



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 687**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05254585 .2**

96 Fecha de presentación : **22.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1746124**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.01.2007**

54 Título: **Tratamiento de material plástico fluorado.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2010**

73 Titular/es: **Air Products and Chemicals, Inc.**  
**7201 Hamilton Boulevard**  
**Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US**

72 Inventor/es: **Taege, Reiner Reinhard Wilhelm**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 340 687 T3

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

Tratamiento de material plástico fluorado.

5 La presente invención se refiere de manera general al tratamiento de superficie(s) fluorada(s) de material plástico para reducir el nivel de, o preferiblemente, eliminar subproducto(s) ácido(s) derivado(s) de flúor adsorbido(s) por la(s) misma(s).

10 En años recientes, las naciones industrializadas han dado pasos para disminuir las emisiones originadas por la combustión de automóviles con la finalidad de mejorar la calidad del aire, particularmente en áreas urbanas. Como resultado, los típicos combustibles para vehículos basados en hidrocarburos se han suplementado con componentes oxigenados, tales como éteres y alcoholes, por ej. metanol. La combinación de la introducción de estos combustibles “limpios” nuevos (que contienen componentes hidrófobos e hidrófilos) en el mercado y las estrictas normativas para la emisión de compuestos orgánicos volátiles (“VOC”) representa un reto significativo para las técnicas de fluoración de barrera establecidas que se utilizan extensamente en la industria automotriz. Los nuevos combustibles y normativas de emisión, requieren técnicas para la producción de capas barrera de superficies fluoradas en recipientes de combustible, que sólo permitan una permeabilidad muy baja de dichos combustibles.

20 La permeabilidad de líquidos a través de membranas poliméricas se describe con frecuencia como un procedimiento por etapas que implica, la humectación de la superficie de sustrato aguas arriba, “disolución” del líquido en el polímero, difusión del soluto a través del polímero y desorción del soluto sobre la cara aguas abajo de la membrana. Por tanto, la disminución de la humectabilidad de una superficie de membrana polimérica disminuye usualmente la permeabilidad de la membrana frente a líquidos. Un método para disminuir la humectabilidad de una membrana polimérica es por fluoración de superficie. Ejemplos de procedimientos para fluorar superficies de materiales plásticos utilizando flúor molecular, bien diluido o sin diluir en un gas portador, se describen en los documentos EP-A-0816418, US-A-2.129.289, DE-A-1905094 y US-A-4.869.859. La fluoración de poliolefinas da como resultado la formación de una capa de superficie fluorada con propiedades repelentes selectivas con tasas de permeación de gas, vapor y disolvente significativamente reducidas.

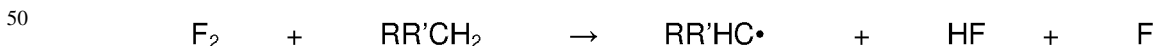
30 A escala industrial, la fluoración de superficies se lleva a cabo usualmente, bien “en línea” o “fuera de línea”.

En el procedimiento “en línea”, la fluoración es una parte intrínseca de un procedimiento de producción de mayor nivel. El tratamiento es usualmente es un procedimiento a alta presión y alta temperatura que se lleva a cabo al mismo tiempo que se va formando el artículo dentro del molde. Por tanto, el tiempo disponible para el tratamiento con flúor es usualmente corto y varía de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente no más de pocos minutos.

40 En el procedimiento “fuera de línea”, la fluoración se aplica usualmente al artículo plástico acabado y se puede llevar a cabo temporal y espacialmente distante de la producción real del artículo plástico. Es una parte intrínseca de un procedimiento mayor nivel de producción. Los procedimientos de tratamiento con flúor “fuera de línea”, son procedimientos típicamente a baja presión realizados a temperaturas ligeramente elevadas. El tiempo de tratamiento puede durar hasta aproximadamente dos horas.

