



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 241**

51 Int. Cl.:
C08F 214/26 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05000955 .4**
86 Fecha de presentación : **04.02.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1529786**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2005**

54 Título: **Un tubo laminado multicapa.**

30 Prioridad: **22.02.2002 JP 2002-46424**
20.05.2002 JP 2002-144613
20.08.2002 JP 2002-238810
12.12.2002 JP 2002-360580
20.01.2003 JP 2003-11098

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **Asahi Glass Co., Ltd.**
12-1, Yurakucho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405, JP
Ube Industries, Ltd.

72 Inventor/es: **Funaki, Atsushi;**
Sumi, Naoko y
Nishi, Eiichi

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Un tubo laminado multicapa.

5 La presente invención se refiere a un copolímero fluorado que tiene un bajo coeficiente de permeación de combustible y es excelente en propiedades de barrera para combustible y en propiedades adhesivas a un polímero no fluorado.

10 Los fluoropolímeros (o resinas de fluorohidrocarburo) tales como politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno/éter perfluoro (alquil vinílico) o copolímero de etileno/tetrafluoroetileno, tienen excelentes propiedades tales como resistencia al calor, resistencia a productos químicos, resistencia a la intemperie y propiedades de barrera para gases y, de aquí que se empleen en diversos campos tales como la industria de semiconductores y la industria de automóviles.

15 En años recientes ha sido estudiada la aplicación de un fluoropolímero a una pieza tal como un depósito, tubo flexible o tubo, en particular un tubo flexible para combustible para ser utilizado en una cámara de motor de automóvil expuesto a condiciones severas de, por ejemplo, un entorno de alta temperatura. Un tubo flexible para combustible es un tubo flexible de una conducción para transporte de combustible gasolina que contiene un alcohol o un compuesto aromático.

20 Especialmente, se ha estudiado un tubo flexible para combustible hecho de un estratificado multicapa que contiene un fluoropolímero como el que satisface las diversas propiedades requeridas. Como material para la capa interior, que está en contacto directo con el combustible en el estratificado multicapa, es esencial utilizar una resina que tiene propiedades de barrera para combustible con lo que el combustible es difícilmente permeable, y que tenga resistencia a productos químicos tales como etanol o metanol contenidos en el combustible. Desde este punto de vista, el fluoropolímero es adecuado como material para la capa interior, ya que es excelente en resistencia al calor, resistencia a productos químicos y propiedades de barrera para gas. Especialmente, se prefiere un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno (que en adelante se citará como ETFE) como material para la capa interior de un tubo flexible para combustible, ya que es excelente en cuanto propiedades de barrera para combustible.

30 Por otra parte, como material para la capa exterior de un tubo flexible para combustible, se utilizará un polímero no fluorado que tiene excelentes propiedades mecánicas o durabilidad. Normalmente, una resina de poliamida tal como poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12, es adecuada como polímero no-fluorado, ya que tiene tales excelentes propiedades.

35 Para el tubo flexible para combustible antes mencionado hecho de un estratificado multicapa, es muy importante la técnica para unir firmemente la capa de fluoropolímero y la capa de polímero no fluorado. Si la fuerza del adhesivo es inadecuada, lo probable es que las capas se despeguen durante el uso con lo que es probable que se obstruya el tubo flexible o que aumente la permeabilidad del combustible.

40 Por esta razón, ha sido estudiada una técnica para mejorar la adherencia interlaminar en un estratificado multicapa. Por ejemplo, se ha propuesto la formación de un tubo por moldeo por extrusión de un fluoropolímero, seguido de tratamiento de la superficie exterior del tubo de fluoropolímero por un método tal como un tratamiento con reactivo, tratamiento de descarga corona o tratamiento de descarga de plasma, para introducir diversos grupos funcionales adhesivos a la superficie. Se aplica entonces un adhesivo por recubrimiento, según el caso requiera, seguido de estratificado con un polímero no-fluorado sobre el lado exterior del tubo del fluoropolímero, por extrusión. Con este método, se puede producir un tubo flexible para combustible excelente en cuanto a fuerza de adherencia interlaminar. Este método, sin embargo, tiene la desventaja de que el procedimiento es laborioso y la productividad del estratificado es baja. Es deseable, por tanto, desarrollar un fluoropolímero que no requiera tratamiento de superficie y que pueda moldearse por un método sencillo tal como co-extrusión del fluoropolímero y el polímero no-fluorado para obtener un tubo flexible para combustible o un depósito para combustible, hechos de estratificado multicapa.

55 El documento EP1336627 describe un copolímero fluorado que comprende unidades polimerizadas (A) basadas en tetrafluoroetileno, unidades polimerizadas (B) basadas en etileno y unidades polimerizadas (C) basadas en un compuesto representado por $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_2\text{Y}$ (donde cada X e Y, que son independientes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor).

60 Un objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero fluorado excelente en propiedades barrera para combustible y en propiedades adhesivas a un polímero no fluorado, que es el deseado para ser desarrollado bajo los fundamentos mencionados antes.

65 La presente invención proporciona un copolímero fluorado que comprende unidades polimerizadas (A) basadas en tetrafluoroetileno, unidades polimerizadas (B) basadas en etileno y unidades polimerizadas (C) basadas en anhídrido itacónico o anhídrido citracónico, donde la relación molar de (A)/(B) es de 20/80 a 80/20, y la relación molar de (C)/((A)+(B)) es de 1/10000 a 5/100, y que tiene una velocidad de flujo en volumen de 1 a 1000 mm³/sec.

Además, la presente invención proporciona un estratificado multicapa que comprende una capa del copolímero fluorado antes mencionado y una capa de polímero no fluorado unida directamente a la anterior.

Aún más, la presente invención proporciona un estratificado multicapa que comprende una capa del copolímero fluorado antes mencionado y una capa de una poliamida directamente unida a la anterior.

A continuación, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los modos de realización preferidos.

