



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 677**

51 Int. Cl.:
C08J 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05253756 .0**

96 Fecha de presentación : **16.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1609815**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

54 Título: **Proceso para reducir la permeabilidad de materiales plásticos.**

30 Prioridad: **21.06.2004 EP 04253705**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, Inc.**
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US

72 Inventor/es: **Taege, Reiner Reinhard Wilhelm;**
Ferrier, Gordon George y
Kharitonov, Alexandr Pavlovich

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para reducir la permeabilidad de materiales plásticos.

5 La presente invención se refiere a un proceso para reducir la permeabilidad de materiales plásticos, en particular para reducir la permeabilidad de membranas de materiales de polímero a los disolventes orgánicos tales como el combustible para vehículos. Esta invención tiene particular aplicación en el tratamiento de membranas de materiales de polímero en la forma de recipientes de materiales plásticos.

10 En los últimos años, las naciones industrializadas han dado pasos para reducir las emisiones que se originan en las fuentes de los automóviles para mejorar la calidad del aire, en particular en las áreas urbanas. Como resultado de ello, los combustibles para vehículos basados generalmente en hidrocarburos se han suplementado con componentes oxigenados tales como éteres y alcoholes, por ejemplo metanol. La combinación de la introducción de estos nuevos combustibles “limpios” (que contienen componentes hidrófobos e hidrófilos) en el mercado y los elevados estándares legales para la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, del inglés Volatile Organic Compounds) representa un cambio significativo para las técnicas establecidas de barrera por fluoración usadas ampliamente en la industria del automóvil. Los nuevos combustibles y estándares de emisión requieren de técnicas para la producción de capas barrera de superficie fluorada que permitan únicamente una muy baja permeación de tales combustibles.

20 La permeación de líquidos a través de membranas de materiales de polímero a menudo se describe como un proceso por etapas que implica la humectación previa de la superficie del sustrato, la “disolución” del líquido dentro del material de polímero, la difusión del soluto a través del material de polímero y desorción del soluto por el lado opuesto de la membrana. Así, disminuyendo la capacidad de humectación de una superficie de membrana de material de polímero generalmente se reducirá la permeabilidad de la membrana a los líquidos. Un método para reducir la capacidad de humectación de una membrana de material de polímero es mediante la fluoración de la superficie.

El flúor se ha usado para reducir la reactividad del caucho a los agentes químicos reactivos. Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-2129289 (Söll; publicado en 1938) describe un proceso para fluorar caucho, masas de tipo caucho sintético y substitutos del caucho para que sean resistentes a la acción del flúor. El caucho se trata con flúor diluido en un factor de 1:1 a 1:10 en un gas no reactivo tal como aire, nitrógeno o dióxido de carbono. La superficie del caucho fluorado contiene entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de flúor lo que produce un caucho resistente a la acción del flúor.

35 A escala industrial, la fluoración de la superficie generalmente se lleva a cabo bien “en línea” o “fuera de línea”.

En el proceso “en línea”, la fluoración es una parte intrínseca de un proceso productivo de nivel superior. El tratamiento es generalmente un proceso de elevada presión y elevada temperatura que se lleva a cabo mientras el artículo de material plástico se conforma dentro del molde. Así, el tiempo disponible para el tratamiento con el flúor es generalmente corto y varía de aproximadamente 1 a no más de aproximadamente unos pocos minutos.

45 En el proceso “fuera de línea”, la fluoración generalmente se aplica al artículo de materiales plásticos acabado y se puede llevar a cabo de una forma temporal y espacialmente distante de la verdadera línea de producción del artículo de materiales plásticos. Los procesos de tratamiento con flúor “fuera de línea” son procesos generalmente de baja presión que se desarrollan a temperaturas ligeramente elevadas. El tiempo de tratamiento puede llevar hasta aproximadamente dos horas.

En el proceso de fluoración de la superficie, el sustrato de material de polímero generalmente se expone a temperatura ambiente o elevada al flúor o a una mezcla de gas que contiene flúor. Durante este tratamiento, el hidrógeno unido dentro del material de polímero se sustituye progresivamente por el flúor. El fluoruro de hidrógeno gaseoso es un subproducto volátil de este proceso de sustitución.

55 La fluoración de una poliolefina tiene como resultado la formación de una capa de superficie fluorada con propiedades repelentes selectivas lo que resulta, en si mismo, unas velocidades de permeación de gas, vapor y disolvente significativamente reducidas. Por ejemplo, el documento de los EE.UU. de número US-A-2811468 (Joffre *et al*; publicado en 1957) describe el tratamiento de botellas de polietileno con una corriente de gas de flúor a temperatura ambiente. Los resultados del ensayo mostraron que las botellas tratadas eran menos permeables a los líquidos del ensayo tales como caproato de alilo, perfume y loción para después del afeitado que las botellas no tratadas.

60 Se sabe que la presencia de oxígeno durante la fluoración puede afectar de manera adversa al comportamiento barrera de los artículos de materiales plásticos. Se han desarrollado diferentes procesos para afrontar este problema pero estos procesos generalmente buscan solventar este problema controlando cuidadosamente el nivel de oxígeno como un agente contaminante durante la fluoración. Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-4491653 (McGinniss *et al*; publicado en 1985) describe a proceso para fluorar la superficie de un material de polímero sólido usando flúor en nitrógeno libre de oxígeno. El documento de patente de los EE.UU. de número US-A-5401451 (Meixner *et al*; publicado en 1995) describe un proceso de fluoración de múltiples etapas para recipientes de material termoplástico de moldeo por soplado en un ambiente esencialmente libre de oxígeno.

Las propiedades barrera a la permeación de la fluoración de la superficie se pueden mejorar mediante la adición de componentes al medio fluido de fluoración. Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-3862284 (Dixon *et al*; publicado en 1975) describe un proceso para artículos de material termoplástico de moldeo por soplado usando un gas de soplado que contiene aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en volumen de flúor en un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio. Se describe que la adición de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en volumen de dióxido de azufre al gas de soplado que contiene el flúor mejora las propiedades barrera a los disolventes del recipiente moldeado por soplado resultante y que la adición de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en volumen de monóxido de carbono, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50% en volumen de dióxido de carbono o mezclas de ambos mejora las propiedades barrera del recipiente frente a los aceites. También se describe que la adición de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 25% en volumen de oxígeno incrementa no sólo la capacidad de ser coloreado sino también las propiedades barrera del recipiente frente a los aceites.

También se sabe como mejorar las propiedades barrera de los sustratos de materiales termoplásticos fluorando la superficie del sustrato y a continuación, revistiendo la superficie fluorada con un revestimiento barrera tal como cloruros de polivinilideno, alcoholes de etilen-vinilo, epoxis, poliuretanos, acrílicos, cloruro de polivinilo, urea-formaldehído, siliconas y fluoro-carbonos [véase el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-4764405 (Bauman *et al*; publicado en 1988)] o hidroxilando la superficie fluorada usando disoluciones de hidróxidos de sodio, calcio o amonio y a continuación, fluorando de nuevo de la superficie [véase el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-3758450 (Margrave *et al*; publicado en 1973)].

Los investigadores han hecho hincapié en particular sobre la importancia de la humectación de la superficie para la permeación de líquidos y vapores a través de las capas barrera fluoradas. Hayes (J. Flúor Chem. 8(1), 69 (1976)) estudió la permeación de una amplia gama de disolventes puros a través de polietileno tratado con mezclas de gas inerte/flúor virtualmente libre de oxígeno o con oxígeno. Se encontró que las superficies tratadas con mezclas de flúor virtualmente libre de oxígeno casi nunca resultaban humectadas por medios hidrófobos. La fluoración de la superficie en presencia de oxígeno proporcionaba superficies con algo de repelencia hacia los disolventes hidrófobos. Sin embargo, estas superficies se humectaban fácilmente con disolventes que forman puentes de hidrógeno. Bajo las condiciones elegidas, las superficies tratadas sin la adición de oxígeno eran más fácilmente humectadas por disolventes que formaban fuertes puentes de hidrógeno como el agua.

Du Toit *et al* (J. Flúor Chemistry 74, 43 (1995)) trataron muestras de polietileno con mezclas de nitrógeno/flúor que contenían oxígeno y con mezclas de nitrógeno/flúor técnicamente libres de oxígeno en un sistema de flujo dinámico. Los resultados indicaron que las superficies de polietileno eran mucho más fáciles de humectar por los disolventes que formaban puentes de hidrógeno si las superficies eran sometidas a un tratamiento muy corto con mezclas de gas inerte/flúor estándar.

