

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 033**

51 Int. Cl.:
C08L 27/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03022284 .8**
96 Fecha de presentación: **01.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1405876**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **COMPOSICIÓN COPOLIMÉRICA DE TETRAFLUOROETILENO/ETILENO.**

30 Prioridad:
04.10.2002 JP 2002292367
14.04.2003 JP 2003108874
08.08.2003 JP 2003289876

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.01.2012

73 Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

72 Inventor/es:
Sumi, Naoko;
Aida, Shigeru;
Funaki, Atsushi;
Yodogawa, Masahide y
Iwasa, Tsuyoshi

74 Agente: **Aznárez Urbietta, Pablo**

ES 2 372 033 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

Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno.

La presente invención se refiere a una composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno.

5 Las resinas de fluorocarbono son excelentes en cuanto a su resistencia química, resistencia a la intemperie, resistencia térmica, propiedades barrera a los gases, propiedades barrera frente a combustibles, falta de pegajosidad, etc., y se utilizan en un amplio abanico de campos. Entre ellas, los copolímeros de tetrafluoroetileno/etileno (en adelante ETFE) son excelentes en cuanto a capacidad de procesado en fusión, siendo el producto formado excelente en referencia a sus propiedades barrera frente a combustibles, resistencia química frente a líquidos erosivos tales como metanol, etc., y se está estudiando su aplicación como material para mangueras de combustible para automóviles.

10 Se está estudiando, en particular, una manguera para combustible obtenida a partir de un laminado multicapa que contiene una capa de ETFE como posible material que satisface diversas propiedades necesarias. En tal manguera para combustible, se utiliza ETFE como material para la capa interior que estará en contacto directamente con el combustible, ya que es excelente en cuanto a sus propiedades barrera al combustible y a la resistencia química; mientras que, como material de la capa exterior de la manguera para combustible, se emplea una resina termoplástica de tipo no fluorocarbonada, tal como una resina de poliamida, por ejemplo poliamida 6, poliamida 11 o poliamida 12, ya que es excelente en cuanto a sus propiedades mecánicas y durabilidad (por ejemplo, EP 0 957 148 A1 (JP-A-11-320770)).

15 Recientemente, además de los reglamentos legales de refuerzo contra la cantidad de combustible que se escapa de una manguera de combustible por permeabilidad o evaporación, se desea desarrollar una resina fluorocarbonada que sea superior, en cuanto a sus propiedades barrera a los combustibles, al ETFE actualmente disponible en el mercado.

20 Por ejemplo, al respecto del ETFE, se sabe que cuanto más alta es la cristalinidad, mejores son las propiedades barrera frente a los gases, pero con un ETFE de alta cristalinidad y alta temperatura de cristalización, la procesabilidad en fusión no es apropiada y propiedades mecánicas tales como la resistencia a la fisuración por tensiones internas del producto formado no son adecuadas (por ejemplo, "Fluorocarbon Resin Handbook" compilado por Takaomi Satokawa, publicado por THE NIKKAN KOGYO SHINBUN, LTD., 30 de noviembre de 1990, p. 470-471, p. 452-456, p. 464-467).

25 Los presentes inventores han descubierto que, con respecto a una resina fluorocarbonada termoplástica tal como ETFE, una resina que de alta cristalinidad es excelente no sólo en cuanto a sus propiedades barrera frente a los gases, sino también en cuanto a sus propiedades barrera a los combustibles y han llevado a cabo un extenso estudio para utilizar eficazmente estas propiedades, llegando como resultado a la presente invención.

30 Un objeto de la presente invención consiste en resolver los problemas mencionados anteriormente y en proporcionar una composición de ETFE que sea excelente en cuanto a su procesabilidad en fusión, así como un producto formado que sea excelente en sus propiedades mecánicas y en sus propiedades barrera frente a los combustibles.

La presente invención proporciona una composición de ETFE tal como se define en las reivindicaciones 1 a 8.

A continuación se describe en detalle la presente invención con referencia a las realizaciones preferentes.

35 En la presente invención, el ETFE (A) es un copolímero que comprende unidades polimerizadas basadas en tetrafluoroetileno (en adelante denominado TFE) y unidades polimerizadas basadas en etileno (en adelante denominado E). La relación molar entre las unidades polimerizadas basadas en TFE y las unidades polimerizadas basadas en E es de 40/60 a 80/20, preferentemente de 50/50 a 70/30. Cuando la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE es demasiado pequeña, la resistencia al calor, a la intemperie, la resistencia química, las propiedades barrera frente a los gases, a los combustibles, etc. del producto formado de la composición de ETFE, tienden a ser bajas; y cuando la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE es demasiado grande, la procesabilidad en fusión de la composición de ETFE tiende a ser inapropiada, y la resistencia mecánica, etc. del producto formado de la composición de ETFE tienden a ser bajas. Si la relación molar se encuentra en el rango anterior, el ETFE (A) y la composición de ETFE son excelentes en cuanto a su procesabilidad en fusión, siendo el producto formado de la composición de ETFE excelente en la resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades barrera a los gases, propiedades barrera a los combustibles, resistencia mecánica, etc.