En esta presente invención, la relación molar de unidades polimerizadas (A) basadas en tetrafluoroetileno (citado en adelante como TFE) a unidades polimerizadas (B) basadas en etileno (citado en adelante como E), es de 20/80 a 80/20, preferiblemente de 50/50 a 70/30, más preferiblemente 50/50 a 60/40. Si la relación molar de (A)/(B) es demasiado pequeña, la resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia a productos químicos, propiedades de barrera para gas, propiedades de barrera para combustible, etc. del copolímero fluorado tienden a disminuir, y si la relación molar es demasiado grande, la resistencia mecánica, capacidad de trabajado del fundido, etc. tienden a reducirse. Cuando la relación molar está dentro de este intervalo, el copolímero fluorado será excelente en resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia a productos químicos, propiedades de barrera de gas, propiedades de barrera para combustible, resistencia mecánica y capacidad de trabajado del fundido.

Las unidades polimerizadas (C) basadas en anhídrido itacónico o anhídrido citracónico es tal que la relación molar de (C)/((A) + (B)) es de 1/10.000 a 5/100, preferiblemente de 5/10.000 a 3/100, más preferiblemente de 7/10.000 a 1/100. Si la relación molar es demasiado pequeña, las propiedades adhesivas a un polímero no fluorado decrecerán, y si es demasiado grande, las propiedades de barrera de combustible se reducirán. Si está dentro de este intervalo, el copolímero fluorado será excelente en cuanto a propiedades adhesivas y en propiedades de barrera para combustible. Aquí, el anhídrido itacónico (citado de aquí en adelante como IAN) y anhídrido citracónico (citado de aquí en adelante como CAN) pueden haber sido parcialmente hidrolizados antes de la polimerización. Por ejemplo, el IAN puede ser una mezcla de IAN y ácido itacónico obtenido por hidrólisis parcial de IAN. Así mismo, el CAN puede ser una mezcla de CAN y ácido citracónico obtenido por hidrólisis parcial de CAN. Además, una parte de unidades polimerizadas basadas en IAN o CAN en el copolímero fluorado pueden hidrolizarse tras la polimerización. Estas unidades polimerizadas formadas por la hidrólisis antes o después de la polimerización son consideradas como una parte de unidades polimerizadas (C) en la presente invención. Por ejemplo, la cantidad de unidades polimerizadas (C) representa la cantidad total de unidades polimerizadas basadas en IAN y unidades polimerizadas basadas en ácido itacónico formado por hidrólisis parcial de IAN.

Si se utiliza IAN o CAN para la producción de un copolímero fluorado, será innecesario utilizar un método especial de polimerización que se requiere en el caso en que se emplea anhídrido maleico tal como se describe en JP-A-11-193312. Es decir, se prefiere obtener un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno que tenga unidades polimerizadas basadas en anhídrido de ácido sin utilizar un ácido perfluorocarboxílico o sin copolimerización de hexafluoropropileno.

El copolímero fluorado de la presente invención puede contener, además de unidades polimerizadas basadas en las anteriores (A), (B) y (C), unidades polimerizadas (D) basadas en otro monómero distinto a (A), (B) y (C).

Este otro monómero puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo olefina tal como propileno o buteno, un compuesto de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (donde cada X e Y, que son independientes entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor y n es un entero de 2 a 8), una fluoroolefina que tiene átomos de hidrógeno sobre un grupo insaturado, tal como fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo o trifluoroetileno, una fluoroolefina que no tiene átomo de hidrógeno sobre un grupo insaturado, tal como hexafluoropropileno, clorotrifluoroetileno o un éter perfluoro(alquiltinílico) (excepto para TFE), un éter vinílico tal como un éter alquiltinílico, un éter (fluoro alquiltinílico) vinílico, éter glicidiltinílico, éter hidroxibutiltinílico o viniloxibutiltinílico carbonato de metilo, un éster vinílico tal como acetato de vinilo (citado en adelante como VAC), cloroacetato de vinilo, butanoato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo o crotonato de vinilo, o un (met)acrilato tal como acrilato de (polifluoroalquiltinílico) o un metacrilato de (polifluoroalquiltinílico). Estos otros monómeros se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más de ellos.

Como tal otro monómero, se prefiere un compuesto representado por el anterior $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$. Más preferido es aquel en que n es de 2 a 4, con lo que el copolímero fluorado será excelente en propiedades de barrera para combustible y resistencia al agrietamiento. Específicamente, puede ser, por ejemplo, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ ó $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$. Es más preferible $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ ó $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$, lo más preferiblemente $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$.

Además, como tal otro monómero, se prefiere también un éster vinílico. Si hay unidades polimerizadas basadas en un éster vinílico, el copolímero fluorado será excelente en cuanto a propiedades adhesivas, que es lo deseable. El éster vinílico es más preferiblemente VAC, cloroacetato de vinilo, butanoato de vinilo o pivalato de vinilo, lo más preferiblemente VAC.

En el caso en que el copolímero fluorado contenga unidades polimerizadas (D) basadas en ese otro monómero, el contenido es, preferiblemente, de 0,01 a 20% en moles, más preferiblemente de 0,1 a 15% en moles, lo más preferiblemente de 1 a 10% en moles, basado en las unidades polimerizadas totales en el copolímero fluorado.

Es preferible que el copolímero fluorado de la presente invención tenga una temperatura de moldeo cercana a la temperatura de moldeo de un polímero no-fluorado, de manera que pueda ser co-extruido con el polímero no-fluorado para formar un estratificado multicapa. Con este propósito, se prefiere hacer óptimo el punto de fusión del

copolímero fluorado por ajuste apropiado de las proporciones de (A), (B) y (C) dentro de los intervalos anteriores. Además, se prefiere incorporar (D), ya que así es posible mejorar la capacidad de trabajado por co-extrusión con el polímero no fluorado por posterior control del punto de fusión del copolímero fluorado. Además, se prefiere controlar las proporciones de (C) y (D) para mejorar las propiedades adhesivas a una capa de capa no fluorada en el estratificado multicapa.

Además, en la presente invención, se prefiere tener, como grupo terminal del copolímero fluorado, un grupo funcional reactivo con un polímero no fluorado tal como una poliamida, tal como un grupo éster, un grupo carbonato, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un grupo fluoruro de carbonilo, con lo que mejorarán las propiedades adhesivas a otras capas en un estratificado multicapa. Se prefiere introducir tal grupo terminal por selección apropiada de un iniciador de polimerización de radicales, un agente de transferencia de cadena o similar, para utilizarlo para la producción del copolímero fluorado.

