(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 384 972**

(51) Int. Cl.:
C08F 259/08 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04291316 .0**
(96) Fecha de presentación: **25.05.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1484346**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

(54) Título: **Procedimiento de injerto de polímero fluorado y estructuras multicapa que comprenden este polímero injertado**

(30) Prioridad:
06.06.2003 FR 0306844
24.06.2003 FR 0307597

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2012

(73) Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

(72) Inventor/es:
Bonnet, Anthony;
Ramfel, Barbara;
Chopinez, Fabrice;
Triballier, Karine;
Werth, Michael y
Pascal, Thierry

(74) Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 384 972 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de injerto de polímero fluorado y estructuras multicapa que comprenden este polímero injertado

Campo de la invención

Se conoce que los polímeros fluorados, por ejemplo aquéllos a base de fluoruro de vinilideno $CF_2=CH_2$ (VDF) tales como el PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)), ofrecen excelentes propiedades de estabilidad mecánica, una inercia química muy grande, así como una buena resistencia al envejecimiento. Se aprovechan estas cualidades para campos de aplicación variados. Se citará, por ejemplo, la fabricación de piezas extruidas o inyectadas para la industria de la ingeniería química o la microelectrónica, el uso en forma de funda de estanqueidad para el transporte de gases o de hidrocarburos, la obtención de películas o de revestimientos que permiten la protección en el campo arquitectónico, y la realización de elementos protectores para utilizaciones electrotécnicas.

No obstante, esta inercia química de los polímeros fluorados hace que sea difícil adherirlos o asociarlos con otros materiales. La presente invención describe un procedimiento en el que se fija una función reactiva en un polímero fluorado. Este polímero fluorado así modificado puede adherirse o asociarse así más fácilmente con otros materiales. El procedimiento de la invención consiste en mezclar en estado fundido el polímero fluorado y el monómero funcional que se desea injertar en dicho polímero fluorado y después la mezcla obtenida que se presenta en forma dividida tal como gránulos se irradia para obtener el injerto del monómero funcional en el polímero fluorado.

Técnica anterior y problema técnico

La patente EP 214880 describe un procedimiento de fabricación de copolímeros de poli(fluoruro de vinilideno) mediante injerto de un monómero en el poli(fluoruro de vinilideno) por medio de radiaciones ionizantes y que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) - sumergir un polvo o una película de poli(fluoruro de vinilideno) en una disolución de un monómero elegido del grupo que comprende acrilamida, estireno, metilestireno, alilglicidil éter, vinil-2-piridina, vinil-4-piridina, metil-2-vinil-5 piridina, acrilato y metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato y metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato y metacrilato de dietilaminopropilo, dimetilaminopropil-metacrilamida, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactona, aciloxi e hidroxiestirenos, ácido vinil-sulfónico y sus derivados, ácido acrílico y ácido metacrílico, para impregnar con dicho monómero el polvo o la película de poli(fluoruro de vinilideno),

b) - irradiar el polvo o la película impregnado por medio de radiaciones ionizantes, en ausencia de oxígeno, y

c) - someter a continuación el copolímero injertado obtenido a una reacción química para conferirle un carácter iónico cuando el monómero injertado no tiene carácter iónico.

La solicitud de patente WO 0017889 describe revestimientos de cables eléctricos que comprenden sucesivamente una capa constituida por un terpolímero de etileno-acrilato de alquilo-anhídrido maleico y una capa de un copolímero fluorado de VDF/HFP. Para mejorar la adherencia de estas capas, se somete el conjunto a radiaciones ionizantes.