Hobbs *et al* (J. Flúor Chemistry 104, 87 (2000)) estudiaron la permeación de mezclas de tolueno-metanol a través de las paredes de las superficies de un recipiente de polietileno tratadas con las mezclas nitrógeno/flúor técnico y de éstas con una adición de oxígeno. En particular con los recipientes sometidos a este último tratamiento, los autores observaron una "permeación asistida". La presencia de metanol hidrófilo incrementaba notablemente la permeación del tolueno a través de las paredes del recipiente oxifluorado.

Los estudios sobre la degradación oxidativa de las poliolefinas han demostrado que la degradación del material de polímero tiene como resultado una definida fragmentación y funcionalización del material de polímero, que incluye la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno tales como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo (Gugumus, Polim. Deg. Stab. 66, 161 (1999)). Los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo son eficientes aceptores de puentes de hidrógeno y de ese modo, estos grupos son aptos para incrementar la capacidad de humectación hidrófila del material de polímero. Estudios adicionales sobre la fluoración de la superficie indican que la presencia de oxígeno durante el proceso de la fluoración puede mejorar la formación de los grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que hace que el material de polímero resulte más fácil de humectar por los disolventes hidrófilos (Adcock *et al*; J. Am. Chem. Soc. 100, 1948 (1978), Lagow *et al*; Progr. Inorg. Chem 26, 161 (1979); véanse también los documentos de patente de los EE.UU. de números US-A-4020223 y US-A-4764405).

Bohland *et al* (Trans. Faraday Soc. 42, 244 (1946)) estudiaron la oxidación de olefinas y cauchos y revelaron el papel prominente de los radicales peróxido como intermediarios claves en el proceso de oxidación. Además, otros estudios también han confirmado el papel clave de los radicales peróxido en la degradación oxidativa de los materiales de polímero.

Se han desarrollado agentes estabilizantes para inhibir los procesos oxidativos que afectan a la integridad de los materiales de polímero. Estos agentes estabilizantes (a menudo referidos como "agentes antioxidantes"), se presentan como un componente de la matriz del material de polímero en sí mismo, que interfiere directamente con las etapas claves de un proceso de degradación bien mediante la inhibición de los procesos en cadena de los radicales en una fase temprana del proceso o bien mediante la eliminación de los radicales peróxido, que son los conductores claves del proceso de la degradación.

Tales agentes estabilizantes son generalmente moléculas complejas de elevado peso molecular, baja volatilidad y baja movilidad dentro de la matriz del material de polímero. Ejemplos de tales agentes estabilizantes existentes incluyen octadecil-3,5-di-(tert)-butil-4-hidroxihidrocinnamato (C₃₅H₆₂O₃, Número CAS. 2082-79-3, Peso Molecular

ES 2 309 677 T3

531, punto de fusión 55°C), poli(1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperindinil-succinato) (Número CAS 65447-770, Peso Molecular > 2500, punto de fusión 55 - 70°C) y tris-(2,4)-di-(tert-butilfenil)-fosfito ($C_{42}H_{63}O_3P$, Número CAS 31570-04-4, Peso Molecular 647, punto de fusión 96 - 97°C).

5 Tales agentes estabilizantes, en particular, tienen la intención de evitar los procesos oxidativos que ocurren durante las etapas de levada temperatura en el procesamiento del material de polímero o mientras el material de polímero se procesa tribológicamente. De una manera similar, se puede inhibir de una forma eficaz la oxidación inducida por la luz. Sin embargo, a pesar de las diferentes posibilidades que pueden iniciar los diferentes procesos oxidativos, la tensión oxidativa global a la que estos materiales de polímero están expuestos bajo circunstancias normales permanece
10 baja y se puede controlar de una forma eficaz mediante una concentración lo suficientemente elevada de estos agentes estabilizantes.

Por el contrario, la tensión oxidativa a la que un material de polímero está expuesto durante la fluoración de la superficie es en comparación elevada. La fluoración causa la formación de especies radicales en todas las capas
15 de la superficie del material de polímero. Las medidas han mostrado que las superficies del material de polímero fluorado recientemente exhiben una reactividad post-tratamiento persistente (Kharitonov *et al*; Proceedings, Fluorine in Coatings V, Florida 2003). Se cree que la reactividad residual está causada por especies reactivas no agotadas que quedan del proceso de fluoración. Las especies reactivas están disponibles para la subsiguiente reacción con oxígeno bajo exposición de la superficie fluorada al aire del ambiente. El resultado es de nuevo la formación
20 de grupos funcionales que facilitan la humectación de la superficie del material de polímero mediante disolventes que forman puentes de hidrógeno, facilitando de ese modo la permeación del disolvente a través del material de polímero.

La estrategia existente para estabilizar los materiales de polímero mediante la incorporación de agentes estabilizantes dentro de la matriz del material de polímero no es adecuada para mitigar los efectos adversos no deseados provocados por las reacciones de oxidación que acompañan a la fluoración de la superficie. En su conjunto, la fluoración de la superficie es una reacción muy extensa, que afecta al material de polímero en su totalidad. No sólo a la base del material de polímero en si misma, sino que también todos los componentes adicionales que están dentro del material de polímero, participan en la reacción de fluoración. Los agentes estabilizantes que protegen al material
30 de polímero frente a la oxidación bajo circunstancias normales toman parte en la reacción de fluoración y se llegan a convertir en derivados fluorados no activos. La incompatibilidad de los agentes estabilizantes con la reacción de fluoración facilita la progresión de los procesos de oxidación que tienen lugar durante fluoración y permite que las superficies de material plástico fluoradas recientemente permanezcan muy sensibles con respecto a la degradación oxidativa.

Un método de conformar recipientes resistentes a la permeación se describe en el documento de patente de número EP-A-0816418 (Hobbs *et al*; publicado el 7 de Enero de 1998). El método implica conformar el recipiente mediante moldeo por soplado y fluorar el recipiente usando un gas de flúor reactivo que contiene aproximadamente 0,5 a 2% de flúor en volumen. De forma convencional, el flúor residual se purga del recipiente. Sin embargo, la mejora descrita en el documento de patente de número EP-A-0816418 implica apagar el flúor residual usando un gas para eliminar el flúor tal como hidrógeno. El documento de patente de número EP-A-0816418 describe que el gas para eliminar el halógeno se cree que mejora el comportamiento barrera al eliminar o competir con el oxígeno por los sitios reactivos en el material de polímero en los que se podría incorporar el oxígeno.

El documento de patente de los EE.UU. de número US-A-6045766 (Moser; publicado el 4 de Abril de 2000) describe un proceso para reducir el fluoruro de hidrógeno residual presente en los tanques de material plástico fluorado. Los tanques de material plástico se someten a un proceso de fluoración y se ventean. El fluoruro de hidrógeno residual se elimina usando un agente de neutralización que comprende un componente reactivo con el fluoruro de hidrógeno. En las realizaciones preferentes, el agente de neutralización consiste en un alcohol industrial blanco de bajo olor o un alcohol altamente refinado como un disolvente y un aceite de neutralización ácido o un aditivo de combustible o una base orgánica tal como una amina como el componente reactivo. Se describe que el agente de neutralización se puede introducir en el espacio del interior del tanque en la forma de un vapor o de una fina nube de pulverización del componente reactivo puro (por ejemplo aditivo de aceite puro) durante la etapa de neutralización. El documento de patente de los EE.UU. de número US-A-6045776 ejemplifica el uso como agentes de neutralización aptos de la trietilamina en alcohol blanco y el uso de la difenilamina o de la tributilamina en aceite de motor.

El documento de patente de los EE.UU. de número US-A-4595706 (Milligan *et al*; publicado el 17 de Junio de 1986) y el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-4668743 (Novak *et al*; publicado el 26 de Mayo de 1987) describen procesos para reducir la resistencia eléctrica de un material polimérico para de ese modo producir una
60 capa de superficie capaz de conducir corriente eléctrica de una forma controlada. El proceso implica la fluoración del material polimérico para producir un material polimérico fluorado y la subsiguiente deshdrohalogenación del material polimérico fluorado usando una base fuerte tal como etilendiamina para producir un material polimérico con enlaces dobles conjugados sobre la superficie del mismo.

Es un objetivo de la presente invención reducir la permeabilidad (mejorando de ese modo el comportamiento barrera) de materiales plásticos de superficie fluorada, en particular a los disolventes orgánicos tales como combustible para vehículos.