45 En la presente invención, el ETFE (A) contiene preferentemente, además de las unidades polimerizadas basadas en TFE, E y un compuesto insaturado polimerizable que posee estructura de anhídrido de ácido, unidades polimerizadas basadas en otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E.

50 Dicho otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E, puede ser, por ejemplo, una fluoroolefina (excluyendo TFE) tal como fluoruro de vinilideno, clorotrifluoroetileno (en adelante denominado CTFE), hexafluoropropileno (en adelante denominado HFP), $CF_2 = CFR^1$ (donde R^1 es un grupo perfluoroalquilo (C_{2-6}), lo mismo es de aplicación en lo que sigue), $CH_2 = CHR^2$ (donde R^2 es un grupo polifluoroalquilo (C_{1-8}), lo mismo es de aplicación en lo que sigue), $CF_2 = CHR^3$ (donde R^3 es un grupo perfluoroalquilo (C_{1-6}), lo mismo es de aplicación en lo que sigue) o $CH_2 = CFR^2$, un fluorovinil éter tal como $CF_2 = CFOR^4$ (donde R^4 es un grupo perfluoroalquilo (C_{1-10}) que puede contener un átomo de oxígeno), un

5 fluorovinil éter que contiene un grupo funcional tal como $CF_2 = CFOR^5COX^1$ (donde R^5 es un grupo perfluoroalquileo(C_{1-10}) bivalente que puede contener un átomo de oxígeno y X^1 es un grupo hidroxilo, alcoxi(C_{1-3}) o un átomo de halógeno) o $CF_2 = CFOR^6SO_2X^2$ (donde R^6 es un grupo perfluoroalquileo(C_{1-10}) bivalente que puede contener un átomo de oxígeno y X^2 es un átomo de halógeno o un grupo hidroxilo), $CF_2 = CF(CF_2)_nOCF = CF_2$ (donde n es 1 ó 2), perfluoro(2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano), una hidrocarburo olefínico (E excluido) tal como propileno o buteno, un carboxilato de vinilo alifático tal como acetato de vinilo o butanoato de vinilo, o un vinil éter tal como hidroxibutil vinil éter o glicidil vinil éter. Como otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E, se puede utilizar un único tipo o dos o más tipos en combinación.

10 Como otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E, $CH_2 = CHR^2$, HFP o $CF_2 = CFOR^4$ es preferente. Debido a la inclusión de unidades polimerizadas basadas en el compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido, tal como anhídrido maleico, anhídrido itacónico o anhídrido citracónico, la capa de la composición de ETFE y la capa de una resina termoplástica, tal como una poliamida, que están laminadas, por ejemplo en una manguera para combustible, serán excelentes en cuanto a su adherencia. Mientras que, cuando se incluyen unidades polimerizadas basadas en el $CH_2 = CHR^2$ anterior, el producto formado de la composición de ETFE será excelente en cuanto a sus propiedades mecánicas. Como R^2 son especialmente preferentes un grupo perfluoroalquilo(C_{1-6}) y un grupo perfluoroalquilo(C_{2-4}).

15 El contenido de unidades polimerizadas basadas en el compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido, y opcionalmente en dicho otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E, es del 0,05 al 20 mol%, preferentemente del 0,1 al 15 mol%, especialmente del 0,1 al 10 mol%, con respecto a las unidades polimerizadas totales en ETFE (A). Si el contenido de las unidades polimerizadas basadas en el compuesto insaturado polimerizable que tiene estructura de anhídrido de ácido, y opcionalmente en dicho otro monómero (a) copolimerizable con TFE y E, se encuentra dentro de este rango, la temperatura de cristalización del ETFE (A) se puede controlar en un rango de 150 a 290°C, gracias a lo cual la procesabilidad en fusión será excelente y el producto formado de la composición de ETFE será excelente en sus propiedades mecánicas. Con respecto al compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido, preferentemente su contenido es del 0,05 al 5 mol%, en especial del 0,05 al 1 mol%. Cuando el contenido de unidades polimerizadas con respecto al compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido se encuentra dentro de este rango, la capa de la composición de ETFE a laminar será excelente, en particular, en cuanto a su adherencia a una capa de poliamida.

20 Como ejemplo específico del ETFE (A) de la presente invención es preferible un copolímero de TFE, E, $CH_2 = CHR^2$ y el compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido. Particularmente preferente es que $CH_2 = CHR^2$ sea $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ o $CH_2 = CH(CF_2)_4F$, y que el compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido sea anhídrido itacónico o anhídrido citracónico.

25 El caudal de fusión (denominado en adelante MFR) del ETFE (A) se sitúa preferentemente entre 2 y 100 g/10 min, especialmente entre 10 y 70 g/10 min. El MFR es un índice del peso molecular. A saber, cuanto más alto es el MFR, más pequeño es el peso molecular y más alta es la fluidez de fusión. Del mismo modo, cuanto más bajo es el MFR, más grande es el peso molecular y más baja es la fluidez de fusión. Si ésta es inferior, la procesabilidad en fusión tiende a ser inadecuada y, si es superior, la resistencia mecánica o la estabilidad dimensional durante el procesamiento tiende a ser inapropiada. Cuando se encuentre dentro de este rango, la procesabilidad en fusión será excelente, la resistencia mecánica será excelente y la estabilidad dimensional durante el procesamiento será también excelente.