La velocidad de flujo en volumen (de aquí en adelante citada como valor Q) del copolímero fluorado de la presente invención es de 1 a 1.000 mm³/segundo. El valor Q es un índice de la capacidad de fluir del fundido del copolímero fluorado y se puede utilizar como patrón indicador del peso molecular. Es decir, cuanto mayor es el valor Q, más bajo será el peso molecular, y cuanto menor sea el valor Q más alto será el peso molecular. El valor Q en la presente invención es la velocidad de extrusión del copolímero fluorado cuando se extruye a través de un orificio que tiene un diámetro de 2,1 mm y una longitud de 8 mm a una temperatura de 297°C bajo una carga de 7 kg por medio de un aparato de comprobación del flujo fabricado por Shimadzu Corporation. Si el valor Q es demasiado pequeño, la extrusión tiende a ser difícil, y si es demasiado grande, la resistencia mecánica del copolímero fluorado tiende a reducirse. El valor Q es, preferiblemente, de 5 a 500 mm³/segundos, más preferiblemente de 10 a 200 mm³/segundo.

El método para producir el copolímero fluorado de la presente invención no está limitado en particular, y se puede utilizar el método de polimerización que utiliza un iniciador de polimerización de radicales comúnmente empleado. Como ejemplo del método de polimerización, se puede mencionar la polimerización en volumen, polimerización en solución que emplea un disolvente orgánico tal como un hidrocarburo fluorado, un hidrocarburo clorado, un hidrocarburo fluoroclorado, un alcohol o un hidrocarburo, una polimerización en suspensión empleando un medio acuoso y, si es necesario, un disolvente orgánico adecuado, o polimerización en emulsión empleando un medio acuoso y un emulsionante.

El iniciador de polimerización por radicales es preferiblemente tal que su temperatura de descomposición de vida media de 10 horas es de 0°C a 100°C, más preferiblemente de 20 a 90°C. Como ejemplo específico, está, por ejemplo, un compuesto azo tal como azobisisobutironitrilo, un peróxido de diacilo no fluorado tal como peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo, un peroxi dicarbonato tal como diisopropilperoxi dicarbonato, un peroxiéster tal como tal como terc-butilperoxi pivalato, terc-butilperoxi isobutirato, o terc-butilperoxi acetato, un diacilperóxido fluorado como el compuesto representado por (Z(CF₂)_pCOO)₂ (donde Z es un átomo de hidrógeno, un átomo de fluor o un átomo de cloro, y p es un entero de 1 a 10), o un peróxido inorgánico tal como persulfato potásico, persulfato de sodio o persulfato de amonio.

Además, en la presente invención, se prefiere también emplear un agente de transferencia de cadena para controlar el valor Q del copolímero fluorado. El agente de transferencia de cadena puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol o etanol, un cloro fluorohidrocarburo tal como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano o 1,1-dicloro-1-fluoroetano, o un hidrocarburo tal como pentano, hexano o ciclohexano. Además, se prefiere emplear un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo funcional tal como un grupo éster, un grupo carbonato, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un grupo fluoruro de carbonilo, con lo que se puede introducir un grupo terminal que tiene reactividad con poliamida. Como tal agente de transferencia de cadena se puede mencionar ácido acético, acetato de metilo, etilen glicol o propilen glicol, por ejemplo.

En la presente invención, las condiciones de polimerización no están particularmente limitadas. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 0°C a 100°C, más preferiblemente de 20°C a 90°C. La presión de polimerización es, preferiblemente, de 0,1 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,5 a 3 MPa. El tiempo de polimerización es, preferiblemente, de 1 a 30 horas.

Si la concentración de IAN o CAN durante la polimerización es demasiado alta, la velocidad de polimerización tiende a disminuir. La concentración de IAN o CAN es, preferiblemente, de 0,01 a 5%, más preferiblemente de 0,1 a 3%, lo más preferiblemente de 0,1 a 1%, basado en la relación molar total de TFE y E. Si está dentro de este intervalo, la velocidad de polimerización durante la producción no decrecerá y la propiedad adhesiva del copolímero fluorado será excelente. Es recomendable suministrar la cantidad consumida de IAN o CAN continua o intermitentemente al recipiente de polimerización, a medida que IAN y CAN se consumen, con el fin de mantener la concentración dentro de este intervalo durante la polimerización.

El copolímero fluorado de la presente invención es excelente en propiedades de barrera para combustible. Como un índice de las propiedades de barrera para combustible, se prefiere comparar el coeficiente de permeabilidad para el combustible que puede medirse de acuerdo con un método de cápsula como se estipula en JIS Z0208. Cuanto más bajo es el coeficiente de permeabilidad de combustible, mejores son las propiedades de barrera para el combustible. El copolímero fluorado de la presente invención se caracteriza porque el coeficiente de permeabilidad del combustible es bajo.

ES 2 275 241 T3

Se prefiere obtener un estratificado en que la capa del copolímero fluorado de la presente invención y una capa de un polímero no-fluorado están directamente unidas entre sí.

En el copolímero fluorado de la presente invención, se prefiere también mejorar las propiedades adhesivas entre la capa del copolímero fluorado y la capa de un polímero no fluorado en el estratificado multicapa por los siguientes métodos.

Es decir, se prefiere una composición de copolímero fluorado (que puede citarse también como producto de copolímero fluorado modificado, un compuesto de copolímero fluorado o un producto de mezcla de copolímero fluorado) que lleva mezclado peróxido orgánico con el copolímero de la presente invención, seguido de tratamiento con calor.

El peróxido orgánico aquí utilizado es preferiblemente tal que su temperatura de descomposición de vida media de 1 minuto es de 150 a 280°C, más preferiblemente de 170 a 240°C. Específicamente, puede ser por ejemplo un peróxido alifático tal como 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de di-terc-butilo o 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil)peroxi)hexano-3, un peróxido aromático tal como 1,4-bis(α -terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de terc-butilcumilo o peróxido de dicumilo, un peróxido de cetona tal como peróxido de metil etil cetona, un peróxido de diacilo tal como peróxido de benzoilo, u peroxidicarbonato tal como peroxidicarbonato de diisopropilo, un peroxiéster de alquilo tal como peroxi isobutirato de terc-butilo, o un hidroperóxido tal como hidroperóxido de terc-butilo. El peróxido orgánico puede ser líquido o sólido. La cantidad del peróxido orgánico para incorporar es de 0,01 a 10 partes, preferiblemente de 0,1 a 5 partes, por cada 100 partes sí del copolímero fluorado.