La patente US 5576106 describe un procedimiento para injertar un monómero funcional insaturado en la superficie de un polímero fluorado en polvo. Se mezcla anhídrido maleico en polvo y el polímero fluorado, después se ponen en una bolsa de polietileno y tras expulsar el aire contenido en la bolsa, se somete la bolsa que contiene la mezcla de polvo a una irradiación comprendida entre 3 y 6 Mrad. Según una variante, se disuelve el anhídrido maleico en acetona, después se mezcla el conjunto con el polímero fluorado en polvo y a continuación se evapora la acetona. Se irradia a continuación tal como anteriormente. El polímero fluorado injertado se utiliza a continuación en estructuras multicapa. En todos los ejemplos, sólo se utilizan elastómeros fluorados. El documento EP 650987 describe el injerto de un monómero insaturado en un polímero fluorado en presencia de compuestos generadores de radicales libres.

Las fuerzas de pelado entre una capa de polímero fluorado injertado según estas técnicas anteriores y otro material son insuficientes para numerosas aplicaciones, en particular, en las estructuras que comprenden poliolefinas.

Ahora se ha descubierto que si se mezcla en estado fundido el polímero fluorado y el monómero funcional que se desea injertar en dicho polímero fluorado, y después se somete la mezcla obtenida, que se presenta o bien en forma dividida tal como granulados o bien en forma de película o de placa, a una irradiación se obtiene un injerto en la masa del polímero fluorado. Este polímero fluorado injertado utilizado en estructuras multicapa permite obtener fuerzas de pelado muy buenas.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de injerto de un monómero insaturado en un polímero fluorado en el que:

a) se mezcla el polímero fluorado en estado fundido con el monómero insaturado,

b) la mezcla obtenida en a) se pone en forma de películas, de placas, de granulados o de polvo,

c) los productos de la etapa b) se someten, en ausencia de aire, a una irradiación fotónica (γ) o electrónica (β) con una dosis comprendida entre 1 y 15 Mrad,

d) el producto obtenido en c) se trata eventualmente para eliminar la totalidad o parte del monómero insaturado que no se ha injertado en el polímero fluorado.

El polímero fluorado injertado así obtenido puede utilizarse como tal o en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, pueden citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

La invención también se refiere a estructuras que comprenden al menos una capa de este polímero fluorado injertado y al menos una capa de otro material.

La invención también se refiere al uso de estas estructuras para obtener un efecto barrera.

Estas estructuras son barrera frente a numerosos fluidos y en particular a la gasolina y a los fluidos de climatización.

Estas estructuras pueden conformarse como botellas, depósitos, contenedores, tubos y recipientes de cualquier clase. También pueden transformarse en películas con las que se realizan embalajes.

El uso conjunto de un polímero fluorado impermeable a los fluidos apolares y de una poliolefina impermeable a los fluidos polares es particularmente interesante ya que permite obtener una barrera muy eficaz a las gasolinas que contienen líquidos como el M15 (el 42,5% de iso-octano, el 42,5% de tolueno y el 15% de metanol en volumen) o el TF1 (el 45% de tolueno, el 45% de iso-octano y el 10% de etanol)

La invención también se refiere a estructuras en las que se utiliza el polímero fluorado es para proteger sustratos.

En las estructuras anteriores, puede utilizarse el polímero fluorado injertado solo o en mezcla tal como se mencionó anteriormente.

La invención también se refiere al polímero fluorado injertado en la masa. Se refiere al polímero fluorado injertado en la masa en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

Descripción detallada de la invención

En cuanto al polímero fluorado, se designa así cualquier polímero que tiene en su cadena al menos un monómero elegido entre los compuestos que contienen un grupo vinilo que puede abrirse para polimerizarse y que contiene, unido directamente a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxilo.

A modo de ejemplo de monómero, puede citarse fluoruro de vinilo; fluoruro de vinilideno (VDF); trifluoroetileno (VF_3); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); los perfluoro(alquil vinil) éteres tales como perfluoro(metil vinil)éter (PMVE), perfluoro(etil vinil) éter (PEVE) y perfluoro(propil vinil) éter (PPVE); perfluoro(1,3-dioxol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ en la que X es SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN o CH_2OPO_3H; el producto de fórmula $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; el producto de fórmula $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ en la que n es 1, 2, 3, 4 ó 5; el producto de fórmula $R_1CH_2OCF=CF_2$ en la que R^1 es hidrógeno o $F(CF_2)_z$ y z vale 1, 2, 3 ó 4; el producto de fórmula $R^3OCF=CH_2$ en la que R^3 es $F(CF_2)_z$- y z es 1, 2, 3 ó 4; perfluorobutiletileno (PFBE); 3,3,3-trifluoropropeno y 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

