



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

(21) **PI0611219-6 A2**



(22) Data de Depósito: 02/06/2006  
(43) Data da Publicação: 24/08/2010  
(RPI 2068)

(51) *Int.Cl.:*  
B32B 27/28  
C08F 259/08  
F16L 9/12  
F16L 9/133

(54) Título: **TUBO DE MULTICAMADA, USO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO E SISTEMA DE AQUECIMENTO POR RADIAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2005 FR 0505603, 17/06/2005 FR 0506189, 17/10/2005 US 60/716.429

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

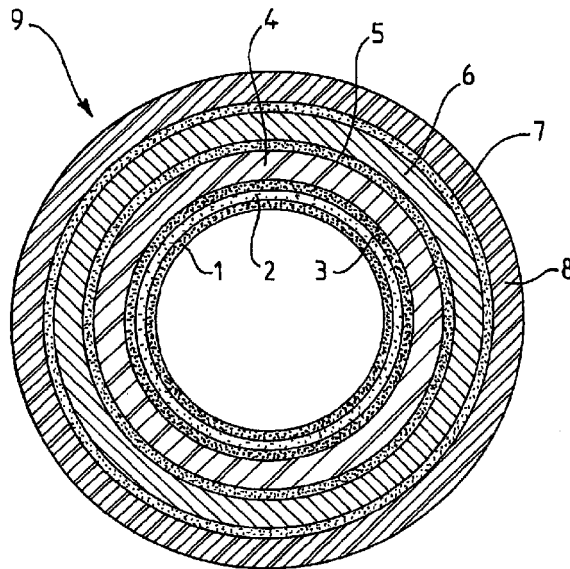
(72) Inventor(es): Anthony Bonnet, Michaël Werth

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006001292 de 02/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/129029 de 07/12/2006

(57) Resumo: A invenção é relativa a um Tubo de multicamada compreendendo (na ordem do interior para o exterior do tubo): Eventualmente uma camada C<sub>1</sub> de um polímero fluorado; uma camada C<sub>2</sub> de um polímero fluorado sobre o qual é enxertado por irradiação pelo menos um monômero insaturado, eventualmente misturado com um polímero fluorado; eventualmente uma camada C<sub>3</sub> de ligante de adesão, essa camada C<sub>3</sub> sendo diretamente ligada à camada C<sub>2</sub> contendo o polímero fluorado enxertado por irradiação; uma camada C<sub>4</sub> de uma poliolefina, eventualmente em mistura com uma poliolefina funcionalizada, diretamente ligada à camada C<sub>3</sub> eventual ou à camada C<sub>2</sub>; eventualmente uma camada barreira C<sub>5</sub>; eventualmente uma camada barreira C<sub>6</sub> de uma poliolefina.



**TUBO DE MULTICAMADA, USO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO  
E SISTEMA DE AQUECIMENTO POR RADIAÇÃO**

**Domínio da invenção**

A presente invenção se refere a um Tubo de  
5 multcamada, compreendendo uma camada de polímero fluorado  
sobre o qual foi enxertado, por irradiação, um monômero  
insaturado e uma camada de uma poliolefina. A poliolefina  
pode ser um polietileno, notadamente polietileno alta  
10 densidade (PEHD) ou um polietileno reticulado (anotado como  
PEX). O tubo pode ser utilizado para o transporte de  
líquidos, em particular a água quente ou o gás. A invenção  
é também relativa aos usos desse tubo.

**Problema técnico**

Os tubos em aço ou em ferro fundido são cada vez mais  
15 substituídos por equivalentes em matéria plástica. As  
poliolefinas, notadamente os polietilenos, são termoplásticos  
muito utilizados, pois apresentam boas propriedades mecânicas,  
se transformam e permite soldas os tubos entre eles  
facilmente. As poliolefinas são amplamente utilizadas para a  
20 fabricação de tubulações para o transporte de água ou gás da  
cidade. Quando o gás está sob uma pressão elevada (> 1MPa, até  
mesmo mais), é necessário que a poliolefina seja resistente  
mecanicamente aos esforços exercidos pelo gás sob pressão.

Além disso, a poliolefina pode ser submetida a um meio  
25 químico agressivo. Por exemplo, no caso do transporte da água,  
esta pode conter aditivos ou produtos químicos agressivos (por  
exemplo, ozônio, derivados clorados, utilizados para a  
purificação da água como a água sanitária que são  
oxidantes, sobretudo a quente). Esses aditivos ou  
30 produtos químicos podem danificar a poliolefina no decorrer

do tempo, sobretudo quando a água transportada está a uma temperatura elevada (é o caso nos circuitos de aquecimento ou nas redes de água para os quais a água é levada a uma temperatura elevada para eliminar os germes, as bactérias ou microorganismos). Um problema que entende resolver a invenção é, portanto, desenvolver um tubo resistente quimicamente.

Um outro problema que entende resolver a invenção é que o tubo tenha propriedades barreiras. Entende-se por barreira o fato do tubo travar a migração para o fluido transportado de contaminantes presentes no meio externo ou contaminantes (tais como antioxidantes ou resíduos de polimerização) presentes na poliolefina. Entende-se por barreira também o fato de o tubo travar a migração do oxigênio ou dos aditivos presentes no fluido transportado para a camada de poliolefina.

Também é necessário que o tubo apresente boas propriedades mecânicas, em particular uma boa resistência ao impacto e que as camadas sejam bem aderentes entre elas (sem deslaminação).

A Requerente desenvolveu um Tubo de multicamada que responde aos problemas apresentados. Esse tubo apresenta notadamente uma boa resistência química face ao fluido transportado, assim como as propriedades barreiras mencionadas mais acima.

#### **Técnica anterior**

O documento EP 1484346 publicado em 08 de dezembro de 2004 descreve estruturas multicamadas compreendendo um polímero fluorado enxertado por irradiação. As estruturas podem se apresentar sob a forma de garrafas, reservatórios,

recipiente ou tubos. A estrutura do Tubo de multicamada, de acordo com a invenção, não aparece neste documento.

O documento EP 1541343, publicado em 08 de junho de 2005 descreve uma estrutura multicamada à base de um polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação para estocar ou transportar produtos químicos. Entende-se nesse pedido por produto químico produtos que são corrosivos ou perigosos, ou produtos dos quais se quer manter a pureza. A estrutura do Tubo de multicamada, de acordo com a invenção, não aparece nesse documento.

O documento US 6016849 publicado em 25 de julho de 1996 descreve um tubo plástica que apresenta uma aderência entre a camada interna e a camada protetora externa entre 0,2 e 0,5 N/mm. Não faz menção ao polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação.

Os documentos US 2004/0206413 e WO 2005/070671 descrevem um Tubo de multicamada, compreendendo um envoltório de metal. Não faz menção ao polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação.

## 20 Breve descrição da invenção

A invenção é relativa a um Tubo de multicamada, tal como definido na reivindicação 1. Ela é também relativa à utilização do tubo no transporte da água ou de um gás.

No caso em que o tubo contém uma camada de tipo PEX-C, a invenção descortina um processo que permite obter esse tubo.

A invenção poderá ser melhor compreendida com a leitura da descrição detalhada, que será feita a seguir, dos exemplos de aplicação não limitativos desta, e com o exame da figura anexada. Os pedidos franceses anteriores FR

05.05603 e FR 05.06189, assim como o pedido provisional US 60/716429 têm a prioridade reivindicada, são incorporados por referência.

#### FIGURA

5 A figura 1 representa uma vista em corte de um Tubo de multicamada 9, de acordo com uma das formas da invenção. Trata-se de um tubo cilíndrico que tem várias camadas concêntricas, referenciadas de 1 a 8.

Camada 1: camada  $C_1$  de polímero fluorado.

10 Camada 2: camada  $C_2$  de polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação.

Camada 3: camada  $C_3$  de ligante de adesão.

Camada 4: camada  $C_4$  de poliolefina.

Camada 5: camada de ligante de adesão.

15 Camada 6: camada barreira  $C_5$ .

Camada 7: camada de ligante de adesão.

Camada 8: camada  $C_6$  de uma poliolefina.

As camadas são dispostas umas contra as outras na ordem indicada 1->8.

