



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 299 136**

(51) Int. Cl.:

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **06075800 .0**

(86) Fecha de presentación : **24.11.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1690673**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

(54) Título: **Utilización de una tubería a base de polímero fluorado injertado por irradiación para el transporte de gasolina en una estación de servicio.**

(30) Prioridad: **01.12.2003 FR 03 14062**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

(73) Titular/es: **ARKEMA FRANCE**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

(72) Inventor/es: **Bonnet, Anthony;**  
**Chopinez, Fabrice;**  
**Sebire, Pascal;**  
**Werth, Michael;**  
**O'Brien, Gregory y**  
**Zerafati, Saeid**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 299 136 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

Utilización de una tubería a base de polímero fluorado injertado por irradiación para el transporte de gasolina en una estación de servicio.

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una tubería a base de polímeros fluorados sobre la que ha sido injertado por irradiación un monómero insaturado para el transporte de gasolina en la estación de servicio. Más concretamente, esa tubería tiene al menos una capa de polímero fluorado sobre la que ha sido injertado por irradiación un monómero insaturado y al menos una capa de poliolefina. Estas tuberías son útiles para el transporte de gasolina en la estación de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de gasolina y del distribuidor de gasolina hasta el auto del cliente.

### El estado del arte y el problema técnico

Los polímeros fluorados, por ejemplo aquellos a base de fluoruro de vinilideno  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  (VDF) tal como el PVDF (polifluoruro de vinilideno) son conocidos por ofrecer excelentes propiedades de estabilidad mecánica, una gran inercia química, así como una buena resistencia al envejecimiento. Sin embargo, esta inercia química de los polímeros fluorados hace que sea difícil pegarlos o asociarlos con otros materiales.

La patente EP558373 describe una tubería para el transporte de gasolina que comprende respectivamente una capa externa de poliamida, una capa de aglutinante y una capa interna en contacto con la gasolina y constituida de polímero fluorado (ventajosamente de PVDF, abreviatura de polifluoruro de vinilideno). La permeabilidad a la gasolina es perfecta pero el comportamiento a los choques no es suficiente.

Las patentes EP696301, EP 740754 y EP 726926 describen tuberías para el transporte de gasolina que comprende respectivamente una capa externa de poliamida, una capa de aglutinante y una capa interna de PVDF (polifluoruro de vinilideno), una capa de aglutinante y una capa interna de poliamida en contacto con la gasolina. La permeabilidad y el comportamiento a los choques son muy buenos, pero en función de la naturaleza de la poliamida y del dispositivo de co-extrusión que se utiliza para la fabricación de la tubería, puede ser necesario adicionar un plastificante en la capa interna de poliamida. De ello resulta que este plastificante puede exudar y ser arrastrado por la gasolina lo que puede provocar una obstrucción de la tubería o del dispositivo de inyección de gasolina en el motor.

La patente EP1243832 describe una tubería que comprende una capa externa de poliamida, una capa constituida de una mezcla de un fluoro polímero y un metacrilato de alcoilo que posee en su cadena funciones reactivas y una capa interna constituida de una mezcla con matriz de poliamida y fase dispersa en poliolefina en contacto con la gasolina.

La patente US4749607 describe un sistema multicapa que comprende una capa de un polímero termoplástico halogenado modificado y una capa de una poliolefina modificada. El polímero termoplástico halogenado modificado puede ser un polímero fluorado en el cual han sido incorporadas funciones polares tanto por copolimerización directa como por injerto químico con la ayuda de un iniciador radical.

En estos documentos del estado del arte, no se describe la capa de polímero fluorado sobre la que ha sido injertado por irradiación un monómero insaturado. Además las tuberías que se describen, son habitualmente de diámetro externo de 8 mm y comprenden una capa de poliamida y son especialmente útiles en los autos para llevar la gasolina del reservorio hasta el dispositivo de inyección en el motor. En las estaciones de servicio, las tuberías son de diámetros más grandes, son necesarias tuberías de diámetro más grueso y si se utilizaran las tuberías descritas en el estado del arte precedente, el costo de estas tuberías sería demasiado elevado.