Como método de mezclado de un peróxido orgánico con el copolímero fluorado, seguido de tratamiento con calor, se prefiere emplear un método donde se mezcla un peróxido orgánico con el copolímero fluorado en forma de polvo o forma granular en una mezcladora, seguido de extrusión del fundido. Siguiendo este método, se mezcla el peróxido orgánico con el copolímero fluorado y al mismo tiempo se trata con calor para obtener una composición de copolímero fluorado en gránulos. La temperatura del tratamiento con calor es preferiblemente entre 150 y 280°C, más preferiblemente 220 a 280°C, es decir, al menos el punto de fusión del copolímero fluorado. Además, el tiempo de tratamiento con calor es preferiblemente corto, más preferiblemente de 0,1 a 10 minutos, preferiblemente en particular de 0,5 a 10 minutos.

Para extrusión del fundido, se prefiere emplear una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo. La temperatura del cilindro de la extrusora es, preferiblemente, de 100 a 350°C y la temperatura del cabezal y la temperatura de la boquilla, son cada una, preferiblemente de 200 a 350°C. La velocidad de rotación del tornillo no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 100 a 200 rpm. El tiempo de retención del copolímero fluorado en la extrusora es, preferiblemente, de 1 a 10 minutos. El diámetro de la abertura de descarga de la boquilla es preferiblemente de 2 a 20 mm. El copolímero fluorado de forma de cordón fundido y descargado desde la abertura de descarga, e enfría mientras está siendo extendido, e y se solidificado con agua o aire y se corta entonces con una cuchilla para obtener gránulos columnares de una longitud de 1 a 5 mm y un diámetro de 1 a 5 mm.

En la presente invención, se prefiere también una composición de copolímero fluorado injertado que se obtiene por mezclado de un compuesto (en adelante citado como compuesto de injerto) que tiene un grupo de unión que puede injertarse y un grupo funcional que es capaz de impartir propiedades adhesivas, en adición al peróxido orgánico, al copolímero fluorado, seguido de tratamiento con calor. Por tal tratamiento con calor, el compuesto de injerto se injerta al copolímero fluorado, con lo que el grupo funcional para impartir propiedades adhesivas, será introducido en el copolímero fluorado. Con la composición de copolímero fluorado injertado, mejorarán las propiedades adhesivas al polímero no fluorado comparando con el copolímero fluorado a un nivel igual o más alto que el de la composición de copolímero fluorado antes mencionado.

El grupo funcional para mejorar las propiedades adhesivas por injerto es un grupo que tiene una reactividad o polaridad, y puede ser, por ejemplo, un grupo carboxilo, un grupo de radical que tiene dos grupos carboxilo en una molécula deshidratada para condensación (en adelante se cita como grupo de radical de anhídrido carboxílico), un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, un grupo éster, un grupo amida, un grupo aldehído, un grupo amino, un grupo sililo hidrolizable, un grupo ciano, un doble enlace carbono-carbono, un grupo sulfónico o un grupo éter. Entre ellos, el preferido es un grupo carboxilo, un grupo de radical de anhídrido carboxílico, un grupo epoxi, un grupo sililo hidrolizable o un doble enlace carbono-carbono. Este grupo funcional puede estar contenido en forma individual en una molécula de copolímero fluorado, o puede haber dos o más tipos diferentes. Pueden estar presentes además dos o más de tales grupos funcionales en una molécula del copolímero fluorado.

Además, el compuesto de injerto es un compuesto que tiene el anterior grupo funcional, y un grupo orgánico que tiene un doble enlace insaturado o un grupo peróxido. Por ejemplo, puede ser un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido carboxílico insaturado, un compuesto insaturado que contiene grupo epoxi, un compuesto insaturado que contiene grupo sililo hidrolizable, o un compuesto peróxido que contiene grupo epoxi. La cantidad de compuesto de injerto que se utiliza es, preferiblemente de 0,001 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,005 a 5 partes en peso, lo más preferiblemente de 0,01 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero fluorado.

El estratificado multicapa formado utilizando el copolímero fluorado de la presente invención comprende (F) una capa del copolímero fluorado antes mencionado, la composición de copolímero fluorado o la composición de copolímero fluorado injertado, y (G) una capa de polímero no fluorado. Puede ser por ejemplo un estratificado multicapa,

tal como un estratificado (F)/(G) compuesto de dos capas de (F) y (G), un estratificado (H)/(F)/(G) compuesto de tres capas que tienen una (F), (G) y (H), una capa de un fluoropolímero estratificada, o un estratificado (H)/(F)(G)/(G) que tiene mayor número de capas estratificadas. Es importante aquí que (F) y (G) estén estratificadas de manera que estén en contacto directo una con otra, con lo que se puede obtener un estratificado que las tenga firmemente unidas.

Además, el estratificado multicapa formado por utilización del copolímero fluorado de la presente invención, puede ser también preferiblemente un estratificado de (F) y (H). Puede ser, por ejemplo un estratificado multicapa tal como un estratificado (F)/(H), un estratificado (F)/(H)/(H) o un estratificado (H)/(F)/(H).

El estratificado de la presente invención es un estratificado que comprende una capa del copolímero fluorado y una capa de un polímero no-fluorado, unido directamente al anterior.

La fuerza adhesiva entre el copolímero fluorado de la presente invención y el polímero no fluorado es, preferiblemente, al menos 30 N/cm, más preferiblemente al menos 40 N/cm como resistencia al despegado interlaminar entre (F) y (G).

Además, en el estratificado multicapa formado utilizando el copolímero fluorado de la presente invención, el copolímero fluorado de la capa más interior que estará en contacto con el combustible, tiene preferiblemente conductividad eléctrica. Se prefiere emplear en particular un copolímero fluorado que lleva negro de carbono electroconductor incorporado. Como grado de conductividad eléctrica, la resistividad en volumen es preferiblemente $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ como máximo.