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

A modo de ejemplo el polímero fluorado se elige entre:

- Los homo y copolímeros del fluoruro de vinilideno (VDF) que contienen preferiblemente al menos el 50% en peso de VDF, eligiéndose el copolímero entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno (VF_3) y tetrafluoroetileno (TFE),

- Los homo y copolímeros de trifluoroetileno (VF_3),

- Los copolímeros, y concretamente terpolímeros, que asocian los restos de motivos clorotrifluoroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y/o etileno y eventualmente motivos VDF y/o VF_3.

- Incluso pueden citarse los copolímeros de etileno y de tetrafluoroetileno (ETFE).

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

Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 100 Pa.s a 2000 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230ºC, a un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} con la ayuda de un reómetro capilar. En efecto, estos PVDF están bien adaptados para la extrusión y para la inyección. Preferiblemente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 300 Pa.s a 1200 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230ºC, a un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} con la ayuda de un reómetro capilar.

Así, los PVDF comercializados con la marca KYNAR® 710 ó 720 están perfectamente adaptados para esta formulación.

En cuanto al monómero insaturado de injerto a modo de ejemplos pueden citarse los ácidos carboxílicos y sus derivados, los cloruros de ácidos, los isocianatos, las oxazolinas, los epóxidos, las aminas o los hidróxidos.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son aquéllos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden, por ejemplo, los anhídridos, los derivados de ésteres, los derivados de amidas, los derivados de imidas y las sales metálicas (tales como las sales de metales alcalinos) de ácidos carboxílicos insaturados. Incluso puede citarse el ácido undecilénico.

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

Estos monómeros de injerto comprenden, por ejemplo, los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, x-metil-biciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metileno-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metil-biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico.

Los ejemplos de otros monómeros de injerto comprenden ésteres alquílicos C_1-C_8 o derivados de ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, maleato de mono-etilo, maleato de dietilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, itaconato de monometilo e itaconato de dietilo; derivados de amidas de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilamida, metacrilamida, monoamida maleica, diamida maleica, N-monoetilamida maleica, N,N-dietilamida maleica, N-monobutilamida maleica, N,N-dibutilamida maleica, monoamida furámica, diamida furámica, N-monoetilamida fumárica, N,N-dietilamida fumárica, N-monobutilamida fumárica y N,N-dibutilamida furámica; derivados de imidas de ácidos carboxílicos insaturados tales como maleimida, N-butilmaleimida y N-fenilmaleimida; y sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de sodio, metacrilato de sodio, acrilato de potasio, y metacrilato de potasio.

Ventajosamente, se utiliza anhídrido maleico.

La etapa a) se efectúa en cualquier dispositivo de mezclado tal como extrusoras o amasadoras utilizadas en la industria de los termoplásticos.

En cuanto a las proporciones del polímero fluorado y del monómero insaturado, la proporción de polímero fluorado es ventajosamente, en peso, del 90 al 99,9% para, respectivamente, del 0,1 al 10% de monómero insaturado. Preferiblemente, la proporción de polímero fluorado es del 95 al 99,9% para respectivamente del 0,1 al 5% de

monómero insaturado.

Al final de la etapa a) se constata que la mezcla del polímero fluorado y del monómero insaturado ha perdido aproximadamente del 10 al 50% del monómero insaturado que se había introducido al comienzo de la etapa a). Esta proporción depende de la volatilidad y de la naturaleza del monómero insaturado. De hecho, el monómero se ha desgasificado en la extrusora o mezcladora y se recupera en los circuitos de ventilación.