#### 20 Descrição detalhada da invenção

Tratando-se do polímero fluorado enxertado por irradiação, este é obtido por um processo de enxerto por irradiação de um monômero insaturado sobre um polímero fluorado (o qual está descrito mais adiante). Será falado  
25 para simplificar a seguir, do pedido de polímero fluorado enxertado por irradiação.

O polímero fluorado é previamente misturado ao monômero insaturado por quaisquer técnicas de mistura em meio fundido conhecidas da técnica anterior. A etapa de  
30 mistura se efetua em qualquer dispositivo de mistura, tal

qual extrusoras ou malaxadores utilizados na indústria dos termoplásticos. De preferência, será utilizada uma extrusora para pôr a mistura sob a forma de granulados. O enxerto ocorre, portanto, em uma mistura (na massa) e não na superfície de um pó, como está descrito, por exemplo, no documento US 5576106.

A seguir, a mistura do polímero fluorado e do monômero insaturado é irradiada (irradiação beta  $\beta$  ou gama  $\gamma$ ) no estado sólido, com o auxílio de uma fonte eletrônica ou fotônica sob uma dose de irradiação compreendida entre 10 e 200 kGray, de preferência entre 10 e 150 kGray. Vantajosamente, a dose está compreendida entre 20 e 60 kGray, de preferência, entre 30 e 50 kGray. A irradiação, graças a uma bomba de cobalto 60, é particularmente preferida. A mistura pode, por exemplo, ser acondicionada em sacos de polietileno, depois o ar é retirado, os sacos são fechados e o conjunto é irradiado.

O teor em monômero insaturado que é enxertado está compreendido, em peso, entre 0,1 a 5% (isto é, o monômero insaturado enxertado corresponde a 0,1 a 5 partes para 99,9 a 95 partes de polímero fluorado), vantajosamente de 0,5 a 5%, de preferência, de 0,9 a 5%. O teor em monômero insaturado enxertado depende do teor inicial do monômero insaturado na mistura polímero fluorado/monômero insaturado a ser irradiada. Ela depende também da eficácia do enxerto, portanto, em particular, da duração e da energia da irradiação.

O monômero insaturado que não foi enxertado, assim como os resíduos liberados pelo enxerto, notadamente o HF, podem em seguida ser eventualmente eliminados. Esta última

etapa pode ser tornada necessária, se o monômero insaturado não-enxertado for capaz de prejudicar a adesão ou por problemas de toxicologia. Essa operação pode ser realizada de acordo com as técnicas conhecidas do técnico. Uma  
5 desgaseificação sob vácuo pode ser aplicada, eventualmente aplicando-se ao mesmo tempo um aquecimento. É também possível dissolver o polímero fluorado enxertado por irradiação em um solvente adequado tal como, por exemplo, a N-metil pirrolidona, depois de precipitar o polímero em um  
10 não solvente, por exemplo, na água ou em um álcool, ou lavar o polímero fluorado enxertado por irradiação como auxílio de um solvente inerte face o polímero fluorado e funções enxertadas. Por exemplo, quando se enxerta o anidrido maléico, pode-se lavar com clorobenzeno.

15 Esta é uma das vantagens desse processo de enxerto por irradiação do que de poder conseguir teores em monômero insaturado enxertado mais elevados do que com os processos de enxerto clássicos, utilizando um iniciador radicalar. Assim, tipicamente, com esse processo de enxerto, é  
20 possível conseguir teores superiores a 1% (1 parte de monômero insaturado para 99 partes do polímero fluorado), até mesmo superior a 1,5%, o que não é possível com um processo de enxerto tradicional em extrusora.

Por outro lado, o enxerto por irradiação ocorre a  
25 "frio", tipicamente a temperaturas inferiores a 100 °C, até mesmo 50 °C, de modo que a mistura do polímero fluorado e do monômero insaturado não está no estado fundido como para um processo de enxerto clássico em extrusora. Uma diferença essencial é, portanto, que, no caso de um polímero fluorado  
30 semicristalino (como é o caso com o PVDF, por exemplo), o

enxerto ocorre na fase amorfa e não na fase cristalina, enquanto que ocorre um enxerto homogêneo no caso de um enxerto em extrusora no estado fundido. O monômero insaturado não se reparte, portanto, de modo idêntico sobre  
5 as cadeias do polímero fluorado no caso do enxerto por irradiação e no caso do enxerto em extrusora. O produto fluorado modificado apresenta, portanto, uma repartição diferente do monômero insaturado sobre as cadeias de polímero fluorado em relação a um produto que seria obtido  
10 por um enxerto em extrusora.

Durante a etapa de enxerto, é preferível evitar a presença de oxigênio. Uma varredura por nitrogênio ou por argônio da mistura polímero fluorado/monômero insaturado é, portanto, possível para eliminar o oxigênio.

15 O polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação apresenta a resistência química muito boa e por oxidação, assim como a boa manutenção termomecânica, do polímero fluorado, antes de sua modificação.

Tratando-se do polímero fluorado, designa-se assim  
20 qualquer polímero que tem em sua cadeia pelo menos um monômero escolhido dentre os compostos contendo um grupo vinila capaz de se abrir para se polimerizar e que contém, diretamente ligado a esse grupo vinila, pelo menos um átomo de flúor, um grupo fluoroalquila ou um grupo fluoroalcóxi.

25 A título de exemplo de monômero, podem-se citar o fluoreto de vinila, o fluoreto de vinilideno (VDF,  $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ); o trifluoro etileno ( $\text{VF}_3$ ); o clorotrifluoretileno (CTFE); o 1,2-difluoroetileno; o tetrafluoroetileno (TFE); o hexafluoropropileno (HFP); os perfluoro(alquil vinil)  
30 éteres, tais como o perfluoro(metil vinil) éter (PMVE), o

perfluoro(etil vinil) éter (PEVE) e o perfluoro(propil vinil) éter (PPVE); o perfluoro (1,3-dioxol); o perfluoro (2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); o produto de fórmula  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ , na qual X é  $SO_2F$ ,  $CO_2H$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2OCN$  ou  $CH_2OPO_3H$ ; o produto de fórmula  $CF_2 = CFOCF_2CF_2SO_2F$ ; o produtos de fórmula  $F(CF_2)_nCH_2OCF = CF_2$ , na qual n é 1, 2, 3, 4, ou 5; o produto de fórmula  $R_1CH_2OCF = CF_2$ , na qual  $R_1$  é o hidrogênio na qual  $F(CF_2)_z$  e z vale 1, 2, 3 ou 4; o produto de fórmula  $R_3OCF = CH_2$ , na qual  $R_3$  é  $F(CF_2)_z$  e z é 1, 2, 3, ou 4; o perfluorobutil etileno (PFBE); o 3,3,3-trifluoropropeno e o 2-trifluorometil-3,3,3-trifluor-1-propeno.

O polímero fluorado pode ser um homopolímero ou um copolímeros, pode também compreender monômeros não fluorados, tais como o etileno ou o propileno.

A título de exemplo, o polímeros fluorado é escolhido dentre:

- os homo- e copolímeros do fluoreto de vinilideno ( $VDF, CH_2=CF_2$ ), contendo pelo menos 50% em peso de VDF. O comonômero do VDF pode ser escolhido dentre o clorotrifluoroetileno (CTFE), o hexafluoropropileno (HFP), o trifluoroetileno ( $VF_3$ ) e o tetrafluoroetileno (TFE);
- os copolímeros do TFE e do etileno (ETFE);
- os homo- e copolímeros do trifluoro etileno ( $VF_3$ );
- os copolímeros do tipo EFEP associando o VDF e o TFE (notadamente os EFEP de Daikin);
- os copolímeros, e notadamente ter polímeros, associando os restos dos motivos clorotrifluoroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) e/ou etileno e eventualmente motivos VDF e/ou  $VF_3$ .

Vantajosamente, o polímero fluorado é um PVDF homo- ou copolímero. Esse polímero fluorado apresenta com efeito uma boa resistência química, notadamente aos UV e aos produtos químicos, e se transforma facilmente (mais facilmente do que o PTFE ou os copolímeros de tipo ETFE). De preferência, o PVDF contém, em peso, 50% de VDF, mais preferencialmente pelo menos 75% e mais ainda pelo menos 85%. O comonômero é vantajosamente o HFP.