El anterior estratificado multicapa se obtiene preferiblemente por co-extrusión del copolímero fluorado, la composición de copolímero fluorado o la composición de copolímero fluorado injertado, y el polímero no fluorado. La co-extrusión es, normalmente un método para obtener un estratificado de dos o más capas en forma de una película o un tubo. Los fundidos descargados desde las aberturas de descarga de dos o más extrusoras, estarán en contacto en estado fundido y pasarán a través de la boquilla, con lo que toman forma de estratificado. En cuanto a la temperatura de extrusión, la temperatura del tornillo es, preferiblemente de 100 a 350°C, y la temperatura de la boquilla es, preferiblemente, de 200 a 350°C. La velocidad de rotación del tornillo no está limitada en particular, pero normalmente es preferiblemente de 10 a 200 rpm. El tiempo de retención del fundido en la extrusora es, preferiblemente, de 1 a 20 minutos. El polímero no fluorado utilizado en la estratificación con el copolímero fluorado de la presente invención, la composición de copolímero fluorado y la composición de copolímero fluorado injertado puede ser, por ejemplo, una poliamida tal como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 11, poliamida 12 o poliamida MXD6 (poliamida semiaromática), un poliéster tal como poli tereftalato de etileno, poli tereftalato de butileno, poli naftalato de etileno o poli naftalato de butileno, polietileno, poli(etileno/acetato de vinilo), polipropileno, poliestireno, poli cloruro de vinilideno, poli acetato de vinilo, poli alcohol vinílico, poli(etileno/alcohol vinílico), poliacrilonitrilo, polioximetileno, poli sulfuro de fenileno, poli fenilén éter, policarbonato, poli amidoimida, poliéter imida, polisulfona o poliarilato.

El polímero no-fluorado es preferiblemente una poliamida tal como una poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 11, poliamida 12 o poliamida MXD6, o un poliéster tal como poli tereftalato de etileno, poli tereftalato de butileno, poli naftalato de etileno o poli naftalato de butileno. En particular, se prefiere la poliamida 11, poliamida 12 o poli naftalato de butileno.

El estratificado de la presente invención es, preferiblemente, un estratificado que comprende una capa de copolímero fluorado y una capa de de una capa de poliamida, unida directamente a él.

El copolímero fluorado de la presente invención, y el estratificado multicapa obtenido de él es, excelente en cuanto a resistencia al calor, resistencia a productos químicos, resistencia a la corrosión, resistencia al aceite, resistencia al tiempo atmosférico, etc. y por tanto es útil para piezas de automóvil, materiales industriales, piezas eléctricas y electrónicas, piezas de máquinas, piezas para equipos de oficina, electrodomésticos, depósitos, láminas, películas, fibras, monofilamentos, y otros varios productos moldeados de formas y aplicaciones opcionales.

Más específicamente, se pueden mencionar tubos o tubos flexibles tales como tubos o tubos flexibles para combustibles para automóviles, cuellos de dispositivos de llenado de combustible, tubos flexibles de líquido refrigerante, tubos flexibles para freno, tubos flexibles de acondicionamiento de aire, tubos o tubos flexibles para transporte de combustible, conducciones para excavaciones de petróleo, tubos de pulverizado de pinturas, tubos flexibles industriales, o tubos flexibles para productos alimenticios, películas o láminas tales como películas para uso agrícola, forros, materiales de interior para edificios (tales como papeles de pared), o planchas de láminas estratificadas, depósitos tales como depósitos para radiadores de automóviles, frascos para productos químicos, depósitos para productos químicos, bolsas, contenedores para productos químicos o depósitos para combustibles de automóviles o adhesivos.

A continuación se describirá la presente invención con más detalle con referencia a Ejemplos (Ejemplo 1 a 7, 9 y 10) y Ejemplo Comparativo (Ejemplo 8). Hay que hacer notar, sin embargo, que la presente invención no queda limitada por tales Ejemplos específicos. Aquí, el coeficiente de permeabilidad del combustible, la duración del plegado MIT, y el contenido de IAN o CAN, se midieron por métodos que se dan a continuación.

Coefficiente de permeabilidad de combustible

El coeficiente de permeabilidad de combustible del copolímero fluorado se midió según el método de cápsula prescrito por JIS Z2028. Se colocó de 9,5 a 10 g de combustible E10 (relación de volumen de isooctano:tolueno:etanol igual a 50:50:10) en una cápsula que tenía un área de permeación de 28,26 cm², y se cubrió la parte de arriba de la cápsula con una muestra de copolímero fluorado que tenía un espesor de 100 μm, obtenida por moldeo de prensado y mantenida a 60°C durante 10 días, y a partir de la reducción en masa se obtuvo el coeficiente de permeabilidad del combustible. Cuanto más bajo es el coeficiente de permeabilidad, mejores son las propiedades de barrera para el combustible.

Ensayo de plegado MIT

La medición se hizo según ASTM D2176. Es decir, se montó una muestra de ensayo que tenía una anchura de 12,5 mm, una longitud de 130 mm y un espesor de 0,23 mm, sobre un aparato de medida MIT, fabricado por Toyo Seiki Seisakusho, y la muestra de ensayo se dobló bajo una carga de 1,25 kg, el ángulo de doblado a la izquierda y a la derecha era 135° y el número de veces del doblado fue de 175 veces/minuto, contándose el número de veces hasta que se rompía la muestra de ensayo. Este ensayo es un ensayo de resistencia a la fatiga de flexión del copolímero fluorado, y el valor medido será un índice de la resistencia al agrietamiento. Cuanto mayor es el número de veces mejor es la resistencia al agrietamiento.

Contenido de IAN o CAN

Se moldeó por prensado el copolímero fluorado (A) para obtener una película que tenía un espesor de 200 μm. En el espectro de absorción en el infrarrojo, el máximo de absorción de la vibración de C=O en las unidades polimerizadas basadas en IAN o CAN en el copolímero fluorado (A) aparece a 1.870 cm⁻¹. Se midió la absorbancia de tal máximo de absorción, y se determinó el contenido M (% en moles) de unidades polimerizadas a base de IAN o CAN por la fórmula $M=aL$, donde L es la absorbancia a 1.870 cm⁻¹, y a es un coeficiente. Se utilizó un valor de $a=0,87$, que se determinó utilizando IAN como compuesto modelo.

