



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 277 069**

⑯ Int. Cl.:

**B32B 1/08** (2006.01)

**B32B 27/28** (2006.01)

**F16L 11/04** (2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03711571 .4**

⑯ Fecha de presentación : **13.03.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1494853**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

⑯ Título: **Estratificado de fluoropolímero-perfluoropolímero.**

⑯ Prioridad: **18.04.2002 US 126125**

⑯ Titular/es: **3M Innovative Properties Company**  
**3M Center, P.O. Box 33427**  
**St. Paul, Minnesota 55133-3427, US**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **01.07.2007**

⑯ Inventor/es: **Fukushi, Tatsuo;**  
**Jing, Naijiong;**  
**Molnar, Attila;**  
**Bilbrey, David, B. y**  
**Muggli, Mark, W.**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.07.2007**

⑯ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 277 069 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

Estratificado de fluoropolímero-perfluoropolímero.

### 5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un conjunto de perfluoropolímero-fluoropolímero útil en una lámina estratificada, una manguera tal como para transportar combustibles o productos químicos, y similares.

### 10 Antecedentes

Los fluoroplásticos se usan por sus propiedades tales como resistencia química y bajo permeación de combustible. Las aplicaciones automotoras, tales como mangueras para combustible, exigen una permeación de combustible cada vez más baja para minimizar las emisiones evaporativas y satisfacer estándares medioambientales más estrictos. 15 Los perfluoropolímeros se están haciendo necesarios para proporcionar una permeación suficientemente baja en tales aplicaciones. Sin embargo, los perfluoropolímeros son caros, por lo tanto se buscan capas delgadas para usarlas en combinación con otros materiales, que proporcionan resiliencia, resistencia, durabilidad y otras propiedades deseadas en un material compuesto. Las mismas propiedades por las que se buscan los perfluoropolímeros, p.ej, ser inertes 20 químicamente, hacen difícil su unión. Se han usado una variedad de métodos para promover la adhesión entre fluoropolímeros y no fluoropolímeros, así como entre dos fluoropolímeros tales como THV y FKM. Estos métodos incluyen tratar la superficie de una o ambas capas, usar mezclas de dos polímeros tales como una poliamida con un THV, mezclar una poliamida y un fluoropolímero injertado que tiene funcionalidad polar, usar adhesivos de coextrusión, y usar adhesivos.

25 El documento europeo EP-A-0 962 311 describe un material laminado de caucho, en el que se adhiere mediante vulcanización una capa de caucho que contiene un fluorocaucho específico, a una segunda capa de caucho. El documento WO 02/16111 se refiere a un método para aumentar la fuerza de adherencia entre una capa de fluoroplástico que contiene VDF y una capa de elastómero, que comprende las etapas de aislar térmicamente la capa de elastómero curable, calentar la capa de fluoroplástico y curar la capa de elastómero curable. El documento japonés JP-A-61021141 30 describe un artículo de fluororesina moldeada, que se puede obtener mediante tratamiento con plasma de la superficie de la fluororesina que conduce a una modificación de la superficie y a una mejora de las propiedades adhesivas.

### Sumario

35 Los presentes inventores han descubierto un método para adherir un perfluoropolímero a otro fluoropolímero incluso aunque se sepa que ambos materiales son difíciles de unir. No se requiere tratamiento superficial, adhesivo, adhesivo de coextrusión o similar.

40 En resumen, la presente invención proporciona un artículo que comprende una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes, una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes, y una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa que consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

45 En otro aspecto, la presente invención proporciona una lámina que comprende una primera capa que comprende un polímero perhalogenado termoplástico y opcionalmente uno o más adyuvantes, una segunda capa que comprende un polímero parcialmente fluorado termoplástico y opcionalmente uno o más adyuvantes, y una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa que consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

55 En otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes, una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes, y una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa que consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa, incluyendo cualesquier adyuvantes.

60 En otro aspecto más, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un artículo estratificado que comprende proporcionar una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes, proporcionar una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes en contacto con una superficie de la primera capa, y calentar al menos una capa hasta una temperatura por encima de su punto de reblandecimiento o punto de fusión durante un tiempo suficiente para unir las capas, y opcionalmente prensar dicha primera capa contra dicha segunda capa, donde una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa 65 consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa, y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método para obtener un artículo estratificado que comprende preparar un subconjunto de dos capas que consiste esencialmente en extruir una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado y opcionalmente uno o más adyuvantes, y extruir una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado y opcionalmente uno o más adyuvantes en contacto con una superficie de la primera capa, donde una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

En este documento: "termoplástico fluorado" significa tener un punto de fusión definido, a diferencia de los materiales amorfos tales como elastómeros fluorados que usualmente no tienen tal punto de fusión definido; "parcialmente fluorado" significa que al menos uno-cuatro de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono están sustituidos por átomos de flúor; y "sustancialmente sólido" significa menos de 30% en volumen de huecos o gases ocluidos tal como es frecuente en las construcciones en forma de espuma.

Una ventaja de la presente invención es proporcionar artículos de fluoropolímero multicapas que tienen una capa de perfluoropolímero y una capa de fluoropolímero, tal como láminas, tubos, mangueras, y otros artículos conformados, sin recurrir al tratamiento superficial, adhesivos, adhesivos de coextrusión, injerto de polímero, mezclas y similares, para conseguir la suficiente fuerza de adherencia.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención y de las reivindicaciones. El sumario anterior no pretende describir cada realización ilustrada o cada implementación de la presente descripción. La siguiente descripción detallada ejemplifica más particularmente ciertas realizaciones preferidas utilizando los principios descritos en esta memoria.

## 25 Descripción detallada

La presente invención proporciona un conjunto compuesto de una capa de un polímero perhalogenado, tal como un perfluoropolímero, unido a una capa de un polímero parcialmente fluorado.