ES 2 309 677 T3

Es otro objetivo de las realizaciones preferentes de la presente invención reducir la humectabilidad de un material plástico de superficie fluorada a los disolventes orgánicos, en particular a los disolventes tales como el combustible para vehículos.

5 Es un objetivo adicional de las realizaciones preferentes reducir el grado al que el comportamiento de la capa barrera fluorada se deteriora debido a la degradación oxidativa.

Es también un objetivo de las realizaciones preferentes de la presente invención reducir los requisitos y los costes asociados para monitorizar y controlar el nivel de oxígeno y de la humedad que contamina los gases y el equipo usado
10 en los procesos de fluoración de superficies.

Los inventores han descubierto que ciertos compuestos gaseosos y líquidos cumplen con los objetivos mencionados anteriormente y promueven una reducción en los efectos perjudiciales no deseados causados por la reacción del oxígeno o los compuestos oxidantes, presentes durante fluoración de la superficie de los materiales plásticos, con la
15 superficie fluorada bajo exposición de la superficie al aire del ambiente.

Según el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para reducir la permeabilidad de un material plástico a los disolventes orgánicos que comprende:

20 fluorar la superficie en al menos una porción de la superficie de un material plástico para producir un material plástico de superficie fluorada, en al menos sobre la superficie en la que se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a
25 continuación

exponer dicho material plástico de superficie fluorada a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir un material plástico que comprende una capa barrera fluorada.

30 Sin tener la intención de estar unido a teoría en particular alguna, los inventores creen que la fluoración de la superficie de un material plástico produce radicales de carbono unidos al material de polímero. Estos radicales reaccionan fácilmente con una fuente de oxígeno tal como aire o un alcohol para producir radicales de óxido, por ejemplo, radicales peróxido y alcóxido. El agente antioxidante elimina, descompone o convierte los radicales alcóxido y peróxido unidos al material de polímero, reduciendo así el nivel de degradación oxidativa del material de polímero de superficie
35 fluorada, reduciendo la humectabilidad de la superficie fluorada, en particular a los disolventes orgánicos y mejorando las propiedades barrera del material de polímero.

El término “permeabilidad” se entiende que incluye la permeabilidad a los gases, la permeabilidad a los vapores y la permeabilidad a los líquidos. La invención tiene particular aplicación en reducir la permeabilidad a los líquidos, en
40 particular a disolventes orgánicos tales como el combustible para vehículos, a través de las membranas de materiales plásticos.

Los agentes antioxidantes preferentemente apagan las especies de radicales localizadas al menos en la superficie de dicho material plástico de superficie fluorada o de dicho material plástico de superficie fluorada derivado del mismo
45 reduciendo o eliminando así las reacciones no deseadas de dicho material.

Los agentes antioxidantes tienen preferentemente elevada movilidad y elevada volatilidad. Los agentes antioxidantes son preferentemente moléculas sencillas con bajo peso molecular, por ejemplo no más de aproximadamente 180, Los agentes antioxidantes pueden tener un peso molecular de no más de aproximadamente 150 o aún no más de
50 aproximadamente 110. Los agentes antioxidantes tienen preferentemente un punto de ebullición a presión atmosférica (aproximadamente 0,1 MPa o aproximadamente 1 atm.) de no más de aproximadamente 150°C, o aún no más de aproximadamente 100°C y pueden ser gases o líquidos a temperatura ambiente (por ejemplo aproximadamente 20°C) y presión atmosférica.

55 Los estabilizantes existentes se unen dentro de la matriz del material de polímero y, de ese modo, no tienen esencialmente movilidad. Así, éstos sólo son capaces de prevenir las reacciones oxidativas que ocurren dentro del intervalo de la posición del agente estabilizante que está unido dentro de la matriz. Sin embargo, los agentes antioxidantes de la presente invención no están unidos dentro de la matriz del material de polímero. Por el contrario, la superficie del material de polímero está expuesta a un fluido que comprende al menos un agente antioxidante. Los agentes antio-
60 xidantes de la presente invención son, de ese modo, más móviles que los agentes estabilizantes existentes que están unidos dentro de la matriz del material de polímero. Así, los agentes antioxidantes preferentemente tienen “elevada movilidad” cuando se comparan con los agentes estabilizantes existentes.

Los agentes antioxidantes son agentes que apagan a los radicales ya que actúan eliminando, descomponiendo o
65 convirtiendo los radicales alcóxido y peróxido unidos al material de polímero para producir especies reactivas y grupos funcionales estables o productos de reacción secundarios.

ES 2 309 677 T3

Agentes antioxidantes aptos que actúan de esta manera incluyen aminas con al menos un grupo hidrocarbonado con de 1 a 4, preferentemente 1 a 2, átomos de carbono (por ejemplo alquilaminas, dialquilaminas y, preferentemente, trialquilaminas); fosfina y derivados de la fosfina. Ejemplos de agentes antioxidantes aptos incluyen trietilamina, trimetilamina, dimetiletilamina, dietilmetilamina, metilamina, dimetilamina y fosfina.

La trietilamina es un agente antioxidante particularmente preferente.

También se pueden usar las mezclas químicamente estables que comprendan cualesquiera combinaciones de estos agentes antioxidantes.

El fluido que comprenda al menos un agente antioxidante se puede referir como un “fluido reactivo” debido a que reacciona con el material plástico de superficie fluorada para reducir o eliminar la reacción del material con una fuente de oxígeno. El fluido es un gas.

El fluido puede consistir esencialmente en al menos un agente antioxidante, por ejemplo donde el o cada agente antioxidante no está soportado en un gas portador inerte. Sin embargo, el fluido generalmente comprende al menos un agente antioxidante soportado en un gas portador inerte. El agente antioxidante generalmente tiene una presión parcial (total) de no más de aproximadamente 100 kPa, y preferentemente no más de 10 kPa. En las realizaciones preferentes, la presión parcial (total) del agente antioxidante es aproximadamente 6 kPa. El gas portador inerte puede ser por ejemplo nitrógeno, argón o helio.

El material plástico de superficie fluorada o el material plástico de superficie fluorada derivado del mismo generalmente se expone a dicho fluido gaseoso a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente la temperatura de reblandecimiento del material plástico, por ejemplo dentro del intervalo de temperaturas auto-sostenibles del material plástico. En una realización preferente, la temperatura de exposición es aproximadamente la temperatura ambiente, por ejemplo aproximadamente 20 a aproximadamente 25°C.

El material plástico de superficie fluorada o el material plástico de superficie fluorada derivado del mismo generalmente se expone al fluido gaseoso durante menos de aproximadamente 60 minutos. En las realizaciones preferentes, el tiempo de exposición es aproximadamente 40 minutos.

Los radicales de carbono centrado unidos al material de polímero se forman sobre al menos la superficie del material plástico durante la fluoración de la superficie. Estos radicales de carbono centrado se oxidan antes de exponerlos al fluido que comprende al(a los) agente(s) antioxidante(s).

Los radicales de carbono centrado se pueden oxidar antes de exponerlos al fluido gaseoso por reacción con el oxígeno molecular presente como una impureza durante la fluoración de la superficie. Sin embargo, en las realizaciones preferentes, los radicales de carbono centrado se oxidan antes de exponerlos al fluido gaseoso al exponer el material plástico de superficie fluorada formada recientemente a un gas que comprende oxígeno molecular para producir al menos un material plástico de superficie fluorada parcialmente oxidada. A continuación, el material plástico de superficie fluorada al menos parcialmente oxidada se expone al fluido gaseoso que comprende al(a los) agente(s) antioxidante(s).

Es convencional purgar los recipientes de materiales plásticos después de la fluoración de la superficie para eliminar los subproductos de la fluoración de la superficie tal como fluoruro de hidrógeno. Generalmente, el fluido de purga es un gas inerte, libre de oxígeno tal como nitrógeno. Sin embargo, en las realizaciones preferentes de la presente invención, se usa gas que comprende oxígeno molecular para purgar el material plástico de superficie fluorada de los subproductos de la fluoración de la superficie. El gas que comprende oxígeno molecular puede ser sólo oxígeno molecular aunque preferentemente es aire. El oxígeno molecular reacciona con los radicales de carbono unidos al material de polímero formados durante la fluoración de la superficie para producir radicales alcóxido y/o peróxido unidos al material de polímero.

El material plástico de superficie fluorada se puede exponer al gas que comprende oxígeno molecular durante hasta aproximadamente 60 minutos, preferentemente durante no más de aproximadamente 10 minutos, por ejemplo aproximadamente 5 minutos.