45 En el procedimiento de fluoración de superficie, el sustrato polimérico se expone al flúor o a una mezcla de gas que contiene flúor, usualmente a temperatura ambiente o elevada. Durante este tratamiento el enlace de hidrógeno dentro del polímero es reemplazado progresivamente por flúor (véase, Ecuaciones 1 a 3). Típicamente, las reacciones entre el polímero y el flúor tienen lugar instantáneamente y no requieren ninguna activación específica.

Ecuación 1



Ecuación 2



Ecuación 3



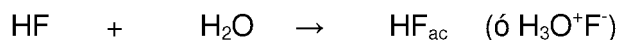
65 Fluoruro de hidrógeno (“HF”) es un subproducto de las reacciones de fluoración y es virtualmente el único producto volátil que se forma. Tras completarse el procedimiento de fluoración de superficie, los artículos fluorados (tales como, recipientes de plástico) generalmente se purgan extensivamente, con la finalidad de reducir la concentración de subproducto de HF y/o cualquier flúor residual a un nivel seguro, (por ej. < 0,1 ppm). Lamentablemente, se sabe

## ES 2 340 687 T3

generalmente dentro de la industria que estos procedimientos de purga no son perfectos y que pueden dejar una cantidad sustancial de HF asociado con el artículo plástico tratado.

También se sabe dentro de la industria, que eliminar estos residuos de dichos artículos plásticos de superficie fluorada durante el almacenamiento de partes plásticas recién fluoradas, puede generar una atmósfera químicamente agresiva, en particular, dentro de artículos de superficie fluorada huecos con espacio reducido para intercambio entre gas y aire, por ejemplo, como ocurre con depósitos de combustible con superficie fluorada y otros recipientes. En particular, la presencia de aire húmedo puede contribuir a que se produzcan estos efectos indeseados, a través de la formación de aerosoles que contienen ácido fluorhídrico dentro de los artículos huecos (véase Ecuación 4).

Ecuación 4



Durante los procedimientos de fluoración de superficie típicos, el HF se forma en cantidades sustanciales, no sólo sobre la superficie de los sustratos poliméricos sino también dentro de las capas poliméricas bajo la superficie.

En procedimientos de fluoración barrera fuera de línea típicos, se obtienen capas barrera con un espesor de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ . El tratamiento consume casi 0,4 mg de flúor molecular por  $\text{cm}^2$  de las superficies plásticas tratadas y da como resultado la liberación de una cantidad ligeramente mayor de HF.

Se puede asumir que la capa de superficie fluorada es mayormente amorfa.

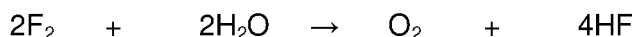
El flúor molecular es un compuesto altamente volátil con un punto de ebullición de aproximadamente  $-188^\circ\text{C}$  (a 0,1 MPa), baja polaridad ( $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) y una temperatura crítica de aproximadamente  $-159^\circ\text{C}$ . Los gases sin un momento dipolar, tales como flúor, tienden a llegar a ser adsorbidos sobre superficies predominantemente a temperaturas subcríticas. Es comúnmente aceptado que la adsorción es el resultado de una interacción Van der Waals entre el gas y la superficie. Por encima de la temperatura crítica, la posibilidad de adsorción disminuye y las moléculas adsorbidas físicamente se desorben rápidamente. Los procedimientos de fluoración de superficie normales se llevan a cabo típicamente, a temperaturas que van de la temperatura ambiente a aproximadamente  $+170^\circ\text{C}$ . Consecuentemente, el equilibrio adsorción-desorción del flúor molecular da un giro grande hacia la desorción durante los procedimientos de fluoración. El equilibrio favorable facilita enormemente, la rápida eliminación del exceso o residuo de flúor molecular, tras el procedimiento de fluoración de superficie.

