



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 220 536**

⑤① Int. Cl.7: **B32B 1/08**
B32B 27/30
F16L 11/12
F16L 11/11

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00962940 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **28.09.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1217279**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

⑤④ Título: **Manguera de combustible.**

③⑩ Prioridad: **30.09.1999 JP 27782299**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2004

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2004

⑦③ Titular/es: **ASAHI GLASS COMPANY Ltd.**
12-1, Yurakucho 1-chome
Chiyoda-ku Tokyo 100-8405, JP

⑦② Inventor/es: **Nishi, Eiichi y**
Nagashima, Masako

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 220 536 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

Manguera de combustible.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un tubo flexible de combustible donde una capa de fluoro-resina eléctricamente conductora, altamente fluida se utiliza como una capa interior, y la superficie interior de la misma es substancialmente uniforme incluso cuando se moldea a una velocidad alta.

10 **Técnica anterior**

Por lo tanto, una fluoro-resina se utiliza en un intervalo amplio de campos, puesto que es excelente en por ejemplo resistencia al calor, resistencia química, resistencia a la intemperie, no adhesividad, naturaleza de fricción baja y propiedad dieléctrica baja. Por ejemplo, el uso como un material de recubrimiento de superficie para cubrir un sustrato se conoce donde una película o similar de una fluoro-resina es laminada sobre la superficie de un sustrato realizado de un material inorgánico tal como un metal o vidrio o un material orgánico tal como una resina sintética. Además, como una importante aplicación a un laminado, puede mencionarse un tubo flexible de combustible que se utiliza en un compartimiento del motor de un automóvil y que se expone a una condición severa tal como un medio de alta temperatura.

El tubo flexible es un tubo flexible para tubería, donde se transporta un combustible de gasolina que contiene un alcohol o un compuesto aromático. En años recientes, las regulaciones que se refieren a permeación de gasolina han sido cada vez más severas, y como una medida para enfrentarse a tales requerimientos, se ha propuesto un tubo flexible de una estructura de múltiples capas tal como una estructura de dos capas, y especialmente para la capa interior que está directamente en contacto con el combustible, se desea utilizar una resina que tiene resistencia química contra un material corrosivo tal como etanol o metanol presente en el combustible y una propiedad de barrera de gas no le permite que se impregne un material de este tipo. Desde tal punto de vista, una fluoro-resina que tiene resistencia térmica, resistencia química y propiedad de barrera de gas, se considera que es uno de los materiales más preferidos, como el material para la capa interior.

Sin embargo, la fluoro-resina que forma la capa interior tiene una alta propiedad de aislamiento, por lo tanto es probable que se forme la electricidad estática y es probable que de lugar a electrificación cuando el combustible pase en el tubo flexible. Por consiguiente, es probable que se produzca la pérdida de combustible debido a la formación de un agujero en el tubo flexible, y los problemas debidos a descarga eléctrica. Por lo tanto, es necesario prevenir la electrificación de la fluoro-resina, por ejemplo, impartiendo conductividad eléctrica para liberar la electricidad estática formada.

Por otro lado, para la capa exterior de un tubo flexible de combustible, es común utilizar una resina de poliamida tal como poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12, que tiene durabilidad relativamente buena.

Los presentes inventores han descrito en el documento JP-A-10-311461 un tubo flexible de combustible donde una capa exterior se hace de una resina termoplástica de poliamida que tiene un compuesto que contiene grupo amino, y una capa interior está hecha de una fluoro-resina, y donde la capa exterior y la capa interior están unidos con alta resistencia por medio de una resina adhesiva fluorada.

El documento EP-A-957 148 describe tubos laminados que comprenden una capa exterior de poliamida y una capa interior eléctricamente conductora que comprende una fluoro-resina adhesiva que comprende un copolímero etileno-tetrafluoretileno y negro de carbón como agente eléctricamente conductor.

Actualmente, en el campo de los tubos flexibles, para el propósito de producción de masa, se requiere realizar el moldeo a una velocidad de embutición para la producción de un tubo flexible lo más alta posible, por ejemplo, a una velocidad de embutición de al menos 15 m/min. De acuerdo con un estudio por los presentes inventores, es difícil considerablemente satisfacer un requerimiento de este tipo en el caso de un tubo flexible donde la capa exterior está hecha de una resina termoplástica distinta de una fluoro-resina, y una capa interior está hecha de una fluoro-resina eléctricamente conductora.

A saber la resina termoplástica de la capa exterior puede básicamente fluir de forma alta por fundición y puede satisfacer el requerimiento, pero el problema es la fluoro-resina eléctricamente conductora de la capa interior, y no es fácil de satisfacer el requerimiento. A saber, la fluoro-resina es básicamente una resina fluida por fundición baja, y cuando una sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica tal como negro de carbón se incorpora a la misma con el fin de impartir una función antiestática, la fluidez de la fusión será disminuida adicionalmente. Si el moldeo a alta velocidad de un tubo flexible se realiza a una velocidad de embutición de la velocidad alta mencionada anteriormente, se formará fractura de la fusión (denominada melfra), por lo tanto la superficie interior de la forma será rugosa, y la apariencia será pobre, por lo tanto existe un problema ya que el valor comercial disminuye substancialmente.

Adicionalmente, un tubo flexible de combustible está sometido básicamente a flexión en varios ángulos sobre toda la longitud del tubo recto producido mediante moldeo por extrusión, con el fin de adaptarlo a restricciones de

configuración o espaciales, en una estructura específica de cada automóvil. La flexión del tubo flexible no solamente aumenta una etapa del proceso, sino que pueden formarse por lo tanto arrugas. Una vez que se forman arrugas, la tensión se concentrará en una porción de este tipo, por lo tanto existirá un problema que la vida útil del tubo flexible tiende a ser substancialmente corta.

5

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar un tubo flexible de combustible que comprende una capa exterior hecha de una resina termoplástica y una capa interior hecha de una fluoro-resina que tiene conductividad eléctrica, y que es excelente en la resistencia adhesiva entre las capas interior y exterior, donde se asegura la uniformidad de la superficie incluso por moldeo a alta velocidad. Además, se pretende proporcionar preferentemente un tubo flexible de combustible que puede montarse en un automóvil sin la necesidad de procesamiento de mezcla.