Además, ahora se conoce producir polímeros fluorados en los que se injerta por irradiación un monómero insaturado y hacer estructuras en las que estos polímeros fluorados modificados son buenos aglutinantes entre poliolefinas y un polímero fluorado. En lo que sigue, un polímero fluorado sobre el que ha sido injertado por irradiación un monómero insaturado será designado para simplificar por polímero fluorado injertado por irradiación.

Estos polímeros fluorados injertados por irradiación también pueden formar una capa sobre una poliolefina, de manera que se obtiene una estructura con una capa resistente químicamente y además de barrera sin adicionar otra capa de polímero fluorado. La utilización de tales estructuras para el transporte de gasolina en la estación de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de gasolina y del distribuidor de gasolina hasta el auto del cliente no ha sido descrita en el estado del arte.

### Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a la utilización para el transporte de gasolina en la estación de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de gasolina y del distribuidor de gasolina hasta el auto del cliente de una tubería que comprende:

una capa central constituida de polímero fluorado injertado por irradiación y directamente unida a la misma una capa externa de poliolefina y una capa interna de poliolefina. La capa interna de poliolefina es la capa en contacto con la gasolina.

- 5 Según una variante la capa de polímero fluorado injertada por irradiación se sustituye por una capa de una mezcla de polímero fluorado injertado por irradiación y de un polímero fluorado, de preferencia de PVDF.

10 En las tuberías precedentes, se puede disponer entre la capa de polímero fluorado injertado por irradiación (o la capa que contiene el polímero fluorado injertado por irradiación) y la (o las) capa (s) de poliolefina, una capa de poliolefina funcionalizada, con funciones capaces de reaccionar con las funciones injertadas por irradiación en el polímero fluorado. Por ejemplo, si se injertó por irradiación anhídrido maleico en el polímero fluorado, la capa de poliolefina funcionalizada es constituida de un copolímero del etileno, metacrilato de glicidilo y eventualmente un acrilato de alquilo eventualmente mezclado con polietileno.

- 15 En las estructuras precedentes, la capa interna en contacto con el fluido a transportar puede contener negro de carbono, nanotubos de carbono u otro aditivo capaz de hacerlas conductoras para evitar la acumulación de electricidad estática.

20 Estas tuberías pueden ser fabricadas por co-extrusión, esta técnica se conoce en sí misma.

### Descripción detallada de la invención

25 *Con respecto al polímero fluorado*, se designa así cualquier polímero que tenga en su cadena al menos un monómero seleccionado entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene, directamente ligado a este grupo de vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi.

30 A título de ejemplo de monómero se puede citar el fluoruro de vinilo; el fluoruro de vinilideno (VDF); el trifluoroetileno (VF<sub>3</sub>); clorotrifluoroetileno (CTFE), el 1,2-difluoroetileno; el tetrafluoroetileno (TFE); el hexafluoropropileno (HFP); los perfluoro (alquil vinil) éteres tales como el perfluoro(metil vinil)éter (PMVE), el perfluoro(etil vinil)éter (PEVE) y el perfluoro(propil vinil)éter (PPVE); el perfluoro (1,3-dioxol); el perfluoro (2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>X en el que X es SO<sub>2</sub>F, CO<sub>2</sub>H, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OCN o CH<sub>2</sub>OPO<sub>3</sub>H; el producto de la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F; el producto de la fórmula F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> donde n es 1, 2, 3, 4 o 5; el producto de la fórmula R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> donde R<sub>1</sub> es el hidrógeno o F(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub> y z valen 1, 2, 3 o 4; el producto de la fórmula R<sub>3</sub>OCF=CH<sub>2</sub> donde R<sub>3</sub> es F(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- y z es 1, 2, 3 ó 4; el perfluorobutil etileno (PFBE); el 3,3,3-trifluoropropeno y el 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1 propeno.

40 El polímero fluorado puede ser un homopolímero o un copolímero, también puede comprender monómeros no fluorados tales como el etileno.