Ejemplo 1

Se eliminó el aire de una vasija de polimerización que tenía una capacidad interna de 24 litros e iba equipada con un agitador, y se cargaron 92,1 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 16,3 kg de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (citado en adelante como AK225cb, fabricado por Asahi Glass Company, Limited), 752 g de VAC, 73 g de CH₂=CH(CF₂)₄F y 10,1 g de IAN. Se inyectaron 8,5 kg de TFE y 1,3 kg de E, y la temperatura en la vasija de polimerización se elevó a 66°C. Como iniciador de polimerización, se cargaron 433 ml de una solución de AK225cb al 1% de peroxi pivalato de terc.butilo para iniciar la polimerización. Se cargó de manera continua un gas de mezcla de monómeros de TFE/E en una relación molar de 51/49 de manera que la presión fuera constante durante la polimerización. Además, se cargó de manera continua VAC en una cantidad correspondiente a 11% en moles, y IAN en una cantidad correspondiente a 0,4% en moles, basado en la cantidad molar total de TFE y E cargados durante la polimerización. Al cabo de 5,5 horas de la iniciación de la polimerización, y cuando se habían cargado 8,0 kg del gas de mezcla de monómeros, la temperatura interna de la vasija de polimerización se rebajó a temperatura ambiente, y la vasija se purgó a presión normal.

El copolímero fluorado 1 obtenido en forma de suspensión espesa se puso en una vasija de granulación de 200 litros que tenía 75 kg de agua cargada y se granuló entonces con agitación, mientras se eliminaba el disolvente por destilación por elevación de la temperatura a 105°C. Los gránulos obtenidos se secaron a 150°C durante 5 horas para obtener 9,3 kg de gránulo 1 del copolímero fluorado 1.

De los resultados del análisis del fundido por RMN, el análisis del contenido de flúor y el análisis del espectro de absorción en el infrarrojo, se dedujo que la composición de copolímero fluorado 1 era tal que la relación molar de unidades polimerizadas basadas en TFE /unidades polimerizadas basadas en E/ unidades polimerizadas basada en IAN/ unidades polimerizadas basadas en VAC/ unidades polimerizadas de CH₂=CH(CF₂)₄F era 45,4/43,1/0,25/10,9/0,24. El punto de fusión era 191°C, el valor Q era 160 mm³/sec, el número de veces de doblado MIT era de 28.000 veces, y el coeficiente de permeabilidad para combustible era 4,36 gmm/m²/24 horas.

El gránulo 1 se fundió-amasó a 260°C en una extrusora durante un tiempo de retención de 2 minutos para obtener gránulos 1. Se mezclaron luego 15 partes de negro de carbono (negro de acetileno, fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.) con 100 partes de gránulo 1, y mediante una extrusora, se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos para obtener gránulos 2 de copolímero fluorado electroconductor 1b.

Se suministró poliamida 12 (3030JLX2, fabricada por Ube Industries, LTD.) a un cilindro para formación de una capa externa; se suministraron gránulos 1 a un cilindro para formar una capa intermedia; se suministraron gránulos 2 a un cilindro para formar una capa interior; y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12, gránulos 1 y gránulos 2 se ajustaron a 240°C, 260°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de coextrusión a 260°C, se realizaron co-extrusión de tres capa para obtener un tubo estratificado de tres capas. El tubo estratificado tiene un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm y la capa exterior de poliamida 12,

ES 2 275 241 T3

la capa intermedia de copolímero fluorado 1 y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 1b eran de 0,7 mm, 0,1 mm y 0,2 mm, respectivamente.

Se midió la resistencia al despegado entre las respectivas capas del tubo obtenido. No fue posible desprendimiento entre la capa intermedia de copolímero fluorado 1 y la capa interior de copolímero fluorado electroconductora 1b y se observó fallo cohesivo parcial, lo que demostraba una elevada resistencia adhesiva. La resistencia al despegado entre la capa intermedia de copolímero fluorado 1 y la capa exterior de poliamida 12, era 49,8 N/cm.

Ejemplo 2

Se obtuvieron 8,2 kg de gránulo 2 de copolímero fluorado 2, de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que antes de la polimerización se cargaron 97,6 kg de 1-hidroxidecafluorohexano, 10,8 kg de AK225cb y, en lugar de 1AN, se cargaron 7,2 g de CAN, y, durante la polimerización, se cargó CAN en lugar de 1AN. El tiempo de polimerización fue de 7,4 horas.

De los resultados del análisis por RMN del fundido, el análisis del contenido de flúor y el análisis del espectro de absorción en el infrarrojo, se deduce que la composición de copolímero fluorado 2 era tal que la relación molar de unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/ unidades polimerizadas basadas en CAN/unidades polimerizadas basadas en VAC/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ era 45,4/43,3/0,24/10,9/0,23. El punto de fusión era 187°C, el valor Q era 165 mm³/sec, el número de veces de doblado MIT era de 26.000 veces, el coeficiente de permeabilidad de combustible era 4,27 gmm/m²/24 horas.

Se fundió-amasó el gránulo 2 utilizando una extrusora a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos para preparar gránulos 3. Se mezclaron además 15 partes de negro de carbono (negro de acetileno granular, fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.) con 100 partes de gránulo 2, y mediante una extrusora, se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos para obtener gránulos 4 de copolímero fluorado electroconductor 2b.

Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formación de una capa externa; se introdujeron gránulos 4 a un cilindro para formar una capa intermedia, y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 4 se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de coextrusión a 260°C, se realizó coextrusión de dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12 y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 2b eran 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior de copolímero fluorado 1 y la capa exterior era 47,3 N/cm.

Ejemplo 3

Se suministró la poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formar una capa exterior, se suministraron gránulos 2 del Ejemplo 1 a un cilindro para formar una capa interior, y se transportaron a zonas de transporte de los cilindros respectivos. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 2, se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se llevó a cabo co-extrusión de dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12 y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 1b eran 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior y la capa exterior era 45,5 N/cm.

