



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

**(11) PI 0504833-8 B1**

**(22) Data do Depósito: 27/10/2005**

**(45) Data de Concessão: 22/11/2016**



---

**(54) Título:** FLUORCOPOLÍMERO, MÉTODO PARA A SUA PRODUÇÃO E LAMINADO INCLUINDO O REFERIDO FLUORCOPOLÍMERO"

**(51) Int.Cl.:** C08L 15/02

**(30) Prioridade Unionista:** 19/04/2005 JP 2005-121575, 28/10/2004 JP 2004-314179

**(73) Titular(es):** ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

**(72) Inventor(es):** ATSUSHI FUNAKI, HIROKI KAMIYA, SHIGERU AIDA, TOSHIYUKI CHISAKA

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "FLUORCO-  
POLÍMERO, MÉTODO PARA A SUA PRODUÇÃO E LAMINADO INCLU-  
INDO O REFERIDO FLUORCOPOLÍMERO".**

A presente invenção refere-se a um fluorcopolímero e suas aplicações.

5 Os fluorpolímeros tais como um politetrafluoretileno, um copolí-  
mero de tetrafluoretileno/perflúor(alquil vinil éter) e um copolímero de etile-  
no/tetrafluoretileno, são usados em vários campos, tais como indústrias de  
semicondutores e indústria automobilística.

Os fluorpolímeros são excelentes no que tange as propriedades  
10 de resistência ao calor, resistência química, resistência ao tempo, de barre-  
ra gasosa, etc., mas a sua adesão a outros materiais é inadequada. Por e-  
xemplo, a fim de permitir que se liguem a resinas sintéticas, metais, óxidos  
metálicos, vidro, cerâmicas, etc., é comum empregar, por exemplo, um mé-  
todo no qual a superfície dos fluorpolímeros é submetida a tratamento de  
15 descarga corona ou tratamento de cauterização com sódio, e a seguir é apli-  
cado um adesivo para a ligação. Tal método de ligação tem desvantagens  
tais como o processo é complicado e a produtividade é baixa e é desejado  
desenvolver um fluorpolímero que possa ser ligado a outros materiais atra-  
vés de um processo mais simples.

20 Como um método para a formação de um filme de revestimento  
de um fluorpolímero sobre a superfície de um substrato metálico, pode ser  
mencionado, por exemplo, um método no qual são preliminarmente forma-  
das irregularidades sobre a superfície do substrato metálico, através de, por  
exemplo, jateamento de areia, a seguir é aplicado um iniciador e a seguir as  
25 partículas de um fluorpolímero são depositadas sobre ele e a seguir o fluor-  
polímero é fundido numa temperatura de pelo menos o ponto de fusão do  
fluorpolímero. Em cada caso, é também desejado desenvolver um fluorpolí-  
mero com excelente adesão ao substrato metálico, etc., sem requerer um  
iniciador, com vista à redução de custos e melhoria da produtividade.

30 Em anos recentes, foram estudados um laminado de um fluorpo-  
límero e uma poliamida como um material para, por exemplo, mangueiras de  
combustível ou tanques de combustível para automóveis. Em tal aplicação, é

requerido que uma camada de um fluorpolímero esteja firmemente ligada a uma camada de uma poliamida. O método de ligação pode ser, por exemplo, um no qual é aplicado um adesivo, conforme o caso requeira, a um tubo de um fluorpolímero tendo vários grupos funcionais adesivos introduzidos na  
5 superfície por tratamento de superfície através de um método tal como tratamento químico, tratamento de descarga corona ou tratamento de descarga por plasma, e a seguir, uma poliamida é extrudada e laminada sobre o exterior do tubo de fluorpolímero. Entretanto, tal método de ligação tem desvantagens tais como o processo é complicado e a produtividade é baixa. Assim  
10 sendo, é desejado desenvolver um fluorpolímero, pelo qual possa ser formado um laminado através de um método simples tais como co-extrusão, sem requerer o tratamento da superfície da camada do fluorpolímero.

Como tal fluorpolímero, o documento JP-A-11-193312 revela um fluorcopolímero contendo unidades repetitivas baseadas em anidrido maléico. Tal fluorpolímero apresenta excelente adesão a outros materiais, mas a  
15 capacidade de polimerização do anidrido maléico com um fluormonômero não é suficiente. Assim sendo, na produção do fluorcopolímero, foi necessário empregar um método de polimerização especial. Através de tal método de polimerização, não foi possível necessariamente obter um fluorpolímero  
20 adequado para várias aplicações.

Nos Exemplos da Patente do Reino Unido No. 1087999 é descrito um fluorcopolímero que contém unidades repetitivas baseadas em tetrafluoretileno/unidades repetitivas baseadas em isobutileno/ unidades repetitivas baseadas em benzoato de vinila/ unidades repetitivas baseadas em ácido  
25 itacônico. Tal fluorcopolímero apresentou excelente adesão a metais, mas a sua temperatura de amolecimento era baixa a 100 °C e a resistência ao calor foi inadequada.

A patente U.S. 3.445.454 revela um copolímero de etileno/tetrafluoretileno contendo unidades repetitivas baseadas em tetrafluoretileno/unidades repetitivas baseadas em etileno/unidades repetitivas baseadas em ácido itacônico. Entretanto, tal copolímero de etileno/tetrafluoretileno  
30 era inadequado no que tange a resistência ao calor e a resistência mecânica

tal como resistência à rachadura por tensão.

O documento JP-A-2004-277689 revela um polímero contendo unidades repetitivas baseadas em tetrafluoretileno/unidades repetitivas baseadas em fluormonômero/unidades repetitivas baseadas em anidrido itacônico. Entretanto, através de tal combinação de monômeros, a capacidade de polimerização foi algumas vezes inadequada.

Um objetivo da presente invenção é o de fornecer um fluorcopolímero que foi desejado desenvolver sob as condições descritas acima, e que tenha excelentes propriedades de resistência ao calor, resistência química, resistência ao tempo e de barreira a combustível e também tenha excelente adesão a resinas termoplásticas ou a vários substratos.

A presente invenção fornece um fluorcopolímero que contém unidades repetitivas (a) baseadas em tetrafluoretileno e/ou clorotrifluoretileno, unidades repetitivas (b) baseadas em monômero de hidrocarboneto cíclico tendo um grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico e unidades repetitivas (c) baseadas em outro monômero (excluindo o tetrafluoretileno, o clorotrifluoretileno e o monômero de hidrocarboneto cíclico), no qual as unidades repetitivas (a) são de 50 a 99,89 % em mol, as unidades repetitivas (b) são de 0,01 a 5 % em mol e as unidades repetitivas (c) são de 0,1 a 49,99 % em mol, baseado na quantidade molar total das unidades repetitivas (a), (b) e (c), e que tem uma vazão volumétrica de 0,1 a 1000 mm<sup>3</sup>/seg.