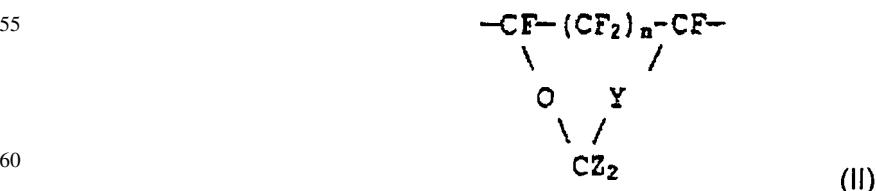
La primera y segunda capas en el artículo de la invención son sustancialmente sólidas, conteniendo menos de 30% del volumen de una capa que comprende huecos o gases ocluidos tal como ocurre en construcciones en forma de espuma. En otras realizaciones, menos de 20%, menos de 10%, o incluso 0% del volumen de una capa comprende huecos o gases ocluidos.

La primera capa de un artículo según la presente invención incluye uno o más polímeros perhalogenados termoplásticos. Estos polímeros tienen típicamente temperaturas de fusión en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 300°C, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 310°C. El polímero perhalogenado típicamente comprende unidades interpolimerizadas de unidades de Fórmula I:



en la que cada X es independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> perhalogenado, R'<sub>f</sub>, o O(R'<sub>f</sub>O)<sub>a</sub>R'<sub>f</sub>, donde cada R'<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y a es 0-10. Ejemplos útiles incluyen unidades interpolimerizadas tales como tetrafluoroetileno (TFE) y clorotrifluoroetileno (CTFE). En una realización, al menos un polímero perhalogenado comprende al menos 40 por ciento en peso (% en peso) de sus unidades interpolimerizadas de Fórmula I. En otra realización, al menos un polímero perhalogenado comprende al menos 80% en peso de sus unidades interpolimerizadas de Fórmula I. En otra realización, al menos un polímero perhalogenado comprende al menos 95% en peso de sus unidades interpolimerizadas de Fórmula I. El polímero perhalogenado puede incluir además unidades interpolimerizadas derivadas de otros monómeros perfluorados en diversas combinaciones.

El polímero perhalogenado también puede comprender unidades interpolimerizadas de Fórmula II:



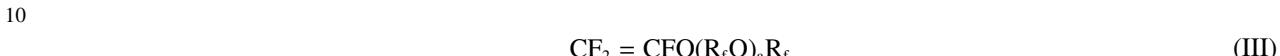
en la que cada Y es independientemente un enlace, oxígeno o CF<sub>2</sub>; cada Z es independientemente F o R<sub>f</sub> donde cada R<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y n es 0-3.

El polímero perhalogenado también puede comprender unidades interpolimerizadas de Fórmula II.

El polímero perhalogenado también puede comprender unidades interpolimerizadas de fórmula  $-CF_2-CF(X')-$ , en la que cada  $X'$  es independientemente  $Cl$ ,  $Br$ ,  $R_f$ ,  $O(R_fO)_aR_f$ , donde cada  $R_f$  es independientemente un grupo perfluoroalquilo  $C_1-C_{10}$  y a es 0-10, o una unidad según la Fórmula II (como se ha descrito anteriormente).

5 El polímero perhalogenado también puede comprender unidades interpolimerizadas de fórmula  $-CF_2-O-Y-CF_2-$ , en la que  $Y$  es un enlace o  $CF_2$ .

El polímero perhalogenado también puede comprender unidades interpolimerizadas de un vinil éter perfluorado de Fórmula IV:



15 en la que cada  $R_f$  es independientemente un grupo perfluoroalquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado; y a es 0 o un número entero de 1 a 20.

20 Ejemplos específicos de monómeros perfluorados adecuados incluyen hexafluoropropileno (HFP), 3-cloropentafluoropropeno, y éteres vinílicos perfluorados tales como  $CF_2=CFOCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2$ ,  $CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ , y  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ .

Entre los polímeros perfluorados preferidos útiles para la primera capa de la invención, se encuentran: FEP, PFA, PCTFE, PTFE modificado con TFM<sup>TM</sup> de Dyneon LLC, MFA, y Teflon AF.

25 La segunda capa de un artículo según la presente invención incluye uno o más polímeros parcialmente fluorados termoplásticos, que pueden ser lineales, ramificados y/o injertados.

30 El fluoroplástico útil en la segunda capa incluye típicamente unidades interpolimerizadas derivadas de tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilo (VF), fluoruro de vinilideno (VDF), y puede incluir además unidades interpolimerizadas derivadas de otros monómeros que contienen flúor, monómeros que no contienen flúor, o una combinación de estos. Otros ejemplos de monómeros que contienen flúor adecuados incluyen 3-cloropentafluoropropeno, los alquil- o alcoxi-vinil éteres perfluorados descritos anteriormente y sus análogos parcialmente fluorados, y monómeros olefínicos que contienen flúor. Ejemplos de monómeros que no contienen flúor adecuados incluyen monómeros olefínicos tales como etileno, propileno, y similares.

35 El polímero parcialmente fluorado también puede comprender unidades interpolimerizadas de Fórmula IV:



40 en la que cada  $X'$  es independientemente hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,  $R'_f$ , o  $O(R'_fO)_aR'_f$ , donde cada  $R'_f$  es independientemente un grupo fluoroalquilo  $C_1-C_{10}$  y a es 0-10. Los grupos fluoroalquilo o perfluoroalquilo descritos en esta memoria y en referencia a la Fórmula III pueden ser lineales o ramificados. Se prefieren grupos más largos en algunas realizaciones para proporcionar menor energía superficial.

45 En un aspecto, al menos una capa comprende unidades interpolimerizadas de un monómero que contiene hidrógeno que tiene un pH igual o inferior al pH del fluoruro de vinilideno.

50 Se sabe que los polímeros parcialmente fluorados de VDF, HFP y TFE se deshidrofluoran por bases en presencia de un catalizador de transferencia de fases. Se piensa que esto ocurre debido a que los grupos metileno del VDF son rodeados por fluorocarbonos (que se obtienen de un monómero de fluoruro de vinilideno interpolimerizado), de los cuales se sabe que son grupos aceptores de electrones. Como resultado, el hidrógeno de las unidades de metileno se hace más ácido y son susceptibles al ataque de las bases para sufrir una deshidrofluoración. Los nuevos dobles enlaces formados carbono-carbono permiten la unión a substratos orgánicos e inorgánicos que tienen funcionalidades nucleófilas. Los monómeros útiles en los polímeros de la invención que son similares a VDF en este respecto incluyen  $CFH=CF_2$ ,  $CH_2=CHF$ ,  $CH_2=CHR_f$ , perfluoroaril-vinil éter,  $CF_2=CHR_f$ , donde  $R_f$  es un grupo perfluoroalquilo  $C_1-C_{10}$ .

