário em Dispersão Bruta (RDPS) menor do que 0,210 microns, junto com uma Densidade Relativa Padrão (SSG) menor do que 2,143. De preferência, o copolímero tem unidades co-monoméricas presentes em uma quantidade de % molar de 0,05 e 0,25, e o RDPS está dentro da faixa entre 0,178 microns e 0,200 microns,
20 aliado a uma SSG menor do que 2,140. Os copolímeros produzidos de acordo com a invenção, (perfluorhexil)etileno (PFHE) e (perfluorocetil)etileno (PFOE), podem ser conformados na forma de uma conta expandida de 0,254 cm (0,1 polegada) de diâmetro, conta expandida esta que pode ter uma resistência à
25 ruptura de pelo menos 4,536 quilogramas (10,0 libras), e que pode exceder 5,897 quilogramas (13,0 libras).