El proceso se puede usar para mejorar las propiedades barrera de cualquier material plástico. Sin embargo, el proceso tiene particular aplicación en reducir la permeabilidad de poliolefinas, en particular polietileno, y sus derivados. En particular, el proceso se usa para mejorar las propiedades barrera del polietileno de elevada densidad (“HDPE” del inglés, high density polyethylene).

Una ventaja de las realizaciones preferentes del presente proceso es que la etapa de fluoración de la superficie se puede lograr usando cualquier técnica de fluoración de la superficie conocida que incluya la fluoración usando bien gas de flúor únicamente o diluido en un fluido portador inerte o usando un plasma frío de iones de flúor y radicales diluido en un fluido portador inerte. El fluido portador inerte puede ser cualquier fluido apto y es generalmente un gas tal como nitrógeno, argón o helio gas.

La fluoración se puede llevar a cabo usando flúor virtualmente libre de oxígeno a una presión parcial de no más de aproximadamente 4 kPa en un gas portador inerte a aproximadamente 1 atm (aproximadamente 0,1 MPa). La

ES 2 309 677 T3

etapa de fluoración se puede llevar a cabo a aproximadamente temperatura ambiente y durante aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 horas.

5 En las realizaciones preferentes, el material plástico de superficie fluorada o el material plástico de superficie fluorada derivado del mismo se expone al fluido gaseoso después no más de 60 minutos seguido de la terminación de la fluoración de la superficie. Preferentemente, no más de un periodo de 30 minutos después de la terminación de la etapa de fluoración de la superficie antes de exponerlo al fluido gaseoso y, más preferentemente, este periodo es menos de aproximadamente 10 minutos.

10 El material plástico puede ser en cualquier forma apta. Por ejemplo, si es en la forma de una membrana, entonces el proceso puede comprender:

15 fluorar la superficie en al menos un lado de la membrana para producir una membrana de materiales plásticos con al menos una superficie fluorada, en al menos una de las superficies de la misma se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero; y a continuación

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

20 exponer la o al menos una superficie fluorada de la membrana de materiales plásticos a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir una membrana de materiales plásticos que comprende una capa barrera fluorada.

25 Donde el material plástico es en la forma de un recipiente, el proceso puede comprender:

fluorar la superficie en al menos la superficie interior del recipiente para producir un recipiente que comprende una superficie fluorada interior, en al menos sobre la superficie en la que se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

30 oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

35 exponer al menos la superficie fluorada interior del recipiente a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir un recipiente de materiales plásticos que comprende una capa barrera fluorada interior.

Una realización preferente del primer aspecto de la presente invención se describe substancialmente en la presente invención con relación a los ejemplos que se adjuntan.

40 El uso de al menos un agente estabilizante reduce la permeabilidad de un material plástico de superficie fluorada a los disolventes orgánicos y la humectabilidad de un material plástico de superficie fluorada a los disolventes orgánicos. El disolvente orgánico puede ser una mezcla de al menos un componente hidrófilo y de al menos un componente hidrófobo. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser un combustible para vehículos de hidrocarburos que contiene al menos un componente oxigenado elegido de éteres o alcoholes tal como metanol.

45 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de al menos un agente antioxidante para reducir la degradación oxidativa de un material plástico de superficie fluorada en un proceso según el primer aspecto de la invención.

50 El agente antioxidante es preferentemente como el definido anteriormente.

Lo que sigue a continuación es una descripción, con referencia a los dibujos, de los ejemplos de las realizaciones preferentes presentadas dentro del alcance de la presente invención. En los dibujos:

55 La Figura 1 es una representación esquemática de una célula de pérdida de peso usada para ensayar la permeación;

La Figura 2 es una vista despiezada de la célula de la Figura 1;

60 La Figura 3 es una gráfica que muestra la pérdida absoluta de peso frente al tiempo a 17,5°C y 23,3°C para un material de HDPE fluorado no tratado según la presente invención; y

La Figura 4 es una gráfica que muestra los datos de la Figura 3 normalizados como se describe más abajo;

65 La Figura 5 es una gráfica que muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo en el Ejemplo Comparativo 1;

La Figura 6 es una gráfica que muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo en el Ejemplo 1;

ES 2 309 677 T3

La Figura 7 es una gráfica que muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo en el Ejemplo Comparativo 2; y

La Figura 8 es una gráfica que muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo en el Ejemplo 2.

Los siguientes ensayos experimentales se desarrollaron con películas de polietileno de un espesor medio de 350 μm . Las películas se prepararon a partir de polietileno de elevada-densidad técnico (grado de moldeo por soplado; densidades entre 0,945 y 0,950 g/cm^3) en proceso de fusión-presión.

Después de la preparación de las películas de muestra, se someten las películas a un tratamiento con flúor elemental. Las condiciones de tratamiento se eligieron de tal manera que el tiempo de tratamiento y la concentración de flúor eran los usados en los procesos de fluoración industriales típicos.

Las muestras de ensayo se fluoraron en un reactor de vacío de acero inoxidable a 20 a 24°C y 36 kPa de presión parcial de flúor sin gas portador. Para permitir un muy bajo nivel de oxígeno contaminante durante el tratamiento de flúor, el flúor empleado en el tratamiento se purificó de oxígeno según el procedimiento desarrollado por Shamir y Binney (Inorg. Chim. Acta 2, 37 (1968)).

Todas las sustancias usadas para el post-tratamiento de las muestras de material de polímero fluorado se desgasificaron cuidadosamente y/o se purificaron por destilación y/o por absorción en lecho fijo según resultase más apropiado.

Los ensayos de permeación se llevaron a cabo con el combustible de referencia CEC RF-02-99 oxy 0,8-1.2 (Calif. Fase II) suministrado por Dow Haltermann Products GmbH (Alemania). El combustible base se suplementó con 5% en volumen de metanol y se almacenó sobre tamices moleculares (diámetro de poro de 0,3 nm) hasta su uso.

Para los ensayos de permeación, se usaron células de pérdida de peso construidas a tal efecto como las mostradas en las Figuras 1 y 2. En las Figuras, la célula de pérdida de peso 10 tiene un depósito de disolvente 12 que incorpora una brida anular 14. Se asegura una brida anular suelta 16 a la brida anular 14 del depósito de disolvente 12 mediante los tornillos 18. Se coloca una película de material de polímero 20 entre las bridas anulares 14 y 16.

En el programa de ensayos, se usaron células de pérdida de peso para las películas de material de polímero con diámetro de 60 y 40 mm.

Las medidas de la pérdida de peso se llevaron a cabo según el siguiente procedimiento (véanse las Figuras 1 y 2):

- (a) La célula de pérdida de peso 10 se colocó con la parte inferior del depósito de disolvente 12 (Lado A) sobre un bloque de soporte apropiado;
- (b) El depósito de disolvente 12 se llenó con el disolvente del ensayo;
- (c) La película de material de polímero 20 se colocó sobre el anillo de impermeabilidad plano en la roza de sellado de la brida de la célula 14;
- (d) La brida anular ciega 16 se colocó encima de los orificios de los tornillos y se apretó cuidadosamente contra el cuerpo de la célula apretando los tornillos;
- (e) El peso de la célula de permeación 10 se determinó con una exactitud de 5 mg;
- (f) La célula de pérdida de peso 10 se volteó hacia abajo - con la brida anular abierta 16 hacia abajo (Lado B) - y se colocó sobre un soporte horizontal apropiado para asegurar la completa humectación de la película del material de polímero 20; y
- (g) El peso de la célula se determinó a intervalos de tiempo regulares durante un periodo de tiempo de generalmente 25 a 30 días.

La Figura 3 muestra los datos de pérdida de peso absoluta de los experimentos llevados a cabo según el procedimiento arriba mencionado a 17.5°C y 23.3°C sobre HDPE (0,949 g/cm^3) que sólo está fluorado.