Entre los polímeros parcialmente fluorados preferidos útiles para la segunda capa de la invención se encuentran los copolímeros de TFE, HFP, y VDF, y opcionalmente incluyen un vinil éter fluorado.

60 Se puede usar cualquier fluoroelastómero o elastómero perhalogenado conocido, cuando el material satisface la definición requerida por la composición de la invención.

65 El artículo de la invención también incluye una interfase de unión entre la primera capa y la segunda capa de la invención. Esta interfase consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de la primera capa y un segundo material que tiene la composición de la segunda capa. Tales composiciones de la primera y segunda capa pueden incluir adyuvantes conocidos tales como antioxidantes, materiales conductores, negro de carbón, grafito, cargas, lubricantes, pigmentos, plastificantes, auxiliares tecnológicos, estabilizantes y similares, incluyendo combina-

ciones de tales materiales, que no mejoran sensiblemente las propiedades de unión entre estas dos capas. Así, no se usa ataque químico, descarga corona, promotor de adhesión u otro tratamiento superficial que añada una o más especies químicas o elimine uno o más flúor u otros átomos o modifique de otro modo la composición de cada capa, en la interfase de unión entre la primera capa y la segunda capa de la invención. De manera similar, la primera y segunda 5 capas del artículo de la invención no incluyen otros diversos elementos de los que se sabe que mejoran la adhesión entre un fluoropolímero y otro material, tal como un adhesivo de coextrusión y/o adhesivo. Es decir, la interfase de unión entre la primera y la segunda capa consiste esencialmente en los materiales de la primera y de la segunda capa.

La ausencia de un tratamiento superficial destinado a mejorar la unión se puede apreciar por la tensión superficial 10 crítica o energía superficial de las capas en la invención. Por ejemplo, la capa de polímero perhalogenado de una realización de la invención tiene una primera superficie unida a la segunda capa, donde esta primera superficie tienen una energía superficial por debajo de aproximadamente 30 mJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 25 o incluso por debajo de aproximadamente 22 mJ/m<sup>2</sup>. De manera similar, la capa parcialmente fluorada de 15 una realización de la invención tiene una superficie unida a la primera capa, donde esta superficie de unión tiene una energía superficial por debajo de aproximadamente 30 mJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente por debajo de aproximadamente 25 o incluso por debajo de aproximadamente 22 mJ/m<sup>2</sup>.

La interfase de unión entre la primera y la segunda capa proporciona un nivel de adhesión entre las capas de al 20 menos aproximadamente un Newton por centímetro (N/cm), medido mediante un ensayo de adherencia según ASTM D 1876. La adhesión entre las capas de la presente invención es preferiblemente al menos aproximadamente 2 N/cm, y más preferiblemente al menos aproximadamente 5 N/cm. En algunas realizaciones de la presente invención, la adhesión entre las capas está por encima de aproximadamente 15 N/cm, por encima de aproximadamente 30 N/cm, o incluso aproximadamente 45 N/cm.

25 El polímero termoplástico de la primera o de la segunda capa, o de ambas capas, puede incluir un material conductor para proporcionar una composición fluoroplástica disipadora electrostática (ESD, del inglés "electrostatic dissipative"). En este aspecto de la invención, la composición polimérica ESD comprende una cantidad suficiente de una o ambas capas para proporcionar propiedades ESD al artículo resultante. Usualmente, es suficiente hasta aproximadamente 20% en peso del material conductor. Además, se usa una cantidad menor, usualmente hasta aproximadamente 5% en peso, de otro material termoplástico que se puede procesar en estado fundido tal como un polímero hidrocarbonado, como coadyuvante de dispersión. El coadyuvante de dispersión no proporciona una mejora que se pueda medir en la unión entre la primera y la segunda capa. La composición polimérica ESD contiene preferiblemente aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso del material conductor y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso del coadyuvante de dispersión. Se puede usar cualquier otra carga conductora conocida, tal como negro de carbón y/o grafito. Asimismo, se puede usar cualquier coadyuvante de dispersión conocido, tal como cualquiera de una variedad de polímeros hidrocarbonados. En un aspecto de la invención que implica una manguera multicapas tal como para transportar combustible volátil, la composición ESD se incluye preferiblemente en la capa interior de la manguera que está en contacto con el combustible. El coadyuvante de dispersión es preferiblemente fluido a la temperatura de procesamiento de la capa en la que se usa. Adicionalmente, el coadyuvante de dispersión preferiblemente es inmiscible 40 con el polímero de esa capa. Composiciones aditivas ESD típicas incluyen los polímeros olefínicos hidrocarbonados y los polímeros de poli(oxialquileno) con los materiales conductores tal como se enseña en la patente de EE.UU. nº 5.549.948.

45 En otra realización, la invención incluye una o mas capa(s) adicional(es). En un aspecto, esto implica una tercera capa que comprende un polímero, estando unida la tercera capa a la segunda capa sobre una superficie opuesta a aquella a la que está unida la primera capa. Se puede unir una tercera capa que comprende un polímero a la primera capa, sobre una superficie opuesta a aquella a la que está unida la segunda capa. Además, se puede unir una cuarta capa que comprende un polímero a una superficie expuesta de un artículo multicapas de la invención. Por ejemplo, cuando se une una tercera capa a la segunda capa, se puede unir una cuarta capa a la tercera capa o la primera capa. Otras 50 combinaciones serán evidentes para los expertos en la técnica y están incluidas dentro del alcance de esta invención. La composición de una o más capa(s) adicional(es) puede comprender cualquier polímero descrito anteriormente y opcionalmente cualquier adyuvante conocido.

55 Además, se pueden unir otros polímeros conocidos a las superficies de la primera y/o segunda capa, que no están implicados en la interfase de unión, así como a la tercera y/o cuarta capa tal como se ha descrito anteriormente. Estos otros polímeros incluyen los polímeros fluorados y perfluorados descritos anteriormente así como polímeros no fluorados tales como poliamidas, poliimidas, poliuretanos, poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, policarbonatos, policetonas, poliureas, poliacrilatos, y poli(metacrilatos de metilo).