En cuanto a la etapa c) los productos recuperados al final de la etapa b) se acondicionan ventajosamente en bolsas de polietileno y se expulsa el aire y después se cierran. En cuanto al método de irradiación, podrá utilizarse sin distinción la irradiación electrónica más conocida con la denominación de irradiación beta y la irradiación fotónica más conocida con la denominación de irradiación gamma. Ventajosamente, la dosis está comprendida entre 2 y 6 Mrad y preferiblemente entre 3 y 5 Mrad.

En cuanto a la etapa d) puede eliminarse mediante cualquier medio el monómero no injertado. La proporción de monómero injertado con respecto al monómero presente al comienzo de la etapa c) está comprendida entre el 50 y el 100%. Puede lavarse con disolventes inertes frente al polímero fluorado y a las funciones injertadas. Por ejemplo, cuando se injerta anhídrido maleico, puede lavarse con clorobenceno. También puede más sencillamente desgasificarse poniendo a vacío el producto recuperado en la etapa c).

La invención también se refiere a estructuras. A modo de ejemplo de estructuras según la invención, puede citarse la que comprende sucesivamente:

una capa interior en contacto con el fluido que va a transportarse o almacenarse constituida por el polímero fluorado injertado según la invención y, unida directamente a la misma, o bien una capa exterior de poliolefina o bien una capa de poliolefina y una capa exterior de poliamida. Puede disponerse un aglutinante entre la capa de poliolefina y la capa de poliamida. Esta estructura es útil para depósitos de gasolina para los automóviles. Según una variante, esta estructura comprende una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF (o de ETFE), dispuesta en el lado del polímero fluorado injertado. Es decir que la estructura comprende sucesivamente una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF (o de ETFE), una capa constituida por el polímero fluorado injertado según la invención y, unida directamente a la misma, o bien una capa exterior de poliolefina o bien una capa de poliolefina y una capa exterior de poliamida. La capa de polímero fluorado injertado es una capa de aglutinante entre la capa de PVDF (o de ETFE) y la capa de poliolefina. Según otra variante, la capa de polímero fluorado injertado está en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

En las estructuras anteriores, puede disponerse entre la capa de polímero fluorado injertado y la capa de poliolefina, una capa de poliolefina funcionalizada que tiene funciones que pueden reaccionar con las funciones injertadas en el polímero fluorado. Por ejemplo, si se ha injertado anhídrido maleico en el polímero fluorado, la capa de poliolefina funcionalizada está constituida por un copolímero de etileno, de metacrilato de glicidilo y eventualmente de un acrilato de alquilo, eventualmente en mezcla con polietileno.

En las estructuras anteriores, la capa interior en contacto con el fluido que va a transportarse o almacenarse puede contener negro de carbono, nanotubos de carbono o cualquier otro aditivo que pueda hacerla conductora para evitar la acumulación de electricidad estática.

A modo de ejemplo de estructuras según la invención, puede citarse la que comprende sucesivamente:

una capa constituida por el polímero fluorado injertado según la invención dispuesta entre 2 capas de poliolefina. Esta estructura es útil para depósitos de gasolina para los automóviles.

En las estructuras anteriores, puede disponerse entre la capa de polímero fluorado injertado y la una o las 2 capas de poliolefina, una capa de poliolefina funcionalizada que tiene funciones que pueden reaccionar con las funciones injertadas en el polímero fluorado. Por ejemplo, si se ha injertado anhídrido maleico en el polímero fluorado, la capa de poliolefina funcionalizada está constituida por un copolímero de etileno, metacrilato de glicidilo y eventualmente un acrilato de alquilo, eventualmente en mezcla con polietileno. Según una variante, la capa de polímero fluorado injertado está en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