Ejemplo 4

Se mezclaron uniformemente 100 partes de gránulo 1 del Ejemplo 1, con 1,5 partes de peróxido de terc-butilo y luego se fundió-amasó a 260°C durante un tiempo de retención de 3 minutos por medio de una extrusora de doble tornillo, para obtener gránulos 5 de composición de copolímero fluorado 1c.

Se suministró la poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formar una capa exterior, se suministraron gránulos 5 a un cilindro para formar una capa intermedia, se suministraron gránulos 2 a un cilindro para formar una capa interior, y se transportaron a las zonas de transporte de los cilindros respectivos. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12, gránulos 5 y gránulos 2 se ajustaron a 240°C, 260°C y 260°C, respectivamente. Con ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se llevó a cabo co-extrusión de tres capas para obtener un tubo estratificado con tres capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12, la capa intermedia de composición de copolímero fluorado 1c y la capa interior de copolímero fluorado electroconductora 1b era de 0,7 mm, 0,1 mm y 0,2 mm, respectivamente.

Se midió la resistencia al despegado de las respectivas capas del tubo obtenido. No fue posible el despegado entre la capa intermedia de la composición de copolímero fluorado 1 c y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 1b, y se observó fallo parcial de cohesión, lo que demostraba una elevada resistencia adhesiva. La resistencia al despegado entre la capa intermedia de composición de copolímero fluorado 1c y la capa exterior de poliamida 12, era 53,6 N/cm.

Ejemplo 5

Se mezcló uniformemente con 100 partes de gránulo 1 del Ejemplo 1, peróxido de terc-butilo (1,5 partes) y negro de carbono (15 partes; negro de acetileno granular, fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), y luego se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 3 minutos por medio de una extrusora de doble tornillo, para obtener gránulos 6 de composición de copolímero fluorado electroconductor 1cb.

Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formar una capa exterior, se suministraron gránulos 6 a un cilindro para formar una capa interior, y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Se ajustaron las temperaturas de calentamiento a las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 6 a 240°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se llevó a cabo la co-extrusión de dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. El diámetro exterior de poliamida 12 y la capa interior de la composición de copolímero fluorado electroconductor 1cb eran 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior y la capa exterior era 50,1 N/cm.

Ejemplo 6

Se llevaron a cabo la polimerización y granulación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que el IAN cargado antes de la polimerización se cambió a 14,4 g, y el IAN cargado durante la polimerización se cambió a 0,8% en moles basado en la cantidad molar total de TFE y E, para obtener 7,5 kg de copolímero fluorado 3 y gránulo 3. El tiempo de polimerización fue de 10,7 horas. La composición de copolímero fluorado 3 era tal que la relación molar de unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en IAN/unidades polimerizadas basadas en VAC/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ era 45,6/42,8/0,50/10,8/0,27. El punto de fusión era 183°C, el valor Q era 265 mm³/sec, el número de veces de plegado MIT era de 18.000 veces, y el coeficiente de permeabilidad de combustible era 4,69 gmm/m²/24 horas. Se mezclaron 100 partes de gránulo 3 con 15 partes de negro de carbono (negro de acetileno granular fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.) y se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos, por medio de una extrusora, para obtener gránulos 7 de copolímero fluorado electroconductor 3b.

Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formación de una capa externa; se suministraron gránulos 7 a un cilindro para formar una capa interior; y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 7 se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de coextrusión a 260°C, se realizó co-extrusión de dos capa para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12, y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 3b eran de 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior y la capa exterior de copolímero fluorado 1 y la capa exterior era 52,2 N/cm.

Ejemplo 7

Se llevaron a cabo la polimerización y granulación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que se cargó 46 g de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ en lugar de $\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, para obtener 8,2 kg de copolímero fluorado 4 y gránulo 4. El tiempo de polimerización era de 6,0 horas.

La composición de copolímero fluorado 4 era tal que la relación molar de unidades de polimerización basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en IAN/unidades polimerizadas basadas en VAC/unidades polimerizadas de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ era 46,1/42,9/0,25/10,5/0,28. El punto de fusión era 188°C, el valor Q era 210 mm³/sec, el número de veces de doblado MIT era de 23.000 veces, y el coeficiente de permeabilidad de combustible era 4,13 gmm/m²/24 horas.

Se mezclaron 100 partes de gránulo 4 con 15 partes de negro de carbono (negro de acetileno granular fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.) y se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos, por medio de una extrusora, para obtener gránulos 8 de copolímero fluorado electroconductor 4b.

Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formación de una capa externa; se suministraron gránulos 8 a un cilindro para formar una capa interior; y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 8 se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Con ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se realizó la co-extrusión de dos capa para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12, y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 4b eran de 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior y la capa exterior de copolímero fluorado 1 era 51,0 N/cm.

ES 2 275 241 T3

Ejemplo 8

(Ejemplo comparativo)

- 5 Se obtuvieron 8,0 kg de copolímero fluorado 5 y gránulo 5 de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que no se cargó IAN antes ni durante la polimerización, y, antes de la polimerización, se cargaron 423 g de VAC, y el VAC cargado durante la polimerización era una cantidad correspondiente a 5,0% en moles basado en la cantidad molar de TFE y E. El tiempo de polimerización era 1,8 horas.
- 10 De los resultados del análisis de RMN del fundido y del análisis de contenido de flúor, se dedujo que la composición de copolímero fluorado 5 era tal que la relación molar de unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en VAC/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ era 48,3/46,2/5,2/0,3. El punto de fusión era 232°C y el valor Q era 15,4 mm³/sec.
- 15 Se mezclaron 100 partes de gránulo 5 con 15 partes de negro de carbono (negro de acetileno granular fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.) y se fundió-amasó la mezcla a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos, por medio de una extrusora, para obtener gránulos 9 de copolímero fluorado electroconductor 5b.
- 20 Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formación de una capa externa; se suministraron gránulos 9 a un cilindro para formar una capa interior; y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 9 se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Con ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se realizó co-extrusión de dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm y la capa exterior de poliamida 12, y la capa interior de copolímero fluorado electroconductor 5b eran de 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La resistencia al despegado entre la capa interior y la capa exterior y la capa exterior era 25,0 N/cm.
- 25