A título de ejemplo, el polímero fluorado es seleccionado de:

45 - los homo- y copolímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) que contengan de preferencia al menos 50% en peso de VDF, el copolímero siendo seleccionado entre el clorotrifluoroetileno (CTFE), el hexafluoropropileno (HFP), el trifluoroetileno (VF<sub>3</sub>) y el tetrafluoroetileno (TFE),

- los homo- y copolímeros del trifluoroetileno (VF<sub>3</sub>),

50 - los copolímeros, y específicamente terpolímeros, que asocian los restos de los motivos clorotrifluoroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y/o etileno y eventualmente motivos VDF/VF<sub>3</sub>.

55 Ventajosamente, el polímero fluorado es poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) homopolímero o copolímero. De preferencia el PVDF contiene, en peso, al menos 50% de VDF, más preferiblemente al menos 75% y mejor aún al menos 85%. El comonómero es ventajosamente el HFP.

60 Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 100 Pa.s a 2000 Pa.s, la viscosidad siendo medida a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> con la ayuda de un reómetro capilar. En efecto, estos PVDF son muy adecuados para la extrusión y la inyección. De preferencia, el PVDF tiene una viscosidad que va de 300 Pa.s a 1200 Pa.s, la viscosidad siendo medida a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> con la ayuda de un reómetro capilar.

De esta forma, los PVDF comercializados bajo la marca KYNAR® 710 o 720 son perfectamente adecuados para esta formulación.

65 *Con respecto al polímero fluorado injertado por irradiación*, el mismo se obtiene mediante un proceso de injerto por irradiación de un monómero insaturado sobre un polímero fluorado.

## ES 2 299 136 T3

El polímero fluorado es primero mezclado con el monómero insaturado por cualquiera de las técnicas de mezclado en medio fundido conocidas del arte anterior. La etapa de mezclado se efectúa en cualquier dispositivo de mezclado tales como extrusoras o mezcladoras utilizados en la industria de los termoplásticos. De preferencia, se utilizará una extrusora para poner la mezcla en forma de gránulos.

A continuación, la mezcla del polímero fluorado y del monómero insaturado es irradiada al estado sólido con la ayuda de una fuente electrónica o fotónica en una dosis de radiación comprendida entre 10 y 200 kGray, de preferencia entre 10 y 150 kGray. La irradiación gracias a una bomba de cobalto 60 es especialmente preferida.

De esto resulta un injerto del monómero insaturado a la altura de 0,1 a 5% en peso (es decir, que el monómero insaturado injertado corresponde a 0,1 a 5 partes por 99,9 a 95 partes de polímero fluorado), ventajosamente de 0,5 a 5%, de preferencia de 1 a 5%. El contenido de monómero insaturado injertado depende del contenido inicial del monómero insaturado en la mezcla de polímero fluorado/monómero insaturado a irradiar. El mismo también depende de la eficacia del injerto y, por consiguiente, la duración y la energía de la irradiación.

El monómero insaturado que no ha sido injertado así como los residuos liberados por el injerto específicamente el HF son seguidamente eliminados. Esta operación puede ser realizada de conformidad con las técnicas conocidas por el hombre del arte. Una desgasificación al vacío se puede aplicar, eventualmente aplicando al mismo tiempo un calentamiento. También es posible disolver el polímero fluorado modificado en un disolvente apropiado tal como por ejemplo la N-metil pirrolidona, y a continuación precipitar el polímero en un no-disolvente, por ejemplo en el agua o también en un alcohol.

Esta es una de las ventajas de este proceso de injerto por irradiación para poder obtener contenidos de monómero insaturado injertado más elevados que con los procesos de injerto convencionales que utilizan un iniciador radical. De esta manera, típicamente, con el proceso de injerto por irradiación, es posible obtener contenidos superiores a 1% (1 parte de monómero insaturado por 99 partes del polímero fluorado), incluso superior a 1,5%, mientras que con un proceso de injerto convencional en extrusora, el contenido es del orden de 0,1 a 0,4%.