30 La temperatura de cristalización del ETFE (A) es preferentemente de 150 a 290°C, en particular de 180 a 280°C y especialmente de 210 a 240°C. Si se encuentra dentro de este rango, la procesabilidad en fusión será excelente.

35 En la presente invención, el fluorocopolímero termoplástico (B) es preferentemente un polímero o un copolímero de fluoroolefina o un copolímero de una fluoroolefina con otro monómero (b).

40 La fluoroolefina puede ser, por ejemplo, TFE, fluoruro de vinilideno, CTFE, fluoruro de vinilo, trifluoroetileno, HFP o $CF_2 = CFR^1$. Las fluoroolefinas se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más de las mismas.

45 Como otro monómero (b), se pueden mencionar fluorovinil éteres tal como $CF_2 = CFOCF_3$ o CF_2CFOR^4 , $CF_2 = CF(CF_2)_nOCF = CF_2$, perfluoro(2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano) o una hidrocarburo olefínico tal como E, propileno o buteno. Como dicho otro monómero (b) se puede utilizar un único tipo o se pueden utilizar en combinación dos o más tipos.

50 Como ejemplo específico de fluoropolímero termoplástico (B), preferentemente se selecciona al menos un elemento del grupo consistente en ETFE, un copolímero de TFE/HFP, un copolímero de TFE/ $CF_2=CFOCF_3$, un copolímero de CTFE/E y un copolímero de TFE/fluoruro de vinilideno/HFP, siendo especialmente preferente ETFE.

55 En caso de que el fluoropolímero termoplástico (B) sea ETFE (en adelante denominado ETFE (B)), la relación molar entre las unidades polimerizadas basadas en TFE y las unidades polimerizadas basadas en E en ETFE (B) es preferentemente de 40/60 a 70/30, en especial de 50/50 a 65/35. Además, preferentemente el ETFE (B) contiene, además de las unidades polimerizadas basadas en TFE y E, unidades polimerizadas basadas en otro monómero (c) copolimerizable con TFE y E.

Dicho otro monómero (c) copolimerizable con TFE y E puede ser, por ejemplo, una fluoroolefina (TFE excluido) tal como fluoruro de vinilideno, CTFE, HFP, $CF_2 = CFR^1$, CH_2CHR^2 , $CF_2 = CHR^3$ o $CH_2 = CFR^2$, o un fluorovinil éter tal como $CF_2 = CFOR^4$. Como dicho otro monómero (c) se puede utilizar un único tipo o se pueden utilizar dos o más tipos en combinación. Es preferente como dicho otro monómero (c) $CH_2 = CHR^2$, es especial un $CH_2 = CHR^2$ donde R es un grupo perfluoroalquilo (C_{2-4}). Un ejemplo específico de $CH_2 = CHR^2$, es $CH_2 = CH(CF_2)_2F$, $CH_2 = CH(CF_2)_3F$ o $CH_2 = CH(CF_2)_4F$.

El contenido de unidades polimerizadas basadas en dicho otro monómero (c) copolimerizable con TFE y E, es preferentemente del 0,05 al 10 mol%, en particular del 0,1 al 5 mol%, especialmente del 0,1 al 2 mol%, con respecto a las unidades polimerizadas totales en ETFE (B). Cuando el contenido de unidades polimerizadas basadas en dicho otro monómero (c) se encuentra dentro de este rango, el producto formado de la composición de ETFE será excelente en cuanto a sus propiedades mecánicas y propiedades barrera a los combustibles.

En la presente invención, el fluoropolímero termoplástico (B) tiene una temperatura de cristalización superior a la temperatura de cristalización del ETFE (A). La temperatura de cristalización del fluoropolímero termoplástico (B) se sitúa preferentemente dentro de un rango superior a la temperatura de cristalización de ETFE (A) y es de como máximo 150°C. La temperatura de cristalización del fluoropolímero termoplástico (B) es preferentemente superior en 3 a 150°C, particularmente superior en 3 a 100°C, especialmente superior en 3 a 70°C a la temperatura de cristalización de ETFE (A). Si la temperatura de cristalización se encuentra dentro de este rango, la mezcla de ETFE (A) con el fluoropolímero termoplástico (B) será fácil, y el producto formado de la composición resultante de ETFE será excelente en sus propiedades barrera a los combustibles.

La temperatura de cristalización del fluoropolímero termoplástico (B) dependerá de la composición de las unidades polimerizadas basadas en fluoroolefina y el otro monómero (c) a incluir. En consecuencia, la temperatura de cristalización se ajusta seleccionando adecuadamente la composición. Por ejemplo, en el caso del ETFE, la temperatura de cristalización será superior a medida que la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE con respecto a las unidades polimerizadas basadas en E se acerque a 50/50. Además, la temperatura de cristalización va siendo más alta a medida que el contenido de las unidades polimerizadas basadas en otro monómero (c) va siendo menor. En el caso del copolímero TFE/HFP, el copolímero TFE/ $CF_2 = CFCF_3$ y el copolímero TFE/fluoruro de vinilideno/HFP, la temperatura de cristalización va aumentando a medida que el contenido de las unidades polimerizadas basadas en TFE se elabora para ser más alto. Además, en el caso del copolímero CTFE/E, la temperatura de cristalización va aumentando a medida que la relación molar entre las unidades polimerizadas basadas en CTFE y las unidades polimerizadas basadas en E se elabora para acercarse a 50/50.