El HF anhidro hierve (a 0,1 MPa) a justo por debajo de la temperatura ambiente (aproximadamente  $+19^\circ\text{C}$ ). La temperatura crítica es relativamente alta (aproximadamente  $+188^\circ\text{C}$ ). HF es una molécula de alta polaridad que tiene un momento dipolar de aproximadamente 1,83 D. Debido a la alta polaridad, HF tiene una fuerte tendencia a polimerizar a través de enlaces de hidrógeno. Como consecuencia de estas propiedades, HF tiene una alta tendencia a "adherirse" sobre superficies llegando a ser adsorbido por la superficie. La eliminación del gas mediante ventilación, purga y evacuación, se ve obstaculizada por un equilibrio adsorción-desorción de HF que se decanta hacia la adsorción.

El alto punto de ebullición de HF y la alta velocidad de formación durante el procedimiento de fluoración de superficie, puede incluso dar como resultado la formación de HF líquido, el cual puede ser adsorbido por los capilares y poros de la superficie polimérica fluorada. Esta condensación capilar puede luego complicar la eliminación de HF por ventilación, purga y evacuación.

Tras completarse el procedimiento de fluoración, los artículos fluorados se enfrían a temperatura ambiente. En la fluoración fuera de línea, este enfriamiento empieza con la retirada de los artículos del reactor de tratamiento. Debido a la temperatura de sustrato más bien baja, típicamente, no se realizan esfuerzos para reforzar el enfriamiento del sustrato. En este contexto, es importante resaltar que durante el enfriamiento de los artículos fluorados, la superficie de dichos artículos está en estrecho contacto con aire ambiente húmedo. Este contacto facilita la rápida conversión de cualquier flúor residual (que pueda estar atrapado y/o dentro de la superficie polimérica fluorada) en oxígeno molecular y HF (véase Ecuación 5).

Ecuación 5



Con la fluoración en línea, la fluoración de superficie es usualmente parte de un procedimiento de moldeo por soplado a alta temperatura y alta presión. El enfriamiento de un artículo moldeado por soplado a una temperatura que garantice la estabilidad mecánica de ese artículo, es una importante parte del procedimiento de producción total. Puesto que el enfriamiento contribuye significativamente al rendimiento del sistema de producción, se ha recomendado acelerar el enfriamiento del sustrato utilizando mezclas de gas de tratamiento enfriados previamente o enjuagando el artículo tratado con gas inerte frío (véase, por ejemplo, los documentos US-A-4.617.077 y US-A-5.292.466). Incluso se han

## ES 2 340 687 T3

sometido a ensayo técnicas basadas en la inyección de nitrógeno líquido, o dióxido de carbono líquido, para acortar el tiempo de enfriamiento y para recuperar la inevitable pérdida de tiempo causada por el tratamiento de fluoración.

La caída más bien rápida de temperatura en la última parte del procedimiento de fluoración en línea y la alta presión aplicada durante el procedimiento, puede dar como resultado un aumento de la acumulación de residuos indeseados en las superficies y en las capas inferiores de la superficie de plásticos fluorados en línea recién producidos. HF es el más importante de estos residuos. Trazas de flúor molecular, que pueden también estar presentes, se convierten fácilmente en HF y oxígeno tras la exposición del artículo fluorado al aire ambiente y el resultante HF posteriormente es adsorbido por la superficie fluorada del artículo plástico.

HF es un gas tóxico y altamente corrosivo que no sólo es adsorbido fácilmente por la superficie del material plástico, sino también es adsorbido fácilmente por la subcapas poliméricas del material plástico. Con el tiempo, el HF se desorbe del material plástico. Cuando el material plástico está en forma de recipiente, tal como depósito de combustible, dicha desorción da como resultado la formación de una atmósfera de HF dentro del recipiente.

La toxicidad del HF significa que dicha atmósfera presenta un problema serio de salud y seguridad.

Además, una atmósfera de HF es corrosiva, particularmente hacia el metal, cerámica y vidrio. Por tanto, cualquier componente que comprende un material seleccionado de metal, cerámica y vidrio expuesto a esa atmósfera, resulta grabado y/o corroído. Los depósitos de combustible tienen aparatos, tales como indicadores de nivel de combustible, que comprenden dichos componentes. El grabado y/o corrosión de estos componentes puede dar como resultado un fallo de estos aparatos.