Vantajosamente, o PVDF tem uma viscosidade que cai de 100 Pa.s a 4000 Pa.s, a viscosidade sendo medida a 230 °C, a um gradiente de cisalhamento de 100 s<sup>-1</sup> com o auxílio de reômetro capilar. Com efeito, esses PVDF são bem adaptados à extrusão e à injeção. De preferência, o PVDF tem uma viscosidade que vai de 300 Pa.s a 1200 Pa.s, a viscosidade sendo medida a 230 °C, a um gradiente de cisalhamento de 100s<sup>-1</sup> com o auxílio de um reômetro capilar.

Assim, os PVDF comercializados sob a marca KYNAR<sup>®</sup> 710 ou 720 são perfeitamente adaptados para essa formulação.

Tratando-se do monômero insaturado, este possui uma dupla ligação C=C, assim como pelo menos uma função polar que pode ser uma função:

- ácido carboxílico
- sal de ácido carboxílico
- anidrido de ácido carboxílico
- epóxido
- éster de ácido carboxílico
- silila
- alcóxisilano
- amido carboxílico
- hidróxi

- isocianato

Misturas de vários monômeros insaturados são também consideráveis.

Ácidos carboxílicos insaturados tendo de 4 a 10 átomos  
5 de carbono e seus derivados funcionais, particularmente  
seus anidridos, são monômeros insaturados particularmente  
preferidos. Citemos a título de exemplos de monômeros  
insaturados o ácido metacrílico, o ácido acrílico, o ácido  
maléico, o ácido fumárico, o ácido itacônico, o ácido  
10 citracônico, o ácido undecilênico, o ácido alilsuccínico, o  
ácido ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, o ácido  
ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, o ácido  
biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, o ácido x-  
metilbiciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, o  
15 undecilenato de zinco, de cálcio ou de sódio, o anidrido  
maléico, o anidrido itacônico, o anidrido citracônico, o  
anidrido dicloromaléico, o anidrido difluoromaléico, o  
anidrido itacônico, o anidrido crotônico, o acrilato ou o  
metacrilato de glicidila, o alil glicidil éter, vinilas  
20 silanos, tal como vinil trimetoxissilano, vinil  
trietoxissilano, vinil triacetoxissilano,  $\gamma$ -  
metacriloxipropiltrimetóxi-silano.

Outros exemplos de monômeros insaturados compreendem  
ésteres alquílicos em  $C_1-C_8$  ou derivados ésteres  
25 glicídicos dos ácidos carboxílicos insaturados, tais como  
o acrilato de metila, o metacrilato de metila, o acrilato  
de etila, o metacrilato de etila, o acrilato de butila, o  
metacrilato de butila, o acrilato de glicidila, o  
metacrilato de glicidila, o maleato de mono-etila, o  
30 maleato de dietila, o fumarato de monometila, o fumarato de

dimetila, o itaconato de monometila, e o itaconato de dietila; derivados amidas dos ácidos carboxílicos insaturados, tais como acrilamida, metacrilamida, monoamida maléico, diamida maléico, N-monoetilamida maléico, N,N-  
5 dietilamida maléico, N-monobutilamida maléico, N,N-dibutilamida maléico, monoamida fumárico, diamida fumárico, N-monoetilamida fumárico, N,N-dietilamida fumárico, N-monobutilamida fumárico e N,N-dibutilamida fumárico; derivados imidas dos ácidos carboxílicos insaturados tais  
10 como maleimida, o N-butilmaleimida e N-fenilmaleimida; e sais metálicos de ácidos carboxílicos insaturados, tais como o acrilato de sódio, o metacrilato de sódio, o acrilato de potássio, o metacrilato de potássio e os undecilenato de zinco, cálcio ou sódio.

15 São excluídos dos monômeros insaturados aqueles que apresentam duplas ligações C=C que poderiam levar a uma reticulação do polímero fluorado, como, por exemplo, os di- ou triacrilatos. Desse ponto de vista, o anidrido maléico como os undecilenatos de zinco, cálcio e sódio constituem  
20 bons compostos enxertáveis, pois têm pouca tendência a homopolimerizar, nem mesmo a dar lugar a uma reticulação.

Vantajosamente, utiliza-se o anidrido maléico. Esse monômero insaturado oferece, com efeito, as seguintes vantagens:

- 25 - ele é sólido e pode ser facilmente introduzido com os granulados de polímeros fluorado antes da mistura no estado fundido;
- ele permite obter boas propriedades de adesão;
  - é particularmente reagente face às funções de uma
- 30 poliolefina funcionalizada, notadamente quando essas

funções são funções epóxidos;

- à diferença de outros monômeros insaturados como o ácido (met)acrílico ou os ésteres acrílicos, ele não se homopolimeriza e não foi estabilizado.

5 Na mistura para irradiar, a proporção de polímero fluorado está compreendida, em peso, entre 80 e 99,9% para respectivamente 0,1 a 20% de monômero insaturado. De preferência, a proporção de polímeros fluorado é de 90 a 99% para respectivamente 1 a 10% de monômero insaturado.

10 Tratando-se da poliolefina, designa-se por esse termo um polímero compreendendo majoritariamente motivos etileno e/ou propileno. Pode tratar-se de um polietileno, homo- ou copolímero, o comonômero sendo escolhido dentre o propileno, o buteno, o hexeno ou o octeno. Pode tratar-se  
15 também de um polipropileno, homo- ou copolímero, o comonômero sendo escolhido dentre o etileno, o buteno, o hexeno ou o octeno.

O polietileno pode ser notadamente um polietileno alta densidade (PEHD), baixa densidade (PEBD), o polietileno  
20 baixa densidade linear (LLDPE), o polietileno muito baixa densidade (VLDPE). O polietileno pode ser obtido como auxílio de um catalisador Ziegler-Natta, Phillips ou de tipo metaloceno ou ainda pelo processo alta-pressão. O polipropileno é um polipropileno iso- ou sindiotático.

25 Pode tratar-se também de um polietileno reticulado (anotado com PEX). O polietileno reticulado pode ser, por exemplo, um polietileno que compreende grupamentos silanos hidrolisáveis (conforme descrito nos pedidos WO 01/53367 ou  
US 20040127641 A1) que foi em seguida reticulado após  
30 reação entre eles dos grupamentos silanos. A reação dos

grupamentos silanos Si-OR entre eles leva a ligações Si-O-Si que ligam as cadeias de polietileno entre elas. O teor em grupamentos silanos hidrolisáveis pode ser pelo menos de 0,1 grupamentos silanos hidrolisáveis para 100 unidades -  
5 CH<sub>2</sub>- (determinada por análise infravermelha). O polietileno pode também ser reticulado com o auxílio de radiações, por exemplo, de radiações gama. Pode tratar-se também de um polietileno reticulado com o auxílio de um elemento de atração radicalar de tipo peróxido. Poder-se-á utilizar um  
10 PEX de tipo A (reticulação com o auxílio de um elemento de atração radicalar), de tipo B (reticulação com o auxílio de grupamentos silanos) ou de tipo C (reticulação por irradiação).

Pode tratar-se também de um polietileno dito bimodal,  
15 isto é, composto de uma mistura de polietileno que apresentam massas moleculares médias diferentes conforme ensinado no documento WO 00/60001. O polietileno bimodal permite, por exemplo, obter um compromisso muito interessante de resistência aos choques e ao "stress-  
20 cracking", assim como uma boa rigidez e uma boa manutenção à pressão.

Para os tubos que devem resistir à pressão, notadamente os tubos de transporte de gás sob pressão ou de transporte de água, poder-se-á utilizar vantajosamente um  
25 polietileno que apresenta ma boa resistência à propagação lenta de fissura (SCG) e à propagação rápida de fissura (RCP). O grau HDPE XS 10 B comercializado por TOTAL PETROCHEMICALS apresenta uma boa resistência à fissura (lenta ou rápida). Trata-se de um PEHD contendo o hexeno  
30 como comonômero, tendo uma densidade de 0,959 g/cm<sup>3</sup> (ISO

1183), um MI-5 de 0,3 dg/min (ISO 1133), um HLMI de 8 dg/min (ISO 1133), uma resistência hidrostática longa duração de 11,2 MPa, segundo ISO/DIS 9080, uma resistência à propagação lenta de fissuras sobre tubulações entalhadas superior a 1000 horas segundo ISO/DIS 13479.