10

Descripción de la invención

La presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores, y de acuerdo con la presente invención, se presentará la siguiente invención.

15

(1) Un tubo flexible de combustible que tiene una estructura laminada que comprende una capa interior (A) realizada de una fluoro-resina y una capa exterior (B) hecha de una resina termoplástica distinta de una fluoro-resina, donde la capa interior (A) tiene conductividad eléctrica y una fluidez de la fusión de manera que el caudal de flujo de la fusión es desde 14 hasta 30 (g/10 min.), y al menos la superficie interior de la capa interior es substancialmente uniforme donde la rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior es como máximo 100 μm .

20

Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, en el tubo flexible de combustible anterior, se presenta un tubo flexible de combustible que tiene una región ondulada en un punto medio del mismo.

25

Mejor modo para realizar la invención

Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a las formas de realización preferidas.

30

La presente invención proporciona un tubo flexible de combustible que tiene una estructura laminada que comprende una capa interior (A) realizada de una fluoro-resina y una capa exterior (B) hecha de una resina termoplástica distinta de una fluoro-resina. Como la resina termoplástica distinta de una fluoro-resina que debe utilizarse como la capa exterior (B), pueden utilizarse varias resinas termoplásticas.

35

Puede, por ejemplo, ser una poliolefina tal como polietileno o polipropileno; una poliamida tal como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 11 o poliamida 12; un poliéster tal como tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno; una resina (met)acrílica tal como polimetil acrilato o polimetil metacrilato; poliestireno, una resina ABS, una resina AS, poliimida, poliamida imida, sulfuro de polifenileno, polivinil butiral, cloruro de polivinilideno, poliactal o resina de cloruro de vinilo. Además puede ser un elastómero tal como un elastómero termoplástico de tipo de poliolefina, un elastómero termoplástico de tipo de poliéster, un elastómero termoplástico de tipo polibutadieno o un elastómero termoplástico de tipo de poliestireno.

40

Estas resinas pueden utilizarse solas o como mezclas.

45

Particularmente preferida es una poliamida excelente en flexibilidad y resistencia al impacto a temperatura baja. Especialmente, se prefiere la poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12.

Como la fluoro-resina que debe utilizarse como la capa interior (A) en la presente invención, básicamente, puede utilizarse cualquier fluoro-resina conocida. Sin embargo, puede utilizarse cualquier fluoro-resina conocida. Sin embargo, se prefiere un copolímero etileno/tetrafluoretileno, politetrafluoretileno o un copolímero tetrafluoretileno/hexafluoropropileno, y es más preferido un copolímero de etileno/tetrafluoretileno (referido a continuación como ETFE).

55

ETFE puede ser uno preferentemente que tiene tetrafluoretileno y etileno copolimerizado en una relación desde 70/30 a 30/70 (relación molar) o uno que tiene monómeros copolimerizados de este tipo con al menos otro monómero copolimerizable distinto de etileno, tal como una fluorolefina o propileno. Un copolímero más preferido es uno que tiene tetrafluoretileno/etileno/ otro monómero copolimerizado en una relación molar de (60-30)/(20-60)/(0-40), particularmente de forma preferida (60-40)/(35-60)/(0-5).

60

Un monómero copolimerizable de este tipo puede, por ejemplo, ser una olefina- α tal como propileno o buteno; una fluorolefina que tiene un grupo insaturado y átomos de hidrógeno, tal como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno o (perfluorobutil) etileno; un vinil éter, tal como alquil vinil éter o un (fluoroalquil) vinil éter; o un (met)acrilato tal como un (fluoroalquil) acrilato o un (fluoroalquil) metacrilato. Además, un monómero que no tiene átomos de hidrógeno en un grupo insaturado, tal como hexafluoropropileno o un perfluoro(alquil vinil éter) puede utilizarse en combinación. Como se describe en lo que precede, en la presente invención, ETFE se utiliza para significar un copolímero etileno/tetrafluoretileno que incluye un copolímero con un monómero copolimerizable. ETFE puede producirse por varios mé-

65

ES 2 220 536 T3

todos de polimerización conocidos tales como polimerización de masa, polimerización de suspensión, polimerización de emulsión y polimerización de solución.

5 En la presente invención, la capa interior (A) hecha de la fluoro-resina anterior tiene una característica que tiene conductividad eléctrica y una fluidez de la fusión de manera que el caudal de flujo de la fusión (referido a continuación como MFR) es de 14 a 30 (g/10 min.).

10 Con respecto a la conductividad eléctrica, la resistividad de volumen es preferentemente de $1 \text{ a } 10^9 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$ con vistas a proporcionar una función antiestática de manera efectiva.

15 La conductividad eléctrica puede impartirse incorporando una sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica a la capa interior. La sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica puede, por ejemplo, ser un polvo de metal tal como cobre, níquel o plata; una fibra de metal tal como hierro o acero inoxidable; negro de carbón, o un compuesto inorgánico metálico que tiene la superficie de por ejemplo óxido de zinc, perlas de cristal u óxido de titanio revestido por pulverización metálica o recubrimiento no electrolítico. Entre ellos, el negro de carbón es el más preferido, puesto que los grupos hidroxilo o grupos carboxilo están presentes en la superficie de partícula, y grupos de este tipo sirven también como grupos adhesivos para mejorar la adhesividad de la capa interior.

20 La cantidad de mezcla de la sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica puede determinarse de manera adecuada dependiendo del tipo de la sustancia de relleno, el tipo de la fluoro-resina, el rendimiento conductor diseñado del tubo flexible, las condiciones de moldeo, etc., pero es normalmente de 1 a 30 partes en masa, particularmente de 5 a 20 partes en masa, por 100 partes en masa de la fluoro-resina.

25 Por otro lado, la capa interior (A) hecha de la fluoro-resina anterior que tiene conductividad eléctrica, tiene una fluidez de la fusión tal que el caudal de flujo de la fusión es desde 14 a 30 (g/10 min.).

Con uno que tiene alta fluidez de la fusión de manera que MFR de la capa interior (A) es de 14 a 30 (g/10 min.).