El MFR del fluoropolímero termoplástico (B) no está particularmente limitado, pero se sitúa preferentemente entre 0,1 y 150 g/10 min, especialmente entre 5 y 100 g/10 min. Si se encuentra dentro de este rango, la mezcla de ETFE (A) con el fluoropolímero termoplástico (B) será fácil y el producto formado de la composición de ETFE resultante será excelente en sus propiedades barrera a los combustibles.

El método para producir ETFE (A) y el fluoropolímero termoplástico (B) no está particularmente limitado, pudiéndose emplear un método de polimerización que utilice un iniciador de polimerización por radicales de los comúnmente empleados. Como ejemplos de este método de polimerización se pueden mencionar polimerización en masa, polimerización en solución mediante un disolvente orgánico tal como un hidrocarburo fluorado, un hidrocarburo clorado, un hidrocarburo fluoroclorado, un alcohol o un hidrocarburo, polimerización en suspensión en medio acuoso y, si es necesario, con un disolvente orgánico apropiado, así como polimerización en emulsión en un medio acuoso y un emulsificante, siendo especialmente preferente la polimerización en solución.

Como iniciador para la polimerización por radicales, se prefiere un iniciador con una vida media de 10 horas y una temperatura de descomposición de 0°C a 100°C, siendo especialmente preferente uno que tenga una temperatura de descomposición de 20 a 90°C. Ejemplos específicos incluyen compuestos azo tal como azobisisobutironitrilo, peróxidos de diacilo no fluorados tales como peróxido de isobutirilo, peróxido de octanoilo, peróxido de benzoilo o peróxido de lauroilo, peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxiésteres tales como tert-butil peroxi pivalato, tert-butil peroxi isobutirato o tert-butil peroxi acetato, peróxidos de diacilo fluorados tales como un compuesto de fórmula $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ (donde Z es un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o un átomo de cloro y p es un número entero de 1 a 10), y peróxidos inorgánicos tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio.

Además, en la presente invención, preferentemente se utiliza también un agente de transferencia de cadena para controlar el MFR del ETFE (A) y del fluoropolímero termoplástico (B). Dicho agente de transferencia de cadena puede ser, por ejemplo, un alcohol tal como metanol o etanol, un clorofluorohidrocarburo tal como 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano o 1,1-dicloro-1-fluoroetano, o un hidrocarburo tal como pentano, hexano o ciclohexano. Además, es preferible utilizar un agente de transferencia de cadena con un grupo funcional del tipo éster, carbonato, hidroxilo, carboxilo o fluorocarbonilo, gracias a lo cual un grupo funcional reactivo frente a una resina termoplástica, tal como una poliámina, se introducirá en un terminal molecular y la adherencia entre la capa de la composición de ETFE y la capa de la resina termoplástica a ser laminada será excelente. Como agente de transferencia de cadena se puede mencionar, por ejemplo, anhídrido acético, anhídrido propiónico, ácido acético, carbonato de etileno, etilenglicol o propilenglicol.

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

5 La composición de ETFE de la presente invención comprende ETFE (A) y el fluoropolímero termoplástico (B) en una relación en masa (A)/(B) de 99,8/0,2 a 1/99. Preferentemente, (A)/(B) de 99,8/0,2 a 10/90; aún más preferente, (A)/(B) de 99/1 a 10/90, particularmente de 95/5 a 90/10, especialmente de 85/15 a 15/85. Si la relación del fluoropolímero termoplástico (B) es demasiado pequeña, las propiedades barrera a los combustibles tienden a ser inadecuadas; y si es demasiado grande, la procesabilidad en fusión de la composición de ETFE o las propiedades mecánicas de su producto formado tienden a ser bajas. Cuando se encuentre dentro de este rango, la composición de ETFE será excelente en cuanto a la procesabilidad en fusión y su producto formado será excelente en cuanto a las propiedades barrera a los combustibles y mecánicas.

15 El método para producir la composición de ETFE de la presente invención no está particularmente limitado, siendo preferible mezclar el ETFE (A) con el fluoropolímero termoplástico (B) según un método de mezcla de los comúnmente empleados. El método de mezcla puede ser, por ejemplo, un método en el que se añade el fluoropolímero termoplástico (B), con agitación, al ETFE (A) fundido, por medio de una amasadora de masa fundida, o un método en el que el ETFE (A) y el fluoropolímero termoplástico (B) se mezclan previamente y luego se amasan en una extrusora de un solo tornillo o de dos tornillos. En especial, es sencillo y preferible un método de mezcla que emplee una extrusora. Las formas del ETFE (A) y del fluoropolímero termoplástico (B) a mezclar no están particularmente limitadas, pudiéndose emplear en gránulos, perlas, polvos, etc.