Além disso, a presente invenção fornece um laminado constituído por uma camada do tal fluorcopolímero e uma camada de uma resina termoplástica, diferentemente de fluorcopolímero diretamente laminadas uma sobre a outra e um produto revestido, compreendendo um substrato tendo uma superfície revestida com o fluorcopolímero.

O fluorcopolímero da presente invenção tem excelente adesão a, por exemplo, resinas, metais, óxidos metálicos, vidro e cerâmica e tem também excelentes propriedades de resistência ao calor, resistência química, resistência ao tempo e de barreira a combustível.

Além disso, o fluorcopolímero da presente invenção tem exce-

lente co-extrudabilidade com uma resina termoplástica que não o fluorcopolímero. O laminado tendo o fluorcopolímero obtido e a tal resina termoplástica diretamente laminada, tem excelentes propriedades de ligação interlaminar e propriedades de barreira a combustível.

5 O fluorcopolímero da presente invenção tem excelente adesão a um substrato, como por exemplo, metal, vidro, cerâmica ou uma resina e é capaz de apresentar um produto revestido tendo um filme de revestimento do fluorcopolímero sobre a sua superfície, sem o uso de um iniciador. Tal produto revestido terá, por exemplo, excelentes propriedades de resistência  
10 ao calor, resistência química, resistência à corrosão, resistência a óleo, resistência ao tempo resistência à abrasão, e lubrificantes.

O fluorcopolímero da presente invenção contém unidades repetitivas (a) baseadas em tetrafluoretileno (daqui por diante referido como TFE) e/ou clorotrifluoretileno (daqui por diante referido como CTFE), unidades repetitivas (b) baseadas em monômero de hidrocarboneto cíclico tendo um  
15 grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico e unidades repetitivas (c) baseadas em outro monômero (excluindo o TFE, o CTFE e o monômero de hidrocarboneto cíclico).

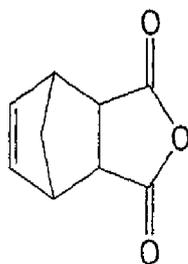
No fluorcopolímero da presente invenção, as unidades repetitivas (a) são de 50% a 99,89 % em mol, as unidades repetitivas (b) são de  
20 0,01 a 5% em mol e as unidades repetitivas (c) são de 0,1 a 49,99%, baseado na quantidade molar total das unidades repetitivas (a), (b) e (c). Preferencialmente, as unidades repetitivas (a) são de 50% a 99,47 % em mol, as unidades repetitivas (b) são de 0,03 a 3% em mol e as unidades repetitivas (c) são de 0,5 a 49,97% mais preferencialmente, as unidades repetitivas (a) são  
25 de 50% a 98,95% em mol, as unidades repetitivas (b) são de 0,05 a 2% em mol e as unidades repetitivas (c) são de 1 a 49,95%. Quando as unidades repetitivas (a), (b) e (c) estão dentro de tais faixas de % em mol, o fluorcopolímero apresenta excelentes resistência ao calor e resistência química. Além  
30 disso, quando a % em mol das unidades repetitivas (b) situa-se dentro de tal faixa, o fluorcopolímero apresenta excelente adesão a uma resina termoplástica que não o fluorcopolímero ou a um substrato. Quando a % em mol

das unidades repetitivas (c) situa-se dentro de tal faixa, o fluorcopolímero apresenta excelente moldabilidade e também excelentes propriedades mecânicas tal como resistência à rachadura por tensão.

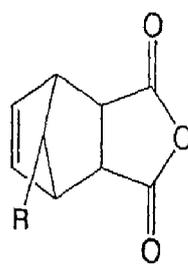
Na presente invenção "o monômero de hidrocarboneto cíclico tendo um grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico" (daqui por diante referido simplesmente como um monômero de hidrocarboneto cíclico) é um composto polimerizável que é um hidrocarboneto cíclico constituído por pelo menos um anel de 5 membros ou um anel de 6 membros e que tem um grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico. Como o hidrocarboneto policíclico, é preferido um hidrocarboneto cíclico tendo pelo menos um hidrocarboneto cíclico em ponte. A saber, o preferido é um hidrocarboneto cíclico tendo tal hidrocarboneto policíclico em ponte, um hidrocarboneto cíclico tendo pelo menos dois hidrocarbonetos policíclicos em ponte condensados ou um hidrocarboneto cíclico tendo um hidrocarboneto policíclico em ponte condensado com outro hidrocarboneto cíclico. Além disso, este monômero de hidrocarboneto cíclico tendo pelo menos um grupo insaturado polimerizável endocíclico, isto é, pelo menos um grupo insaturado polimerizável presente dentre os átomos de carbono que constituem o anel de hidrocarboneto. Este monômero de hidrocarboneto cíclico tem ainda um grupo de anidrido dicarboxílico (-CO-O-CO-) e o grupo de anidrido dicarboxílico pode estar ligado a dois átomos de carbono consistindo o anel de hidrocarboneto ou pode estar ligado a dois átomos de carbono fora do anel. Preferencialmente, o grupo de anidrido dicarboxílico encontra-se ligado a dois átomos de carbono que são os átomos de carbono que constituem o anel do hidrocarboneto cíclico acima e que são adjacentes uns aos outros. Além disso, em lugar de átomos de hidrogênio, podem estar ligados átomos de halogênio, grupos alquila, grupos alquila halogenados ou outros substituintes aos átomos de carbono que constituem o anel do hidrocarboneto cíclico.

Como seus exemplos específicos, são preferidos aqueles representados pelas fórmulas (1) a (8). Aqui, nas fórmulas (2), (5) a (8), R é um grupo C<sub>1-6</sub> alquila inferior, um átomo de halogênio selecionado de um átomo

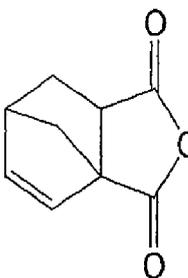
de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo ou um grupo alquila halogenado tendo átomos de hidrogênio no grupo de alquila inferior acima substituídos por átomos de halogênio.