Los datos experimentales de la pérdida de peso Δm_{exp} se normalizan según la Formula I (se normalizan a un espesor de muestra estándar de 350 μm y un tiempo de tratamiento de 125 minutos). Durante el proceso de reducción de los datos, se tuvo en cuenta la dependencia lineal del crecimiento de la capa fluorada con la raíz cuadrada del tiempo de fluoración y la dependencia inversa de la pérdida de peso con el espesor de la muestra fluorada bajo condiciones estándar. Los datos de la pérdida de peso normalizada expresados en unidades de peso por unidad de área de superficie de muestra humectada F_{wetted} se representaron como una función del tiempo (véase la Figura 4) y esto proporcionó la deseada velocidad de la pérdida de peso (P_{red}) - la pendiente $P_{\text{red}}(T)$ de la parte lineal de la curva de la pérdida de peso - en unidades de peso por unidad de área y tiempo a una temperatura dada.

$$\Delta m_{red}^T(T) = \frac{1}{F_{wetted}} (\Delta m_{exp}^T \cdot \frac{d_{sample} [\mu m]}{350 \mu m} \cdot \sqrt{\frac{t_{treatm.} [\min]}{125 \min}})$$

Formula I

La Figura 4 muestra la pérdida de peso específica normalizada para un número de seleccionado de experimentos de permeación desarrollados a 17,5°C y 23,3°C sobre muestras de HDPE (0,945 g/cm³). Se usaron muestras de los mismos materiales de polímero (por ejemplo #3-014) a dos temperaturas diferentes. Es importante notar que los datos experimentales se normalizaron con respecto al tiempo de fluoración (mismo espesor de la capa de superficie fluorada). La Formula I supone que la temperatura y la presión parcial de flúor durante la fluoración son siempre las mismas. Esta condición se satisfizo en los experimentos de los Inventores. Si éste no es el caso, se requiere una fórmula más compleja para normalizar los datos experimentales sin tratar) y el espesor total de sólo la muestra fluorada.

Las medidas de la pérdida de peso ilustradas en la Figura 3 que se llevaron a cabo a diferentes temperaturas también se normalizaron usando la Fórmula II a una temperatura de permeación estándar de 20°C para calcular la velocidad de permeación media reducida P_{red} a 20°C.

$$\frac{d \ln P_{red}^T}{dT} = \frac{E_{act}^{(P)}}{R \cdot T^2}$$

Formula II

T Temperatura;

P^T Velocidad de permeación específica reducida media a la temperatura T [peso*área de la superficie⁻¹*tiempo⁻¹]; y

$E_{act}^{(P)}$ Energía de activación del proceso de permeación

Ejemplo comparativo 1

Tres películas de polietileno ($\rho_{material\ de\ polímero} = 0,949\ g/cm^3$, diámetro (d) = 6 cm (diámetro de humectación = 4,4 cm); espesor de película = $362 \pm 2,1\ \mu m$) se fluoraron en su superficie con flúor virtualmente libre de oxígeno a una temperatura de $21 \pm 1^\circ C$ y 3,6 kPa de presión parcial de flúor durante 110, 110 y 125 minutos, respectivamente.

Los subsiguientes ensayos de pérdida de peso se llevaron a cabo a temperatura ambiente con el combustible de referencia RF-02-99 oxy 0,8-1,2 (Calif. Fase II) que contenía 5% en volumen de metanol y en la Figura 5 se muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo. Estos ensayos dieron como resultado una velocidad de permeación normalizada (tiempo de tratamiento = 125 min, espesor de película = $350\ \mu m$) (P_{red}) a 20°C de $1,53 \pm 0,10\ mg/(d*cm^2)$.

Ejemplo 1

Once películas de polietileno ($\rho_{material\ de\ polímero} = de\ 0,945\ a\ 0,949\ g/cm^3$, diámetro = 6 cm (diámetro de humectación = 4,4 cm); espesor de película entre $327\ a\ 374\ \mu m$) se fluoraron en su superficie con flúor virtualmente libre de oxígeno entre 20 y 23°C y 3,6 kPa de presión parcial de flúor con tiempos de tratamiento de fluoración entre 120 y 125 minutos.

Después de la finalización de la fluoración, a continuación las muestras se expusieron al aire durante 5 minutos y a continuación se trataron a una temperatura ambiente con trietilamina gaseosa no diluida ("TEA") a una presión parcial de 6 kPa durante 40 minutos.

Los subsiguientes ensayos de pérdida de peso se llevaron a cabo a temperaturas entre 18 y 20°C con el combustible de referencia seco RF-02-99 oxy 0,8-1,2 (Calif. Fase II) que contenía 5% en volumen de metanol y en la Figura 6 se muestra en la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo. Estos resultados dieron como resultado una velocidad de permeación normalizada (tiempo de tratamiento = 125 min, espesor de película = $350\ \mu m$) (P_{red}) a 20°C de $0,82 \pm 0,16\ mg/(d*cm^2)$. Tal velocidad de permeación es menor que la velocidad observada en el Ejemplo 1 en un factor de aproximadamente 1,8.

ES 2 309 677 T3

Ejemplo comparativo 2

Doce películas de polietileno ($\rho_{\text{material de polímero}} = 0,949 \text{ g/cm}^3$, diámetro = 4,4 cm; espesor de película entre 337 y 374 μm) se fluoraron en su superficie con flúor virtualmente libre de oxígeno a temperaturas entre 23,6 y 24°C y 3,6 kPa de presión parcial de flúor durante 125, 128 y 132 minutos.

Los subsiguientes ensayos de pérdida de peso se llevaron a cabo a temperaturas entre 17,5 y 23,2°C con el combustible de referencia RF-02-99 oxy 0,8-1,2 (Calif. Fase II) que contenía 5% en volumen de metanol y en la Figura 7 se muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo. Estos ensayos dieron como resultado una velocidad de permeación normalizada (tiempo de tratamiento = 125 min, espesor de película = 350 μm) (P_{red}) a 20°C de $0,93 \pm 0,11 \text{ mg}/(\text{d}^*\text{cm}^2)$.

Ejemplo 2

Nueve películas de polietileno ($\rho_{\text{material de polímero}} = 0,949 \text{ g/cm}^3$, diámetro = 4,4 cm; espesor de película entre 347 y 374 μm) se fluoraron en su superficie con flúor virtualmente libre de oxígeno a 23°C y 3,6 kPa de presión parcial de flúor con un tiempo de tratamiento de fluoración de 126 minutos.

Después de la finalización de la fluoración, a continuación la muestras se expusieron al aire durante 5 minutos y a continuación se trataron a temperatura ambiente con TEA gaseosa a una presión parcial de 6,0 kPa durante 40 minutos.

Los subsiguientes ensayos de pérdida de peso se llevaron a cabo a una temperatura de 23°C con el combustible de referencia seco RF-02-99 oxy 0,8-1,2 (Calif. Fase II) que contenía 5% en volumen de metanol y en la Figura 8 se muestra la pérdida de peso específica normalizada frente al tiempo. Estos ensayos dieron como resultado una velocidad de permeación normalizada (tiempo de tratamiento = 125 min, espesor de película = 350 μm) (P_{red}) a 20°C de $0,354 \pm 0,038 \text{ mg}/(\text{d}^*\text{cm}^2)$. Tal velocidad de permeación es menor que la velocidad observada en el Ejemplo Comparativo 2 en un factor de aproximadamente 2,6.

Las ventajas de las realizaciones preferentes de la presente invención incluyen:

- Permeabilidad reducida (por ejemplo comportamiento de barrera mejorado) de los materiales plásticos a los disolventes orgánicos, especialmente al combustible hidrocarbonado para vehículos que comprende componentes oxigenados tales como metanol;
- Humectabilidad reducida de las membranas de materiales plásticos de superficie fluorada a los disolventes orgánicos, en particular a los líquidos orgánicos hidrófobos con componentes hidrófilos;
- Extensión reducida a la que la capa barrera fluorada se deteriora debido a la degeneración oxidativa;
- Eliminación de una necesidad de monitorizar y controlar cuidadosamente los niveles del contaminante oxígeno - lo que resulta una eficacia aumentada y una reducción del capital y de los costes de operación;
- Los procesos de la presente invención se pueden integrar con los procesos de fluoración de la superficie industriales en línea o fuera de línea existentes sin modificación substancial del equipamiento y de los protocolos existentes; y
- Los procesos de la presente invención evitan la necesidad de usar más de un gas de apagado.

Se apreciará que la invención no se restringe a los detalles descritos anteriormente con referencia a las realizaciones preferentes sino que se pueden hacer numerosas modificaciones sin separarse del alcance de la invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir la permeabilidad de un material plástico a los disolventes orgánicos que comprende:

fluorar la superficie en al menos una porción de la superficie de un material plástico para producir un material plástico de superficie fluorada, en al menos sobre la superficie en la que se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

exponer dicho material plástico de superficie fluorada a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir un material plástico que comprende una capa barrera fluorada.