Por otra parte, el injerto por irradiación tiene lugar en "frío", típicamente a temperaturas inferiores a 100°C, incluso 70°C, de manera que el mezclado del polímero fluorado y del monómero insaturado no está en el estado fundido como para un proceso de injerto convencional en extrusora. Una diferencia esencial es por lo tanto que, en el caso de un polímero fluorado semi-cristalino (como es el caso de PVDF por ejemplo), el injerto se realiza en la fase amorfa y no en la fase cristalina mientras que se produce un injerto homogéneo en el caso de un injerto en extrusora en el estado fundido. El monómero insaturado por lo tanto no se reparte por igual en las cadenas del polímero fluorado en el caso del injerto por irradiación y en el caso del injerto en la extrusora. El producto fluorado modificado presenta por lo tanto una repartición diferente del monómero insaturado en las cadenas del polímero fluorado en relación con un producto que será obtenido por un injerto en extrusora.

Durante esta etapa de injerto, es preferible evitar la presencia de oxígeno. Un barrido con nitrógeno o argón de la mezcla de polímero fluorado/monómero insaturado es por lo tanto posible para eliminar el oxígeno.

El polímero fluorado injertado por irradiación así obtenido se puede utilizar tal cual o mezclado tanto con el mismo polímero fluorado pero no injertado por irradiación como con otro polímero fluorado como con otro polímero tal como por ejemplo un polímero acrílico. A título de ejemplo de polímero acrílico se puede citar el PMMA y los modificadores de choque de tipo de core shell (núcleo corteza).

El polímero fluorado injertado por irradiación presenta todas las características del polímero fluorado antes de la modificación, específicamente su muy buena resistencia química y su muy buena resistencia a la oxidación, así como su comportamiento termomecánico. Además, los polímeros modificados de acuerdo con el proceso de la presente invención tienen propiedades de adhesión fuertemente aumentadas en comparación a los polímeros fluorados no modificados.

Con respecto al monómero insaturado, el mismo posee al menos un doble enlace  $C=C$  así como al menos una función polar que puede ser una función:

- ácido carboxílico,
- sal de ácido carboxílico,
- anhídrido de ácido carboxílico,
- epóxido,
- éster de ácido carboxílico,
- sililo,
- amida carboxílica,

- hidroxilo
- isocianato.

5 Mezclas de varios monómeros insaturados también son considerables.

Ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, en especial sus anhídridos, son monómeros de injerto particularmente preferidos.

10 Se citan a título de ejemplos de monómeros insaturados, el ácido metacrílico, el ácido acrílico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido undecilénico, el undecilenato de zinc, de calcio o de sodio, el anhídrido maleico, el anhídrido dicloromaleico, el anhídrido difluoromaleico, el anhídrido itacónico, el anhídrido crotónico, el acrilato o el metacrilato de glicidilo, el alil glicidil éter, los vinilos silanos tal como el trimetoxisilano, el vinil trietoxisilano, el vinil triacetoxisilano, el  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano.

15 De preferencia, para obtener una buena adhesión, se seleccionará el anhídrido maleico o los undecilenatos de zinc, de calcio o de sodio. Estos monómeros insaturados presentan además la ventaja de ser sólidos lo que facilita su introducción en una extrusora. El anhídrido maleico es especialmente preferido porque permite obtener buenas propiedades de adherencia.

20 Otros monómeros de injerto utilizables son por ejemplo los ésteres alquílicos de  $C_1$ - $C_8$  o los derivados de ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de butilo, el acrilato glicidilo, el metacrilato de glicidilo, el maleato de mono-etilo, el maleato de dietilo, el fumarato de monometilo, el fumarato de dimetilo, el itaconato de monometilo y el itaconato de dietilo; los derivados amidas de los ácidos carboxílicos insaturados tales como la acrilamida, metacrilamida, la monoamida maleica, la diamida maleica, la N-monoetilamida maleica, la N,N-dietilamida maleica, la N-monobutilamida maleica, la N,N-dibutilamida maleica, la monoamida furámica, la diamida furámica, la N-monoetilamida furámica, la N,N-dietilamida furámica, la N-monobutilamida furámica y la N,N-dibutilamida furámica; los derivados imidas de ácidos carboxílicos insaturados tales como la maleimida, la N-butilmaleimida y la N-fenilmaleimida; y las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados tales como el acrilato de sodio, el metacrilato de sodio, el acrilato de potasio, y el metacrilato de potasio.