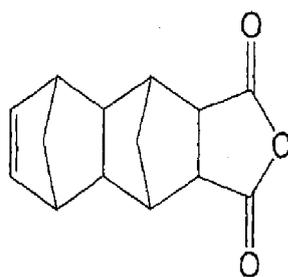
Fórmula (1)



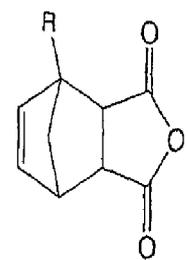
Fórmula (2)



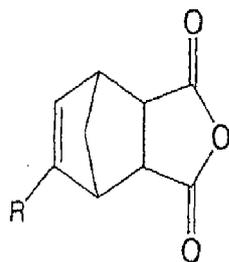
Fórmula (3)



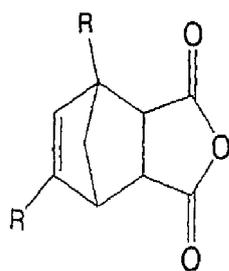
Fórmula (4)



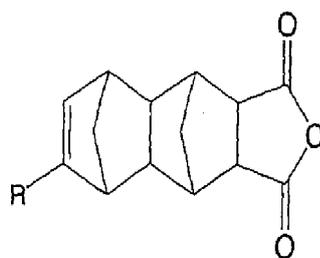
Fórmula (5)



Fórmula (6)



Fórmula (7)



Fórmula (8)

Como o monômero de hidrocarboneto cíclico acima, os preferidos são anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico representado pela fórmula (1) (daqui por diante referido com NAH) e os monômeros de hidrocarbonetos cíclicos das fórmulas (2) e (5) a (8), nas quais R é um grupo metila. O mais preferido é o NAH.

Os monômeros de hidrocarbonetos cíclicos das fórmulas (1) a (8) acima são compostos por si próprios conhecidos e podem ser facilmente produzidos através, por exemplo, de um método de aquecimento do ciclo-pentadieno e anidrido maléico na ausência de um catalisador ou um método descrito no documento JP-A-6-73043. Além disso, podem ser empregados monômeros de hidrocarbonetos cíclicos disponíveis comercialmente.

Quando for empregado o monômero de hidrocarboneto cíclico mencionado acima para a produção do fluorcopolímero da presente invenção, o fluorcopolímero contendo unidades repetitivas (b) pode ser facilmente produzido sem o uso de um método de polimerização especial que é requerido no caso onde é empregado o anidrido maléico conforme descrito no do-

cumento JP-A-11-193312.

Como outros monômeros, podem ser mencionados, por exemplo, fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno (daqui por diante referido como VdF), trifluoretileno, hexafluorpropileno (daqui por diante referido como HFP),  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$  (no qual  $\text{R}^{\text{f1}}$  é um grupo  $\text{C}_{1-10}$  perfluoralquila que pode conter um átomo de oxigênio entre os átomos de carbono e  $\text{X}^1$  é um átomo de halogênio ou um grupo hidroxila),  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f2}}\text{SO}_2\text{X}^1$  (no qual  $\text{R}^{\text{f2}}$  é um grupo  $\text{C}_{1-10}$ perfluoralquileno que pode conter um átomo de oxigênio entre átomos de carbono),  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f2}}\text{CO}_2\text{X}^1$  (no qual  $\text{R}^{\text{f2}}$  é conforme definido  
 5 acima e  $\text{X}^2$  é um átomo de hidrocarboneto ou um grupo  $\text{C}_{1-3}$  alquila),  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$  (no qual  $p$  é 1 ou 2),  $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$  (no qual cada um de  $\text{X}^3$  e  $\text{X}^4$  que são independentes um do outro, é um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor e  $q$  é um número inteiro de 2 a 10), perflúor(2-metileno-4-metil-1,3-dioxolano), uma  $\text{C}_{2-4}$  olefina tais como etileno, propileno ou isobuteno, um éster vinílico tal como acetato de vinila e um vinil éter tal como etil vinil éter ou cicloexil vinil éter podem, por exemplo, ser mencionados. Os tais outros monômeros podem ser usados sozinhos ou podem ser usados dois ou mais deles em combinação.

$\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$  pode ser, por exemplo,  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ ,  
 20  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ , ou  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ . Ele é preferencialmente o  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ .

$\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$  pode ser, por exemplo,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  ou  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ . Ele é preferencialmente o  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$  ou  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ .

25 Como tal outro monômero, o preferido é pelo menos um membro selecionado do grupo constituído por VdF, HFP,  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$ , etileno, propileno e acetato de vinila e mais preferido é pelo menos um membro selecionado do grupo constituído por HFP,  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ , etileno e  $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$ . O mais preferido é HFP ou  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$ .

30 Exemplos específicos preferidos para o fluorcopolímero da presente invenção incluem copolímero de TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ /NAH, um copolímero de TFE/HFP/NAH, um copolímero de TFE/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ /

HFP/NAH, um copolímero de TFE/VdF/NHA, um copolímero de TFE/CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>F/NAH/etileno, um copolímero de TFE/ CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F/NAH/etileno, um copolímero de CTFE/ CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F/NAH/etileno, um copolímero de CTFE/ CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F/NAH/etileno e um copolímero de CTFE/  
5 CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F/NAH/etileno.

O ponto de fusão do fluorcopolímero da presente invenção é preferencialmente de 150 a 320 °C, mais preferencialmente de 200 a 310 °C. Quando o ponto de fusão situa-se dentro desta faixa, o fluorcopolímero apresenta excelente co-extrudabilidade com uma resina termoplástica. O ponto  
10 de fusão é preferencialmente ajustado selecionando-se adequadamente a proporção das unidades repetitivas (a), (b) e (c) dentro das faixas mencionadas acima.

O fluorcopolímero da presente invenção tem preferencialmente, como um grupo terminal de polímero, um grupo funcional adesivo tais como  
15 um grupo éster, um grupo carbonato, um grupo hidroxila, um grupo carboxila, um grupo de fluoreto de carbonila, ou um resíduo de anidrido de ácido, o qual terá excelente adesão a uma resina termoplástica ou a um substrato. Tal grupo terminal de polímero tendo um grupo funcional adesivo é preferencialmente introduzido selecionando-se adequadamente o iniciador de poli-  
20 merização por radicais, um agente de transferência de cadeia ou similares no momento da preparação do fluorcopolímero.