30 Con uno que tiene alta fluidez de la fusión de manera que MFR de la capa interior (A) es de 14 a 30 (g/10 min.), incluso cuando el tubo flexible es moldeado por extrusión a una velocidad alta, se mantendrá satisfactoriamente la propiedad de superficie del tubo flexible, particularmente la propiedad de superficie de la superficie interior de la capa interior (A) hecha de la fluoro-resina, y el estado de superficie puede mantenerse siempre de una manera magnífica. Los presentes inventores han encontrado que este valor MFR es muy crítico, y el estado de superficie del tubo flexible formado se diferencia de forma distinta como entre MFR (g/10 min.) que es menor de 14, por ejemplo MFR que es desde 12 a 13, y siendo MFR 14.

40 Más específicamente, si MFR es menor de 14 (g/10 min.), cuando la velocidad de embutición del tubo flexible es de 10 a 15 (m/min.), se formará el denominado meftra (fractura de la fusión), por lo tanto la propiedad de superficie interior de la capa interior se deteriora substancialmente, conduciendo así a un producto que tiene apariencia pobre. Por otro lado, con respecto al límite superior, si MFR excede 30 (g/10 min.), la resistencia (resistencia a tracción a rotura) del propio material disminuye, y la resistencia como un tubo flexible disminuye. A saber, cuando la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior se miden, la resistencia adhesiva disminuye no por fallo de la capa adhesiva, sino por el fallo de material de la capa interior.

45 Además, cuando la sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica se incorpora a ETFE, el MFR disminuye. Por consiguiente, con el fin de asegurar la fluidez de la fusión de la capa interior dentro del intervalo mencionado anteriormente, se prefiere que MFR de ETFE antes de la incorporación de la sustancia de relleno, está dentro de un intervalo desde 14 a 30 (g/10 min.).

50 MFR es un índice de la fluidez de la fusión de la resina y es también un índice del peso molecular. Normalmente MFR de ETFE obtenido por polimerización es menor de 40 (g/10 min.), y el peso molecular es grande.

55 La capa interior (A) puede hacerse para tener una fluidez de la fusión alta de 14 a 30 (g/10 min.), por ejemplo, por (1) un método donde, en el tiempo de polimerizar ETFE, el tipo o la cantidad del agente de transferencia de cadena se ajusta para obtener un polímero que tiene un peso molecular más bajo que el ETFE normal, o (2) un método donde ETFE (uno que tiene un MFR de menos de 40 (g/10 min.) obtenido por un método de polimerización normal, se somete a (i) irradiación con rayos de alta energía, etc., (ii) tratamiento del calor a una temperatura de al menos 300°C, preferentemente de 330 a 400°C, durante 5 a 30 minutos, o (iii) amasado por fundición junto con un peróxido a una temperatura más alta que la temperatura de descomposición, para inducir la rotura de cadenas moleculares por radicales libres generados del peróxido, por lo tanto para reducir el peso molecular (por ejemplo JP-A-11-320770).

60 Además, ETFE de la capa interior puede hacerse para tener un peso molecular bajo, en un estado de este tipo en el que una sustancia de relleno que imparte conductividad eléctrica tal como negro de carbón, u otros aditivos pueden mezclarse a la misma.

65 En la presente invención, MFR es un valor medido por el método estipulado en ASTM D-3159. A saber, se representa por la cantidad de ETFE fundido pasado a través de una tobera que tiene un diámetro de 2 mm y una longitud de 10 mm en 10 minutos a 297°C y 49 N (g/10 min.).

ES 2 220 536 T3

En la presente invención, se prefiere que la capa interior (A) y la capa exterior (B) se adhieran por fundición a través de una capa de resina adhesiva fluorada que tiene una adhesividad fundida.

Los siguientes métodos pueden mencionarse como un método para introducir grupos funcionales adhesivos de una resina adhesiva fluorada:

(1) un método de injerto de un compuesto (referido a continuación como un compuesto de injerto) que tiene un grupo funcional que imparte adhesividad y un grupo de conexión capaz de injertar, a la fluoro-resina (JP-A-7-173230, JP-A-7-173446, JP-A-7-173447, JP-A-10-311461, etc.) y

(2) un método donde en el tiempo de polimerización de la fluoro-resina, al menos uno de los monómeros copolimerizables está hecho para tener un grupo funcional.

Aquí, el grupo funcional que imparte adhesividad es un grupo que tiene reactividad o polaridad y puede, por ejemplo, ser un grupo carboxilo, un residuo después de la condensación por deshidratación de un grupo carboxilo (un residuo anhídrido carboxílico), un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amida ácido, un grupo aldehído, un grupo amino, un grupo sililo hidrolizable o un grupo ciano.

(1) El injerto a la fluoro-resina puede realizarse, por ejemplo, en el caso de ETFE, mezclando por fundición ETFE, el compuesto de injerto y un agente de formación radical a una temperatura para la generación de radicales, para injertar el compuesto de injerto a ETFE. Más preferido es un método donde el injerto se realiza mientras que se dirige un amasado por fundición en un cilindro de una máquina de moldeo por extrusión o una máquina de moldeo por inyección. El ETFE injertado puede hacerse dentro del material moldeado tal como gránulos. Además, como se describirá en los Ejemplos dados a continuación, el injerto en la máquina de moldeo tal como una máquina de moldeo por extrusión, es seguido mediante, por ejemplo, la extrusión de tres capas de la capa interior (A)/capa de resina adhesiva/capa exterior (B), para obtener un producto moldeado tal como un tubo flexible de estructura de tres capas en una etapa.

El compuesto de injerto es preferentemente un compuesto que tiene (a) un grupo de conexión seleccionado de un grupo orgánico que tiene un enlace doble α,β -insaturado en un terminal, un grupo peroxi y un grupo amino, y (b) al menos un grupo funcional que imparte adhesividad seleccionada de un grupo carboxilo, un residuo anhídrido carboxílico, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amida ácido, un grupo aldehído, un grupo amino, un grupo sililo hidrolizable y un grupo ciano.

Entre ellos, un ácido carboxílico insaturado, un compuesto insaturado que contiene grupo epoxi, un compuesto insaturado que contiene grupo sililo hidrolizable o un compuesto peroxi que contiene grupo epoxi se prefiere particularmente, y es más preferido un anhídrido carboxílico insaturado. El anhídrido carboxílico insaturado puede, por ejemplo, ser un anhídrido maleico o anhídrido fumárico.