35 Por la presencia de un doble  $C=C$  en el monómero insaturado, no se excluye que el monómero insaturado polimerice para dar cadenas de polímeros tanto injertadas sobre el polímero fluorado, como libres, es decir no unidos al polímero fluorado. Se entiende por cadena de polímero un encadenamiento de más de 10 unidades de monómero insaturado. En el marco de la invención, a fin de favorecer las propiedades de adhesión del polímero fluorado, es preferible limitar la presencia de cadenas de polímeros injertados o libres, y, por tanto, buscar para obtener cadenas de menos de 10 unidades del monómero insaturado. De preferencia, se limitará a las cadenas de menos de 5 unidades del monómero insaturado, y de manera más preferida de menos de 2 unidades de monómero insaturado.

40 Del mismo modo, no se excluye que haya más de un doble enlace  $C=C$  en el monómero insaturado. Así, por ejemplo, monómeros insaturados tales como el metacrilato de alilo, el trimetacrilato de trimetilolpropano o bien el dimetacrilato de etileno glicol pueden ser utilizados. Sin embargo, la presencia de más de un doble enlace en estos compuestos puede dar lugar a una reticulación del polímero fluorado, y por lo tanto a una modificación en las propiedades reológicas incluso en la presencia de geles, lo que no es deseado. Puede ser difícil obtener un buen rendimiento del injerto limitando a la vez la reticulación. Asimismo, los monómeros insaturados que contienen sólo dobles  $C=C$  son preferidos. Los monómeros insaturados preferidos son por lo tanto aquellos que tienen un solo doble enlace  $C=C$  y al menos una función polar.

50 Desde este punto de vista, el anhídrido maleico, así como el ácido undecilénico, los undecilenatos de zinc, de calcio o de sodio constituyen buenos compuestos de injerto porque tienen poca tendencia a la polimerización o incluso a dar lugar a una reticulación. El anhídrido maleico es especialmente preferido.

55 Con respecto a las proporciones del polímero fluorado y del monómero insaturado la proporción de polímero fluorado es ventajosamente, en peso, de 90 a 99,9% por respectivamente 0,1 a 10% de monómero insaturado. De preferencia, la proporción de polímero fluorado es de 95 a 99,9%, por respectivamente 0,1 a 5% de monómero insaturado.

60 A la salida de la etapa de mezclado, se constata que el mezclado del polímero fluorado y del monómero insaturado ha perdido alrededor de 10 a 50% del monómero insaturado que se había introducido al principio de la etapa de mezclado. Esta proporción depende de la volatilidad y de la naturaleza del monómero insaturado. De hecho, el monómero ha sido desgasificado en la extrusora o el mezclador y es recuperado en los circuitos de ventilación.

65 Con respecto a la etapa de injerto propiamente dicho, los productos recuperados a la salida de la etapa de mezclado son ventajosamente envasados en bolsas de polietileno y el aire es expulsado y luego se cierran. En cuanto al método de irradiación se podrá utilizar sin distinción la irradiación electrónica más conocida bajo la denominación irradiación beta e irradiación fotónica más conocida bajo la denominación irradiación gamma. Ventajosamente, la dosis está comprendida entre 2 y 6 Mrad y de preferencia entre 3 y 5 Mrad.

Con respecto a la etapa de eliminación del monómero insaturado no injertado y de los residuos liberados por el injerto, es posible utilizar cualquier técnica conocida por el hombre del arte. La proporción de monómero injertado por irradiación en comparación con el monómero presente al inicio de la etapa de mezclado está comprendida entre 50 y 100%. Se puede lavar con disolventes inertes frente al polímero fluorado y funciones injertadas por irradiación.

5 Por ejemplo, cuando se injerta anhídrido maleico se puede lavar con clorobenceno. También se puede simplemente desgasificar poniendo bajo vacío el producto recuperado a la salida de la etapa de injerto, eventualmente calentando.