Adicionalmente, la adsorción de grandes cantidades de HF produce la creación de capas indeseadas de residuos producto del grabado.

Además, una atmósfera de HF puede también producir la degradación de polímeros con enlaces sensibles a ácidos. Ejemplos de dichos polímeros incluyen poliamidas y poliésteres. HF en combinación con aire húmedo, puede dar como resultado la separación de dichos enlaces por hidrólisis y, por tanto, puede degenerar el polímero.

En un intento por superar estas desventajas, el documento US-A-5.292.466 describe un procedimiento para reducir los gases de HF residuales en un depósito de plástico con superficie fluorada, en particular, depósitos de plástico para combustible de vehículos. La superficie interna de un depósito de plástico se somete a fluoración con flúor molecular. Tras la fluoración y la etapa de enjuague convencional con gas, un agente neutralizante tal como trietilamina, se administra al depósito para unir los gases de fluoración residuales a las capas internas del depósito de plástico. El agente neutralizante se diluye preferiblemente en un disolvente, aunque se puede administrar sin diluir en forma de vapor o fina pulverización. También, se describe que este procedimiento une el gas HF a la superficie interna del depósito y suprime la subsiguiente emisión de HF al espacio en el depósito.

Dicho procedimiento "húmedo" es difícil de incorporar de manera eficaz o económica a los procedimientos de fluoración industriales, puesto que se requerirían etapas de secado adicionales. Además, el procedimiento descrito provoca reacciones de eliminación que implican material plástico fluorado, que no sólo producen más HF, sino que también puede afectar adversamente el rendimiento del efecto barrera del material plástico propiamente dicho.

Es objeto de las realizaciones preferidas de la presente invención, proporcionar un procedimiento alternativo para la neutralización eficaz de subproducto(s) ácido(s) derivado(s) de flúor producido(s) durante la fluoración de superficie de material plástico que supere, al menos, algunas (y preferiblemente todas) las desventajas de la técnica anterior. Preferiblemente, sería posible incorporar el procedimiento alternativo de manera eficaz y/o económica a los procedimientos de fluoración industriales.

Es importante resaltar que aunque la presente invención, tiene particular aplicación en la eliminación de HF y otros residuos ácidos producidos tras la fluoración del interior de los depósitos de plástico para combustible, se puede aplicar a procedimientos para fluorar material plástico de cualquier forma. Esta amplia aplicación se debe a que el HF es adsorbido por la superficie del material plástico y no se encuentra tan sólo en la atmósfera alrededor del material plástico, en cuyo caso se podría eliminar sólo con purga.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un gas básico para neutralizar al menos una porción de un subproducto ácido derivado de flúor, absorbido por al menos una porción de una superficie fluorada de un material plástico de superficie fluorada y absorbido por las sub-capas poliméricas de la superficie de dicho material plástico, en la que dicho subproducto se forma por la fluoración de la superficie de material plástico con una fuente de flúor para producir dicho material plástico de superficie fluorada.

En realizaciones preferidas, el gas básico se utiliza en un procedimiento para producir material plástico de superficie fluorada, comprendiendo dicho procedimiento:

Fluorar la superficie de un material plástico con una fuente de flúor para producir un material plástico que tiene al menos una superficie fluorada, al menos una porción de dicha(s) superficie(s) tiene(n) un subproducto ácido derivado de la fluoración adsorbido por la(s) misma(s); y

## ES 2 340 687 T3

Poner en contacto una, o cada una de las superficies, o una de sus superficies derivadas, con gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto absorbido.

5 El experto entenderá fácilmente, que en el presente contexto, el término “adsorbido” significa que el subproducto ácido derivado de flúor se proporciona en una superficie de material plástico fluorada. El subproducto es retenido en la superficie del material plástico por fuerzas Van der Waals (“fisisorción”).