A vazão volumétrica (daqui por diante referida como o valor Q) do fluorcopolímero da presente invenção é de 0,1 a 1000 mm<sup>3</sup>/seg. O valor de Q é um índice mostrando a fluidez do fundido do fluorcopolímero e será  
25 uma indicação do peso molecular. Quanto maior o valor de Q, menor o peso molecular e quanto menor o valor de Q, maior o peso molecular. O valor de Q na presente invenção é a taxa de extrusão do fluorcopolímero quando ele é extrudado através de um orifício tendo um diâmetro de 2,1 mm e um comprimento de 8 mm sob uma carga de 7 kg numa temperatura 50 °C acima do  
30 ponto de fusão do fluorcopolímero, usando-se um medidor de fluxo da Shimadzu Corporation. Se o valor de Q for muito pequeno, a formação por extrusão tende a ser difícil, e se ele for muito grande, a resistência mecânica

do fluorcopolímero tende a se deteriorar. O valor de Q do fluorcopolímero da presente invenção é preferencialmente de 5 a 500 mm<sup>3</sup>/seg, mais preferencialmente de 10 a 200 mm<sup>3</sup>/seg.

O método de produção do fluorcopolímero da presente invenção não é particularmente limitado e pode ser empregado um método de polimerização por radicais empregando um iniciador de polimerização por radicais. A saber, o fluorcopolímero da presente invenção é produzido preferencialmente por copolimerização por radicais do TFE e/ou do CTFE, do monômero de hidrocarboneto cíclico e de outro monômero.

O método de polimerização pode ser, por exemplo, polimerização em massa, polimerização em solução empregando um solvente orgânico tal como um hidrocarboneto fluorado, um hidrocarboneto clorado, um clorohidrocarboneto fluorado, um álcool ou um hidrocarboneto, polimerização em suspensão empregando um meio aquoso e, se necessário, um solvente orgânico adequado ou polimerização em emulsão empregando um meio aquoso e um emulsificador. A polimerização em solução é particularmente preferida.

Como um método de produção de fluorcopolímero da presente invenção, é preferido efetuar a copolimerização por radicais do TFE e /ou do CTFE, do monômero de hidrocarboneto cíclico e do outro monômero na presença de um solvente orgânico e de um iniciador de polimerização por radicais.

O iniciador de polimerização por radicais é preferencialmente um iniciador de polimerização por radicais pelo qual a temperatura na qual a meia-vida é de 10 horas, é de 0 a 100°C, mais preferencialmente de 20 a 90°C. Seus exemplos específicos incluem um composto azo tal como azobisisobutironitrila, um peróxido de diacila sem flúor tal como peróxido de isobutirila, peróxido de octanoíla, peróxido de benzoíla ou peróxido de lauroíla, um peróxi dicarbonato tal como diisopropilperoxi dicarbonato ou peróxi dicarbonato de di-n-propila, um peróxi éster tal como peróxi pivalato de terc-butíla, peróxi isobutirato de terc-butíla ou peróxi acetato de terc-butíla, um peróxido de diacila fluorado tal como um composto representado por  $(Z(CF_2)_n(COO)_2$

(em que Z é um átomo de hidrogênio, um átomo de flúor, ou um átomo de cloro e r é um número inteiro de 1 a 10) e um peróxido inorgânico tal como persulfato de potássio, persulfato de sódio ou persulfato de amônio.

Na presente invenção, é preferido usar um agente de transferência de cadeia a fim de controlar o valor de Q do fluorcopolímero. O agente de transferência de cadeia pode ser, por exemplo, um álcool tal como metanol ou etanol, um clorofluorhidrocarboneto tal como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluorpropano ou 1,1-dicloro-1-fluoretano ou um hidrocarboneto tal como pentano, hexano ou ciclohexano. Como um agente de transferência de cadeia para introduzir um grupo funcional adesivo no terminal de polímero do fluorcopolímero, pode ser mencionado, por exemplo, ácido acético, anidrido acético, acetato de metila, etileno glicol ou propileno glicol.

As condições de polimerização na presente invenção não são particularmente limitadas. A temperatura de polimerização é preferencialmente de 0 a 100 °C, mais preferencialmente de 20 a 90 °C. A pressão de polimerização é preferencialmente de 0,1 a 10 mPa, mais preferencialmente de 0,5 a 3 mPa. O tempo de polimerização é preferencialmente de 1 a 30 horas.

Durante a polimerização, a concentração do monômero de hidrocarboneto cíclico é preferencialmente de 0,01 a 5 % em mol, mais preferencialmente de 0,1 a 3 % em mol, na máxima preferência de 0,1 a 1 % em mol, baseado em todos os monômeros. Se a concentração do monômero de hidrocarboneto cíclico for muito alta, a taxa de polimerização tende a ser baixa. Quando ela estiver dentro da faixa acima, a taxa de polimerização não diminuirá durante a produção e o fluorcopolímero terá excelente adesão. Durante a polimerização, é preferido manter a concentração de monômero de hidrocarboneto cíclico dentro de tal faixa através do suprimento contínuo ou intermitente do monômero de hidrocarboneto cíclico à autoclave de polimerização numa quantidade correspondente à quantidade consumida, conforme ela é consumida pela polimerização.

O laminado da presente invenção inclui uma camada do fluorcopolímero e uma camada de resina termoplástica que não o fluorcopolímero,

que são diretamente laminadas uma sobre a outra. Para a laminação do fluorcopolímero e da resina termoplástica, é preferido empregar um método de formação por fusão. Um método de co-extrusão é mais preferido, uma vez que é excelente em produtividade. Um método de co-extrusão é um método  
5 para obtenção de um laminado com pelo menos duas camadas na forma de filmes ou tubos. Os fundidos saindo dos orifícios de descarga de duas ou mais extrusoras entrarão em contato num estado fundido e serão formados como um laminado enquanto passam através de um molde. Para tal co-extrusão, o fluorcopolímero e a resina termoplástica têm temperaturas de  
10 formação próximas uma da outra. A temperatura de extrusão é determinada dependendo dos pontos de fusão, das temperaturas de decomposição, etc. do fluorcopolímero e da resina termoplástica. A temperatura do parafuso é preferencialmente de 100 a 400°C e a temperatura do molde é preferencialmente de 150 a 400 °C. A velocidade de rotação do parafuso não é particu-  
15 larmente limitada, mas é preferencialmente de 10 a 200 rpm/min. O tempo de retenção do fluorcopolímero na extrusora é preferencialmente de 1 a 20 minutos.