*Se describen ahora las tuberías utilizadas en la invención.* Estas tuberías pueden ser de cualquier tamaño, ventajosamente el diámetro externa está entre 10 y 100 mm y el espesor entre 1 y 5 mm. El polímero fluorado que se puede mezclar con el polímero fluorado injertado por irradiación es ventajosamente PVDF homopolímero o copolímero. Las proporciones en peso pueden ser de 1 a 90% de PVDF y de forma preferida de 20 a 60%. La capa de poliolefina puede ser de polietileno o polipropileno. Ventajosamente es PEHD. A título de ejemplo, se puede citar la FINATHENE 3802 de la empresa ATOFINA, su densidad es de 0,938, y presenta una MVI (Melt Volume Index o índice de fluidez en volumen en el estado fundido) de 0,2 cm<sup>3</sup>/10 min (190°C - 2,16 Kg). En cuanto a la capa de poliolefina funcional que se puede insertar entre la capa de polímero fluorado injertado por irradiación y la capa de poliolefina es ventajosamente una poliolefina que contiene un epóxido ya que el polímero fluorado injertado por irradiación es ventajosamente injertado por un anhídrido.

Este poliolefina funcional es tanto un copolímero del etileno y de un epóxido insaturado como una poliolefina injertada por un epóxido insaturado.

Con respecto a la poliolefina injertada por un epóxido insaturado, se entiende por poliolefina los polímeros que comprenden motivos olefinas tales como por ejemplo motivos de etileno, propileno, buteno-1 o cualquier otra alfa-olefina. A título de ejemplo, se puede citar

- 25 - los polietilenos tales como los LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, el polipropileno, los copolímeros de etileno/propileno, los EPR (etileno/propileno goma) o también los PE metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis monosita),
- 30 - los copolímeros del etileno con al menos un producto seleccionado de las sales o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados.

También podrá tratarse de copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), los copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS), los copolímeros en bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS), los copolímeros en bloque de estireno/etileno - propileno/estireno, los etileno/propileno/dieno (EPDM).

Ventajosamente, la poliolefina es seleccionada entre el LLDPE, el VLDPE, el polipropileno, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo o los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo. La densidad puede estar ventajosamente comprendida entre 0,86 en 0,965, el índice de fluidez (MFI) puede estar comprendido entre 0,3 y 40 (g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

Con respecto a los copolímeros del etileno y de un epóxido insaturado se pueden citar por ejemplo los copolímeros del etileno de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado o los copolímeros del etileno, de un éster de vinilo de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser de hasta 15% en peso del copolímero y la cantidad de etileno de al menos 50% en peso. Ventajosamente, la proporción de epóxido está comprendida entre 2 y 10% en peso. Ventajosamente, la proporción de (met)acrilato de alquilo está comprendida entre 0 y 40% en peso y, de preferencia, entre 5 y 35% en peso.

Ventajosamente, se trata de un copolímero del etileno de un (met) acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado.

De preferencia el (met)acrilato de alquilo es tal que el alquilo posee de 2 a 10 átomos de carbono.

El MFI (índice de fluidez en el estado fundido) puede estar por ejemplo entre 0,1 y 50 (g/10 min a 190°C bajo 2,16 kg).

Ejemplos de acrilato o de metacrilato de alquilo utilizables son específicamente el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de epóxidos insaturados utilizables son específicamente:

- 60 - los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidiléter, vinylglicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y metacrilato de glicidilo, y
- los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, 5-norborneno-2-metil-2- glicidil carboxilato y endocis-biciclo (2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

## Ejemplos

Se utilizaron los polímeros fluorados siguientes:

- 5 *Kynar® 720*: PVDF homopolímero de la empresa ATOFINA y de MVI (Melt Volume Index o índice de fluidez en volumen en el estado fundido) 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, de 5 kg).

- 10 *Kynar® 120 ADX*: PVDF homopolímero injertado por irradiación por el anhídrido maleico (que contiene 0,6% de anhídrido) y vendido por ATOFINA y de MVI (Melt Volume Index o índice de fluidez en volumen en el estado fundido) 7 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 5 kg).