2. Un proceso según se reivindica en la Reivindicación 1 en el que dichos radicales de carbono centrado se oxidan antes de exponerlos a dicho fluido gaseoso por reacción con oxígeno molecular presente como una impureza durante fluoración de la superficie.

3. Un proceso según se reivindica en la Reivindicación 1 o en la Reivindicación 2 en el que dichos radicales de carbono centrado se oxidan antes de exponerlos a dicho fluido gaseoso al exponer dicho material plástico de superficie fluorada a un gas que comprende oxígeno molecular para producir un material plástico de superficie fluorada al menos parcialmente oxidada, exponiendo dicho material plástico de superficie fluorada al menos parcialmente oxidada a continuación a dicho fluido gaseoso.

4. Un proceso según se reivindica en la Reivindicación 3 en el que el gas que comprende oxígeno molecular purga al material plástico de superficie fluorada de los subproductos de la fluoración de la superficie.

5. Un proceso según se reivindica en la Reivindicación 3 o en la Reivindicación 4 en el que el gas que comprende oxígeno molecular es aire.

6. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 5 en el que el material plástico de superficie fluorada se expone a dicho gas que comprende oxígeno molecular durante menos de aproximadamente 60 minutos.

7. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicho material plástico de superficie fluorada o dicho material plástico de superficie fluorada derivado del mismo se expone al fluido gaseoso después no más de 60 minutos seguido a la terminación de la fluoración.

8. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el agente antioxidante se elige de un grupo que consiste de aminas con al menos un grupo hidrocarbonado con de 1 a 4 átomos de carbono; y fosfina y derivados de fosfina.

9. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7 en el que el agente antioxidante es una amina con tres grupos hidrocarbonados, con cada grupo hidrocarbonado de 1 a 4 átomos de carbono.

10. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el agente antioxidante se elige del grupo que consiste en trietilamina, trimetilamina, dimetiletilamina, dietilmetilamina, metilamina y dimetilamina.

11. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el agente antioxidante es trietilamina.

12. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el fluido gaseoso comprende al menos un agente antioxidante soportado en un gas portador inerte.

13. Un proceso según se reivindica en la Reivindicación 12 en el que el agente antioxidante tiene una presión parcial (total) en un gas portador de no más de 100 kPa.

14. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 en el que el fluido gaseoso consiste esencialmente en al menos un agente antioxidante.

15. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el material plástico de superficie fluorada se expone a dicho fluido gaseoso a una temperatura de 0°C a la temperatura de reblandecimiento del material plástico.

16. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el material plástico de superficie fluorada se expone a dicho fluido gaseoso durante no más de aproximadamente 60 minutos.

ES 2 309 677 T3

17. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicho material plástico es en la forma de una membrana, comprendiendo dicho proceso:

fluorar la superficie en al menos un lado de la membrana para producir a membrana de materiales plásticos con al menos una superficie fluorada, en al menos sobre la superficie en la que se forman los radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

exponer la o al menos una superficie fluorada de la membrana de materiales plásticos a un fluido gaseoso que comprende poner en contacto la o al menos una superficie fluorada de la membrana de materiales plásticos con un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir una membrana de materiales plásticos que comprende una capa barrera fluorada.

18. Un proceso según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 16 en el que dicho material plástico es en la forma de un recipiente, comprendiendo dicho proceso:

fluorar la superficie en al menos la superficie interior del recipiente para producir un recipiente con una superficie fluorada interior, en al menos una superficie en la que se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

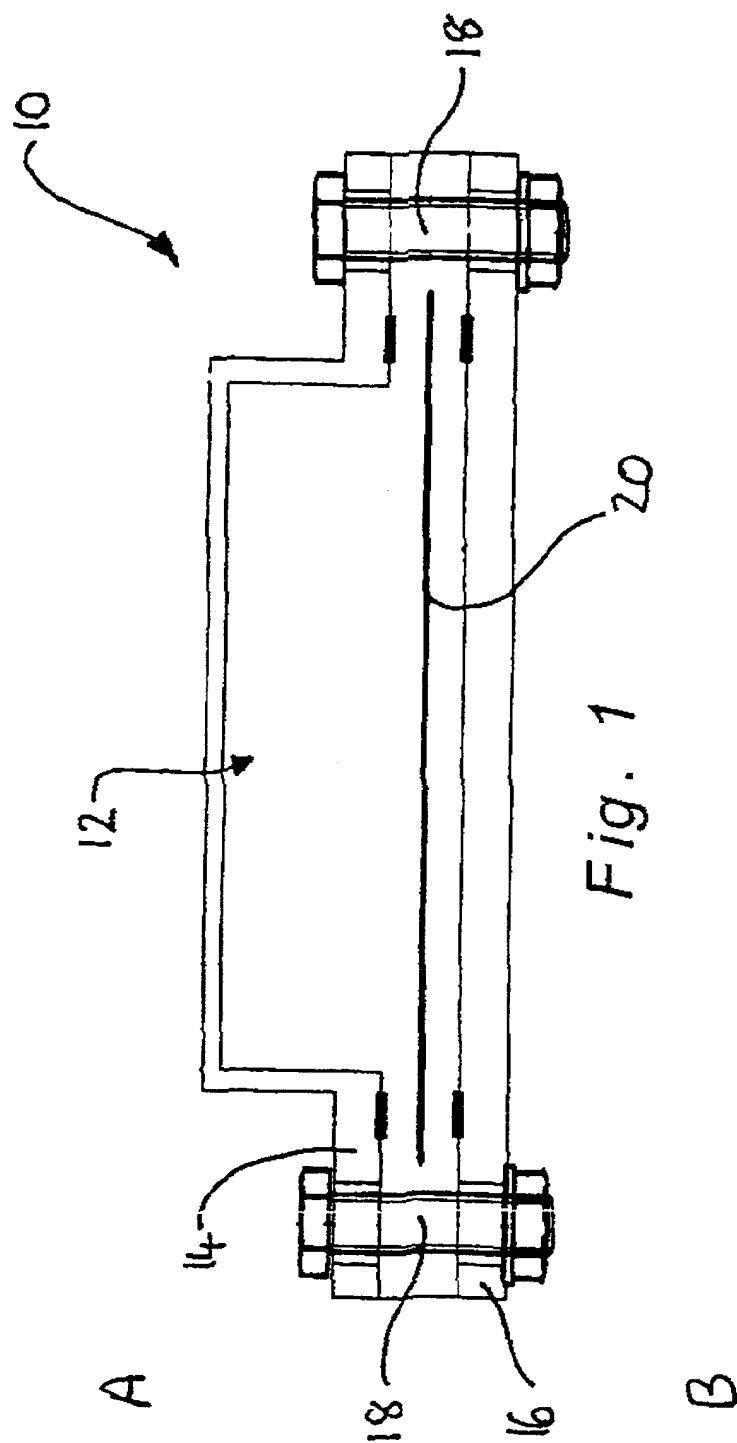
exponer al menos la superficie fluorada interior del recipiente a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir un material plástico que comprende una capa barrera fluorada interior.