25 La composición de ETFE de la presente invención además contiene preferentemente una carga electroconductora (C). Dicha carga electroconductora (C) es preferentemente una carga electroconductora de tipo carbono con un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 50 a 1.000 m²/g y una absorción de ftalato de dibutilo (en adelante DBP) de 100 ml/100 g a 1.000 ml/100 g. Es especialmente preferente una carga conductora de tipo carbono con un área superficial específica de adsorción de nitrógeno de 60 a 600 m²/g y una absorción de DBP de 150 a 1.000 ml/100 g. Si el área superficial específica de adsorción de nitrógeno es inferior a 50 m²/g, la electroconductividad tiende a ser baja, y si es superior a 1.000 m²/g, es probable que la carga electroconductora se coagule, perdiéndose la uniformidad del producto formado. Si la absorción de DBP es inferior a 100 ml/100 g, la electroconductividad tiende a ser baja, y si es superior a 1.000 ml/100 g, la uniformidad superficial del producto formado tiende a perderse. Cuando el área superficial específica de adsorción de nitrógeno y la absorción de DBP se encuentren dentro de los rangos indicados anteriormente, la electroconductividad será alta y el producto formado será excelente en su uniformidad superficial.

30 Como ejemplo específico de carga electroconductora de tipo carbono se puede mencionar, por ejemplo, nanotubos de carbono, nanocuernos de carbono o negro de carbono, tal como negro de acetileno o negro Ketjen. Los nanotubos de carbono se denominan también microfibras huecas de carbono.

35 Preferentemente, los nanotubos de carbono y los nanocuernos de carbono tienen un diámetro de 3,5 a 70 nm y una relación de aspecto de 5 a 200, en particular un diámetro de 5 a 60 nm y una relación de aspecto de 5 a 200, en especial un diámetro de 10 a 55 nm y una relación de aspecto de 10 a 100. Cuando el diámetro y la relación de aspecto se encuentran dentro de estos rangos, el producto formado será excelente en su uniformidad superficial.

40 El diámetro medio de partícula del negro de carbono se sitúa preferentemente entre 3,5 y 70 nm, en particular entre 5 y 50 nm y especialmente entre 10 y 40 nm. Cuando se encuentra dentro de este rango, el producto formado será excelente en su uniformidad superficial.

La resistividad volumétrica de la carga electroconductora de tipo carbono es preferentemente de 1×10^{-4} a $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$, en particular de 1×10^{-4} a $10 \Omega \cdot \text{cm}$, especialmente de 1×10^{-4} a $1 \Omega \cdot \text{cm}$.

45 En la composición de ETFE de la presente invención, el contenido de carga electroconductora (C) es preferentemente del 0,1 al 15% en masa, en particular del 0,5 al 10% en masa, con respecto a la cantidad total de ETFE (A) y de fluoropolímero termoplástico (B). Cuando el contenido de carga electroconductora (C) se encuentra dentro de este rango, la electroconductividad será excelente, la resistencia a la tracción será excelente y la resistencia al impacto será también excelente. La resistividad volumétrica del producto formado obtenido mediante el procesamiento de la composición de ETFE de la presente invención se sitúa preferentemente entre 1×10^{-1} y $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, en particular entre 1×10^{-1} y $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

Preferentemente la composición de ETFE de la presente invención contiene además varios aditivos. Como aditivos se pueden mencionar, por ejemplo, cargas como polvos inorgánicos, fibra de vidrio o fibra de carbono, agentes antiestáticos como óxidos metálicos y agentes de adherencia como agentes de acoplamiento de silano o agentes de acoplamiento de tipo titanato.

55 En la composición de ETFE de la presente invención, el contenido total de ETFE (A) y de fluoropolímero termoplástico (B) es preferentemente de al menos el 80% en masa, en particular de al menos el 84% en masa.

- La razón por la que la composición de ETFE de la presente invención es excelente en su procesabilidad en fusión y de que su producto formado es excelente en sus propiedades barrera a los combustibles así como sus propiedades mecánicas, no está necesariamente clara, pero se puede considerar de la forma siguiente. El ETFE (A) es excelente en su procesabilidad en fusión y sus propiedades mecánicas. Por otra parte, el fluoropolímero termoplástico (B) tiene una cristalinidad superior a la del ETFE (A) y es particularmente excelente en sus propiedades barrera a los combustibles. Se considera que, debido a que la composición de ETFE de la presente invención contiene ETFE (A) y el fluoropolímero termoplástico (B) en una relación específica, se da la posibilidad de obtener simultáneamente la excelente procesabilidad en fusión y las propiedades mecánicas del ETFE (A) y en particular las excelentes propiedades barrera a los combustibles del fluoropolímero termoplástico (B), lo que hasta ahora ha resultado difícil de conseguir.
- A continuación se describe en detalle la presente invención con referencia a los Ejemplos. Además, las composiciones, los puntos de fusión, el MFT, las pruebas de flexión MIT así como los coeficientes de permeabilidad del ETFE (A) y del fluoropolímero termoplástico (B) se han medido con los siguientes métodos.

Composición

- Las relaciones molares entre las unidades polimerizadas respectivas en el ETFE (A) y el fluoropolímero termoplástico (B) se determinaron por un análisis del contenido de flúor, análisis ^{19}F -NMR en estado fundido y análisis espectral de absorción infrarroja.