A resina termoplástica que não o do fluorcopolímero, a ser usada para a co-extrusão com o fluorcopolímero da presente invenção pode ser,  
20 por exemplo, um poliéster tal como um tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno ou naftalato de polibutireno, uma poliamida tais como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 11, poliamida 12, ou poliamida MXD6 (poliamida semi-aromática), uma poliolefina tal como polietileno ou polipropileno, um acetato de polivinila, um poli(etileno/acetato de vinila), um álcool polivinílico, u m poli(etileno/álcool vinílico), um poliestireno, um cloreto de polivinilideno, uma poliacrilonitrila, um polioximetileno, um sulfeto de polifenileno, um polifenileno éter, um policarbonato, uma poliamida-imida, uma poliéter-imida, uma polissulfona ou um polialilato.

30 O produto revestido da presente invenção compreende um substrato tendo sua superfície revestida com o fluorcopolímero. O substrato pode ser, por exemplo, um material orgânico tal como uma resina termoplástica

outra que não o fluorcopolímero acima, um material metálico tais como ferro, aço inoxidável, cobre, bronze, alumínio, níquel, uma liga de magnésio ou titânio, ou um material inorgânico tal como vidro ou cerâmica.

Como o método para revestimento do substrato, pode ser empregado, por exemplo, um método de revestimento com pó eletrostático, um método de moldagem rotacional, um método de formação por pulverização, um método de revestimento por imersão em fluido, um método de dispersão ou um método de fundição com solvente. No método de revestimento com pó eletrostático, é preferido que seja aplicada uma alta voltagem negativa ao pó do fluorcopolímero para eletrificá-lo e depositá-lo sobre a superfície do substrato, a seguir o fluorcopolímero depositado é aquecido e fundido numa temperatura de pelo menos a temperatura de fusão e mais baixa do que o ponto de decomposição do fluorcopolímero de 5 minutos a 1 hora para formar um filme de revestimento sobre a superfície do substrato do fluorcopolímero tendo uma espessura predeterminada. No método de moldagem rotacional, é preferido que um pó do fluorcopolímero seja colocado dentro de um substrato cilíndrico ou na forma de uma lata e enquanto o substrato é girado, o substrato é aquecido a uma temperatura de pelo menos o ponto de fusão e menor do que o ponto de decomposição do fluorcopolímero de 5 minutos a 1 hora para fundir o fluorcopolímero para formar assim um filme de revestimento de fluorcopolímero tendo uma espessura uniforme sobre a superfície interna do substrato.

No método de formação por pulverização, é preferido que um fluorcopolímero semifundido seja pulverizado sobre um substrato preaquecido por meio de um pulverizador de pó para formar assim um filme de revestimento de fluorcopolímero sobre a superfície do substrato.

No método de revestimento por imersão fluidizada, é preferido que um pó do fluorcopolímero seja colocado num recipiente tendo um fundo feito de uma placa porosa permeável ao ar, o pó é fluidizado passando-se um gás através da placa porosa e, neste leito fluidizado, um substrato aquecido a uma temperatura de pelo menos o ponto de fusão e menor do que o ponto de decomposição do fluorcopolímero é imerso de 1 minuto a 1 hora

para formar assim um filme de revestimento uniforme de fluorcopolímero sobre a superfície do substrato.

No método de dispersão, é preferido que um pó fino do fluorcopolímero seja suspenso em água ou num solvente ou disperso num líquido, tal suspensão ou dispersão é pulverizada sobre um substrato, seguido de evaporação da água ou solvente para formar uma camada de deposição de pó uniforme, que é então aquecida e fundida a uma temperatura de pelo menos a temperatura do ponto de fusão e menor do que o ponto de decomposição do fluorcopolímero de 1 minuto a 1 hora para formar assim um filme de revestimento de fluorcopolímero sobre a superfície do substrato.

No caso onde o fluorcopolímero puder ser dissolvido num solvente, é também preferido aplicá-lo sobre a superfície de um substrato, por exemplo, por fundição ou imersão para formar um filme de revestimento de fluorcopolímero.

É preferido também que a superfície do substrato seja pré-tratada a fim de melhorar a adesão. Tal pré-tratamento pode ser, por exemplo, tratamento por jateamento de areia, tratamento com fosfato, tratamento com ácido clorídrico ou tratamento com ácido sulfúrico.

A presente invenção será descrita agora com referência aos Exemplos (Exemplos 1 a 3, 6 e 7) e Exemplos Comparativos (Exemplos 4 e 5). Entretanto, deve ser entendido que a presente invenção não é de nenhum modo restringida por eles. Além disso, a resistência adesiva, a constante de permeação de combustível e o teor de NAH foram medidos através dos seguintes métodos.

#### 25 Resistência Adesiva (unidade: N/cm)

Um filme de fluorcopolímero tendo uma espessura de 100  $\mu\text{m}$  e um filme de poliamida tendo uma espessura de 100  $\mu\text{m}$ , uma folha de cobre, uma folha de alumínio ou um filme de poliamida, foram colocados juntos e unidos por fusão por meio de um selador térmico (fabricado por Fuji Impulse Co., Ltd.) num nível de aquecimento 9 (temperatura final: 280  $^{\circ}\text{C}$ ). O filme de laminado obtido foi cortado numa tira de 10 cm x 1 cm para obter uma espécie de teste. A resistência de descascamento da espécie de teste foi medida

por meio de um medidor de ruptura por tração e tomada como a resistência adesiva.

Constante de Permeação de Combustível (unidade: g.mm/m<sup>2</sup>.24 h)

A constante de permeação de combustível do fluorcopolímero foi  
 5 medida de acordo com um método do copo prescrito em JIS Z0208. De 9,5 a  
 10 g de combustível E10 (razão volumétrica isooctano:tolueno:etanol =  
 50:50:10) foram colocados num copo tendo uma área de permeação de  
 28,26 cm<sup>2</sup>. O topo do copo foi coberto com um filme de fluorcopolímero ten-  
 do uma espessura de 100 µm obtido por prensagem a quente e mantido a  
 10 60°C por 10 dias, por meio do que foi obtida a constante de permeação de  
 combustível a partir da redução de peso. Quanto menor a constante de permeação  
 de combustível, melhor as propriedades de barreira ao combustível.

Teor (unidade: % em mol) de Unidades Repetitivas Baseadas em NAH

O espectro de absorção de infravermelho foi medido usando-se  
 15 um filme de fluorcopolímero tendo uma espessura de 100 µm. O pico de absorção  
 de NAH no espectro de absorção de infravermelho apareceu em  
 1,778 cm<sup>-1</sup> e foi medida a absorbância daquele pico. Usando a absorbicida-  
 de molar de 1,340 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> de NAH, foi calculado o teor de unidades re-  
 petitivas baseadas em NAH.