60 En otras realizaciones de la invención, la adhesión entre el artículo de fluoropolímero multicapas de la invención y otro material se puede mejorar mediante cualquier medio conocido. Tales rutas incluyen, p.ej., tratamientos superficiales, agentes deshidrofluorantes, adhesivos de coextrusión, adhesivos y similares.

65 En otra realización, la invención incluye una o más capa(s) adicional(es). En un aspecto, esto implica una tercera capa que comprende un polímero, estando unida la tercera capa a la segunda capa sobre una superficie opuesta a aquella a la que está unida la primera capa. Se puede unir una tercera capa que comprende un polímero a la primera capa, sobre una superficie opuesta a aquella a la que está unida la segunda capa. Además, se puede unir una cuarta capa que comprende un polímero a una superficie expuesta de un artículo multicapas de la invención. Por ejemplo, cuando

se une una tercera capa a la segunda capa, se puede unir una cuarta capa a la tercera capa o la primera capa. Otras combinaciones serán evidentes para los expertos en la técnica y están incluidas dentro del alcance de esta invención. La composición de la una o más capa(s) adicional(es) puede comprender cualquier polímero descrito anteriormente y opcionalmente cualquier adyuvante conocido.

5 Además, se pueden unir otros polímeros conocidos a las superficies de la primera y/o segunda capa, que no están implicados en la interfase de unión, así como a las tercera y/o cuarta capa tal como se ha descrito anteriormente. Estos otros polímeros incluyen los polímeros fluorados y perfluorados descritos anteriormente así como polímeros 10 no fluorados, tales como poliamidas, poliimidas, poliuretanos, poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, policarbonatos, policetonas, poliureas, poliacrilatos, polimetacrilatos, acrilonitrilo butadieno, caucho de butadieno, polietileno clorado y cloro-sulfonado, cloropreno, EPM, EPDM, PE-EPDM, PP-EPDM, EVOH, epiclorohidrina, isobutileno-isopreno, isopreno, polisulfuros, siliconas, NBR/PVC, estireno-butadienos y acetato de vinilo-etilenos, y sus combinaciones.

15 En una realización, el artículo multicapas de la invención se usa en aplicaciones de células solares. En esta realización, se usa una película que comprende el artículo de la invención, sola o en combinación con una o más capas adicionales, por ejemplo, como una película de barrera resistente al oxígeno y al agua o como una capa superior. En tales aplicaciones de células solares, otra capa comprende opcionalmente un polímero no fluorado. El polímero no fluorado se selecciona entre poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas.

20 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un artículo estratificado que comprende proporcionar una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado y opcionalmente uno o más adyuvantes, proporcionar una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado y opcionalmente uno o más adyuvantes sobre una superficie de la primera capa, y calentar al menos una capa 25 hasta una temperatura por encima de su punto de fusión o punto de reblandecimiento durante un tiempo suficiente para unir las capas, donde una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa, y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa. En una versión preferida de esta realización, las capas se unen mediante la aplicación de calor y presión a superficies opuestas a la interfase de unión. En otra versión preferida de esta realización, las capas se unen proporcionando una capa en forma de película y proporcionando la siguiente capa en un estado fluido sobre la 30 superficie de la película.

35 Un procedimiento para preparar un artículo multicapas de la presente invención implica proporcionar una primera capa que comprende un fluoropolímero como se ha descrito anteriormente, proporcionar una segunda capa unida a la primera capa, comprendiendo la segunda capa un fluoropolímero como se ha descrito anteriormente y calentar al menos una capa y la interfase entre las capas a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento o punto de fusión de al menos uno de las capas. Generalmente, el punto de fusión o de reblandecimiento más alto de todos los 40 componentes usados en una mezcla de la invención define la temperatura mínima preferida para preparar el artículo multicapas. Por ejemplo, cuando se usa un perfluorotermoplástico en una mezcla, esta capa se calienta preferiblemente hasta el punto de fusión del perfluorotermoplástico o por encima, y cuando se usa un perfluoroelastómero en una capa de mezcla, esta capa se calienta preferiblemente hasta el punto de reblandecimiento o el intervalo en que el perfluoroelastómero comienza a fundir o por encima. Además, preferiblemente, las capas se prensan juntas, tal como con un rodillo de presión o placa de compresión u otros medios conocidos. Generalmente, el aumento del tiempo, de la temperatura, y/o de la presión puede mejorar la adhesión entre las capas. Las condiciones para unir dos capas cualquiera se pueden optimizar mediante experimentación rutinaria.

45 Otro procedimiento para preparar un artículo multicapas de la presente invención implica coextruir dos o más capas a través de una boquilla de extrusión para formar un artículo. Tales procedimientos de coextrusión son útiles, p.ej., para preparar láminas, tubos, contenedores, etc.

50 Aún otro procedimiento más para preparar un artículo multicapas que presenta una capa de mezcla de fluoropolímero de la presente invención implica extruir una capa a través de una boquilla de extrusión para formar un tubo largo. Un segundo extrusor proporciona un cabezal transversal para revestir otra capa de fluoropolímero fundido sobre una superficie del tubo. La mezcla de la invención se puede proporcionar en la capa interior o en la exterior, o en ambas. Se pueden añadir capas adicionales por medios similares. Tras las operaciones de extrusión, el artículo multicapas se 55 puede enfriar, p. ej., por inmersión en un baño de refrigeración. Este procedimiento se puede usar para formar láminas multicapas de la invención, así como otras formas, usando formas de la boquilla de extrusión conocidas en la técnica. La mezcla de la invención se puede proporcionar al procedimiento de extrusión mediante cualquier medio conocido. Por ejemplo, se pueden mezclar materiales de entrada secos antes de suministrarlos al extrusor, o se puede usar un extrusor de doble husillo para mezclar materiales durante el procesamiento en estado fundido.

60 Los artículos multicapas preparados según la invención se pueden proporcionar en una variedad de formas, incluyendo láminas, películas, contenedores, mangueras, tubos y similares. Los artículos son especialmente útiles en cualquier sitio donde se deseen propiedades o barrera y/o resistencia química. Ejemplos de usos específicos para los artículos, incluyen su uso en láminas retroreflectantes, películas de sustitución de pinturas, películas para reducir la resistencia, tubería de combustible y mangueras de bocas de llenado, depósitos de combustible, mangueras de evacuación y similares. Los artículos también son útiles en la manipulación de productos químicos y en aplicaciones de procesamiento, y como revestimientos de alambres y de cables.