Además, el agente de formación radical es preferentemente uno que tiene una temperatura de descomposición dentro de un intervalo desde 120 a 350°C y un periodo de valor medio de aproximadamente 1 minuto.

Por ejemplo, puede ser t-butil hidroperóxido, benzoil peróxido, diclorobenzoil peróxido, dicumil peróxido, o lauroil peróxido.

Además, en lugar de injertar el compuesto de injerto a la fluoro-resina, en el tiempo de polimerización de una fluoro-resina de monómeros, teniendo un monómero el grupo funcional que imparte adhesividad mencionada anteriormente puede utilizarse como al menos uno de los monómeros.

(2) En el método donde en el tiempo de polimerización de ETFE, al menos uno de los monómeros copolimerizables se hace para tener un grupo funcional, los siguientes monómeros pueden, por ejemplo, mencionarse como el monómero que contiene grupo funcional que debe utilizarse.

(a) Un monómero éter perfluorovinilo, tal como $R^1(OCFXCF_2)_mOCF=CF_2$ (donde R^1 es un grupo C_{1-6} perfluoroalquilo, x es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo, y m es un entero de 1 a 6);

(b) un monómero éter perfluorovinilo que tiene un grupo que puede convertirse fácilmente a un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico, tal como $CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ o $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$

(c) un monómero éster vinil tal como acetato de vinilo;

(d) un monómero éster vinil tal como etil vinil éter, ciclohexil vinil éter o hidroxibutil vinil éter; y

(e) un monómero alil éter tal como metil alil éter.

Estos monómeros pueden utilizarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos. Un grupo funcional puede proporcionarse, además, por un radical libre. Además, puede emplearse como un iniciador de polimerización, un compuesto que contiene un grupo funcional. Además, la fluoro-resina polimerizada puede someterse

ES 2 220 536 T3

puede someterse a un tratamiento posterior tal como tratamiento térmico, tratamiento con radicales libres, tratamiento ácido o tratamiento básico, para proporcionar nuevos grupos funcionales.

5 A la capa de fluoro-resina eléctricamente conductora como la capa interior (A), la capa exterior (B) y la capa de resina adhesiva, que constituye el tubo flexible de combustible de la presente invención, pueden incorporarse un componente opcional tal como una resina termoplástica, una substancia de relleno tal como sílice, carbono, fibras de vidrio o fibras de carbono, un pigmento, un plastificante, un adhesivo, un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanato, un retardador de llama o un fotoestabilizador. Además, a la capa de fluoro-resina eléctricamente conductora, puede mezclarse otra resina mientras que la fluidez de la fusión predeterminada puede
10 mantenerse, y puede mezclarse un ETFE normal.

Además, se prefiere también utilizar, como un agente de refuerzo para la capa interior (A), fibras de refuerzo tales como fibras de nylon, fibras de poliéster, fibras de aramida, o fibras de carbono, o los filamentos correspondientes. En un caso donde la adhesividad por fundición se mejora por los medios mencionados anteriormente tales como (1) irradiación con rayos de alta energía, (2) tratamiento del calor o (3) la rotura de las cadenas moleculares es inducida
15 por radicales libres para reducir el peso molecular, la resistencia a la tracción a rotura puede disminuir a veces. Si la resistencia a la tracción a rotura de la fluoro-resina es casi 21 MPa, la resistencia del tubo flexible tiende a ser frágil, de manera que es indeseable. Sin embargo, utilizando tales fibras de refuerzo o similares como una substancia de relleno, es posible asegurar una resistencia a la tracción a rotura más alta que 21 MPa requerida para la fluoro-resina como la
20 capa interior.

El tamaño del tubo flexible de combustible de la presente invención no está particularmente limitado. Sin embargo, el diámetro exterior está preferentemente dentro de un intervalo desde 5 a 30 mm, y el diámetro interior está preferentemente dentro de un intervalo desde 3 a 25 mm. Además, el espesor de cada capa que constituye el tubo flexible
25 no está particularmente limitado, pero está preferentemente dentro de un intervalo desde 0,05 a 2,0 mm. Por ejemplo, puede mencionarse un caso donde el diámetro exterior es 8 mm, el diámetro interior es 6 mm y un espesor de 1 mm (la capa interior: 0,2 mm, la capa exterior: 0,8 mm). Además, en el caso de utilizar la capa de resina adhesiva fundida, el espesor de la capa adhesiva puede ser muy fino, es decir, a un nivel de aproximadamente 0,001 a 0,1 mm de espesor.

30 Como un método para formar el tubo flexible de combustible que tiene una estructura laminada de la presente invención, puede mencionarse un método donde una capa interior cilíndrica, una capa adhesiva y una capa exterior están formadas de manera separada por extrusores, y la capa interior, la capa adhesiva y la capa exterior están laminadas, seguido por prensado con calor, o un método donde en primer lugar, se forma un tubo interior por una extrusora de capa interior, y en la circunferencia exterior, una capa adhesiva es extruída y formada, seguido
35 por la formación de una capa exterior en la circunferencia por una extrusora de capa exterior. Sin embargo, es más preferido emplear moldeo por co-extrusión donde una resina termoplástica para formar una capa exterior, una resina adhesiva fundida y una fluoro-resina eléctricamente conductora para formar una capa interior, están sometidas a moldeo por co-extrusión en un estado fundido para tener las dos fundidas por calor (adheridas por fundición) para formar un tubo flexible que tiene una estructura de tres capas en una etapa.
40

Normalmente, es preferido granular de forma preliminar las resinas respectivas para las capas interior. Para el moldeo por co-extrusión, se prefiere que los componentes de resina se amasen mecánicamente a una temperatura donde serán fundidos todos los componentes de resina. Como un aparato de amasado de este tipo, puede emplearse
45 por ejemplo una amasadora de temperatura alta o una extrusora de tornillo. Es particularmente preferido emplear una extrusora de tornillo doble de igual dirección para mezclar la substancia de relleno que imparte conductividad eléctrica a una fluoro-resina de manera uniforme.