Tratando-se da poliolefina funcionalizada, designa-se por esse termo, um copolímero do etileno e de pelo menos um monômero polar insaturado escolhido dentre:

- os (met)acrilatos de alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notadamente o (met)acrilato de metila, de etila, de propila, de butila, de 2-etil-hexila, de isobutila, de ciclo-hexila;

- os ácidos carboxílicos insaturados, seus sais e seus anidridos, notadamente o ácido acrílico, o ácido metacrilato, o anidrido maléico, o anidrido itacônico, o anidrido citracônico;

- os epóxidos insaturados, notadamente os ésteres e éteres de glicidila alifáticos, tais como o alilglicidiléter, o vinilglicidiléter, o maleato e o itaconato de glicidila, o acrilato e o metacrilato de glicidila, assim como os ésteres e éteres de glicidila alicíclicos;

- os ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, notadamente o acetato de vinila ou o propionato de vinila.

A poliolefina funcionalizada pode ser obtida por copolimerização do etileno e de pelo menos um monômero polar insaturado escolhido na lista precedente. A poliolefina funcionalizada pode ser um copolímero do etileno e de um monômero polar da lista precedente ou um terpolímero do etileno e de dois monômeros polares

insaturados escolhidos na lista precedente. A copolimerização é operada a pressões elevadas superiores a 100MPa segundo o processo dito de alta-pressão. A poliolefina funcional obtida por copolimerização compreende em peso de 50 a 99,9% de etileno, de preferência de 60 a 99,9%, ainda mais preferencialmente de 65 a 99% e de 0,1 a 50%, de preferência de 0,1 a 40%, ainda mais preferencialmente de 1 a 35% de pelo menos um monômero polar da lista precedente.

10 A título de exemplo, a poliolefina funcionalizada pode ser um copolímero do etileno e de um epóxido insaturado, de preferência do (met)acrilato de glicidila, eventualmente de um (met)acrilato de alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou de um éster vinílico de ácido carboxílico saturado. O teor em peso em epóxido insaturado, notadamente em (met)acrilato de glicidila, está compreendida entre 0,1 e 50%, vantajosamente entre 0,1 e 40%, de preferência entre 1 a 35%, ainda mais preferencialmente entre 1 e 20%. Poderá tratar-se, por exemplo, das poliolefinas funcionalizadas comercializadas pela sociedade ARKEMA sob as referências LOTADER ® AX8840 (8% em peso de metacrilato de glicidila, 92% em peso de etileno, *melt-index* 5, segundo ASTM D1238), LOTADER ® AX8900 (8% em peso de metacrilato de glicidila, 25% em peso de acrilato de metila, 67% em peso de etileno, 25 *melt-index* (índice de fusão) 6 segundo ASTM D1238), LOTADER ® AX8950 (9% em peso de metacrilato de glicidila, 15% em peso de acrilato de metila, 76% em peso de etileno, *melt-index* 85, segundo ASTM D1238).

30 A poliolefina funcionalizada pode também ser um copolímero do etileno e de um anidrido de ácido carboxílico

insaturado, de preferência o anidrido maléico, e eventualmente de um (met)acrilato de alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou de um éster vinílico de ácido carboxílico saturado. O teor em peso em anidrido de ácido carboxílico, notadamente em anidrido maléico, está compreendida entre 0,1 e 50%, vantajosamente entre 0,1 e 40%, de preferência entre 1 a 35%, ainda mais preferencialmente entre 1 e 10%. Poderá tratar-se, por exemplo, das poliolefinas funcionalizadas comercializadas pela sociedade ARKEMA sob as referências

10 LOTADER ® 2210 (2,6% em peso de anidrido maléico, 6% em peso de acrilato de butila e 91,4% em peso de etileno, melt-index 3, segundo ASTM D1238), LOTADER ® 3340 (3% em peso de anidrido maléico, 16% em peso de acrilato de butila e 81% em peso de etileno, melt-index 5, segundo ASTM

15 D1238), LOTADER ® 4720 (0,3% em peso de anidrido maléico, 30% em peso de acrilato de etila e 69,7% em peso de etileno, melt-index 7 segundo ASTM D1238), LOTADER 7500 (2,8% em peso de anidrido maléico, 20% em peso de acrilato de butila e 77,2 em peso de etileno, melt-index 70 segundo

20 ASTM D1238), OREVAC 9309, OREVAC 9314, OREVAC 9307Y, OREVAC 9318, OREVAC 9304 ou OREVAC 9305.

Designa-se também por poliolefina funcionalizada uma poliolefina sobre a qual é enxertado por via radicalar um monômero polar insaturado da lista precedente. O enxerto

25 ocorre em extrusora ou em solução em presença de um elemento de atração radicalar. A título de exemplo de elemento de atrações radicalares, poderão ser utilizados o t-butil-hidroperóxido, o cumeno-hidroperóxido, o di-isopropil-benzeno-hidroperóxido, o di-t-butil-peróxido, o

30 t-butil-cumil-peróxido, o dicumil-peróxido,, o 1,3-bis-(t-

butilperóxi-isopropil)benzeno, o benzoil-peróxi, o isso-  
butinil-peróxi, o bis-3,5,5-trimetil-hexanoil-peróxi ou  
o metil-etil-cetona-peróxi. O enxerto de um monômero  
polar insaturado sobre uma poliolefina é conhecido do  
5 técnico, para maiores detalhes, poderá se fazer referência,  
por exemplo, aos documentos EP 689505, US 5235149, EP  
658139, US 6750288 B2, US6528587 B2. A poliolefina sobre a  
qual é enxertado o monômero polar insaturado pode ser um  
polietileno, notadamente o polietileno alta densidade  
10 (PEHD) ou baix densidade (PEBD), o polietileno baixa  
densidade linear (LLDPE), o polietileno muito baixa  
densidade (VLDPE). O polietileno pode ser obtido com o  
auxílio de um catalisador Ziegler-Natta, Phillips ou de  
tipo metaloceno ou ainda pelo processo alta pressão. A  
15 poliolefina pode ser também um polipropileno, notadamente  
um polipropileno iso- ou sindiotático. Pode tratar-se  
também de um copolímero do etileno e do propileno de tipo  
EPR, ou um terpolímero do etileno, de um propileno e de um  
dieno de tipo EPDM. Poderá tratar-se, por exemplo, das  
20 poliolefinas funcionalizadas comercializadas pela sociedade  
ARKEMA sob as referências OREVAC 18302, 18334, 18350,  
18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 18732, 18750,  
18760, PP-C, CA100.

O polímero sobre o qual é enxertado o monômero polar  
25 insaturado pode também ser um copolímero do etileno e de  
pelo menos um monômero polar insaturado escolhido dentre:

- os (met)acrilatos de alquila em  $C_1-C_8$ , notadamente o  
(met)acrilato de metila, de etila, de propila, de butila,  
de 2-etil-hexila, de isobutila, de ciclo-hexila;

30 - os ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos

saturados, notadamente o acetato de vinila ou o propionato de vinila.

Poderá tratar-se, por exemplo, das poliolefinas funcionalizadas comercializadas pela sociedade ARKEMA sob  
5 as referências OREVAC 18211, 18216 ou 18630. De preferência, escolhe-se a poliolefina funcionalizada, de tal modo que as funções do monômero insaturado que é enxertado sobre o polímero fluorado reagem com aquelas do monômero polar da poliolefina funcionalizada. Por exemplo,  
10 caso se tenha enxertado sobre o polímero fluorado um anidrido de ácido carboxílico, por exemplo, o anidrido maléico, a camada de poliolefina funcionalizada poderá ser constituída de um copolímero do etileno, de um epóxido insaturado, por exemplo, o metacrilato de glicidila, e  
15 eventualmente de um acrilato de alquila, o copolímero do etileno sendo eventualmente misturado com uma poliolefina.