A modo de otro ejemplo de estructuras según la invención, puede citarse la que comprende sucesivamente:

una capa interior en contacto con el fluido que va a transportarse o almacenarse constituida por el polímero fluorado injertado según la invención y, unida directamente a la misma, una capa exterior de poliamida. Esta estructura es útil

para tubos de gasolina para los automóviles. Según una variante, esta estructura comprende una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF (o de ETFE), dispuesta en el lado del polímero fluorado injertado. Es decir que la estructura comprende sucesivamente una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF (o de ETFE), una capa constituida por el polímero fluorado injertado según la invención y, unida directamente a la misma, una capa exterior de poliamida. La capa de polímero fluorado injertado es una capa de aglutinante entre la capa de PVDF (o de ETFE) y la capa de poliamida. Según otra variante la capa de polímero fluorado injertado está en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

Según otra forma, la estructura de la invención comprende una capa constituida por el polímero fluorado injertado según la invención dispuesta entre 2 capas de poliamida. Esta estructura es útil como tubo de gasolina. Según una forma ventajosa, la capa de polímero fluorado injertado está en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

En las estructuras anteriores, puede disponerse entre la capa de polímero fluorado injertado y la capa de poliamida, una capa de polímero funcionalizado que tiene funciones que pueden reaccionar con las funciones injertadas en el polímero fluorado, siendo compatible este polímero funcionalizado con la poliamida.

En las estructuras anteriores, la capa interior en contacto con el fluido que va a transportarse o almacenarse puede contener negro de carbono, nanotubos de carbono o cualquier otro aditivo que pueda hacerla conductora para evitar la acumulación de electricidad estática.

A modo de otro ejemplo de estructuras según la invención, puede citarse la que comprende sucesivamente:

una capa exterior del polímero fluorado injertado de la invención y, unida directamente a la misma, una capa de un sustrato. La capa de polímero fluorado injertado se utiliza como capa de protección del sustrato. El sustrato puede ser un elemento de la carrocería de un automóvil o un elemento de arquitectura. Según una variante, esta estructura comprende una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF, dispuesta en el lado del polímero fluorado injertado. Es decir que la estructura comprende sucesivamente una capa de polímero fluorado, preferiblemente de PVDF, una capa constituida por el polímero fluorado injertado según la invención y, unida directamente a la misma, la una capa de un sustrato. La capa de polímero fluorado injertado es una capa de aglutinante entre la capa de PVDF y la capa de sustrato. Según una variante, la capa de polímero fluorado injertado está en mezcla o bien con el mismo polímero fluorado pero no injertado o bien con otro polímero fluorado o bien con otro polímero tal como, por ejemplo, un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico, puede citarse el PMMA y los modificadores de impacto de tipo "*core-shell*" (núcleo-cubierta).

En las estructuras anteriores, puede disponerse entre la capa de polímero fluorado injertado y la capa de sustrato una capa de polímero funcionalizado que tiene funciones que pueden reaccionar con las funciones injertadas en el polímero fluorado, siendo compatible este polímero con el sustrato.

El polímero fluorado injertado o el PVDF utilizado en capa de protección de un sustrato puede contener los aditivos habituales anti-UV y /o las cargas absorbentes de radiación.

Estas estructuras pueden fabricarse mediante las técnicas habituales tales como extrusión, coextrusión, coextrusión-soplado, recubrimiento, extrusión-laminación.

La invención también se refiere al polímero fluorado injertado en la masa.

Ejemplos

Se utilizó el siguiente polímero fluorado:

Kynar® 720: homopolímero de PVDF de la empresa ATOFINA y de MVI ("*Melt Volume Index*" o índice de fluidez en volumen en estado fundido) de 10 cm^3/10 min (230ºC, 5 kg).

Ejemplo 1: (según la invención)

Se prepara una mezcla de PVDF kynar 720 de la empresa ATOFINA y del 2% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 1,8% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio. A continuación se irradian estas

bolsas con 3 Mrad. Se determina una tasa de injerto del 40%, se verifica esta tasa tras una etapa de solubilización-precipitación. El producto de PVDF g AM (PVDF injertado mediante anhídrido maleico) se pone entonces a vacío durante una noche a 130ºC para evacuar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

Se realiza una estructura tricapa mediante compresión a 220ºC con 1 bar de una capa A de PVDF g AM (grosor de 500 μm) adherida sobre una capa B de una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 100 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F (LLDPE de MFI de 1,1 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg) a su vez adherida sobre una capa C constituida por PE de alta densidad MS201 N (densidad de 0,950, MFI de 8 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg) (grosor de 500 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 30 N/cm en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 15 días, la estructura no presenta ninguna deslaminación y se mide una fuerza de 15 N/cm en la superficie de contacto A/B. Tras secado durante 1 semana a 60ºC a vacío de la estructura A/B/C, se mide de nuevo la fuerza de pelado entre A y B a 30 N/cm.