Además, en el tiempo de realizar moldeo por extrusión, es posible realizar injerto (etapa que imparte adhesividad por fundición) de un compuesto de injerto a ETFE para formar una capa de resina adhesiva en un extrusor, seguido mediante moldeo por co-extrusión de capas interior y exterior, de manera que el injerto y el moldeo por co-extrusión pueden realizarse substancialmente de forma simultánea.
50

El tubo flexible de combustible de la presente invención puede ser uno que tiene una región ondulada en un punto medio del mismo. Una región ondulada de este tipo es una región donde una región óptica en un punto medio del propio tubo flexible está formada en por ejemplo una configuración en forma de onda, una configuración de fuelle, una configuración de acordeón o una configuración ondulada.
55

Cuando el tubo flexible de combustible de la presente invención tiene una región de este tipo donde se forman una pluralidad de huecos ondulados en una forma de anillo, un lado de la forma de anillo puede comprimirse, mientras que el otro lado puede estirarse hacia fuera, en una región de este tipo, por lo tanto el tubo flexible puede doblarse fácilmente en un ángulo opcional sin que se produzca una fatiga por tensión o pelado interlaminar.
60

El método para formar la región ondulada no está particularmente limitado. Sin embargo, puede formarse fácilmente formando en primer lugar un tubo recto, y sometiendo entonces a moldeo o similar para formar una forma ondulada predeterminada.
65

El tubo flexible de combustible de la presente invención no está limitado a uno que tiene una región ondulada sobre toda la longitud del tubo flexible, sino que puede ser uno que tiene una región parcialmente ondulada.

ES 2 220 536 T3

En la presente invención, se miden como sigue varias propiedades físicas del tubo flexible de combustible (por lo que se refiere a la resistencia a la tracción a rotura, las propiedades físicas de la resina para la capa interior propiamente dicha).

5 (1) Resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión)

Como una muestra de ensayo, se obtienen cortando un tubo flexible (tubo flexible laminado) en una longitud de 20 cm y adicionalmente se utiliza un corte vertical. Desde los extremos de las capas exterior e interior, 1 cm es pelado a la fuerza, y las capas exterior e interior son perforadas por un tensor de tamaño pequeño como un instrumento utilizado, y uno de ellos es sacado a una velocidad de 100 mm/min. La resistencia máxima es tomada como la resistencia adhesiva (N/cm).

En la presente invención, la resistencia adhesiva del tubo flexible de combustible es preferentemente al menos 20 (N/cm).

15 (2) Conductividad eléctrica

Evaluada basada en los resultados de medición de la resistividad de volumen. Como una muestra de ensayo, se utiliza una capa interior obtenida por pelado en el tiempo de medición de la resistencia adhesiva en (1). Como un instrumento de medición, se emplea Loresta AP, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, o similar, y cuatro sondas son llevadas en contacto con la muestra a 9,8 N, por lo que se mide la resistividad del volumen ($\Omega\cdot\text{cm}$).

En la presente invención, la resistividad del volumen de la capa interior es preferentemente desde aproximadamente 1 a 10^9 ($\Omega\cdot\text{cm}$).

25 (3) Resistencia a la tracción a rotura

Nº 4' campana formada de la fluoro-resina de la capa interior se utiliza como un espécimen de ensayo, y la medición se realiza de acuerdo con ASTM D-638.

30 Aquí, la velocidad de tensión es 200 mm/min.

Como se describe anteriormente, en la presente invención, es preferible que la resistencia a la tracción a rotura en la fluoro-resina que constituye la capa interior, como se mide de una manera de este tipo, es más alta que 21 MPa. Esto está destinado a asegurar la resistencia del tubo flexible, de manera que el fallo de material de la capa interior no se producirá antes de que tenga lugar el pelado interlaminar en el tubo flexible que tiene una estructura laminada.

(4) Apariencia

40 No solamente se tienen en consideración la apariencia de la resina termoplástica de la capa exterior sino también la apariencia de la capa interior como se observa cortando el tubo flexible laminado, y solamente cuando la apariencia (la propiedad de superficie) en ambas es buena, se considera que se forma un tubo flexible laminado bueno.

La apariencia es evaluada por observación visual, y el símbolo \bigcirc indica que la superficie es uniforme y presenta un estado de superficie magnífica, el símbolo X indica un caso donde la superficie es rugosa, o la fractura de la fusión o líneas de soldadura son muchas, y el símbolo Δ indica un caso donde tal fractura de la fusión o líneas de soldadura son parcialmente observadas. Prácticamente, solamente \bigcirc representa un producto aceptable que tiene un valor comercial.

50 (5) Rugosidad de superficie

La superficie interior de la capa interior se mide por un medidor de rugosidad de superficie electrónico para obtener R_{max} . R_{max} está definido de manera que $R_{\text{max}} \leq 100 \mu\text{m}$, preferentemente $R_{\text{max}} \leq 10 \mu\text{m}$, más preferentemente $R_{\text{max}} \leq 1,5$.

55 Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los Ejemplos de Preparación y Ejemplos de Trabajo. Sin embargo, debería entenderse que la presente invención no está limitada de ninguna manera por tales Ejemplos específicos.

(1) En primer lugar, se prepararon ETFE y sus gránulos, para formar la capa interior de un tubo flexible.

60 Ejemplo de referencia 1

Resina A

65 Mediante polimerización por suspensión, se produjo ETFE (unidades polimerizadas basadas en unidades etileno/polimerizadas basadas en unidades tetrafluor-etileno/polimerizadas basadas en (perfluorobutil) etileno = 58/40,5/1,5 (relación molar), referido a continuación como resina A). Se midió MFR de resina A y se encontró que era 33 (g/10 min.).

ES 2 220 536 T3

Ejemplo de referencia 2

Resina B

5 Cambiando la relación de carga de un agente de transferencia de cadena, de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1, se produjo ETFE (unidades polimerizadas basadas en unidades de etileno/ polimerizadas basadas en unidades tetrafluoretileno/ polimerizadas basadas en (perfluorobutil)etileno = 58/ 37,8/4,2 (relación molar), referido a continuación como resina B). Se midió MFR de resina B y se encontró que era 120 (g/10 min.).