De acordo com um outro exemplo, caso se tenha enxertado sobre o polímero fluorado, um epóxido insaturado, por exemplo, o metacrilato de glicidila, a camada de  
20 poliolefina funcionalizada poderá ser constituída de um copolímero do etileno, de um anidrido de ácido carboxílico, por exemplo, o anidrido maléico, e eventualmente de um acrilato de alquila, o copolímero do etileno sendo eventualmente misturado com uma poliolefina.

25 *Descreve-se a seguir mais detalhadamente o Tubo de multicamada, assim como todas as variantes possíveis.*

O Tubo de multicamada compreende (na ordem do interior para o exterior do tubo):

- . eventualmente uma camada  $C_1$  de um polímero fluorado;
- 30 . uma camada  $C_2$  de um polímero fluorado enxertado por

irradiação, eventualmente em mistura com um polímero fluorado;

. eventualmente uma camada  $C_3$  de ligante de adesão, essa camada  $C_3$  sendo diretamente ligada à camada  $C_2$  contendo o polímero fluorado enxertado por irradiação;

. uma camada  $C_4$  de uma poliolefina, diretamente ligada à camada  $C_3$  eventualmente ou à camada  $C_2$ ;

. eventualmente uma camada barreira  $C_5$  ;

. eventualmente uma camada barreira  $C_6$  de uma poliolefina.

A camada interna que está em contato com o fluido é seja a camada  $C_1$ , seja a camada  $C_2$ . Todas as camadas do tubo são, de preferência, concêntricas. O tubo é, de preferência, cilíndrica. De preferência, as camadas aderem entre elas em sua zona de contato respectivas (isto é, duas camadas sucessivas são diretamente ligadas uma à outra).

#### Vantagens do Tubo de multicamada

O Tubo de multicamada:

. apresenta uma resistência química face ao fluido transportado (via a camada  $C_1$  e/ou  $C_2$ );

. trava a migração dos contaminantes do meio externo para o fluido transportado;

. trava a migração dos contaminantes presentes na poliolefina da camada  $C_4$  e/ou da camada  $C_6$  para o fluido transportado;

. trava a migração do oxigênio ou dos aditivos presentes no fluido transportado em direção às camadas  $C_4$ .

#### A camada $C_1$ eventual

Essa camada compreende pelo menos um polímero fluorado (esse polímero fluorado não é modificado por enxerto por

irradiação). De preferência, o polímero fluorado é um PVDF homo- ou copolímero ou um copolímero à base de VDF e de TFE do tipo EFEP.

#### A camada C<sub>2</sub>

5           Essa camada compreende pelo menos um polímero fluorado enxertado por irradiação. O polímero fluorado enxertado por irradiação. O polímero fluorado enxertado por irradiação serve de ligante entre a camada de poliolefina e a camada de polímero fluorado. A camada C<sub>2</sub> é vantajosamente  
10 diretamente ligada à camada C<sub>1</sub>.

          O polímero fluorado modificado por enxerto por irradiação da camada C<sub>2</sub> pode ser utilizado sozinho ou eventualmente misturado com um polímero fluorado. A mistura compreende nesse caso em peso de 1 a 99%, vantajosamente de  
15 10 a 90%, de preferência de 10 a 50%, de polímero fluorado enxertado por irradiação para respectivamente de 99 a 1%, vantajosamente de 90 a 10%, de preferência de 50 a 90%, de polímero fluorado (não modificado por enxerto).

          Vantajosamente, o polímero fluorado modificado por  
20 enxerto, utilizado na camada C<sub>2</sub> e o polímero não modificado por enxerto por irradiação utilizado em C<sub>1</sub> e/ou em C<sub>2</sub> são de mesma natureza. Por exemplo, pode tratar-se de um PVDF modificado por enxerto por irradiação e de um PVDF não modificado.

#### 25 A camada C<sub>3</sub> eventual

          A camada C<sub>3</sub> que é disposta entre a camada C<sub>2</sub> e a camada C<sub>4</sub> tem por função reforçar a adesão entre essas duas camadas. Ela compreende um ligante de adesão, isto é, um polímero que melhora a adesão entre as camadas.

30           O ligante de adesão é, por exemplo, uma poliolefina é,

por exemplo, uma poliolefina funcionalizada eventualmente misturada com uma poliolefina. No caso de se utilizar uma mistura, esta compreende em peso de 1 a 99%, vantajosamente de 10 a 90%, de preferência de 50 a 90%, de poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, vantajosamente de 90 a 10%, de preferência de 10 a 50% de poliolefina. A poliolefina que é utilizada para a mistura com a poliolefina funcionalizada é, de preferência, um polietileno, pois esses dois polímeros apresentam uma boa compatibilidade. A camada C<sub>3</sub> pode também compreender uma mistura de duas ou várias poliolefinas funcionalizadas. Por exemplo, pode tratar-se de uma mistura de um copolímero do etileno e de um epóxido insaturado e eventualmente de um (met)acrilato de alquila e de um copolímero do etileno e de um (met)acrilato de alquila.

#### A camada C<sub>4</sub>

A camada C<sub>4</sub> compreende pelo menos uma poliolefina eventualmente em mistura com uma poliolefina funcionalizada.

No caso de uma mistura, esta compreende em peso de 1 a 99%, vantajosamente de 10 a 90%, de preferência de 10 a 50%, de poliolefina funcionalizada para respectivamente de 99 a 1%, vantajosamente de 90 a 10%, de preferência de 50 a 90%, de poliolefina. A poliolefina que é utilizada para a mistura com a poliolefina funcionalizada é de preferência um polietileno, pois esses dois polímeros apresentam uma boa compatibilidade.

De preferência, quando se utiliza uma poliolefina funcionalizada para a camada C<sub>4</sub> ou para a camada C<sub>3</sub> e que uma dessas camadas está em contato direto com a C<sub>2</sub>,

escolhe-se a poliolefinas funcionalizada, de modo que ela possua funções capazes de reagir com as funções enxertadas sobre o polímero fluorado. Assim, por exemplo, caso se tenha enxertado funções anidrido sobre o polímero fluorado, a poliolefina funcionalizada compreenderá vantajosamente funções epóxido ou hidróxi sobre o polímero fluorado, a poliolefina funcionalizada compreenderá vantajosamente funções anidrido.

A camada interna que está em contato com o fluido é seja a camada  $C_1$ , seja a camada  $C_2$ .

#### A camada barreira $C_5$ eventual

A função da camada barreira é de impedir a difusão de compostos químicos do exterior do tubo para o interior ou o inverso. Por exemplo, ela permite evitar a contaminação do fluido por contaminantes. O oxigênio e os produtos químicos como os hidrocarbonetos, por exemplo, são contaminantes. No caso mais específico dos gases, a umidade pode ser considerada como um contaminante.

A camada barreira pode ser em polímero barreira, como, por exemplo, o polidimetilceteno. O polidimetilceteno pode ser obtido pela pirólise do anidrido isobutírico tal como ela é considerada nos pedidos FR 2851562 e FR 2851562 que são incorporados no caso por referência. Um processo para chegar ao polidimetilceteno é o seguinte: a) se pré-aquece à pressão atmosférica entre 300 e 340 °C uma mistura que compreende 1 a 50% em volume de anidrido isobutírico para respectivamente 99 a 50% de um gás inerte; b) depois essa mistura é levada a uma temperatura compreendida entre 400 e 550 °C durante um tempo compreendido entre 0,05 e 10 s para se obter uma mistura de dimetilceteno, de gás inerte,

de ácido isobutírico e de anidrido isobutírico que não reagiu; c) a corrente precedente é resfriada para separar o dimetilceteno e o gás inerte do álcool isobutírico e do anidrido isobutírico; d) o dimetilceteno é absorvido em um  
5 solvente de tipo hidrocarboneto saturado ou insaturado, alifático ou alicíclico e substituído ou não substituído, depois se atrai a polimerização do dimetilceteno com o auxílio de um sistema de catálise catiônica solúvel nesse solvente e compreendendo um elemento de atração, um  
10 catalisador e um co-catalisador; e) no final da polimerização, elimina-se o dimetilceteno que não reagiu e separa-se o polidimetilceteno do solvente e dos restos do sistema de catálise. O catalisador pode ser, por exemplo,  $AlBr_3$ , o elemento de atração é, por exemplo, o cloreto de terciobutila e o o-cloranil é, por exemplo, o co-catalisador.