20 Teor (unidade: % em mol) de Unidades Repetitivas Baseadas em  
CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F

De acordo com o método descrito em Asahi Glass Research  
 Report 40 (1), 75 (1990), foi realizada análise RMN-fundido, seguido de cál-  
 culo para obter o teor.

25 EXEMPLO 1

Uma autoclave de polimerização tendo uma capacidade interna  
 de 1,2 l e equipada com um agitador, foi desaerada e foram carregadas  
 1,131 g de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluorpropano (AK225cb, fabricado pela  
 Asahi Glass Company, Limited, daqui por diante referido como AK225cb) e  
 30 120,1 g de CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F. A seguir, o interior da autoclave de polimeriza-  
 ção foi aquecido a 50 °C e 73 g de TFE foram carregadas para elevar a  
 pressão para 0,43 mPa/G. Como uma solução de iniciador de polimerização

foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de uma solução de AK225cb contendo 0,1% em peso de peróxido de (perfluorbutirila) para iniciar a polimerização e a cada 10 minutos após isso, foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de solução de iniciador de polimerização. Posteriormente, o TFE foi continuamente carregado a fim de manter a pressão a 0,43 mPa/G durante a polimerização. Posteriormente, uma solução de AK225cb contendo 0,3% em peso de NAH foi continuamente carregada numa quantidade correspondendo a 0,1% em mol baseado na quantidade molar de TFE carregada durante a polimerização. Após 5 horas do início da polimerização, quando foram carregados 50 g de TFE, a temperatura interna da autoclave de polimerização foi reduzida para temperatura ambiente, e ao mesmo tempo, foi efetuada purga para pressão normal.

A pasta fluida de fluorcopolímero 1 obtida foi submetida à filtração através de um filtro de vidro, o solvente foi separado, seguido de secagem a 150 °C por 15 horas para obter 45 g do fluorcopolímero 1.

A partir dos resultados da análise por RMN fundida e análise por espectro de absorção de infravermelho, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 1 foi de unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em CF<sub>2</sub> = CFO (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F/unidades repetitivas baseadas em NAH=93,4/6,5/0,1 (% em mol). O ponto de fusão foi de 270 °C e o valor de Q foi de 0,45 mm<sup>3</sup>/seg.

A resistência adesiva com um filme de poliamida 12 (3030JLX2, fabricada pela UBE INDUSTRIES, LTD) foi de 13,5 N/cm, a resistência adesiva com uma folha de cobre foi de 11,5 N/cm e a resistência adesiva com uma folha de alumínio foi de 10,5 N/cm. Assim, descobriu-se obter excelente adesão em cada caso. A constante de permeação de combustível foi de 0,65 g.mm/m<sup>2</sup>.24 h.

#### EXEMPLO 2

A autoclave de polimerização usada no Exemplo 1 foi desaerada e foram carregados 500 g de AK225cb, 600 g de HFP e 50 g de TFE e o interior da autoclave de polimerização foi aquecido a 50°C. A pressão tornou-se 0,98 mPa/G. Como uma solução de iniciador de polimerização, foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de solução de AK225cb contendo 0,25% em massa de peróxido

de di(perfluorbutirila) para iniciar a polimerização e a cada 10 minutos após isso, foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de solução de iniciador de polimerização. Posteriormente, o TFE foi continuamente carregado a fim de manter a pressão à 0,98 mPa/G durante a polimerização. Posteriormente, uma solução de AK225cb contendo 0,3% em massa de NAH foi continuamente carregada numa quantidade correspondendo a 0,1% em mol do TFE continuamente carregado. Após 4 horas e 20 minutos do início da polimerização, quando foram carregados 50 g de TFE, a temperatura interna da autoclave de polimerização foi resfriada para temperatura ambiente, e ao mesmo tempo, foram purgados os monômeros não reagidos.

A pasta fluida de fluorcopolímero 2 obtida foi submetida à filtração através de um filtro de vidro, o solvente foi separado, seguido de secagem a 150 °C por 15 horas para obter 55 g do fluorcopolímero 2.

A partir dos resultados da análise por RMN fundida e análise por espectro de absorção de infravermelho, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 2 foi de unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em HFP/unidades repetitivas baseadas em NAH=92,6/7,3/0,1 (% em mol). O ponto de fusão foi de 270 °C e o valor de Q foi de 2,1 mm<sup>3</sup>/seg.

A resistência adesiva com um filme de poliamida 12 (3030JLX2) foi de 7,9 N/cm, a resistência adesiva com uma folha de cobre foi de 6,5 N/cm e a resistência adesiva com uma folha de alumínio foi de 8,4 N/cm e a resistência adesiva com uma poliimida (UPILEX, fabricado pela UBE INDUSTRIES, LTD) foi de 6,8 N/cm. Assim, descobriu-se obter excelente adesão em cada caso. A constante de permeação de combustível foi de 0,48 g.mm/m<sup>2</sup>.24 h.

### EXEMPLO 3

A autoclave de polimerização usada no Exemplo 1 foi desaerada e foram carregados 500 g de AK225cb, 600 g de HFP, 25 g de CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F e 50 g de TFE e o interior da autoclave de polimerização foi aquecido a 50°C. A pressão tornou-se 0,96 mPa/G. Como uma solução de iniciador de polimerização, foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de solução de AK225cb

contendo 0,25% em massa de peróxido de di(perfluorbutirila) para iniciar a polimerização e a cada 10 minutos após isso, foi carregado 1 cm<sup>3</sup> de solução de iniciador de polimerização. O TFE foi continuamente carregado a fim de manter a pressão a 0,96 mPa/G durante a polimerização. Posteriormente, uma solução de AK225cb contendo 0,3% em peso de NAH foi continuamente carregada numa quantidade correspondendo a 0,1% em mol do TFE continuamente carregado. Após 4 horas e 40 minutos do início da polimerização, quando foram carregados 50 g de TFE, a temperatura interna da autoclave de polimerização foi resfriada para temperatura ambiente, e ao mesmo tempo, os monômeros não reagidos foram purgados.

A pasta fluida de fluorcopolímero 3 obtida foi submetida à filtração através de um filtro de vidro, o solvente foi separado, seguido de secagem à 150 °C por 15 horas para obter 55 g do fluorcopolímero 3.