- Temperatura de cristalización (unidad: °C): Mediante un calorímetro de exploración diferencial (fabricado por Seiko Denshi K.K.), se mantuvo la muestra a 300°C durante 10 minutos en una corriente de aire seco y luego se enfrió a una velocidad de 10°C/min, con ello se registró el pico de cristalización y se tomó la temperatura correspondiente al valor máximo como temperatura de cristalización.

- MFR (unidad: g/10 min): Mediante un indexador de fusión (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.), se midió la masa (g) del ETFE (A) o del fluoropolímero termoplástico (B) descargada en una unidad de tiempo (10 minutos) de una tobera con un diámetro de 2 mm y una longitud de 8 mm a una temperatura de 297°C bajo una carga de 5 kg, y se tomó como MFR.

- Prueba de flexión MIT (unidad: veces): Medido según ASTM D2176. Una muestra de prueba con un ancho de 12,5 mm, una longitud de 130 mm y un espesor de 0,23 mm se montó en un aparato medidor de MIT (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.), y la muestra de prueba se dobló bajo una carga de 1,25 kg en un ángulo de flexión de 135° tanto a la izquierda como a la derecha, a una velocidad de flexión de 175 veces/min, midiéndose así el número de veces hasta rotura de la muestra de prueba. Esta prueba es un ensayo de fatiga por flexión y muestra que cuanto más grande es el número de veces, superior es la resistencia al agrietamiento.

- Coefficiente de permeabilidad al combustible (unidad: g·mm/m²·día): De acuerdo con un método de copa tal como lo estipula JIS Z-0208, se midió el coeficiente de permeabilidad al combustible del ETFE (A) o del fluoropolímero termoplástico (B). De 9,5 a 10 g de combustible E10 (isooctano/tolueno/etanol = 45/45/10 en relación volumétrica) se colocaron en una copa que tenía un área de permeabilidad de 28,26 cm² y, después de cubrir la parte superior de la copa con una película de ETFE (A) o de fluoropolímero termoplástico (B) con un espesor de 100µm, obtenida mediante moldeo por prensado en caliente, mantenida a 60°C durante 10 días, se midió la reducción de masa y se calculó el coeficiente de permeabilidad al combustible. Cuanto más bajo es el coeficiente de permeabilidad al combustible, mejores son las propiedades barrera al combustible.

- Resistividad volumétrica (unidad: Ω·cm): De acuerdo con un método de 4 sondas estipulado por JIS K7194, se midió la resistividad volumétrica de un producto obtenido por moldeo de la composición de ETFE. Con respecto a una muestra de prueba que tenía un ancho de 80 mm, una longitud de 50 mm y un espesor de 1 mm, se midió la resistividad mediante un dispositivo medidor de la resistividad (Loresta-AP, fabricado por DIA INSTRUMENTS CO., LTD.). Cuanto más baja es la resistividad volumétrica, mejor es la electroconductividad.

Área superficial específica de adsorción de nitrógeno (m²/g): Medida de acuerdo con el método C de JIS K6217.

- Absorción de DBP (ml/100 g): Medida de acuerdo con el método A de JIS K6217.

Preparación del Ejemplo 1 (preparación de ETFE (A1))

- Un autoclave de acero inoxidable con una capacidad interna de 94 litros y provisto de agitador se desaireó y se inyectaron 69,7 kg de perfluoropentildifluorometano, 22,3 kg de CF₂CICF₂CHCIF (AK225cb, fabricado por Asahi Glass Company, Limited, denominado en adelante AK225cb), 528 g de CH₂ = CH(CF₂)₂F, 13,3 kg de TFE y 456 g de E y se calentó el interior del autoclave a 66°C. La presión en ese momento era de 1,49 MPa. Como iniciador de polimerización, se cargaron 19 g de peroxipivalato de tert-butilo para iniciar la polimerización. Se cargó continuamente gas a la mezcla monomérica, que tenía una relación molar de TFE/E = 60/40, para mantener una presión constante durante la polimerización. Además, se cargó continuamente CH₂=CH(CF₂)₂F en una cantidad correspondiente al 3 mol% y anhídrido itacónico en una cantidad correspondiente al 0,3 mol%, en base a la cantidad molar total de TFE y E cargados durante la polimerización. Transcurridas 5,6 horas desde el inicio de la polimerización y de cuando se cargaron 11,5 kg de gas a la mezcla monomérica, la temperatura interna del autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión

en el autoclave se purgó hasta presión normal. El ETFE (A1), obtenido en forma de lodo, se colocó en un granulador de 300 l que contenía una carga de 100 kg de agua, y se elevó la temperatura a 105°C, con agitación, para eliminar por destilación el disolvente, para la granulación. Los gránulos obtenidos se secaron a 135°C durante 3 horas para obtener 12,2 kg de gránulos (A1) de ETFE (A1).

- 5 La composición de ETFE (A1) era tal que la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ /unidades polimerizadas basadas en anhídrido itacónico era de 58,2/38,4/3,1/0,3. La temperatura de cristalización era de 221°C y el MFR era de 20,5 g/10 min. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo de ETFE (A1) era de 3,7 g mm/m² día y el número de veces de flexión MIT era de 126.000 veces.