Para melhor a adesão da camada barreira  $C_5$ , uma camada de ligante de adesão é vantajosamente disposta entre a camada barreira  $C_5$  e a camada de poliolefina  $C_4$  e/ou a  
20 camada barreira  $C_5$  e a eventual camada de poliolefina  $C_6$ . O ligante de adesão é, por exemplo, um polímero funcionalizado que foi descrito mais acima. Por exemplo, pode tratar-se de uma poliolefina funcionalizada obtida por enxerto radicalar. Trata-se vantajosamente de uma  
25 poliolefina sobre a qual é enxertado um ácido carboxílico ou um anidrido de ácido carboxílico, por exemplo, o ácido (met)acrílico ou o anidrido maléico. Pode, portanto, tratar-se de um polietileno sobre o qual é enxertado o ácido (met)acrílico ou o anidrido maléico ou de um  
30 polipropileno sobre o qual é enxertado o ácido

(met)acrílico ou o anidrido maléico. Podem-se citar, por exemplo, as poliolefinas funcionalizadas comercializadas pela sociedade ARKEMA sob as referências OREVAC 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 5 18732, 18750, 18760, PP-C, CA100 ou pela sociedade UNIROYAL CHEMICAL sob a referência POLYBOND 1002 ou 1009 (polietileno sobre o qual é enxertado o ácido acrílico).

#### A camada C<sub>6</sub> eventual

O tubo pode eventualmente compreender uma camada C<sub>6</sub>, 10 compreendendo pelo menos uma poliolefina. As poliolefinas das camadas C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub> podem ser idênticas ou diferentes. A camada C<sub>6</sub> permite proteger mecanicamente o tubo (por exemplo, contra os choques sobre o tubo, quando é instalada), em particular proteger a camada C<sub>4</sub> ou a camada 15 barreira C<sub>5</sub>, quando esta está presente. Ela permite também reforçar mecanicamente o tubo inteiro, o que pode permitir reduzir as espessuras das outras camadas. Para isso, a camada C<sub>6</sub> pode compreender pelo menos um agente de reforço, como, por exemplo, uma carga mineral.

20 Graças a suas boas propriedades termomecânicas, o PEX é utilizado vantajosamente para a camada C<sub>4</sub> e/ou para a camada C<sub>6</sub>.

Cada uma das camadas do Tubo de multicamada, notadamente a ou as camadas de poliolefina pode conter 25 aditivos habitualmente utilizados em mistura com termoplásticos, por exemplo, antioxidantes, agentes lubrificantes, corantes, agentes de ignição, cargas minerais ou orgânicas, agentes antiestáticos, como, por exemplo, negro de carbono ou nanotubulações de carbono. O 30 tubo pode também compreender outras camadas, como, por

exemplo, uma camada externa isolante.

*Descrevem-se então diferentes formas de tubulação, de acordo com a invenção*

De acordo com uma primeira forma, o tubo compreende  
5 (na ordem interna para o exterior do tubo) uma camada C<sub>2</sub> e diretamente ligada a esta uma camada C<sub>4</sub>.

De acordo com uma segunda forma, o tubo compreende (na ordem interna para o exterior do tubo) uma camada C<sub>1</sub>, uma camada C<sub>2</sub> e diretamente ligada a esta uma camada C<sub>4</sub>.

10 De acordo com uma terceira forma, o tubo compreende (na ordem interna para o exterior do tubo) uma camada C<sub>1</sub>, uma camada C<sub>2</sub>, uma camada C<sub>3</sub> diretamente ligada à camada C<sub>2</sub>, uma camada C<sub>4</sub> diretamente ligada à camada C<sub>3</sub>, uma camada C<sub>5</sub> e uma camada C<sub>6</sub>.

15 Exemplo de tubulação de acordo com a terceira forma (melhor modo)

C<sub>1</sub> : PVDF homo- ou copolímero;

20 C<sub>2</sub> : PVDF homo- ou copolímero sobre o qual se enxertou por irradiação do anidrido maléico (de acordo com o processo descrito anteriormente);

C<sub>3</sub>: ligante de adesão, de preferência trata-se de uma poliolefina funcionalizada, possuindo funções capazes de reagirem com o anidrido maléico, eventualmente misturada com uma poliolefina. Vantajosamente, trata-se de uma  
25 poliolefina funcionalizada que possui funções epóxido ou hidróxi. Por exemplo, pode tratar-se de um copolímero do etileno, de um epóxido insaturado, por exemplo, o metacrilato de glicidila e eventualmente de um acrilato de alquila;

30 C<sub>4</sub> : polietileno, de preferência de tipo PEX;

C<sub>5</sub> : camada barreira;

C<sub>6</sub>.: polietileno, de preferência de tipo PEX.

De preferência, uma camada de ligante de adesão é disposta entre C<sub>5</sub> e C<sub>4</sub> e/ou entre C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>. De preferência, o  
5 ligante de adesão é uma poliolefinas funcionalizada.

#### **Espessura das camadas**

De preferência, as camadas C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub> apresentam, cada uma, uma espessura compreendida entre 0,01 e 30 mm, vantajosamente entre 0,05 e 20 mm, de preferência entre  
10 0,05 e 10 mm. As camadas de poliolefina C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>. Apresentam, de preferência, cada uma, uma espessura compreendida entre 0,1 e 10000 mm, vantajosamente entre 0,5 e 2000 mm, de preferência entre 0,5 e 1000 mm.

#### **Obtenção dos tubos**

15 O tubo pode ser fabricado pela técnica de co-extrusão. Essa técnica se baseia na utilização de tantas extrusoras, quantas forem as camadas a extrudar.

Quando a poliolefina da camada C<sub>4</sub> e/ou da eventual camada C<sub>6</sub> é um PEX de tipo B (reticulação por grupamentos  
20 silanos), começa-se por extrudar a poliolefina não reticulada. A reticulação é feita, mergulhando-se os tubos extrudadas em piscinas de água quente para atrair a reticulação. Com um PEX de tipo A (reticulação com o auxílio de um elemento de atração radicalar), a reticulação  
25 é feita com o auxílio de um elemento de tração radicalar que se ativa termicamente, quando da extrusão. Com um PEX de tipo C, começa-se por extrudar todas as camadas, depois se irradia o tubo toda para atrair a reticulação do polietileno. A irradiação é feita com o auxílio de um feixe  
30 de elétrons de 0,03 a 0,35 MGray.

A invenção se refere também ao processo de fabricação do Tubo de multicamada que tem pelo menos uma camada de PEX do tipo C, no qual:

5 . co-extrudam-se as diferentes camadas do Tubo de multicamada;

. depois se expõe o Tubo de multicamada assim formada a uma irradiação para reticular a ou as camadas de polietileno.

#### Utilização do tubo

10 O Tubo de multicamada pode ser utilizado para o transporte de diferentes fluidos.

O tubo é apropriado para o transporte de água, notadamente de água quente, em particular o transporte de água quente em rede. O tubo pode ser utilizado para o  
15 transporte de água quente de aquecimento (temperatura superior a 60 °C, até mesmo 90 °C). Um exemplo de aplicação interessante é aquela do aquecimento radiante pelo sol (teto solar) no qual o tubo utilizado para veicular a água quente é disposta sob o solo ou o teto. A água é aquecida  
20 por uma caldeira e veiculada através do tubo. Um outro exemplo é aquele no qual o tubo serve para veicular a água quente para um radiador. O tubo pode, portanto, ser utilizada para os sistemas de aquecimento de água por radiação. A invenção é também relativa a um sistema de  
25 aquecimento em rede, compreendendo o tubo da invenção.

A resistência química do tubo é adaptada a uma água contendo aditivos químicos (geralmente em pequenas quantidades, inferiores a 1%) que podem alterar as poliolefinas, notadamente o polietileno, sobretudo a  
30 quente. Esses aditivos podem ser agentes oxidantes, tais

como o cloro e o ácido hipocloroso, derivados clorados, água sanitária, ozônio,...