# ES 2 277 069 T3

Los objetivos y ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y sus cantidades indicadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se debe interpretar que limiten excesivamente esta invención.

## 5 Ejemplos

### *Métodos de Ensayo*

#### *Ángulos de Contacto y Tensión Superficial*

10 Los ángulos de contacto se midieron usando un VCA-2500XE (disponible en AST Products, Billerica, MA). Se usó agua ionizada y n-hexadecano para las medidas de ángulos de contacto sobre las películas de fluoropolímero descritas posteriormente. Para el ángulo de contacto se usó un valor medio de medidas hechas sobre 3 a 6 gotas diferentes de agua o hexadecano. La tensión superficial o energía superficial de un sólido ( $\gamma_s$ ) se calculó usando las siguientes 15 ecuaciones dadas por Owens y Wendt (D. K. Owens y R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969)) usando la componente polar de la energía superficial ( $\gamma_s^p$ ) y la componente dispersiva de la energía superficial ( $\gamma_s^d$ ).

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{L1}^d = 2 \sqrt{\gamma_{L1}^d} \times \sqrt{\gamma_s^d} + 2 \sqrt{\gamma_{L1}^p} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{L2}^d = 2 \sqrt{\gamma_{L2}^d} \times \sqrt{\gamma_s^d} + 2 \sqrt{\gamma_{L2}^p} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{Ecuación 2}$$

25 en las que  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $\gamma_L$  es la tensión superficial del líquido,  $\gamma_s$  es la tensión superficial del sólido y los subíndices 1 y 2 se refieren a agua y a n-hexadecano, respectivamente. La adición de d y p en los superíndices se refiere a las componentes polar y dispersiva de cada uno. Para los cálculos se usaron los valores conocidos  $\gamma_L^d$  y  $\gamma_L^p$  de 30 cada líquido ensayado a 20°C., es decir, agua  $\gamma_L^d=18,7$  y  $\gamma_L^p=53,6$  y para n-hexadecano  $\gamma_L^d=27,0$  y  $\gamma_L^p=0$ . Cuando se miden los ángulos de contacto, se resolvieron simultáneamente la Ecuación 1 y 2 para dar  $\gamma_s^d$  y  $\gamma_s^p$  del sólido. La tensión superficial ( $\gamma_s$ ) se definió como la suma de  $\gamma_s^d$  y  $\gamma_s^p$  del sólido. Los valores recogidos fueron el valor medio de la tensión superficial calculada a partir de los ángulos de contacto.

#### *Adherencia*

35 La fuerza de adherencia entre las capas se midió de acuerdo con ASTM D 1876 (ensayo de adherencia, “T-Peel Test”). Para facilitar el ensayo de la adhesión entre las capas mediante un ensayo de adherencia (“T-peel test”), se insertó una lámina de película de poliimida de 0,05 mm de espesor (disponible como Apical en Kaneka High-Tech Materials, Inc., Pasadena TX) a aproximadamente 2,54 cm entre las películas a lo largo de un borde de la muestra de material laminado antes del prensado. La lámina de poliimida se despegó de cada material y se usó solamente para 40 crear apéndices del material laminado resultante, que se insertaron en las mandíbulas de un dispositivo de ensayo. Las muestras se cortaron en tiras de 25,4 mm de ancho por aproximadamente 2 a 2,5 pulgadas (5 a 6,3 cm) de largo.

Como dispositivo de ensayo se usó un equipo medidor Modelo 1125 (disponible en Instron Corp., Canton MA) a una velocidad de cruceta de 4 pulgadas/min (100 mm/min). Cuando se separaron las capas, se midió la fuerza de adherencia media del 80% central de la muestra. Se omitieron los valores del primer 10% y último 10% de distancia de la cruceta. Cuando las muestras se rompieron dentro del material sin separarse las capas en la interfase de unión, se usó el valor máximo en lugar del número medio. Los valores recogidos en las siguientes tablas son valores medios de tres muestras ensayadas.

## 50 *Materiales*

En los siguientes materiales, las razones de copolímeros se dan en porcentaje en peso. El índice de fluidez MFI (del inglés “melt fluid index”) se midió a una temperatura de 265°C (para materiales parcialmente fluorados) y 372°C (Perfluoropolímeros) usando un peso de 5 kg.

55

60

65

Perfluoropolímero	Composición y Características
FEP-1	87,0 TFE y 13,0 HFP, Tm 260°C, MFI 7.
FEP-2	85,0 TFE y 15,0 HFP, Tm 255°C, MFI 22.
FEP-3	87,0 TFE y 13,0 HFP, Tm 260°C, MFI 3.
PFA-1	92,5 TFE, 2,0 HFP, y 5,5 PPVE, Tm 290°C, MFI 15.
PFA-2	96,2 TFE y 3,8 PPVE, Tm 310°C, MFI 2.
PFA-3	93,0 TFE, 4,0 HFP, y 3,0 PPVE, Tm 290°C, MFI 15.
<b>Polímeros parcialmente fluorados:</b>	
A	73,0 TFE, 11,5 HFP, 11,5 VDF, y 4,0 PPVE, Tm 222°C
B	72,8 TFE, 10,4 HFP, 12,4 VDF, y 4,0 PPVE, Tm 230°C
C	76,0 TFE, 12,0 HFP, y 12,0 VDF, Tm 237°C
D	74,5 TFE, 11,8 HFP, 11,8 VDF, y 4,0 PPVE, Tm 225°C
E	62,2 TFE, 22,0 HFP, y 15,8 VDF, Tm 203°C
F	59,9 TFE, 21,5 HFP, y 18,6 VDF, Tm 185°C
G	60,0 TFE, 18,0 HFP, y 22,0 VDF, Tm 165°C
H	64,0 TFE, 20,0 HFP, y 16,0 Etileno, Tm 205°C
J	56,0 TFE, 18,0 HFP, y 26,0 VDF, Tm 155°C

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se prepararon varias muestras y se evaluaron diversas propiedades. Todas las concentraciones y porcentajes son en peso a no ser que se indique de otra manera.