10 Una ventaja importante de las realizaciones preferidas del procedimiento según la presente invención es que HF, ácido fluorhídrico y/o otros residuos ácidos adsorbidos (si hay alguno) son eliminados al menos sustancialmente del material plástico de superficie fluorada superando, por tanto, los problemas enumerados antes observados en la técnica anterior producidos por HF residual. Los procedimientos de la presente invención son más bien procedimientos gaseosos que “húmedos” y se pueden citar como procedimientos “secos”. Una ventaja adicional es que dichos procedimientos se pueden incorporar de manera eficaz y económica a los procedimientos de fluoración industriales nuevos o ya existentes. Adicionalmente, el uso de gas básico en la etapa de neutralización, reduce la posibilidad de reacciones de eliminación que implican material plástico fluorado, manteniendo, por tanto, las propiedades de barrera del material plástico.

20 La etapa de fluoración de superficie, se puede llevar a cabo utilizando cualquiera de los métodos establecidos en la técnica. Por ejemplo, la fuente de flúor puede ser flúor atómico, flúor molecular o compuestos interhalógenos de flúor, tales como trifluoruro de cloro ( $\text{ClF}_3$ ). Se piensa que flúor atómico está implicado en el procedimiento de fluoración, cuando el flúor molecular se utiliza como agente de fluoración (véase Ecuaciones 1 a 3). Sin embargo, el flúor molecular se puede activar hasta formar un plasma que comprende flúor atómico. En esta conexión, los átomos de flúor se pueden formar por disociación asistida por plasma de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , etc.

25 En procedimientos preferidos, el flúor molecular se utiliza como fuente de flúor. El flúor molecular se puede utilizar diluido en un gas portador, tal como nitrógeno o argón, o se puede utilizar sin diluir, es decir, sin un gas portador. Un ejemplo de procedimiento de fluoración adecuado es utilizar 10% en volumen de flúor en 90% en volumen de nitrógeno, a una presión total de gas de 350 mbar (ó 35 kPa), a 40°C, durante 90 minutos.

30 El subproducto ácido derivado de flúor es usualmente HF. Sin embargo, si hay agua presente en la atmósfera cerca de la superficie fluorada, consecuentemente el subproducto ácido derivado de flúor puede ser ácido fluorhídrico, o una mezcla de HF y ácido fluorhídrico, dependiendo de la cantidad de agua presente.

35 El gas básico puede consistir esencialmente en al menos un agente neutralizante. Preferiblemente, sin embargo, el gas básico comprende al menos un agente neutralizante en un gas portador inerte. La presión parcial del agente neutralizante, se elige de manera que se forme una fase gaseosa estable y se elimine la condensación del gas neutralizante durante la etapa de neutralización. Uno, o cada uno de los agentes neutralizantes tienen preferiblemente una presión de vapor de al menos 0,1 MPa, a la temperatura de procedimiento, para asegurar que se forme un gas estable.

40 Se puede utilizar cualquier gas portador inerte adecuado. Ejemplos de gases portadores inertes adecuados incluyen nitrógeno o un gas noble, tal como neón o argón. Nitrógeno gaseoso es preferido.

45 El gas básico se puede aplicar a cualquier presión adecuada. Por ejemplo, el gas básico se puede aplicar a una presión total de no más de 500 mbar (ó 50 kPa), preferiblemente no más de 250 mbar (ó 25 kPa) y más preferiblemente, aproximadamente 100 mbar (ó 10 kPa). En realizaciones en las que el gas básico consiste en un agente neutralizante en un gas portador, el agente neutralizante está presente usualmente a una presión parcial, a la temperatura en el punto de uso, inferior a la presión de saturación del agente neutralizante. La concentración del agente neutralizante en el gas portador puede ser no más de aproximadamente 50% en volumen, preferiblemente no más de aproximadamente 15% en volumen y más preferiblemente, aproximadamente 5% en volumen, pero al final la presión parcial del agente neutralizante dependerá de la naturaleza del agente neutralizante. Un ejemplo de etapa neutralizante adecuada, es utilizar 5% en volumen de un agente neutralizante en 95% en volumen de nitrógeno, a una presión total del gas de aproximadamente 100 mbar (ó 10 kPa).