Ejemplo 2: (comparativo)

Se prepara una mezcla de PVDF kynar 720 de la empresa ATOFINA y del 2% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 1,8% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio.

Se realiza una estructura tricapa mediante compresión a 220ºC con 1 bar de una capa A de PVDF + AM (grosor de 500 μm) adherida sobre una capa B de una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 100 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F a su vez adherida sobre una capa C constituida por PE de alta densidad MS201 N (grosor de 500 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 1 N/cm en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 15 días, la estructura presenta una deslaminación en la superficie de contacto A/B.

Ejemplo 3: (según la invención)

Se prepara una mezcla de PVDF KYNAR 720 de la empresa ATOFINA y del 0,5% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 0,45% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio. A continuación se irradian estas bolsas con 3 Mrad. Se determina una tasa de injerto del 50%, se verifica esta tasa tras una etapa de solubilización-precipitación. El producto de PVDF g AM se pone entonces a vacío durante una noche a 130ºC para evacuar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

Se realiza una estructura tricapa mediante compresión a 220ºC con 1 bar de una capa A de PVDF g AM (grosor de 500 μm) adherida sobre una capa B de una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 100 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F a su vez adherida sobre una capa C constituida por PE de alta densidad MS201 N (grosor de 500 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 25 N/cm en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 15 días, la estructura no presenta ninguna deslaminación y se mide una fuerza de 14 N/cm en la superficie de contacto A/B. Tras secado durante 1 semana a 60ºC a vacío de la estructura A/B/C, se mide de nuevo la fuerza de pelado entre A y B a 25 N/cm.

Ejemplo 4: (según la invención)

Se prepara una mezcla de PVDF kynar 720 de la empresa ATOFINA y del 2% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 1,8% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio. A continuación se irradian estas bolsas con 3 Mrad. Se determina una tasa de injerto del 40%, se verifica esta tasa tras una etapa de solubilización-precipitación. El producto de PVDF g AM se extruye entonces a vacío para permitir la desvolatilización de especies

no injertadas.

Se realiza una estructura tricapa mediante compresión a 220ºC con 1 bar de una capa A de PVDF g AM (grosor de 500 μm) adherida sobre una capa B de una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 100 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F a su vez adherida sobre una capa C constituida por PE de alta densidad MS201 N (grosor de 500 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 30 N/cm en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 15 días, la estructura no presenta ninguna deslaminación y se mide una fuerza de 15 N/cm en la superficie de contacto A/B. Tras secado durante 1 semana a 60ºC a vacío de la estructura A/B/C, se mide de nuevo la fuerza de pelado entre A y B a 30 N/cm.

Ejemplo 5: (comparativo):

Preparación de una mezcla de polvo de PVDF (2000 g) Kynar 720 con anhídrido maleico (20 g). Se realiza el mezclado en un aparato Turbula durante 10 minutos. Se introduce la mezcla en una bolsa estanca sellada. El cierre estanco de la bolsa se realiza teniendo cuidado de expulsar la máxima cantidad posible del aire de la bolsa. Se verifica la estanqueidad de la bolsa ya que no debe poderse escapar aire ni polvo de la bolsa. Se realiza una irradiación beta con 6 Mrad beta, 10 MeV. El polvo analizado en infrarrojo tras secado en estufa durante 1 noche a 130ºC presenta una tasa de injerto inferior al límite de detección <0,05%. El anhídrido maleico no se injerta en la superficie de extremo del polvo del PVDF.