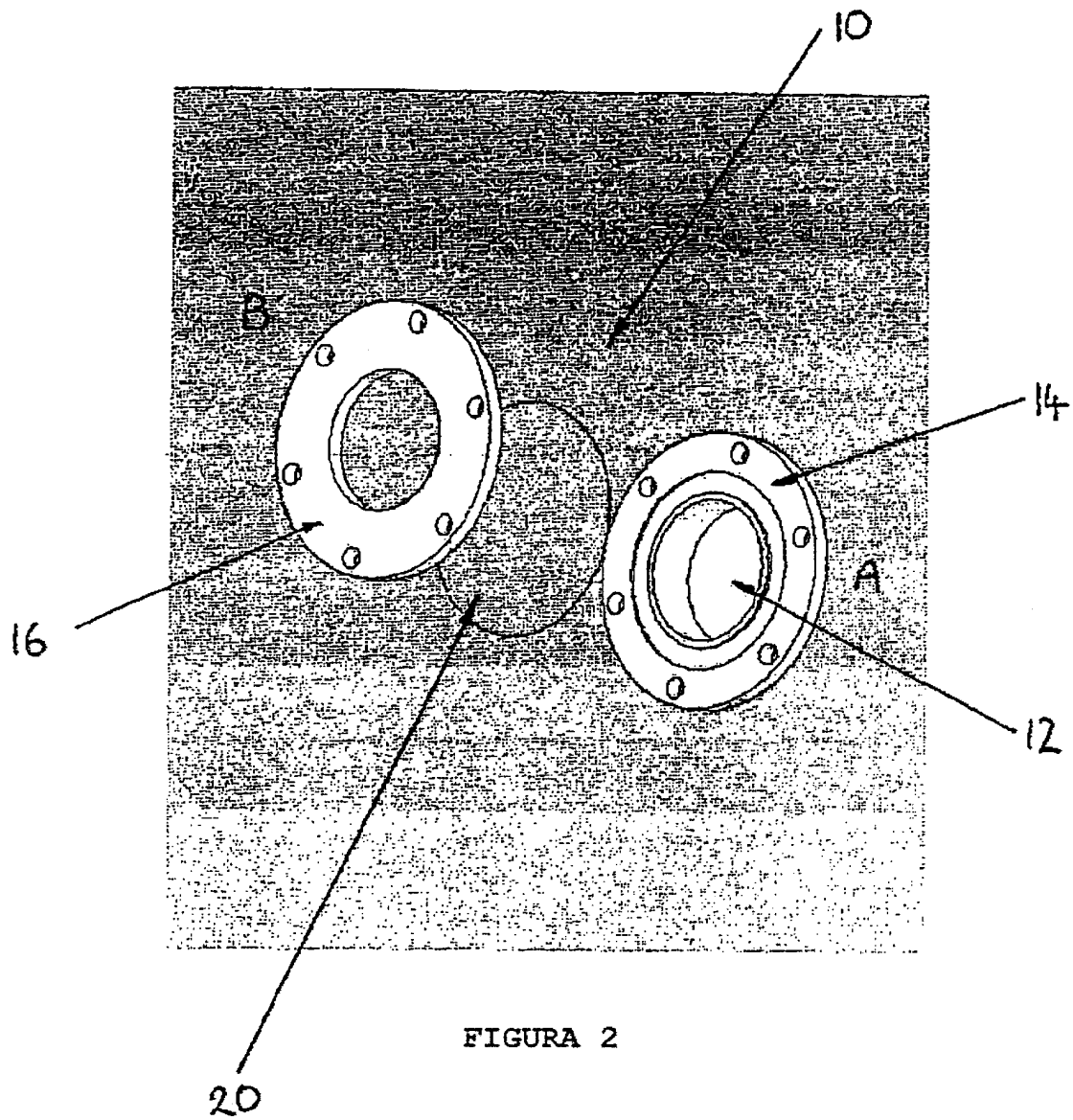
19. El uso de al menos un agente antioxidante para reducir la degradación oxidativa de un material plástico de superficie fluorada en un proceso para reducir la permeabilidad de un material plástico a los disolventes orgánicos, comprendiendo dicho proceso:

fluorar la superficie en al menos una porción de la superficie de un material plástico para producir un material plástico de superficie fluorada, en al menos sobre la superficie en la que se forman radicales de carbono centrado unidos al material de polímero;

oxidar dichos radicales de carbono centrado para producir radicales de óxido unidos al material de polímero; y a continuación

exponer dicho material plástico de superficie fluorada a un fluido gaseoso que comprende al menos un agente antioxidante para producir un material plástico que comprende una capa barrera fluorada.