55 El gas básico se puede aplicar a cualquier temperatura adecuada. Se puede aplicar a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C, y típicamente a aproximadamente 40°C.

60 La duración de la etapa neutralizante, puede depender de la reactividad y/o concentración del agente neutralizante en el gas básico, puesto que estos factores pueden determinar el lapso de tiempo que se necesita para eliminar sustancialmente todos los subproductos ácidos producidos tras la fluoración. El gas básico se puede aplicar durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos, y preferiblemente durante aproximadamente 5 minutos.

65 En realizaciones preferidas y, en particular, si el material plástico está en forma de un recipiente, tal como un depósito de combustible, el material plástico de superficie fluorada se purga al menos una vez de la manera usual, normalmente con aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, para eliminar la mayor parte de subproducto ácido derivado de flúor, junto con la mayor parte de cualquier flúor residual que pueda estar presente, antes de que se aplique la etapa de neutralización. La purga debe reducir la concentración de los subproductos ácidos preferiblemente

## ES 2 340 687 T3

a menos de 0,1 ppm. Si el material plástico es purgado tras la fluoración, la cantidad total del agente neutralizante utilizado corresponde típicamente a 10% o menos, de la cantidad estimada de HF formado durante la reacción de fluoración.

5 En realizaciones del procedimiento en el cual el material plástico, en el que al menos una superficie fluorada absorbe un subproducto ácido derivado de flúor, dicho procedimiento se puede caracterizar porque uno, o cada uno de los agentes neutralizantes son capaces de penetrar en las capas poliméricas inferiores a la superficie, de una o de cada superficie fluorada, o de una de sus superficies fluoradas derivadas, neutralizando así al menos una porción del subproducto absorbido.

10 El experto en la técnica se percatará fácilmente, de que en el presente contexto, el término “absorbido” significa que el subproducto ácido derivado del flúor permea la masa de por lo menos las capas poliméricas inferiores a la superficie del material plástico. Este significado es diferente al del término “adsorbido” (véase antes).

15 El agente neutralizante puede ser amoníaco o una amina con al menos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo es preferiblemente un grupo alquilo insustituido, tal como etilo o metilo, aunque se pueden utilizar otros grupos. Las aminas preferidas tienen tres grupos hidrocarburo idénticos.

20 Amoníaco es el agente neutralizante preferido pero ejemplos específicos de aminas adecuadas incluyen trimetilamina y trietilamina. Un agente neutralizante de amina se puede utilizar, bien sólo o en combinación con amoníaco y/o al menos una otra de dichas aminas. Preferiblemente, se utiliza sólo un agente neutralizante y ese agente es preferiblemente amoníaco o trimetilamina. Cuando se utiliza amoníaco, o al menos una de dichas aminas como agente neutralizante, el HF reacciona con el agente neutralizante para producir sales sólidas estables (véase, por ejemplo, la Ecuación 6):

25 Ecuación 6



en la que

35 R es un grupo hidrocarburo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

n se selecciona de 0 a 3;

m se selecciona de 0 a 3; y

40 n + m es 3.

Si los depósitos de combustible con superficie fluorada son purgados tras la fluoración, la cantidad total de sal de fluoruro que se produce en la etapa de neutralización es muy pequeña, y normalmente no se elimina. Los depósitos de combustible se ensamblan usualmente brevemente después de la fluoración. Durante el ensamblaje, la mayoría de las aberturas en los depósitos están cerradas puesto que estas se utilizan para insertar algunos componentes (por ej. la bomba de combustible) del sistema de depósito. La sal fluoruro remanente en el depósito, lo más probable es que simplemente se disuelva en el mismo, cuando este se llena por primera vez. Puesto que la concentración de la sal en el depósito es muy pequeña, cualquier efecto adverso del combustible resultante de la presente sal es inapreciable.