A partir dos resultados da análise por RMN fundida e análise por espectro de absorção de infravermelho, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 3 foi de unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em hexafluorpropeno/ unidades repetitivas baseadas em CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F/unidades repetitivas baseadas em NAH=91,4/7,0/1,5/0,1 (% em mol). O ponto de fusão foi de 257 °C e o valor de Q foi de 3,2 mm<sup>3</sup>/seg.

A resistência adesiva com um filme de poliamida 12 (3030JLX2) foi de 15,2 N/cm, a resistência adesiva com uma folha de cobre foi de 13,2 N/cm e a resistência adesiva com uma folha de alumínio foi de 11,2 N/cm e a resistência adesiva com uma poliimida (UPILEX, fabricado pela UBE INDUSTRIES, LTD) foi de 9,4 N/cm. Assim, descobriu-se obter excelente adesão em cada caso. A constante de permeação de combustível foi de 0,33 g.mm/m<sup>2</sup>.24 h.

#### EXEMPLO 4 (Exemplo Comparativo)

O fluorcopolímero 4 foi obtido da mesma maneira que no Exemplo 1 com exceção de que ele não continha NAH. Dos resultados de análise por RMN fundida, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 4 tinha unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F} = 95,5/4,5$  (% em mol). O ponto de fusão foi de  $285^\circ\text{C}$  e o valor de Q foi de  $0,25\text{ mm}^3/\text{seg}$ . O filme do fluorcopolímero 4 não se ligou a nenhum dentre o filme de poliamida 12, da folha de cobre e da folha de alumínio. A constante de permeação de combustível foi de  $0,40\text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{ h}$ .

#### 5 EXEMPLO 5 (Exemplo Comparativo)

40 g do fluorcopolímero 5 foram obtidos por polimerização da mesma maneira que no Exemplo 1 com exceção de que foi usado anidrido itacônico em lugar de NAH. Dos resultados de análise por RMN fundida e análise por espectro de absorção de infravermelho, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 5 tinha unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ / unidades repetitivas baseadas em anidrido itacônico =  $93,7/6,2/0,1$  (% em mol). O ponto de fusão foi de  $275^\circ\text{C}$  e o valor de Q foi de  $1,58\text{ mm}^3/\text{seg}$ . A folha obtida por formação por prensagem do fluorcopolímero 5 à  $340^\circ\text{C}$  era não uniforme e transparente e porções não transparentes estavam presentes.

#### 15 EXEMPLO 6

A autoclave de polimerização usada no Exemplo 1 foi desaerada e foram carregados 889 g de 1-hidrotridecafluorhexano, 328,8 g de AK225cb, 7,3 g de  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ , 165 g de TFE e 4,4 g de etileno. A seguir, o interior da autoclave de polimerização foi aquecido a  $66^\circ\text{C}$ . A pressão na autoclave de polimerização foi de  $1,448\text{ mPa/G}$ . Como uma solução de iniciador de polimerização, foram carregados  $9,6\text{ cm}^3$  de uma solução de 225cb contendo 2% em massa de peróxi pivalato de terc-butila para iniciar a polimerização. Uma mistura de gases contendo TFE e etileno numa razão molar de 60/40 foi continuamente carregada a fim de manter a pressão em  $1,448\text{ mPa/G}$  durante a polimerização. Posteriormente, foram continuamente carregados  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$  numa quantidade correspondendo a 3,3% em mol e uma solução de AK225cb contendo 0,8% em massa de NAH correspondendo a 0,5% em mol, baseado na quantidade molar total da mistura de gases de TFE e etileno carregada durante a polimerização. Após 3,4 horas do início da polimerização, quando 100 g da mistura de gases de TFE e etileno foram carregados, a temperatura interna da autoclave de polimerização

foi reduzida para temperatura ambiente e, ao mesmo tempo, foi realizada purga para pressão normal.

A pasta fluida de fluorcopolímero 6 obtida foi submetida à filtração através de um filtro de vidro, o solvente foi separado, seguido de secagem a 150 °C por 15 horas para obter 105 g do fluorcopolímero 6.

A partir dos resultados da análise por RMN fundida e análise por espectro de absorção de infravermelho, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 6 tinha unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em etileno/ unidades repetitivas baseadas em  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ /unidades repetitivas baseadas em NAH=58,0/38,6/3,1/0,3 (% em mol). O ponto de fusão foi de 237°C e o valor de Q a 297°C foi de 45  $\text{mm}^3/\text{seg}$ .

A resistência adesiva com um filme de poliamida 12 (3030JLX2 fabricada por UBE INDUSTRIES, LTD.) foi de 12,0 N/cm, a resistência adesiva com uma folha de cobre foi de 9,5 N/cm e a resistência adesiva com uma folha de alumínio foi de 8,7 N/cm e a resistência adesiva com uma poliimida (UPILEX, fabricado pela UBE INDUSTRIES, LTD) foi de 7,5 N/cm. Assim, descobriu-se obter excelente adesão em cada caso.

#### EXEMPLO 7

A autoclave de polimerização usada no Exemplo 1 foi desaezada e foram carregados 602 g de 1-hidrotridecafluorhexano, 201 g de AK225cb, 377 g de HFP, 3,2 g de  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ , 105 g de TFE e 3,3 g de etileno. A seguir, o interior da autoclave foi aquecido a 66°C. A pressão na autoclave de polimerização foi de 1,475 mPa/G. Como uma solução de iniciador de polimerização, foram carregados 5,8  $\text{cm}^3$  de uma solução de 225cb contendo 5% em massa de peróxi pivalato de terc-butila para iniciar a polimerização. Uma mistura de gases contendo TFE e etileno numa razão molar de 54/46 foi continuamente carregada a fim de manter a pressão em 1,475 mPa/G durante a polimerização. Posteriormente, foram continuamente carregados  $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$  numa quantidade correspondendo a 1,0% em mol e uma solução de AK225cb contendo 0,9% em massa de NAH correspondendo a 0,2% em mol, baseado na quantidade molar total da mistura de gases

de TFE e etileno carregada durante a polimerização. Após 5,2 horas do início da polimerização, quando 70 g da mistura de gases de TFE e etileno foram carregados, a temperatura interna da autoclave de polimerização foi reduzida para temperatura ambiente e, ao mesmo tempo, foi realizada purga para pressão normal.

A pasta fluida de fluorcopolímero 7 obtida foi submetida à filtração através de um filtro de vidro, o solvente foi separado, seguido de secagem a 120 °C por 15 horas para obter 79 g do fluorcopolímero 7.