#### Ejemplo 1

Se aplicó una lámina de 4 pulgadas por 4 pulgadas (10 cm por 10 cm) de película de 0,5 mm de FEP-1 sobre película de 0,5 mm de polímero parcialmente fluorado A. Después, la lámina de material laminado se calentó bajo presión a 288°C (550°F) durante 3 minutos para evaluar la adhesión entre FEP-1 y polímero parcialmente fluorado A, usando una prensa de platos calientes Wabash (disponible en Wabash Hydraulic Press Co). Se usó un papel de articular de 15,2 cm por 15,2 cm con un espesor de 0,75 mm para mantener el espesor del material laminado durante el prensado en caliente. Se quitó la muestra de la prensa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se midió la fuerza de adherencia sobre las tres tiras y se recogió el valor medio en la tabla mostrada posteriormente.

#### Ejemplos 2-6

En los ejemplos 2 y 3, las muestras se prepararon y se ensayaron como en el ejemplo 1, excepto que se usaron los polímeros parcialmente fluorados B-F respectivamente, en lugar del polímero parcialmente fluorado A. Los resultados del ensayo se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

#### Ejemplos Comparativos C1-C3

En los ejemplos comparativos C1-C3, las muestras se prepararon y se ensayaron como en el ejemplo 1, excepto que se usaron los polímeros parcialmente fluorados G, H y J, en lugar del polímero parcialmente fluorado A. Los resultados del ensayo se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

#### Ejemplos 7-11

En los ejemplos 7-11, las muestras se prepararon y se ensayaron como en el ejemplo 1, excepto que la presión de calentamiento y tiempo de calentamiento se variaron como muestran los resultados de la tabla mostrada posteriormente.

#### Ejemplo 12

En el ejemplo 12, se preparó y se ensayó una muestra como en el ejemplo comparativo C1 excepto que la condición de prensado en caliente fue a 300°C durante 7,5 min. Los resultados se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

## Ejemplos 13 y 14

En los ejemplos 13 y 14, las muestras se prepararon y se ensayaron como en el ejemplo 1 excepto que se usaron FEP-2 y FEP-3 en lugar de FEP-1. Los resultados se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

5

## Ejemplos 15-17

En los ejemplos 15-17, las muestras se prepararon y se ensayaron como en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de prensado en caliente fue 326,7°C y se usaron PFA-1, PFA-2 y PFA-3 respectivamente en lugar de FEP-1. Los 10 resultados del ensayo se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

## Ejemplos 18-23 y ejemplo comparativo C4

En los ejemplos 18-23 y ejemplo comparativo C4, se prepararon y ensayaron muestras como en el ejemplo 15, 15 excepto que se usaron diferentes tiempos de prensado en caliente y materiales. Los materiales, condiciones y resultados se resumen en la tabla mostrada posteriormente.

## Ejemplo 24

20 En el ejemplo 24, la muestra se preparó y se ensayó como en el ejemplo 1 excepto que se usó una lámina de fluoroelastómero de 1,0 mm de espesor (composición monomérica: TFE/VDF/CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>/CF<sub>2</sub>=CFBr (14,3/30/55/0,7 en peso) como polímero parcialmente fluorado. La adherencia se proporciona en la tabla mostrada posteriormente.

## 25 Ejemplo 25

En el ejemplo 25, se preparó una mezcla de fluoroelastómeros (FKM) usando un mezclador de dos cilindros, mezclando 100 partes por cien partes de caucho (phr, del inglés “per hundred parts rubber”) de fluoroelastómero FLS-2650 Dyneon™ (disponible en Dyneon LLC) con 30 phr de negro de carbón N-990 (disponible en Cancarb), 3 phr de hidróxido de calcio, 2,5 phr de un peróxido (Varox® DBPH-50 de R.T. Vanderbilt), y 2,5 phr de isocianurato de trialilo (TAIC de Nippon Kasei). Se hizo una lámina de 10 cm por 10 cm de aproximadamente 1,5 mm de espesor de FKM ajustando la separación del mezclador de cilindros.

35 El copolímero tetrafluoroetileno-perfluoropropil-vinil éter que contiene bromo (BrPFA) se obtuvo copolimerizando 1-bromotetrafluoroetileno (BrTFE) con tetrafluoroetileno (TFE) y perfluoropropil-vinil éter (PPVE). La razón entre monómeros fue BrTFE/TFE/PPVE=0,3:95,8:3,9% en peso y el contenido en bromo fue 0,145% en peso mediante análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) usando un espectrómetro de XRF Rigaku 3370. La lámina de mezcla de FKM se revistió por encima con un polvo fino de BrPFA. La lámina revestida se calentó en una prensa de platos a una presión de 35 kPa a 160°C durante 10 min. Se usó un papel de articular de 15,2 cm por 15,2 cm con un espesor de 1,25 mm para mantener el espesor del material laminado durante el prensado en caliente. Se quitó la muestra de la prensa y 40 se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, se aplicó una lámina de 4 pulgadas por 4 pulgadas (10 cm por 10 cm) de película de 0,1 mm de espesor de un copolímero TFE/PPVE (disponible como PFA 6522 en Dyneon LLC) sobre la lámina de mezcla de FKM revestida que PFA que contiene bromo. Después la lámina de material laminado se calentó con una presión de los platos de 35 kPa a 327°C durante 5 minutos para evaluar la adhesión entre el PFA y la mezcla 45 de FKM. Se quitó la muestra de la prensa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra resultante se cortó en tres tiras de 25,4 mm de ancho. Se midió la adherencia en las tres tiras como se ha descrito anteriormente con ASTM D 1876 (“T-peel test”). El resultado del ensayo se resume en las tablas mostradas posteriormente.

## Ejemplos 27-31

50

En el ejemplo 27 se usó un cabezal transversal de coextrusión provisto de dos extrusores plásticos para extruir el polímero parcialmente fluorado A (interior) y un perfluoroplástico FEP-1 (exterior). El tubo coextruido se redujo hasta un tubo de aproximadamente 24,5 de diámetro antes de enfriarlo. Se hizo un corte para separar una tira de 25,4 mm de ancho de la capa de FEP-1 del polímero parcialmente fluorado A para proporcionar apéndices para ensayar la adhesión entre las capas mediante un ensayo de adherencia. El espesor de la capa de FEP fue 0,3 mm. Se midió la fuerza de adherencia sobre las dos tiras y se recogió el valor medio en la siguiente tabla. Los ejemplos 28-31 se prepararon como se ha descrito en el ejemplo 27 variando las materiales como se muestra en la tabla 4, más abajo. Los resultados del ensayo se resumen en las siguientes tablas.