Ejemplo 6: (según la invención)

Se prepara una mezcla de PVDF kynar 720 de la empresa ATOFINA y del 0,5% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 0,45% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio. A continuación se irradian estas bolsas con 3 Mrad. Se determina una tasa de injerto del 50%, se verifica esta tasa tras una etapa de solubilización-precipitación. El producto de PVDF g AM se pone entonces a vacío durante una noche a 130ºC para evacuar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

Se realiza una estructura de cinco capas mediante compresión a 220ºC con 1 bar, de estructura C/B/A/B/C, con la capa A constituida por PVDF g AM (grosor de 200 μm), la capa B por una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 100 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F y la capa C constituida por PE de alta densidad MS201 N (1000 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 70 N/ en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 22 días la estructura no presenta ninguna deslaminación y se mide una fuerza de 20 N/cm en la superficie de contacto A/B. Tras secado durante 1 semana a 60ºC a vacío de la estructura C/B/A/B/C, se mide de nuevo la fuerza de pelado entre A y B a 70 N/cm.

Ejemplo 7: (según la invención)

Se prepara una mezcla de PVDF kynar 720 de la empresa ATOFINA y del 2% en masa de anhídrido maleico. Se prepara esta mezcla utilizando una extrusora de doble husillo a 230ºC y 150 rev/minuto a un caudal de 10 kg/h. Tras la etapa de extrusión, queda un 1,8% de anhídrido maleico en el producto. El resto se ha perdido durante la etapa de extrusión. El producto así preparado se embolsa en bolsas estancas de aluminio. A continuación se irradian estas bolsas con 3 Mrad. Se determina una tasa de injerto del 40%, se verifica esta tasa tras una etapa de solubilización-precipitación. El producto de PVDF g AM se extruye entonces a vacío para permitir la desvolatilización de especies no injertadas.

Entonces se coextruye una estructura de 3 capas constituida por una capa A de PVDF g AM (grosor de 150 μm) adherida sobre una capa B de una mezcla de (i) el 50% en peso de Lotader® 8840 (grosor de 50 μm) que es un copolímero de etileno y de metacrilato de glicidilo de MFI de 5 g/10 min a 190ºC con 2,16 kg (el 92% de etileno y el 8% de metacrilato de glicidilo en peso) y (ii) el 50% de polietileno Stamylex® 1016 F a su vez adherida sobre una capa C constituida por PE de alta densidad 2040 ML55 (grosor de 800 μm).

A t=0, se mide una adhesión de 30 N/cm en la superficie de contacto A/B y la superficie de contacto B/C no puede pelarse. Se sumerge la estructura en gasolina M15 a 60ºC. Tras 15 días, la estructura no presenta ninguna deslaminación y se mide una fuerza de 15 N/cm en la superficie de contacto A/B. Tras secado durante 1 semana a 60ºC a vacío de la estructura A/B/C, se mide de nuevo la fuerza de pelado entre A y B a 30 N/cm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de injerto de un monómero insaturado en un polímero fluorado, en el que:

a) se mezcla el polímero fluorado en estado fundido con el monómero insaturado,

b) la mezcla obtenida en a) se pone en forma de películas, de placas, de granulados o de polvo,

c) los productos de la etapa b) se someten, en ausencia de aire, a una irradiación fotónica (γ) o electrónica (β) con una dosis comprendida entre 1 y 15 Mrad,

d) el producto obtenido en c) se trata eventualmente para eliminar la totalidad o parte del monómero insaturado que no se ha injertado en el polímero fluorado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero fluorado es PVDF.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el PVDF contiene al menos el 85% en peso de VDF.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero insaturado es anhídrido maleico.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de polímero fluorado es, en peso, del 90 al 99,9% para respectivamente del 0,1 al 10% de monómero insaturado.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la proporción de polímero fluorado es del 95 al 99,9% para respectivamente del 0,1 al 5% de monómero insaturado.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dosis de irradiación está comprendida entre 2 y 6 Mrad.