### *Preparación del ADX 120*

- 15 Se prepara una mezcla de PVDF Kynar® 720 de la compañía ARKEMA y de 1,2% en masa de anhídrido maleico. Esta mezcla se prepara utilizando una extrusora bi-tornillo que funciona a 230°C y 150 rpm, a razón de un flujo de 10 kg/h. El producto granulado preparado de esta forma y envasado en bolsas de impermeables de aluminio, y luego el oxígeno se elimina con la ayuda de un barrido con una corriente de argón. Estas bolsas son seguidamente irradiadas por una radiación gamma (bomba de Cobalto 60) bajo 3 Mrad (aceleración de 10 MeV) durante 17 horas. Una tasa de 20 50% de injerto es determinada, esta tasa se comprueba después de una etapa de solubilización en la N-metil pirrolidona y luego precipitación en una mezcla de agua/THF (50/50 en peso). El producto obtenido después de la operación de injerto fue colocado entonces al vacío durante una noche a 130°C para eliminar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

- 25 El contenido final de anhídrido maleico injertado es de 0,6% (análisis por espectroscopía de infrarrojos en la banda C=O a 1870 cm<sup>-1</sup>).

Se utilizó la poliolefina funcional siguiente:

- 30 *Lotader® 8840*: copolímero del etileno y del metacrilato de glicidilo de la empresa ATOFINA y de MVI (Melt Volume Index o índice de fluidez en volumen en el estado fundido) 5 cm<sup>3</sup>/10 min (a 190°C bajo 2,16 kg). El mismo contiene 92% de etileno y 8% de metacrilato de glicidilo en peso.

Se utilizó el polietileno siguiente:

- 35 *HDPE 2040ML55*: designa un polietileno de alta densidad de la empresa ATOFINA de MFI 4 g/10 minutos bajo 2,16 kg a 190°C. Su densidad es de 0,955.

### Ejemplo 1

- 40 En una línea de co-extrusión Mc Neil, se realiza la co-extrusión de una estructura de tres capas constituida desde el externa hacia el interior de PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruídas sobre una capa con LOTADER 8840 (100 µm) y una capa de Kynar ADX 120 (300 µm). La tubería obtenida de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor presenta un interfaz no descortezable entre el LOTADER y el PEHD y una adhesión de 60 N/cm entre el LOTADER y el Kynar ADX 120. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de co-extrusión. Después de un envejecimiento 45 de la gasolina M15 a 60°C durante 1 mes no se observa falta de cohesión y una fuerza de descortezado de 25 N/cm puede ser medida.

### Ejemplo 2

- 50 (Comparativo)

- En una línea de co-extrusión Mc Neil, se realiza una co-extrusión de una estructura de tres capas constituida desde el externa hacia el interior de PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruídas sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar 720 (300 µm). La tubería obtenida de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor presenta un interfaz 55 no descortezable entre el LOTADER y el PEHD y una adhesión de 1 N/cm entre el LOTADER y el Kynar 720. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de co-extrusión. Después de 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente una delaminación espontánea aparece entre el PVDF y el LOTADER.

### Ejemplo 3

- 60 En una línea de co-extrusión Mc Neil, se realiza una co-extrusión de una estructura de 4 capas constituida desde el externa hacia el interior de PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruídas sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar Kynar AD-X120 (100 µm) y de una capa de Kynar 720 (200 µm). La tubería obtenida de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor presenta un interfaz no descortezable entre el LOTADER y el PEHD, la adhesión de 60 65 N/cm entre el LOTADER y el Kynar AD-X 120 y una interfaz no descortezable entre el Kynar ADX 120 y el Kynar 720. Esta estructura de 4 capas no presenta ningún problema para la co-extrusión. Después de un envejecimiento en la gasolina M15 a 60°C durante 1 mes no se observa falta de cohesión y una fuerza de descortezado de 25 N/cm puede ser medida en la interfaz LOTADER/Kynar ADX 120.