10 Preparación del Ejemplo 2 (preparación de ETFE (A2))

- Un autoclave de acero inoxidable con una capacidad interna de 94 litros y provisto de agitador se desaireó y se inyectaron 55,2 kg de perfluoropentildifluorometano, 11,4 kg de AK225cb, 108 g de $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$, 18,0 kg de HEP, 10,3 kg de TFE y 352 g de E y se calentó el interior del autoclave a 66°C. La presión en ese momento era de 1,63 MPa. Como iniciador de polimerización, se cargaron 28 g de peroxipivalato de tert-butilo para iniciar la polimerización. Se cargó continuamente gas a la mezcla monomérica, que tenía una relación molar TFE/E = 60/40, para mantener una presión constante durante la polimerización. Además, se cargaron continuamente $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ en una cantidad correspondiente al 0,4 mol% y anhídrido itacónico en una cantidad correspondiente al 0,3 mol%, en base a la cantidad molar total de TFE y E cargados durante la polimerización. Transcurridas 5,0 horas desde el inicio de la polimerización y de cuando se cargaron 4,5 kg de gas a la mezcla monomérica, la temperatura interna del autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión en el autoclave se purgó hasta presión normal. La granulación se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el ETFE (A2) obtenido en forma de lodo para obtener 5,5 kg de gránulos (A2) de ETFE (A2).

- La composición de ETFE (A2) era tal que la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en hexafluoropropileno/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ /unidades polimerizadas basadas en anhídrido itacónico era de 58,1/37,9/3,2/0,6/0,2. La temperatura de cristalización era de 218°C y el MFR era de 23,0 g/10 min. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo de ETFE (A2) era de 4,0 g mm/m² día y el número de veces de flexión MIT era de 88.000 veces.

Ejemplo de Preparación 3 (preparación del fluoropolímero termoplástico (B1))

- 30 Un autoclave de acero inoxidable con una capacidad interna de 94 litros y provisto de agitador se desaireó y se inyectaron 71,0 kg de perfluoropentildifluorometano, 27,3 kg de AK225cb, 150 g de $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$, 12,6 kg de TFE y 752 g de E, y se calentó el interior del autoclave a 66°C. La presión en ese momento era de 1,53 MPa. Como iniciador de polimerización se cargaron 9 g de peroxipivalato de tert-butilo para iniciar la polimerización. Se cargó continuamente gas a la mezcla monomérica, que tenía una relación molar TFE/E = 51/46, para mantener la presión constante durante la polimerización. Además, se cargó continuamente $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ en una cantidad correspondiente al 0,7 mol% en base a la cantidad molar total de TFE y E cargados durante la polimerización. Transcurridas 5,7 horas desde el inicio de la polimerización y de cuando se cargaron 11,5 kg de gas a la mezcla monomérica, la temperatura interna del autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión en el autoclave se purgó hasta presión normal. La granulación se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el fluoropolímero termoplástico (B1) obtenido en forma de lodo para obtener 12,5 kg de gránulos (B1) de fluoropolímero termoplástico (B1).

La composición del fluoropolímero termoplástico (B1) era tal que la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ era de 53,7/45,6/0,7. La temperatura de cristalización del fluoropolímero termoplástico (B1) era de 255°C y el MFR era de 40,5 g/10 min.

45 Ejemplo de Preparación 4 (preparación del fluoropolímero termoplástico (B2))

- Las operaciones de polimerización y granulación se llevaron a cabo de la misma forma que en el Ejemplo de Preparación 1, salvo que no se cargó anhídrido itacónico durante la polimerización, para obtener 12,1 kg de gránulos (B2) de un fluoropolímero termoplástico (B2). La composición del fluoropolímero termoplástico (B2) era tal que la relación molar de las unidades polimerizadas basadas en TFE/unidades polimerizadas basadas en E/unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ era de 58,5/38,2/3,3. La temperatura de cristalización del fluoropolímero termoplástico (B2) era de 225°C y el MFR era de 25,5 g/10 min. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo del fluoropolímero termoplástico (B2) era de 3,2 g mm/m² día y el número de veces de flexión MIT era de 75.000 veces.

Ejemplo 1

- 55 90 partes en masa de gránulos (A1) y 10 partes en masa de gránulos (B1) se combinaron en seco y luego se amasaron por fusión en una extrusora de dos tornillos, a una temperatura de 260°C, durante un tiempo de retención de 2 minutos, para preparar los gránulos 1 de la composición de ETFE 1. La temperatura de cristalización de la composición de ETFE

1 era de 222°C. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo de los gránulos 1 era de 2,6 g mm/m²día y el número de veces de flexión MIT era de 156.000 veces.

Ejemplo 2

5 Se prepararon los gránulos 2 de la composición de ETFE 2 de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizaron los gránulos (A2) en lugar de los gránulos (A1). La temperatura de cristalización de la composición de ETFE 2 era de 220°C. El coeficiente de permeabilidad al combustible de una película obtenida mediante moldeo de los gránulos 2 era de 2,9 g mm/m²día y el número de veces de flexión MIT era de 96.000 veces.