50 En procedimientos preferidos el material plástico está en forma de membrana y los procedimientos comprenden:

55 Fluorar la superficie de una membrana de plástico con una fuente de flúor para producir una membrana de plástico que tiene al menos una superficie fluorada, al menos una porción de dicha(s) superficie(s) tiene(n) un subproducto ácido derivado de flúor adsorbido por la(s) misma(s); y

Poner en contacto la superficie interna fluorada, o una de sus superficies fluoradas derivadas, con gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto adsorbido.

60 La presente invención tiene particular aplicación en la producción de recipientes, tales como depósitos de combustible, recipientes para almacenamiento y tuberías, que tienen una superficie interna fluorada.

Dichos procedimientos comprenden:

65 Fluorar la superficie interna de un recipiente con una fuente de flúor para producir un recipiente que tiene una superficie interna fluorada, al menos una porción de dicha superficie tiene un subproducto ácido derivado de flúor adsorbido por la misma; y

## ES 2 340 687 T3

Poner en contacto la superficie interna fluorada, o una de sus superficies fluoradas derivadas, con gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto adsorbido.

5 En procedimientos de fluoración en línea, la etapa de neutralización de la presente invención típicamente, pero no necesariamente, se aplica exclusivamente tras la purga posterior a la fluoración. En procedimientos de fluoración fuera de línea, la etapa de neutralización de la presente invención se aplica después de una purga inicial del reactor de tratamiento de fluoración, tras la fluoración.

10 La tecnología propuesta también permite el tratamiento posterior de artículos fluorados en línea y fuera de línea, en procedimientos de acondicionamiento de superficie separados, tras el tratamiento de fluoración de superficie.

15 En una realización preferida, se proporciona el uso de un agente neutralizante gaseoso seleccionado del grupo que consiste en amoníaco y aminas, con al menos un grupo hidrocarburo que tiene al menos de 1 a 4, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono, para neutralizar un subproducto ácido derivado de flúor adsorbido por al menos una porción de la superficie fluorada del material plástico.

Cuando el material plástico comprende al menos un enlace sensible a ácido, dicho uso de agente neutralizante reduce la degradación del material plástico por separación de uno, de cada uno, o de al menos uno, de dichos enlaces.

20 En realizaciones preferidas en las que el material plástico está en forma de un recipiente que tiene al menos un componente, que comprende al menos un material seleccionado de metal, cerámica y vidrio, dicho uso consecuentemente reduce, y preferiblemente elimina la corrosión de los componentes que con el paso del tiempo produce dicho subproducto ácido derivado de flúor.

### 25 Ejemplos

Se colocaron dos depósitos de combustible de polietileno de alta densidad ("HDPE") con una capacidad aproximada de 65 litros, en una cámara de vacío de 1,5 m<sup>3</sup> y se calentaron a 40°C. La cámara se evacuó a 5 mbar (ó 0,5 kPa) y luego se presurizó con nitrógeno gaseoso a aproximadamente 700 mbar (ó 70 kPa). Tras 5 minutos de tiempo de residencia, la cámara se evacuó a una presión total del gas de 0,1 mbar (ó 10 kPa) y subsecuentemente se presurizó a una presión total del gas de 350 mbar (ó 35) kPa con una mezcla que comprendía 10% en volumen de flúor en 90% en volumen de nitrógeno. Tras un tiempo de residencia de 90 minutos, la cámara se evacuó a una presión total de 5 mbar (ó 0,5 kPa) y luego se presurizó con nitrógeno hasta 700 mbar (ó 70 kPa). A continuación, el ciclo de purga se repitió una vez más.

35 Tras completar los ciclos de purga, la cámara se evacuó a 5 mbar (ó 0,5 kPa) y se presurizó con una mezcla gaseosa que comprendía 5% en volumen de amoníaco en 95% en volumen de nitrógeno, hasta alcanzar una presión total de gas de 100 mbar (ó 10 kPa). Tras 5 minutos de tiempo de residencia, la cámara se evacuó a 5 mbar (ó 0,5 kPa), se llenó con nitrógeno o aire hasta 700 mbar (ó 70 kPa), se evacuó de nuevo y se presurizó eventualmente con aire hasta alcanzar la presión ambiente. La cámara se abrió y se recuperaron las muestras de los depósitos de ensayo.