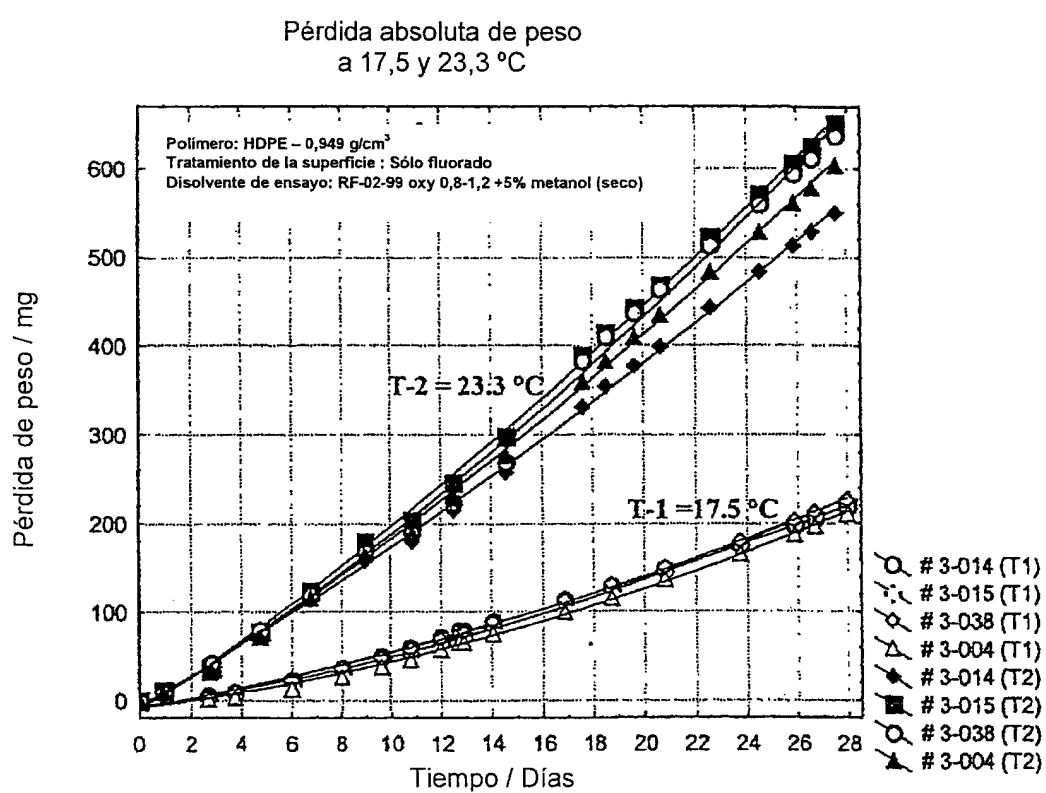


FIGURA 3

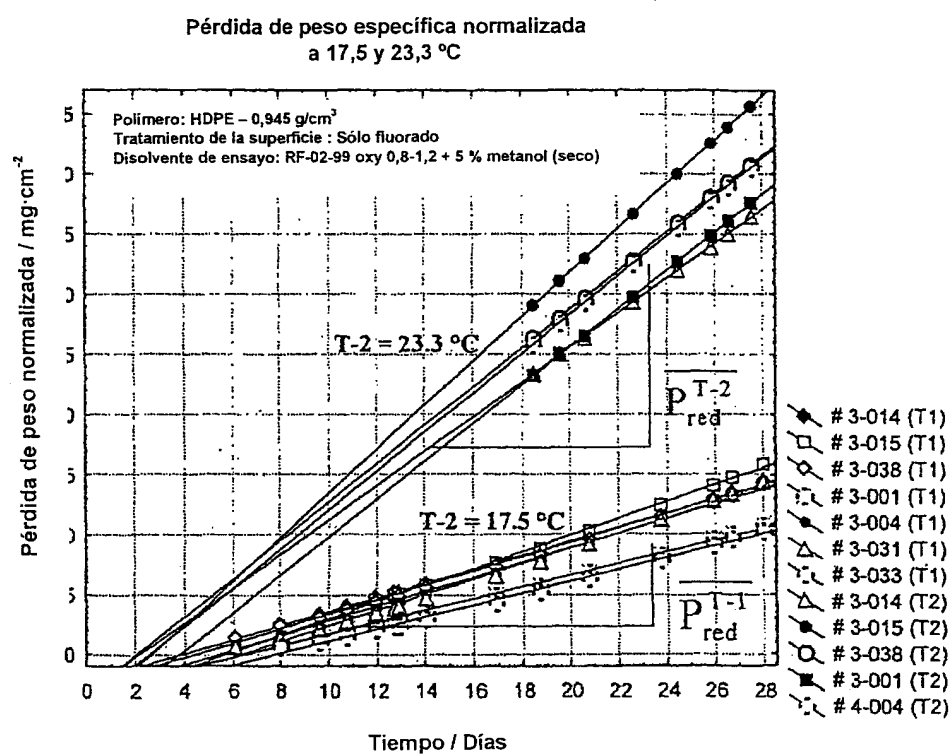


FIGURA 4

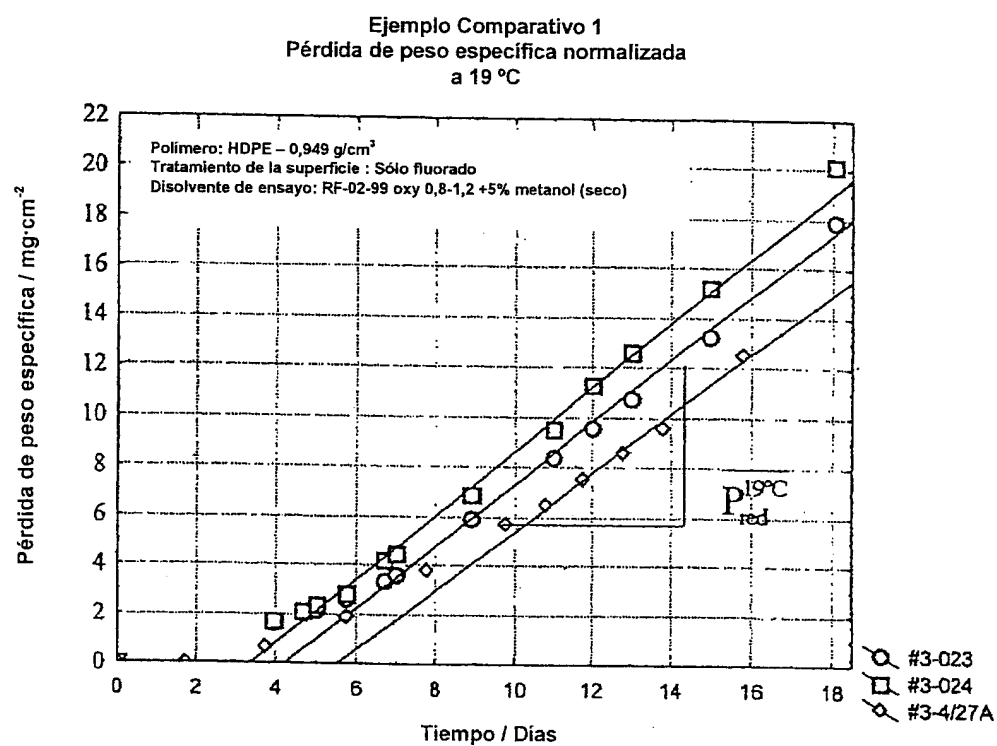


FIGURA 5

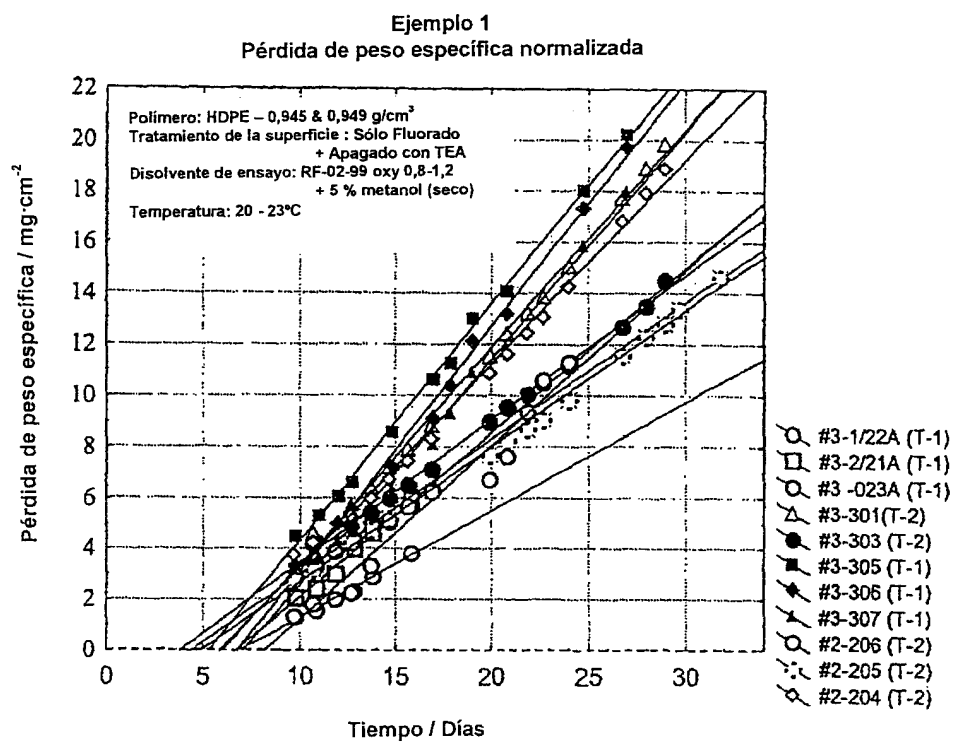


FIGURA 6

Ejemplo Comparativo 2
Pérdida de peso específica normalizada
a 17,5 y 23,3 °C

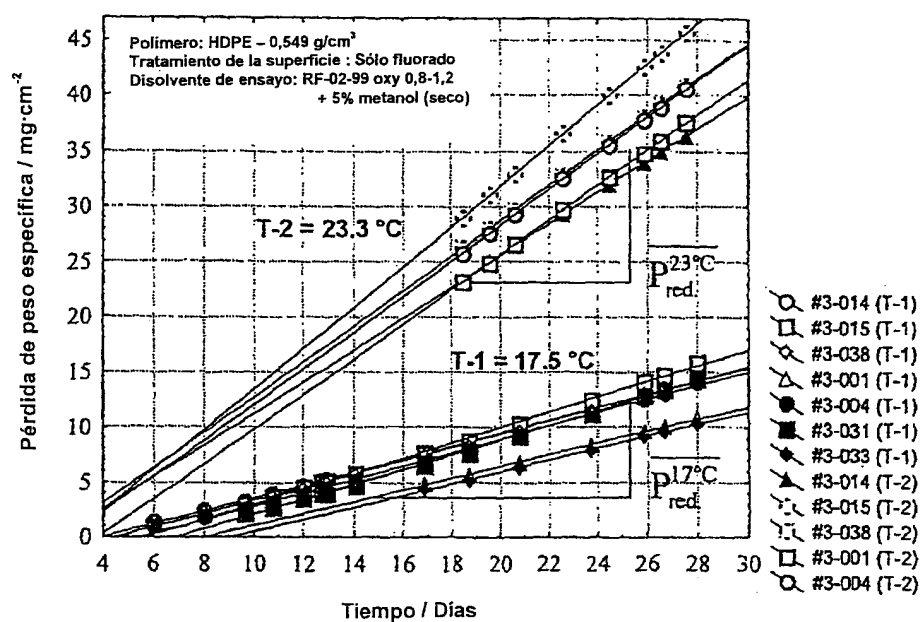


FIGURA 7

Ejemplo 2
Pérdida de peso específica normalizada
a 23 °C

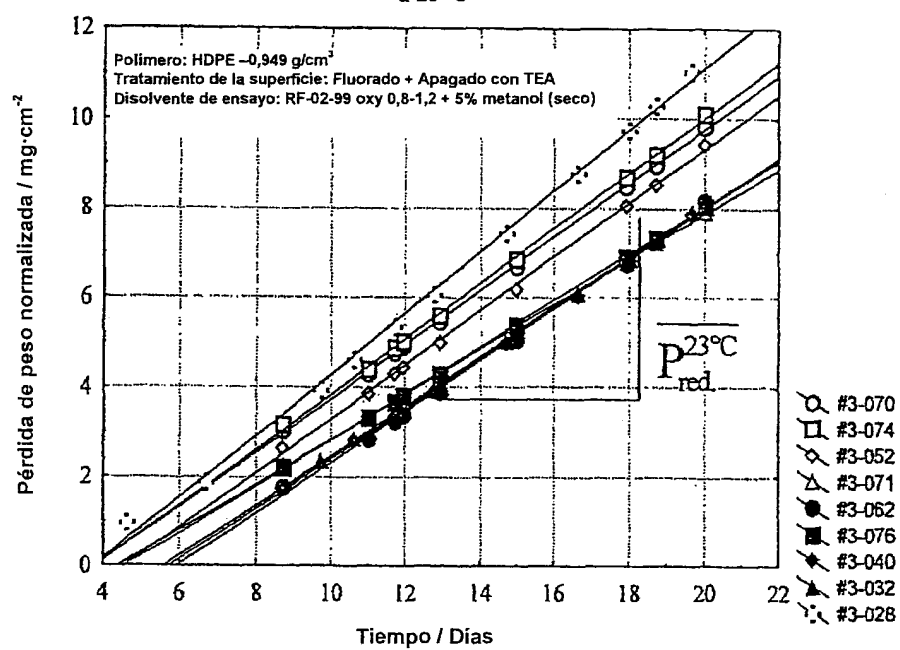


FIGURA 8