Ejemplo 9

- 30 Se eliminó el aire de la vasija de polimerización utilizada en el Ejemplo 1 y se cargaron 71,3 kg de 1-hidrotridecafluorohexano, 20,4 kg de AK225cb, 562 g de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, y 4,45 g de IAN. La temperatura en la vasija de polimerización se elevó a 66°C, y la presión se incrementó a 1,5 MPa/G por un gas de TFE/E en una relación molar de 89/11. Como iniciador de polimerización, se cargó 1 litro de una solución de hidrotridecafluorohexano al 0,7% de peroxipivalato de terc-butilo para iniciar la polimerización. Se cargó de manera continua un gas de mezcla de monómeros de TFE/E en una relación molar de 59,5/40,5, para que la presión fuera constante durante la polimerización.
- 35
- Además, se cargaron de manera continua durante la polimerización $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ en una cantidad correspondiente a 3,3% en moles y IAN en una cantidad correspondiente a 0,8% en moles, basado en la cantidad molar total de TFE y E cargada durante la polimerización. Al cabo de 9,9 horas de la iniciación de la polimerización y cuando se habían cargado 7,28 kg del gas de mezcla de monómeros, se rebajó la temperatura de la vasija de polimerización a temperatura ambiente y se llevó a cabo el purgado hasta presión normal.
- 40
- El copolímero fluorado obtenido 6 en forma de suspensión espesa se puso en una vasija de granulación cargada con 77 kg de agua. Se elevó entonces la temperatura a 105°C con agitación, y se llevó a cabo la granulación mientras se eliminaba el disolvente por destilación. Los gránulos obtenidos se secaron a 150°C durante 15 horas para obtener 6,9 kg de gránulo 6 de copolímero fluorado 6.
- 45
- De los resultados del análisis de RMN del fundido, del análisis contenido de flúor y del análisis del espectro infrarrojo se deduce que la composición de copolímero fluorado 6 era tal que la relación molar de unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en IAN/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ era 57,4/38,6/0,48/3,5. El punto de fusión era 230°C, el valor Q era 48 mm³/segundo, el número de veces de doblado MIT era de 38.900 veces, y el coeficiente de permeabilidad para el combustible era 5,5 gmm/m²/24 horas.
- 50
- 55 Utilizando una extrusora, se fundió el gránulo 6 a 260°C durante un tiempo de retención de 2 minutos para preparar gránulos 10 de copolímero fluorado 6.
- Se suministró poliamida 12 del Ejemplo 1 a un cilindro para formación de una capa exterior; se suministraron gránulos 10 a un cilindro para formar una capa interior; y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para poliamida 12 y gránulos 10 se ajustaron a 240°C y 260°C, respectivamente. Con ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se realizó co-extrusión de dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm. La capa exterior de poliamida 12, y la capa interior de copolímero fluorado 6 eran de 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La capa interior y la capa exterior estaban firmemente unidas y no udieron despegarse, por lo que no fue posible medir la resistencia al desprendido.
- 60
- 65

Ejemplo 10

Se suministró poli naftalato de butileno (Perplane EN-5000, fabricado por Toyobo Co., Ltd.) a un cilindro para formar una capa exterior, se suministraron gránulos 10 del Ejemplo 9 a un cilindro para formar una capa interior, y se transportaron a las zonas de transporte de los respectivos cilindros. Las temperaturas de calentamiento en las zonas de transporte para naftalato de polibutileno y gránulos 10, se ajustaron a 250°C y 260°C, respectivamente. Por ajuste de la temperatura de la boquilla de co-extrusión a 260°C, se llevó a cabo co-extrusión de las dos capas para obtener un tubo estratificado de dos capas. El tubo estratificado tenía un diámetro exterior de 8 mm, un diámetro interior de 6 mm y un espesor de 1 mm, y la capa exterior de poli naftalato de butileno y la capa interior del copolímero fluorado 1 era de 0,7 mm y 0,3 mm, respectivamente. La capa interior y la capa exterior estaban firmemente unidas y no podían despegarse.

Como se ha descrito en lo anterior, el copolímero fluorado de la presente invención tiene un bajo coeficiente de permeabilidad al combustible, siendo excelente en propiedades de barrera para combustible. Además, es también excelente en cuanto a resistencia al agrietado y excelente en propiedades adhesivas a un polímero fluorado.

Asimismo puede co-extruirse con otro fluoropolímero o con un polímero no fluorado para presentar un excelente estratificado en propiedades adhesivas. El copolímero fluorado de la presente invención es adecuado como material para constituir una capa de un tubo flexible para combustible hecho de un estratificado multicapa, en particular como material para constituir la capa que va en contacto directo con un polímero no-fluorado.

Además, una composición de copolímero fluorado que tiene un peróxido orgánico incorporado al copolímero fluorado de la presente invención, seguido de tratamiento de calor, y una composición de copolímero fluorado injertado que tiene un peróxido orgánico y un compuesto que tiene grupo de unión capaz de ser injertado y un grupo funcional capaz de impartir propiedades adhesivas incorporados al copolímero fluorado de la presente invención, seguido de tratamiento con calor, será excelente en cuanto a adherencia a un polímero no fluorado tal como una poliamida y será adecuado como material para constituir una capa para unión de la capa de copolímero fluorado y la capa de polímero no-fluorado.

REIVINDICACIONES

5 1. Un tubo flexible estratificado multicapa que tiene una capa de copolímero fluorado y una capa de resina de poliamida directamente laminada a ella, donde el copolímero fluorado comprende unidades polimerizadas (A) de tetrafluoroetileno, unidades polimerizadas (B) de etileno y unidades polimerizadas (C) de anhídrido itacónico o anhídrido citracónico, en que la relación molar de (A)/(B) es de 20/80 a 80/20, y la relación molar de (C)/((A)+(B)) es de 1/10000 a 5/100, y que tiene una velocidad de flujo en volumen de 1 a 1000 mm³/segundos, y donde el copolímero fluorado no contiene unidades polimerizadas basadas en un compuesto representado por CH₂=CX(CF₂)₂Y, donde cada X y cada Y que son independientes entre sí, es un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor.

10 2. El tubo flexible estratificado multi-capa según la reivindicación 1, donde la relación molar de (C)/((A)+(B)) es de 1/1000 a 5/100.

15 3. Un método para producir el tubo flexible estratificado multicapa según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde el estratificado se obtiene por moldeo de co-extrusión.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65