## ES 2 299 136 T3

### Ejemplo 4

En una línea de co-extrusión Mc Neill, se realiza una co-extrusión de una estructura de 5 capas constituida desde el externa hacia el interior de Kynar ADX 120 (200  $\mu\text{m}$ ), de Lotader 8840 (100  $\mu\text{m}$ ), de PEHG 2040ML55 (2,4 mm) coextruídas sobre una capa con Lotader 8840 (100  $\mu\text{m}$ ) y una capa de Kynar AD-X120 (200  $\mu\text{m}$ ). La tubería obtenida de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor presenta un interfaz no descortezable entre el LOTADER y el PEHD, una adhesión de 40 N/cm entre el LOTADER y el Kynar AD-X 120 externa y una fuerza de descortezado de 55 N/cm entre el Lotader y el Kynar ADX 120 interna. Este estructura 5 capas no presenta ningún problema de co-extrusión. Después de un envejecimiento en la gasolina M15 a 60°C durante 1 mes no se observa falta de cohesión y una fuerza de descortezado 15 N/cm puede ser medida en la interfaz Lotader/Kynar ADX 120 externa y una adhesión de 24 N/cm puede ser medida en la interfaz Lotader/Kynar ADX 120 interno.

### Ejemplo 5

En una línea de co-extrusión Mc Neil, se realiza una co-extrusión de una estructura de tres capas constituida desde el externa hacia el interior de Kynar ADX 120 (150  $\mu\text{m}$ ), de una mezcla PE Stamylex 1016 LF (LLDPE de MFI 1,1 g/10min a 190°C bajo 2,16 kg)/Lotader 8840 en proporciones en peso 50-50 (de espesor 2,7 mm) y una nueva capa de Kynar ADX 120 (150  $\mu\text{m}$ ). La tubería obtenida de 32 mm de diámetro y 3 mm de espesor, tiene una adhesión de 35 N/cm. Entre el Kynar ADX 120 externa y la mezcla de PE/Lotader y una adhesión a 45 N/cm entre el Kynar ADX interna y la mezcla de PE/Lotader. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de co-extrusión. Un envejecimiento en la gasolina M15 a 60°C muestra que ninguna falta de cohesión es observada. Esta estructura presenta una masa en la gasolina inferior a 1% después de 1 mes.



# REIVINDICACIONES

1. Utilización para el transporte de gasolina en la estación de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de gasolina y del distribuidor de gasolina hasta el auto del cliente de una tubería que comprende:

una capa central constituida de un polímero fluorado sobre el que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado y directamente unida a la misma una capa externa de poliolefina y una capa interna de poliolefina.

2. Utilización de acuerdo a la reivindicación 1 en la que la capa de polímero fluorado sobre la que se injertó por irradiación un monómero insaturado se sustituye por una capa de una mezcla de un polímero fluorado sobre la que se injertó por irradiación un monómero insaturado y un polímero fluorado, de preferencia PVDF.

3. Utilización de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que se dispone entre la capa de polímero fluorado sobre la que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado (o la capa que contiene el polímero fluorado sobre la que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado) y la (o las) capa(s) de poliolefina una capa de poliolefina funcionalizada con funciones capaces de reaccionar con las funciones injertadas por irradiación sobre el polímero fluorado.

4. Utilización de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el monómero insaturado tiene al menos un doble enlace  $C=C$  así como al menos una función polar que puede ser una función ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, epóxido, éster de ácido carboxílico, sililo, amida carboxílica, hidroxilo e isocianato.

5. Utilización de acuerdo a la reivindicación 4 en la que el monómero insaturado sólo tiene un doble enlace  $C=C$ .

6. Utilización de acuerdo a la reivindicación 5 en la que el monómero insaturado es un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

7. Utilización de acuerdo a la reivindicación 6 en la que el monómero insaturado es el anhídrido maleico.

8. Utilización de acuerdo a la reivindicación 5 en la que el monómero insaturado es el ácido undecilénico, los undecilenatos de zinc, de calcio o de sodio.

9. Utilización de acuerdo a la reivindicación 3 ó 4 en la que la poliolefina funcional de tanto un copolímero del etileno y de un epóxido insaturado como una poliolefina injertada por un epóxido insaturado.

10. Utilización de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la capa interna en contacto con el fluido a transportar puede contener negro de carbono, los nanotubos de carbono u otro aditivo capaz de hacerla conductora para evitar la acumulación de electricidad estática