40 El éxito del tratamiento se confirmó recogiendo un volumen de gas definido del interior del depósito y pasando esa muestra de gas, bien a través de un tubo indicador de HF apropiado (por ej. tubos de ensayo de rango corto de Dräger Parte- n° 810351, a 0,5-15 ppm) o sometiendo la muestra de gas a medición electromecánica con un sensor de HF apropiado.

45 Se entenderá que la invención no se limita a los detalles descritos antes con respecto a las realizaciones preferidas, sino que se también se pueden realizar numerosas modificaciones y variaciones sin desvirtuar el significado y alcance de la invención, como se describe en las siguientes reivindicaciones.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. El uso de un gas básico para neutralizar al menos una porción de un subproducto ácido derivado de flúor, absorbido por al menos una porción de una superficie fluorada de un material plástico de superficie fluorada y absorbido por las sub-capas poliméricas de la superficie de dicho material plástico, en el que dicho subproducto se forma de fluorar la superficie de material plástico con una fuente de flúor, para producir dicho material plástico de superficie fluorada.

10 2. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho subproducto ácido derivado de flúor es fluoruro de hidrógeno, ácido fluorhídrico o una de sus mezclas.

3. El uso según la reivindicación 1 ó reivindicación 2, en el que dicho gas básico comprende al menos un agente neutralizante en un gas portador inerte.

15 4. El uso según la reivindicación 3, en el que uno, o al menos uno, de los agentes neutralizantes se selecciona del grupo que consiste en amoníaco; y aminas con al menos un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

20 5. El uso según la reivindicación 3 ó reivindicación 4, en el que uno, o al menos uno, de los agentes neutralizantes es amoníaco.

6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en el que uno, o al menos uno, de los agentes neutralizantes es trietilamina o trimetilamina.

25 7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en un procedimiento para producir material plástico con superficie fluorada, y dicho procedimiento comprende:

Fluorar la superficie de un material plástico con una fuente de flúor, para producir dicho material plástico que tiene al menos una superficie fluorada, al menos una porción de dicha(s) superficie(s) tiene(n) un subproducto derivado de flúor absorbido por la(s) misma(s); y

30 Poner en contacto una, o cada una de las superficies fluoradas, o una de sus superficies fluoradas derivadas, con gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto adsorbido.

35 8. El uso según la reivindicación 7, en el que el material plástico está en forma de una membrana, y el procedimiento comprende:

Fluorar la superficie de una membrana de plástico con una fuente de flúor para producir una membrana de plástico que tiene al menos una superficie fluorada, al menos una porción de dicha(s) superficie(s) tiene(n) un subproducto derivado de flúor absorbido por la(s) misma(s); y

40 Poner en contacto una, o cada una de las superficies fluoradas, o una de sus superficies fluoradas derivadas, con dicho gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto adsorbido.

45 9. El uso según la reivindicación 7 ó reivindicación 8, en el que el material plástico está en forma de un recipiente que tiene una superficie interna y dicho procedimiento comprende:

Fluorar la superficie interna del recipiente con una fuente de flúor para producir un recipiente que tiene una superficie interna fluorada, al menos una porción de dicha superficie tiene un subproducto derivado de flúor adsorbido por la misma; y

50 Poner en contacto la superficie interna fluorada, o una de sus superficies fluoradas derivadas, con dicho gas básico para neutralizar al menos una porción de dicho subproducto adsorbido.

55 10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material plástico comprende al menos un enlace sensible a ácido, reduciendo consecuentemente dicho uso de agente neutralizante la degradación del polímero debida a la separación de uno, de cada uno, o de al menos una porción de dicho(s) enlace(s).

60 11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material plástico está en forma de un recipiente que tiene al menos un componente, que comprende al menos un material seleccionado de metal, cerámica y vidrio, reduciendo consecuentemente dicho uso la corrosión de uno, o de cada uno, de los componentes que con el paso del tiempo produce dicho subproducto ácido derivado de flúor.

65