Para as aplicações nas quais a água circula é uma água potável, uma água destinada a aplicações médicas ou farmacêuticas ou um líquido biológico, é preferível ter uma camada de polímero fluorado não modificado como camada em contato com a água (camada  $C_1$ ). Os microorganismos (bactérias, germes, bolores, ...) têm pouca tendência a se desenvolver sobre um polímero fluorado, notadamente sobre o PVDF. Além disso, é preferível que a camada em contato com a água ou o líquido biológico seja uma camada de polímero fluorado não modificado que uma camada de polímero fluorado modificado para evitar a migração de monômero insaturado não enxertado (livre) na água ou no líquido biológico.

As propriedades barreiras do tubo a torna utilizável para o transporte de água nos terrenos poluídos, travando a migração dos contaminantes em direção ao fluido transportado. As propriedades barreiras são também úteis para evitar a migração do oxigênio na água (DIN 4726), o que pode ser nefasto no caso de o tubo ser utilizada para transportar a água quente de aquecimento (a presença de oxigênio é fonte de corrosão das peças em aço ou em ferro da instalação de aquecimento). Deseja-se também travar a migração dos contaminantes presentes na camada de poliolefina (antioxidantes, resíduos de polimerização, ...) para o fluido transportado.

Mais geralmente, o Tubo de multicamada é utilizável para o transporte de produtos químicos, notadamente aqueles capazes de degradar quimicamente as poliolefinas.

O Tubo de multicamada pode também ser utilizado para o

transporte de um gás, notadamente de um gás sob pressão. Quando a poliolefina é um polietileno de tipo PE80 ou um PE100, ele é notadamente adaptado para uma manutenção a pressões superiores a 1MPa, até mesmo superiores a 2MPa, até mesmo ainda superiores a 3MPa. O gás pode ser de diferente natureza. Pode tratar-se, por exemplo:

5 . de um hidrocarboneto gasoso (por exemplo, gás de cidade, um alceno gasoso, notadamente o etano, o propano, o butano, um alceno gasoso, notadamente o etileno, o propileno, o buteno);

. do nitrogênio;

. do hélio;

. do hidrogênio;

. do oxigênio;

15 . de um gás corrosivo ou capaz de degradar o polietileno ou o polipropileno. Por exemplo, pode tratar-se de um gás ácido ou corrosivo, tal como  $H_2S$  ou  $HCl$  ou  $HF$ .

Será mencionado também o interesse desses tubos para as aplicações ligadas à climatização nos quais o gás que circula é um criogênio. Pode tratar-se de  $CO_2$ , notadamente de  $CO_2$  supercrítico, de gás HFC ou HCFC. A camada  $C_1$  eventual ou bem a camada  $C_2$  resistem bem a esses gases, pois se trata de polímeros fluorados. De preferência, o polímeros fluorado das camadas  $C_1$  e  $C_2$  é o PVDF, pois  
20  
25  
resiste particularmente bem. É possível que o criogênio condensa em certos pontos do circuito de climatização e seja líquido. O Tubo de multicamada pode, portanto, também e aplicar ao caso em que o gás criogênio condensou sob a forma líquida.

30 [EXEMPLOS]

**Preparo do KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado**

Prepara-se uma mistura de PVDF KYNAR<sup>®</sup> 720 da sociedade ARKEMA e de 2% em massa anidrido maléico. Essa mistura é preparada, utilizando-se uma extrusora bi-  
5 parafuso que funciona a 230 °C e 150 rpm a uma vazão de 10 kg/h. O produto granulado assim preparado e ensacado em sacos estanques em alumínio, depois o oxigênio é eliminado com o auxílio de uma varredura com uma corrente de argônio. Esses sacos são em seguida irradiado por radiação gama  
10 (bomba de Cobalto 60) sob 0,3 MPa (aceleração de 10 MeV) durante 17 horas. Uma taxa de enxerto de 50% é determinado, essa taxa é verificada após uma etapa de solubilização na N-metil pirrolidona, depois precipitação em uma mistura água/ THF (50/50 em peso). O produto obtido após a operação  
15 de enxerto é então colocado sob vácuo durante uma noite a 139 °C para evacuar o anidrido maléico residual e o ácido fluorídrico liberado quando da irradiação. O teor final em anidrido maléico enxertado é de 1% (análise por espectroscopia infravermelha na faixa C=O para 1870 cm<sup>-1</sup>).

**20 Preparo de um Tubo de multicamada**

Fabrica-se um tubo que apresenta a seguinte estrutura com o auxílio da técnica de co-extrusão: KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado (300 µm)/LOTADER<sup>®</sup> AX8840 (100 µm)/PEX (2600 µm). A camada de PEX é a camada externa. O LOTADER exerce o  
25 papel de ligante de adesão entre o PVDF modificado e o PEX. Todas as camadas aderem entre elas na ordem indicada.

O tubo é obtido por co-extrusão de uma camada de polietileno modificado por grupamentos silanos (te de extrusão da ordem de 230 °C), de uma camada de LOTADER<sup>®</sup>  
30 AX8840 (temperatura de extrusão da ordem de 250 °C) e de

uma camada de um Kynar<sup>®</sup> 720 sobre o qual se enxertou por irradiação 1% em peso de anidrido maléico temperatura de extrusão da ordem de 250 °C). A extrusora utilizada é uma McNeil. A temperatura da cabeça de co-extrusão é de 265 °C e a temperatura da fileira é de 250 °C. A espessura respectiva das camadas é (para um tubo de diâmetro externo de 32 mm) de 2,6 mm de PEX, 100 µm de LOTADER<sup>®</sup> AX8840 e 300 µm de KYNAR<sup>®</sup> 720 modificado.

A camada de polietileno é obtida por extrusão de uma mistura mestre contendo 95% do grau BORPEX<sup>®</sup> ME 2510 de Borealis e de 5% de MB 51 de Borealis. A adesão entre as camadas 5 dias após a extrusão é medida a 50 N/cm. O tubo é colocada em um reservatório de água quente de 60 °C durante 72 horas para que haja formação do PEX. A taxa de gel obtido sobre o tubo é medida por uma técnica de dissolução a 75% de taxa de gel.

## REIVINDICAÇÕES

1. Tubo de multicamada, caracterizado pelo fato de compreender (na ordem do interior para o exterior do tubo):

. uma camada  $C_1$  de um polímero fluorado;

5 . uma camada  $C_2$  de um polímero fluorado na qual pelo menos um monômero insaturado é enxertado por irradiação, a camada  $C_2$  sendo misturada com um polímero fluorado;

. uma camada  $C_3$  de ligante de adesão, essa camada  $C_3$  sendo diretamente ligada à camada  $C_2$  contendo o polímero fluorado enxertado por irradiação; e

10 . uma camada  $C_4$  de uma poliolefina, em mistura com uma poliolefina funcionalizada, diretamente ligada à camada  $C_3$  ou ainda à camada  $C_2$ .

2. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 15 1, caracterizado pelo fato de ainda compreender uma camada barreira  $C_5$ .

3. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ainda compreender uma camada  $C_6$  de uma poliolefina.

20 4. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de compreender (na ordem do interior para o exterior do tubo) uma camada  $C_1$ , uma camada  $C_2$ , uma camada  $C_3$  diretamente ligada à camada  $C_2$ , uma camada  $C_4$  diretamente ligada à

25 camada  $C_3$ , uma camada  $C_5$  e uma camada  $C_6$ .

5. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato das camadas serem aderentes entre si em suas respectivas zonas de contato.

30 6. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de o polímero fluorado da camada C<sub>1</sub> e/ou da camada C<sub>2</sub> ser um polímero que tem em sua cadeia pelo menos um monômero escolhido dentre os compostos que contêm um grupo vinila capaz de se abrir para se polimerizar e que contêm, diretamente ligado a esse grupo vinila, pelo menos um átomo de flúor, um grupo fluoroalquila ou um grupo fluoroalcóxi.

7. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de o polímero fluorado da camada C<sub>1</sub> e/ou da camada C<sub>2</sub> ser um homo- ou copolímero do VDF contendo pelo menos 50% em peso de VDF ou ainda um EFEP.

8. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de o polímero fluorado sobre o qual é enxertado o monômero insaturado ser um homo- ou copolímero do VDF contendo pelo menos 50% em peso de VDF ou ainda um EFEP.

9. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato do monômero insaturado enxertado sobre o polímero fluorado possuir uma dupla ligação C=C bem como pelo menos um grupo funcional polar que pode ser um grupo funcional de ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, anidrido de ácido carboxílico, epóxido, éster de ácido carboxílico, silila, alcóxisilano, amido carboxílico, hidróxi ou isocianato.

10. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato do monômero insaturado enxertado sobre o polímero fluorado ser um ácido carboxílico

insaturado, tendo de 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, de preferência um anidrido.

11. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato do monômero insaturado que é enxertado, ser o ácido metacrílico, o ácido acrílico, o ácido maléico, o ácido fumárico, o ácido itacônico, o ácido citracônico, o ácido undecilênico, o ácido alilsuccínico, o ácido ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, o ácido 4-metil-ciclo-hex-4-eno-1,2-dicarboxílico, o ácido biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, o ácido  $\alpha$ -metilbicyclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, o undecilenato de zinco, de cálcio ou de sódio, o anidrido maléico, o anidrido itacônico, o anidrido citracônico, o anidrido dicloromaléico, o anidrido difluoromaléico, o anidrido itacônico, o anidrido crotônico, o acrilato ou o metacrilato de glicidila, o alil glicidil éter e vinilas silanos tal como vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil triacetoxisilano e  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetóxi-silano.

12. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato do ligante de adesão ser uma poliolefina funcionalizada eventualmente misturada com uma poliolefina.

13. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da poliolefina funcionalizada possuir grupos funcionais capazes de reagir com os grupos funcionais enxertados sobre o polímero fluorado, quando a camada C<sub>3</sub> está em contato direto com a camada C<sub>2</sub>.

14. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato da poliolefina funcionalizada possuir grupos funcionais capazes de reagir com os grupos 5 funcionais enxertados sobre o polímero fluorado, quando a camada C<sub>4</sub> está em contato direto com a camada C<sub>2</sub>.

15. Tubo de multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato da poliolefina da camada 10 C<sub>4</sub> e/ou da camada C<sub>6</sub> ser um polímero compreendendo majoritariamente os compostos etileno e/ou propileno.

16. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato da poliolefina ser um polietileno, homo- ou copolímero ou um polipropileno, homo- 15 ou copolímero.

17. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato da poliolefina ser um PEX ou polietileno de ligação cruzada.

18. Tubo de multicamada caracterizado pelo fato de 20 compreender (na ordem do interior para o exterior do tubo):

- . uma camada C<sub>1</sub> de um PVDF homo- ou copolímero;
- . uma camada C<sub>2</sub> de um PVDF homo- ou copolímero sobre o qual enxerta-se por irradiação o anidrido maléico;
- . uma camada C<sub>3</sub> de ligante de adesão;
- 25 . uma camada C<sub>4</sub> de polietileno, de preferência de tipo PEX;
- . uma camada barreira C<sub>5</sub>; e
- . uma camada C<sub>6</sub> de polietileno, de preferência de tipo PEX.

30 19. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação

18, caracterizado pelo fato de uma camada de ligante de adesão ser disposta entre C<sub>5</sub> e C<sub>4</sub> e/ou entre C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>.

20. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizado pelo fato das camadas aderirem 5 entre elas em suas zonas de contato respectivas.

21. Tubo de multicamada, de acordo com uma das reivindicações 18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato de o ligante de adesão ser uma poliolefina funcionalizada, possuindo grupos funcionais capazes de reagir com o 10 anidrido maléico, eventualmente misturada com uma poliolefina.

22. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato da poliolefina funcionalizada possuir grupos funcionais de epóxido ou hidróxi.

15 23. Tubo de multicamada, de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizado pelo fato da poliolefina funcionalizada ser um copolímero do etileno, um epóxido insaturado, por exemplo, o metacrilato de glicidila, e eventualmente um acrilato de alquila.

20 24. Uso do tubo definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de ser para o transporte de água, notadamente água quente, de produtos químicos ou um gás.

25 25. Uso do tubo definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de ser para veicular água quente em um sistema de aquecimento radiante sob o solo ou para veicular água quente para um elemento 30 radiante.

26. Uso do tubo definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de ser empregado em sistemas de aquecimento por radiação.

5 27. Uso, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato do gás ser um hidrocarboneto gasoso, nitrogênio, hélio, hidrogênio, oxigênio, um gás corrosivo ou capaz de degradar o polietileno, ou polipropileno ou um criogênio.

10 28. Processo de fabricação de um tubo de multicamada definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de ter pelo menos uma camada de PEX de tipo C, onde:

15 . se co-extrudam as diferentes camadas do tubo de multicamada; e

. se expõe o tubo de multicamada formado à irradiação para reticular a ou as camadas de polietileno.

20 29. Sistema de aquecimento por radiação, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um tubo definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23.

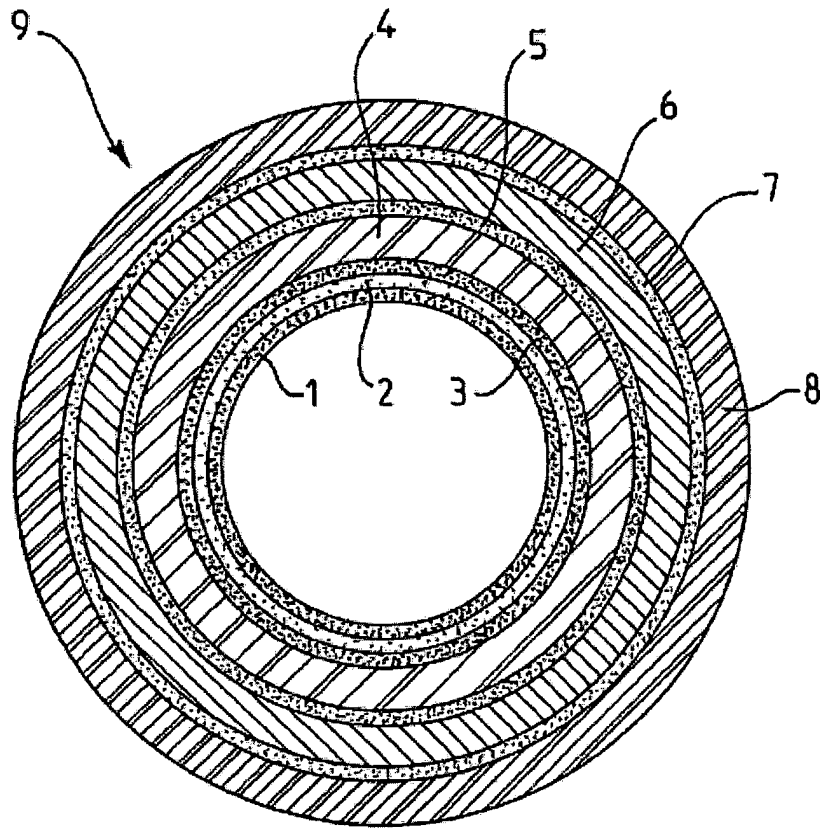


FIG.1

TUBO DE MULTICAMADA, USO E PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO MESMO  
E SISTEMA DE AQUECIMENTO POR RADIAÇÃO

A invenção é relativa a um Tubo de multicamada compreendendo (na ordem do interior para o exterior do tubo): Eventualmente uma camada  $C_1$  de um polímero fluorado; uma camada  $C_2$  de um polímero fluorado sobre o qual é enxertado por irradiação pelo menos um monômero insaturado, eventualmente misturado com um polímero fluorado; eventualmente uma camada  $C_3$  de ligante de adesão, essa camada  $C_3$  sendo diretamente ligada à camada  $C_2$  contendo o polímero fluorado enxertado por irradiação; uma camada  $C_4$  de uma poliolefina, eventualmente em mistura com uma poliolefina funcionalizada, diretamente ligada à camada  $C_3$  eventual ou à camada  $C_2$ ; eventualmente uma camada barreira  $C_5$ ; eventualmente uma camada barreira  $C_6$  de uma poliolefina.