10 Ejemplo de referencia 3

Gránulos 1 (ETFE 1 eléctricamente conductor)

15 100 partes en masa de resina A preparada en el Ejemplo de Referencia 1 y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a una misma extrusionadora de tornillo doble de la misma dirección y se amasaron ajustando la temperatura de zona de fundición del cilindro a 300°C. La colada continua descargada se refrigeró con agua, y la colada continua se cortó mediante un granulador para obtener gránulos 1. Los gránulos 1 se secaron durante 10 horas en un horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

20 MFR de los gránulos 1 se midió y se encontró que era 4,7 (g/10 min.). Adicionalmente, los gránulos 1 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N° 4') se perforó y se sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura a 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 30 MPa.

25 Ejemplo de referencia 4

Gránulos 2 (ETFE 2 conductor altamente fluido por fusión)

30 100 partes en masa de resina B preparada en el Ejemplo de Referencia 2 y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a una extrusionadora de tornillo doble de la misma dirección y se amasaron ajustando la zona de fundición del cilindro a 300°C, para obtener gránulos 2. Los gránulos 2 se secaron durante 10 horas en un horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

35 Se midió MFR de gránulos 2 y se encontró que era 14 (g/10 min.). Además, los gránulos 2 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para el ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N°4') se perforó y se sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura a 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 29 MPa.

Ejemplo de referencia 5

Gránulos 3 (ETFE 3 conductor altamente fluido por fusión)

45 100 partes en masa de resina A preparada en el Ejemplo de Referencia 1, 0,2 partes en masa de hidroperóxido de t-butil y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a una extrusionadora de tornillo doble de igual dirección y se amasaron ajustando la temperatura de la zona de fundición del cilindro a 300°C para obtener gránulos 3. Los gránulos 3 se secaron durante 10 horas en un horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

50 Se midió el MFR de gránulos 3 y se encontró que era 17 (g/10 min.). Además, los gránulos 32 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N° 4') se perforó y se sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura a 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 17 MPa.

Ejemplo de referencia 6

Gránulos 4 (ETFE 4 conductor altamente fluido por fusión)

60 100 partes en masa de resina B preparada con Referencia al Ejemplo 2, 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a una extrusionadora de tornillo doble de la misma dirección y se amasaron ajustando la temperatura de la zona por fundición del cilindro a 300°C, para obtener gránulos 4. Los gránulos 4 se secaron durante 10 horas en un horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

65 MFR de gránulos 4 se midió y se encontró que era 28 (g/10 min.). Adicionalmente, los gránulos 4 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N°4') se perforó y sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura a 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 23 MPa.

ES 2 220 536 T3

Ejemplo de referencia 7

Resina J

- 5 Cambiando la cantidad de carga del agente de transferencia de cadena, ETFE (unidades polimerizadas basadas en unidades de etileno/polimerizadas basadas en unidades de tetrafluoretileno/polimerizadas basadas en (perfluorobutil) etileno = 58/39,0/3,0 (relación molar), referido a continuación como resina J) se preparó de la misma manera que el Ejemplo de Referencia 1. MFR de la resina J se midió y encontró que era 95 (g/10 min.).

10 Ejemplo de referencia 8

Gránulos 5 (ETFE 5 eléctricamente conductor)

- 15 100 partes en masa de resina J preparada en el Ejemplo de Referencia 7 y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a la extrusora de tornillo doble de igual dirección y se amasaron ajustando la temperatura de la zona de fundición del cilindro a 300°C. La colada continua descargada se refrigeró con agua, y la colada continua se cortó por un granulador para obtener gránulos 5.

20 Los gránulos 5 se secaron durante 10 horas en horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

- 25 Se midió el MFR de gránulos 5 y se encontró que era 12 (g/10 min.). Adicionalmente, los gránulos 5 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N° 4') se perforó y se sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 30 MPa.

Ejemplo de referencia 9

Resina K

- 30 Cambiando la cantidad de carga del agente de transferencia de cadena, ETFE (unidades polimerizadas basadas en unidades de etileno/polimerizadas basadas en unidades tetrafluoretileno/polimerizadas basadas en (perfluorobutil) etileno = 58/36.5/5.5 (relación molar, se refiere a continuación como una resina K) se preparó de la misma manera como el Ejemplo de referencia 1. Se midió MFR de resina K y se encontró que era 183(g/10 min.).

35 Ejemplo de referencia 10

Gránulos 6 (ETFE 6 conductor altamente fluido por fusión)

- 40 100 partes en peso de resina K preparada en el Ejemplo de Referencia 9, 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido y 11 partes en masa de negro de carbón (fabricado por Denki Kagaku Kogyo K.K.), se suministraron a una extrusora de tornillo doble de la misma dirección y se amasaron ajustando la temperatura de zona de fundición del cilindro a 300°C, para obtener gránulos 6. Los gránulos 6 se secaron durante 10 horas en un horno eléctrico de 120°C para retirar el contenido de agua.

- 45 Se midió el MFR de gránulos y se encontró que era 43 (g/10 min.). Además, los gránulos 6 fueron moldeados por compresión bajo 10 MPa a 280°C para obtener una lámina de 1 mm de espesor. A partir de esta lámina, una campana para ensayo de resistencia a tracción a rotura (ASTM D-638 N° 4') se perforó y sometió a un ensayo de resistencia a tracción a rotura a 200 (mm/min.). Como resultado, la resistencia a tracción a rotura fue 15 MPa.

- 50 (2) En los Ejemplos 1 a 6 siguientes y los Ejemplos Comparativos 1 y 5, los tubos flexibles se formaron utilizando las resinas o gránulos anteriores.

Ejemplo 1

- 55 A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró poliamida 12 (5016XHP, fabricada por Toray Corporation).

- 60 A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido, para formar fluoro-resina adhesiva por fundición C en una temperatura de zona de fundición de cilindro de 260°C para un tiempo de retención de 3 minutos, y se transfirió la fluoro-resina C a una zona de transporte del cilindro.

- 65 A un cilindro para formar una capa interior, se suministraron los gránulos 2 de ETFE conductor altamente fluida por fusión (MFR=14 (g/10 min.)), para formar una resina D a una temperatura de la temperatura de zona de fundición del cilindro de 300°C durante un tiempo de retención de tres minutos, y la resina D se transfirió a una zona de transporte del cilindro.