A partir dos resultados da análise por RMN fundida e análise do teor de flúor, a composição copolimerizada do fluorcopolímero 7 tinha unidades repetitivas baseadas em TFE/unidades repetitivas baseadas em etileno/unidades repetitivas baseadas em HFP/unidades repetitivas baseadas em  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ /unidades repetitivas baseadas em NAH=46,7/43,3/8,9/1,0/0,1 (% em mol). O ponto de fusão foi de 175 °C e o valor de Q a 220°C foi de 21 mm<sup>3</sup>/seg.

A resistência adesiva com um filme de poliamida 12 (3030JLX2 fabricada por UBE INDUSTRIES, LTD.) foi de 9,6 N/cm. Assim, descobriu-se obter excelente adesão.

O fluorcopolímero e o laminado da presente invenção têm, por exemplo, excelentes resistência ao calor, resistência química, resistência à corrosão, resistência a óleo, e resistência ao tempo e desse modo são adequados para aplicação em, por exemplo, mangueiras de combustíveis para automóveis, tanques de combustível para automóveis, mangueiras industriais, mangueiras para produtos alimentícios, filmes laminados resistentes ao tempo, folhas laminadas resistentes ao tempo, revestimentos resistentes a produtos químicos, revestimentos resistentes ao tempo, substratos IC e materiais adesivos.

Além disso, o produto revestido da presente invenção tem, por exemplo, excelentes resistência ao calor, resistência química, resistência à corrosão, resistência a óleo, resistência ao tempo, resistência à abrasão e propriedades lubrificantes, e desse modo é adequado para aplicação, por exemplo, em reatores, recipientes, tubulações, etc., para produtos alimentí-

cios, para aplicações médicas, para semicondutores ou para plantas químicas, caminhões de carga para transporte de soluções químicas, placas de vidro inquebrável, garrafas de vidro inquebrável, e componentes de cerâmica resistente à abrasão.

## REIVINDICAÇÕES

1. Fluorcopolímero, caracterizado pelo fato de que contém unidades repetitivas

(a) baseadas em tetrafluoretileno e/ou clorotrifluoretileno, unidades repetiti-

5 vas (b) baseadas em um monômero de hidrocarboneto cíclico tendo um grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico e unidades repetitivas (c) baseadas em outro monômero (excluindo tetrafluoretileno, clorotrifluoretileno e o monômero de hidrocarboneto cíclico), no qual as unidades repetitivas (a) são de 50 a 99,89 % em mol, as unidades repeti-

10 tivas (b) são de 0,01 a 5 % em mol e as unidades repetitivas (c) são de 0,1 a 49,99 % em mol, baseado na quantidade molar total das unidades repetitivas (a), (b) e (c) e que tem uma vazão volumétrica de 0,1 a 1000 mm<sup>3</sup>/s, em que a referida vazão volumétrica é a taxa de extrusão do fluorcopolímero quando ele é extrudado através de um orifício tendo um diâmetro de 2,1 mm e um

15 comprimento de 8 mm sob uma carga de 7 kg a uma temperatura 50 °C acima do ponto de fusão do fluorcopolímero, usando um medidor de fluxo da Shimadzu Corporation.

2. Fluorcopolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero de hidrocarboneto cíclico é o anidrido 5-

20 norborneno-2,3-dicarboxílico.

3. Fluorcopolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o referido outro monômero é pelo menos um membro selecionado do grupo constituído por fluoreto de vinilideno, hexafluorpropileno,  $CF_2=CFOR^{f1}$  (no qual  $R^{f1}$  é um grupo  $C_{1-10}$  perfluoralquila que pode

25 conter um átomo de oxigênio entre átomos de carbono-carbono),  $CH_2=CX^3(CF_2)_qX^4$  (no qual cada um de  $X^3$  e  $X^4$ , que são independentes um do outro, é um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor e q é um número inteiro de 2 a 10), etileno, propileno, e acetato de vinila.

4. Fluorcopolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o referido outro monômero é pelo menos um membro selecionado do grupo constituído por hexafluorpropileno,  $CF_2=CFOR^{f1}$

30 (no qual  $R^{f1}$  é um grupo  $C_{1-10}$  perfluoralquila que pode conter um átomo de

oxigênio entre átomos de carbono-carbono), etileno e  $\text{CH}_2=\text{CX}^3(\text{CF}_2)_q\text{X}^4$  (no qual cada um de  $\text{X}^3$  e  $\text{X}^4$ , que são independentes um do outro, é um átomo de hidrogênio ou um átomo de flúor e  $q$  é um número inteiro de 2 a 10).

5 5. Fluorcopolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o referido outro monômero é hexafluorpropileno ou  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}$  (no qual  $\text{R}^{\text{f1}}$  é um grupo  $\text{C}_{1-10}$  perfluoralquila que pode conter um átomo de oxigênio entre átomos de carbono-carbono).

10 6. Fluorcopolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que tem um ponto de fusão de 150 a 320°C.

15 7. Método de produção de fluorcopolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que consiste na copolimerização por radicais de tetrafluoretileno e/ou clorotrifluoretileno, um monômero de hidrocarboneto cíclico tendo um grupo de anidrido dicarboxílico e um grupo insaturado polimerizável endocíclico e outro monômero (excluindo o tetrafluoretileno, o clorotrifluoretileno e o monômero de hidrocarboneto cíclico) na presença de um solvente orgânico e de um iniciador de polimerização por radicais.

20 8. Laminado, caracterizado pelo fato de que inclui uma camada do fluorcopolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, e uma camada de uma resina termoplástica que não o fluorcopolímero, diretamente laminadas uma sobre a outra.

25 9. Laminado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a resina termoplástica é pelo menos um membro selecionado do grupo constituído por um poliéster tais como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno ou naftalato de polibutileno, uma poliamida tais como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 11, poliamida 12 ou poliamida MXD6 (poliamida semi-aromática), uma poliolefina tal como polietileno ou polipropileno, um acetato de polivinila, um poli(etileno/acetato de  
30 vinila), um álcool polivinílico, um poli(etileno/álcool vinílico), um poliestireno, um cloreto de polivinilideno, uma poliacrilonitrila, um polioximetileno, um sulfeto de polifenileno, um polifenileno éter, um policarbonato uma poliamida-imida, uma

poliéter-imida, polissulfona e um polialilato.

10. Produto revestido, caracterizado pelo fato de que é constituído por um substrato tendo a sua superfície revestida com o fluorcopolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.