Ejemplo 3

10 20 partes en masa de gránulos (A1) y 80 partes en masa de gránulos (B2) se combinaron en seco y luego se amasaron por fusión en una extrusora de un solo tornillo, a 280°C, durante un tiempo de retención de 5 minutos, para obtener los gránulos 3 de la composición de ETFE 3. La temperatura de cristalización de la composición de ETFE 3 era de 225°C. El coeficiente de permeabilidad al combustible de una película obtenida mediante moldeo de los gránulos 3 era de 3,2 g mm/m²día y el número de veces de flexión MIT era de 103.000 veces.

Ejemplo 4

15 17 partes en masa de gránulos (A1), 70 partes en masa de gránulos (B2) y 13 partes en masa de negro de carbono (DENKA BLACK, área superficial específica de adsorción de nitrógeno: 71 m²/g, absorción de DBP: 160 ml/100 g, fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) se combinaron en seco y luego se amasaron por fusión en una extrusora de dos tornillos, a 250°C, durante un tiempo de retención de 2 minutos, para obtener los gránulos 4 de la composición de ETFE 4. La temperatura de cristalización de la composición de ETFE 4 era de 225°C. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo de los gránulos 4 era de 2,3 g mm/m²día. La resistividad volumétrica de la película obtenida era de $3 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$.

Ejemplo 5

25 20 partes en masa de gránulos (A1), 77 partes en masa de gránulos (B2) y 3 partes en masa de nanotubos de carbono (área superficial específica de adsorción de nitrógeno: 250 m²/g, absorción de DBP: 450 ml/100 g, fabricado por ILJIN Company) se combinaron en seco y luego se amasaron por fusión en una extrusora de dos tornillos, a 260°C, durante un tiempo de retención de 2 minutos, para obtener los gránulos 4 de la composición de ETFE 4. La temperatura de cristalización de la composición de ETFE 4 era de 225°C. El coeficiente de permeabilidad al combustible de la película obtenida mediante moldeo de los gránulos 4 era de 2,5 g mm/m²día. La resistividad volumétrica de la película obtenida era de 1 $\Omega \text{ cm}$.

30 Las aplicaciones de la composición de ETFE de la presente invención incluyen productos formados tales como mangueras, películas o tanques. Además, se prefiere un laminado multicapa que contiene una capa de la composición de ETFE de la presente invención y una capa de una resina termoplástica tal como poliamida.

35 Los ejemplos específicos de las aplicaciones incluyen mangueras para combustibles para automóviles, tanques de combustible para automóviles, mangueras y tanques industriales, mangueras para productos alimenticios, películas resistentes a la intemperie, camisas interiores resistentes a los productos químicos, etc. Especialmente, la composición de ETFE de la presente invención es extremadamente útil para aplicaciones en mangueras para combustible para automóviles o tanques de combustible para automóviles donde se requieren propiedades barrera a los combustibles, ya que su producto formado es excelente en sus propiedades mecánicas, propiedades barrera a los combustibles y propiedades barrera a los gases.

REIVINDICACIONES

1. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno que comprende un copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) y un fluoropolímero termoplástico (B) con una temperatura de cristalización superior a la temperatura de cristalización de dicho copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A), en una relación másica (A)/(B) de 99,8/0,2 a 1/99, donde la relación molar unidades polimerizadas basadas en tetrafluoroetileno/unidades polimerizadas basadas en etileno en el copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) es 40/60 a 80/20, donde el copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) contiene unidades polimerizadas basadas en un compuesto insaturado polimerizable que tiene una estructura anhídrido de ácido, copolimerizable con tetrafluoroetileno y etileno, además del tetrafluoroetileno y del etileno, y donde el contenido del compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido es del 0,05 al 20 mol% con respecto a las unidades polimerizadas totales del copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A).
2. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según la reivindicación 1, caracterizada porque el fluoropolímero termoplástico (B) tiene una temperatura de cristalización superior en 3 a 150°C que la temperatura de cristalización del citado copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) y la relación en masa (A)/(B) es de 99,8/0,2 a 10/90.
3. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el contenido de unidades polimerizadas basadas en un compuesto insaturado polimerizable con estructura de anhídrido de ácido es del 0,05 al 5 mol% con respecto a las unidades polimerizadas totales del copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A).
4. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) contiene unidades polimerizadas basadas en $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ o $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$.
5. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluoropolímero termoplástico (B) es al menos un elemento seleccionado de entre el grupo consistente en un copolímero de tetrafluoroetileno/etileno, un copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno, un copolímero de tetrafluoroetileno/ $\text{CF}_2 = \text{CFOC}_3\text{F}_7$, un copolímero de clorotrifluoroetileno/etileno y un copolímero de tetrafluoroetileno/fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno.
6. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluoropolímero termoplástico (B) es un copolímero de tetrafluoroetileno/etileno.
7. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene además una carga electroconductora.
8. Composición copolimérica de tetrafluoroetileno/etileno según la reivindicación 7, caracterizada porque el contenido de carga electroconductora es del 0,1 al 15% en masa con respecto a la cantidad total de copolímero de tetrafluoroetileno/etileno (A) y de fluoropolímero termoplástico (B).