Se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por

ES 2 220 536 T3

co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel de co-extrusión de 250°C para poliamida 12, la resina C y al resina D a una velocidad de embutición de 15 (m/min.). La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo tanto fue buena la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue 1,0 μm .

Se midió la resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior se midió y encontró que era 56 N/cm. Después de sumergir el tubo flexible laminado en un aceite de combustible durante 120 horas a 60°C, se midió la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior y se encontró que era 55 N/cm. Además, la resistividad de volumen de la capa interior se midió y se encontró que era 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$).

Además, la resistencia a la tracción a rotura de la resina D de la capa interior era 29 MPa.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se realizó el mismo experimento que en el Ejemplo 1, excepto que se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas incrementando la velocidad de embutición a 20 (m/min.).

La apariencia del tubo flexible laminado se observó visualmente, por lo que fue buena la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue 1,2 μm .

Además, se midió la resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior y se encontró que era 54 N/cm. Después de sumergir el tubo flexible laminado en un aceite de combustible durante 120 horas a 60°C, se midió la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior y se encontró que era 53 N/cm. Además, se midió la resistividad de volumen de la capa interior y se encontró que era 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$).

Adicionalmente, la resistencia a la tracción a rotura de la resina D de la capa interior fue 29 MPa.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró poliamida 12 (5016XHP, fabricado por Toray Corporation).

A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de hidroperóxido de t-butil, para formar una fluoro-resina adhesiva por fundición C a una temperatura de zona de fundición de cilindro de 260°C durante un tiempo de retención de 3 minutos, y la fluoro-resina c se transfirió a una zona de transporte del cilindro.

A un cilindro para formar una capa interior, se suministraron los gránulos 3 del ETFE conductor altamente fluido por fusión (MFR=17 (g/10 min.)).

Un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm se formó por co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel de co-extrusión de 250°C para poliamida 12, la resina C y los gránulos 3 a una velocidad de embutición de 15 (m/min). La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo tanto, fue buena la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior. La rugosidad de la superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue 0,8 μm .

Además, se midió la resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior y se encontró que era 68 N/cm. Después de sumergir el tubo flexible laminado en un aceite de combustible durante 120 horas a 60°C, se midió la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior y se encontró que era 67 N/cm. Además, se midió la resistividad de volumen de la capa interior y se encontró que era 10^3 ($\Omega\cdot\text{cm}$).

Además, la resistencia a tracción a rotura de la capa interior era 25 MPa.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se realizó el mismo experimento que en el Ejemplo 3 excepto que un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm se formó por co-extrusión de tres capas incrementando la velocidad de embutición a 20 (m/min.).

ES 2 220 536 T3

La apariencia exterior del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo que fue buena la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior. La rugosidad de la superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue $0,8 \mu\text{m}$.

- 5 Adicionalmente, se midió la resistencia abrasiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior y se encontró que era 62 N/cm . Después de sumergir el tubo flexible laminado en un aceite de combustible durante 120 horas a 60°C , se midió la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior y se encontró que era 61 N/cm . Además, se midió la resistividad de volumen de la capa interior y se encontró que era $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})$.
- 10 Además, la resistencia a tracción a rotura de la capa interior era 25 MPa .

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 5

- 15 A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró la poliamida 12 (5016XHP, fabricado por Toray Corporation).

20 A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido, para formar fluoro-resina C a una temperatura de zona de fundición de cilindro de 260°C durante un tiempo de retención de 3 minutos, y la fluoro-resina C se transfirió a una zona de transporte del cilindro.

- 25 A un cilindro para formar una capa interior, se suministraron los gránulos 4 de ETFE conductor altamente fluido por fusión (MFR=28 (g/10 min)).

30 Se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel de co-extrusión de 250°C para poliamida 12, la resina C y los gránulos 4 a una velocidad de embutición de 20 (m/min.) . La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo que la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior, fue muy buena. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue $0,8 \mu\text{m}$.

35 Adicionalmente, se midió la resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior y se encontró que era 71 N/cm . Después de sumergir el tubo flexible laminado en un aceite de combustible durante 120 horas a 60°C , la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior se midió y se encontró que era 70 N/cm . Adicionalmente, se midió la resistividad del volumen de la capa interior y se encontró que era $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})$.

40 Adicionalmente, la resistencia a tracción a rotura de la resina de la capa interior era 23 MPa .

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

- 45 A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró poliamida 12 (5016XHP, fabricado por Toray Corporation).

50 A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido, para formar resina C a una temperatura de zona de fundición del cilindro de 260°C durante un tiempo de retención de 3 minutos, y la resina C se transfirió a una zona de transporte del cilindro.

- 55 A un cilindro para formar una capa interior, se suministró el gránulo eléctricamente conductor 1 preparado en el Ejemplo de Referencia 3 (MFR=4,7 (g/10 min.)).

60 Se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel por co-extrusión de 250°C para poliamida 12, la resina C y los gránulos 1 a una velocidad de embutición de 15 (m/min.) . La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo que se encontró que la capa interior era rugosa. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue $151 \mu\text{m}$.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 65 Se realizó el mismo experimento como en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas disminuyendo la velocidad de embutición a 10 (m/min.) .

ES 2 220 536 T3

Se observó visualmente la apariencia del tubo flexible laminado obtenido, por lo que se encontró que la capa interior era rugosa como en el Ejemplo Comparativo 1, y no se observó mejora substancial de la propiedad de la superficie.

5 La rugosidad de superficie R_{max} de la capa interior fue $124 \mu m$.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

10 A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró poliamida 12 (5016XHP, fabricado por Toray Corporation).

15 A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido, para formar una resina C a una temperatura de zona de fundición del cilindro de $260^{\circ}C$ durante un tiempo de retención de 3 minutos, y la resina C se transfirió a una zona de transporte del cilindro.

20 A un cilindro para formar una capa interior, se suministraron gránulos eléctricamente conductores 5 preparados en el Ejemplo de Referencia 8 (MFR=12 (g/10 min.)).