60

65

TABLA 1  
*Tensión Superficial*

Polímero	Tensión Superficial $\gamma^s$ (mN/m)
FEP-1	17,6
FEP-2	17,4
FEP-3	18,6
PFA-1	16,7
PFA-2	17,9
PFA-3	18,7

Polímero	Tensión Superficial $\gamma^s$ (mN/m)
A	19,6
B	19,6
C	20,2
D	20,3
E	20,7
F	20,8
G	21,7
H	22,7
J	22,8

TABLA 2

*Resultados de Adhesión*

Ejemplo	Temp.. de prensado (C)	Tiempo de prensado (min.)	Capa 1	Capa 2	Adherencia (N/cm)
1	288	3	FEP-1	A	41,3
2	288	3	FEP-1	B	5,0
3	288	3	FEP-1	C	7,6
4	288	3	FEP-1	D	19,3
5	288	3	FEP-1	E	5,5
6	288	3	FEP-1	F	5,7
C1	288	3	FEP-1	G	<0,1
C2	288	3	FEP-1	H	<0,1
C3	288	3	FEP-1	J	<0,1
7	288	1	FEP-1	A	32,4
8	275	1	FEP-1	A	10,0
9	275	3	FEP-1	A	14,4
10	275	5	FEP-1	A	45,9
11	300	3	FEP-1	A	52,1
12	300	7,5	FEP-1	G	3,0
13	288	3	FEP-2	A	44,3
14	288	3	FEP-3	A	50,2

ES 2 277 069 T3

TABLA 3  
*Resultados de Adhesión*

Ejemplo	Temp de prensado (C)	Tiempo de prensado (min.)	Capa 1	Capa 2	Adherencia (N/cm)
15	326,7	3	PFA-1	A	34,4
16	326,7	3	PFA-2	A	3,0
17	326,7	3	PFA-3	A	20,8
18	326,7	5	PFA-1	A	23,9
19	326,7	5	PFA-2	B	1,4
20	326,7	15	PFA-1	B	1,9
21	326,7	3	PFA-1	C	4,1
22	326,7	15	PFA-2	C	6,5
23	326,7	15	PFA-2	C	3,0
C4	326,7	5	PFA-1	G	<0,1
24	288	3	FEP-1	FKM	13,8
25	326,7	5	BrPFA	FKM	12,1
26	326,7	5	PFA-4	FKM	4,5

TABLA 4  
*Resultados de Adhesión*

Ejemplo	Capa 1	Capa 2	Adherencia (N/cm)
27	FEP-1	A	17,4
28	FEP-1	B	11,2
29	FEP-1	C	4,2
30	FEP-1	F	12,7
31	FEP-1	G	17,4

Para los expertos en la técnica serán evidentes diversas modificaciones y cambios de esta invención, sin apartarse del alcance y de los principios de esta invención, y se debe entender que esta invención no se ha de limitar excesivamente a las realizaciones ilustrativas indicadas en esta anteriormente.

## REIVINDICACIONES

## 1. Un artículo que comprende:

5 una primera capa que consiste esencialmente en un polímero perhalogenado, opcionalmente perfluorado, termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes;

10 una segunda capa que consiste esencialmente en un polímero parcialmente fluorado termoplástico sustancialmente sólido y opcionalmente uno o más adyuvantes; y

15 una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa que consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

20 2. El artículo de la reivindicación 1, en el que la primera y segunda capas tienen un nivel de adhesión entre las capas de al menos aproximadamente un Newton por centímetro (N/cm), opcionalmente al menos aproximadamente 2 N/cm, y opcionalmente al menos aproximadamente 5 N/cm.

25 3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado tiene una primera superficie unida a la segunda capa, en el que dicha primera superficie tiene una energía superficial por debajo de aproximadamente 25 mJ/m<sup>2</sup>.

30 4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado comprende unidades interpolimerizadas de Fórmula I:



35 en la que cada X es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> perhalogenado, R'<sub>f</sub>, o O(R'<sub>f</sub>O)<sub>a</sub>R'<sub>f</sub>, donde cada R'<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y a es 0-10.

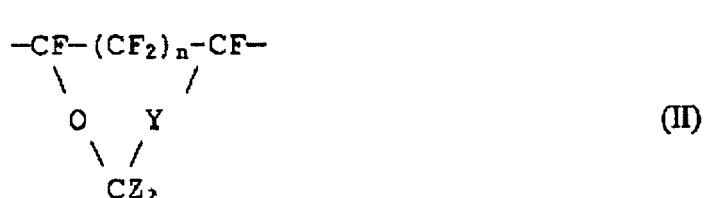
40 5. El artículo de la reivindicación 4, en el que al menos un polímero perhalogenado comprende un nivel de porcentaje en peso de sus unidades interpolimerizadas de Fórmula I seleccionado entre al menos 40, al menos 80, y al menos 95.

45 6. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado comprende un polímero perfluorado que tiene unidades interpolimerizadas según la Fórmula II:



50 en la que cada Y es independientemente un enlace, O o CF<sub>2</sub>; cada Z es independientemente F o R'<sub>f</sub> donde cada R'<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y n es 0-3.

55 7. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado comprende unidades interpolimerizadas según la fórmula -CF<sub>2</sub>-CF(X')-, en la que cada X' es independientemente Cl, Br, Rh, O(R'<sub>f</sub>O)<sub>a</sub>R'<sub>f</sub>, donde cada R'<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y a es 0-10, o una unidad según la Fórmula II:



65 en la que cada Y es independientemente un enlace, O o CF<sub>2</sub>; cada Z es independientemente F o R'<sub>f</sub> donde cada R'<sub>f</sub> es independientemente un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y n es 0-3.

8. El artículo de la reivindicación 6, en el que el polímero perhalogenado comprende unidades interpolimerizadas según la fórmula  $-CF_2-O-Y-CF_2-$ , en la que Y es un enlace o  $CF_2$ .

9. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado comprende un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) con al menos uno de: hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), y un vinil éter perfluorado de Fórmula III:



10 en la que cada  $R_f$  es independientemente un grupo perfluoroalquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado; y a es 0 o un número entero de 1 a 20.

15 10. El artículo de la reivindicación 1, en el que el polímero perhalogenado comprende un polímero seleccionado entre FEP, PFA, PCTFE, TFM, MFA, y Teflon AF.

11. El artículo de la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende un polímero parcialmente fluorado que tiene unidades interpolimerizadas de Fórmula IV:



25 en la que cada  $X'$  es independientemente hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,  $R'_f$ , o  $O(R'_fO)_aR'_f$ , donde cada  $R'_f$  es independientemente un grupo fluoroalquilo  $C_1-C_{10}$  y a es 0-10.

12. El artículo de la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, un alcoxi-vinil éter fluorado, un alquil-vinil éter fluorado, y sus combinaciones.

30 13. El artículo de la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende unidades interpolimerizadas de fluoruro de vinilo y/o fluoruro de vinilideno junto con unidades interpolimerizadas de un vinil éter, HFP, y/o TFE.

35 14. El artículo de la reivindicación 1, en el que la segunda capa comprende unidades interpolimerizadas de VDF, HFP, y TFE, y opcionalmente un vinil éter fluorado.

15. El artículo de la reivindicación 1, que comprende además una tercera capa, y opcionalmente una cuarta capa unida a la tercera capa, en el que la tercera capa está unida a la primer o segunda capa, y opcionalmente en el que una o más capas incluyen un adyuvante conductor.

40 16. El artículo de la reivindicación 15, en el que la tercera capa y/o cuarta capa comprende un polímero seleccionado entre: polímeros perhalogenados, perfluoropolímeros, polímeros parcialmente fluorados, y polímeros no fluorados y sus combinaciones.

45 17. Una lámina que comprende:

una primera capa que comprende un polímero perhalogenado termoplástico y opcionalmente uno o más adyuvantes;

50 una segunda capa que comprende un polímero parcialmente fluorado termoplástico y opcionalmente uno o más adyuvantes; y

una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa que consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.

55 18. La lámina de la reivindicación 17, en la que el polímero perhalogenado se deriva de unidades interpolimerizadas de TFE, HFP, CTFE y opcionalmente un vinil éter perfluorado.

19. La lámina de la reivindicación 17, en la que el polímero parcialmente fluorado se deriva de unidades interpolimerizadas de uno o más de: fluoruro de vinilo, VDF, TFE, HFP, CTFE, un alcoxi-vinil éter fluorado y un alquil-vinil éter fluorado.

20. Una célula solar que comprende una película que comprende el artículo de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y opcionalmente, que comprende además otra capa que puede comprender un polímero no fluorado, opcionalmente en el que el polímero no fluorado se selecciona entre poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliolefinas.

21. Una manguera de combustible que comprende el artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1-15.

# ES 2 277 069 T3

22. La manguera de combustible de la reivindicación 21, que comprende además una capa exterior, comprendiendo dicha capa exterior opcionalmente un polímero no fluorado.
23. La manguera de combustible de la reivindicación 22, que comprende además:
- 5        una capa intermedia que comprende un polímero parcialmente fluorado termoplástico unido a la primera capa del artículo;
- 10      una capa interior unida a la segunda capa del artículo, comprendiendo la capa interior opcionalmente un elastómero parcialmente fluorado; y
- 15      en la que una o más capas incluyen un material conductor.
24. La manguera de combustible de la reivindicación 22, en la que la capa exterior comprende un material seleccionado entre poliamidas, poliimidas, poliuretanos, poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, policarbonatos, policetonas, poliureas, poliacrilatos, polimetacrilatos, acrilonitrilo butadieno, caucho de butadieno, polietileno clorado y clorosulfonado, cloropreno, EPM, EPDM, PE-EPDM, PP-EPDM, EVOH, epiclorohidrina, isobutileno-isopreno, isopreno, polisulfuros, siliconas, NBR/PVC, estireno-butadienos y acetato de vinilo-etilenos y sus combinaciones.
- 25      25. Un procedimiento para preparar un artículo estratificado, que comprende:
- 20      a) proporcionar una primera capa y una segunda capa según cualquiera de las reivindicaciones 1-15;
- 25      b) calentar al menos una capa hasta una temperatura por encima de su punto de reblandecimiento o punto de fusión, durante un tiempo suficiente para unir las capas; y
- 30      c) prensar opcionalmente dicha primera capa con dicha segunda capa, y
- 35      en el que una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa.
- 40      26. Un método para hacer un artículo estratificado, que comprende preparar un subconjunto de dos capas que consiste esencialmente en:
- 45      a) extruir una primera capa según cualquiera de las reivindicaciones 1-15; y
- 50      b) extruir una segunda capa según cualquiera de las reivindicaciones 1-15 y poner en contacto una superficie de la primera capa,
- 55      en el que una interfase de unión entre dicha primera capa y dicha segunda capa consiste esencialmente en un primer material que tiene la composición de dicha primera capa y un segundo material que tiene la composición de dicha segunda capa,
- 60      en el que opcionalmente dicha primera capa y dicha segunda capa están unidas mientras que al menos una capa está por encima de su punto de fusión o punto de reblandecimiento,
- 65      y en el que opcionalmente una o más capas comprenden además un material conductor.
- 50      27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que dicha primera capa y dicha segunda capa se extruyen con forma tubular, opcionalmente con la primera capa como una capa interior.
- 55      28. El procedimiento de la reivindicación 27, que comprende además extruir una capa exterior sobre una superficie de la primera o segunda capa, comprendiendo opcionalmente dicha capa exterior un polímero no fluorado.
- 60      29. El procedimiento de la reivindicación 27, que comprende además extruir una capa intermedia que comprende un polímero parcialmente fluorado sobre la primera capa, que comprende un polímero perhalogenado; y extruir una capa exterior sobre una superficie de la capa intermedia, comprendiendo opcionalmente dicha capa exterior un polímero no fluorado.
- 65      30. El procedimiento de la reivindicación 27, en el que las etapas de extrusión se llevan a cabo mediante coextrusión.