25 Se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel de co-extrusión de $250^{\circ}C$ para poliamida 12, la resina C y los gránulos 5 a una velocidad de embutición de 15 (m/min.). La apariencia del tubo flexible laminado se observó visualmente, por lo tanto, se observó que la capa interior era rugosa. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue $114 \mu m$.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

30 Ejemplo comparativo 4

Se realizó el mismo experimento que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas disminuyendo la velocidad de embutición a 10 (m/min.).

35 La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo que se encontró que la capa interior era rugosa como en el Ejemplo Comparativo 1, y no se observó mejora substancial de la propiedad de superficie.

40 La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior era $102 \mu m$.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

45 A un cilindro para formar una capa exterior de un tubo flexible, se suministró poliamida 12 (5016XHP, fabricado por Toray Corporation).

50 A un cilindro para formar una capa de resina adhesiva, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se suministró una mezcla que comprende 100 partes en masa de un polvo de resina A, 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,2 partes en masa de t-butil hidroperóxido, para formar fluoro-resina adhesiva por fundición C a una temperatura de zona de fundición del cilindro de $260^{\circ}C$ durante un tiempo de retención de 3 minutos, y se transfirió fluoro-resina C a una zona de transporte del cilindro.

55 A un cilindro para formar una capa interior, se suministraron los gránulos 6 de ETFE conductor altamente fluido por fusión ETFE (MFR = 43 (G/10 min.)).

60 Se formó un tubo flexible laminado que tiene un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm por co-extrusión de tres capas a una temperatura del troquel de co-extrusión de $250^{\circ}C$ para poliamida 12, la resina C y los gránulos 6 a una velocidad de embutición de 20 (m/min.). La apariencia del tubo flexible laminado obtenido se observó visualmente, por lo que la propiedad de superficie de ambas capas exterior e interior fue muy buena. La rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior fue $0,8 \mu m$.

65 Cuando se intentó medir la resistencia adhesiva (resistencia adhesiva de la fusión) de las capas exterior e interior, la capa interior experimentó fractura del material y fue imposible la medición.

Además, la resistencia a la tracción a rotura de la capa interior fue 15 MPa.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capa interior MFR g/10 min.	Velocidad extracción M/min.	Resistencia adhesiva N/cm	Resistencia a tracción a rotura MPa	Rugosidad de superficie Rmax	Apariencia
Ej. Comp. 1	4,7	15	-	30	150	Fractura de la fusión
Ej. Comp. 2	4,7	10	-	30	124	Fractura de la fusión
Ej. Comp. 3	12	15	-	30	114	Fractura de la fusión
Ej. Comp. 4	12	10	-	30	102	Δ
Ej. 1	14	15	56	29	1,0	0
Ej. 2	14	20	54	29	1,2	0
Ej. 3	17	15	68	25	0,8	0
Ej. 4	17	20	62	25	0,8	0
Ej. 5	28	20	71	23	0,8	0
Ej. Comp. 5	43	20	-	15	0,8	0

ES 2 220 536 T3

Ejemplo 6

Utilizando cinco tubos flexibles laminados que fueron los mismos que en los Ejemplos 1 a 5, se prepararon cinco tubos flexibles que tienen regiones onduladas sobre los tubos flexibles enteros, mediante un método de moldeo.

5

Cada uno de estos tubos flexibles fue un tubo flexible laminado ondulado que tiene un diámetro exterior de 11 mm y un diámetro interior de 9,4 mm en porciones de espesor de la región ondulada y un diámetro exterior de 8 mm y un diámetro interior de 6 mm en porciones finas. Con respecto a estos tubos flexibles laminados ondulados, se confirmaron que la resistencia adhesiva de las capas exterior e interior, y la rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior, eran iguales que la de los tubos flexibles laminados de los Ejemplos 1 a 5.

10

Adicionalmente, estos tubos flexibles laminados ondulados pueden montarse como doblados en un ángulo opcional que depende de la configuración estructural en un compartimiento del motor.

15 **Aplicabilidad industrial**

La presente invención proporciona un tubo flexible de combustible que tiene una estructura laminada que comprende una capa exterior hecha de una resina termoplástica y una capa interior hecha de una fluoro-resina que tiene conductividad eléctrica, donde una fluoro-resina altamente fluida por fusión que tiene un MFR desde 14 a 30 (g/10 min.) se utiliza como la capa interior, por lo que es posible obtener un tubo flexible de combustible que tiene una resistencia adhesiva interlaminar alta, por lo que se asegura la uniformidad de superficie incluso cuando se moldea a una velocidad alta.

20

Además, el tubo flexible de combustible de la presente invención tiene preferentemente una región ondulada y puede montarse como doblado en un ángulo opcional que depende de la configuración industrial en un compartimiento del motor sin la necesidad de procesamiento de curva y sin fatiga por tensión o pelado interlaminar. Además, incluso cuando se forma una región ondulada, no será dañada la resistencia adhesiva interlaminar y la uniformidad de superficie.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 220 536 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un tubo flexible de combustible que tiene una estructura laminada que comprende una capa interior (A) realizada de una fluoro-resina y una capa exterior (B) realizada de una resina termoplástica distinta de una fluoro-resina, donde la capa interior (A) tiene conductividad eléctrica y una fluidez de la fusión de manera que el caudal de flujo de la fusión es desde 14 hasta 30 (g/10 min.), y al menos la superficie interior de la capa interior es substancialmente uniforme, donde la rugosidad de superficie R_{max} de la superficie interior de la capa interior es al menos 100 μm .
- 10 2. El tubo flexible de combustible de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una región ondulada en un punto medio del mismo.
3. El tubo flexible de combustible de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde la resistencia a tracción a rotura de la capa interior es más alta que 21 MPa.
- 15 4. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la resistividad de volumen de la capa interior es desde 1 a 10^9 ($\Omega\cdot\text{cm}$).
- 20 5. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la capa interior contiene un agente que imparte conductividad eléctrica.
6. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la fluoro-resina de la capa interior es un copolímero etileno/tetrafluoretileno.
- 25 7. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la resina termoplástica de la capa exterior es poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12.
8. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la capa interior y la capa exterior son adheridas por fundición a través de una capa de resina adhesiva tratada con flúor adhesivo fundido.
- 30 9. El tubo flexible de combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la capa interior y la capa exterior están formadas mediante moldeo por extrusión.

35

40

45

50

55

60

65