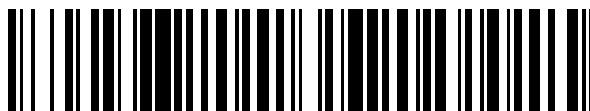


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 672**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2004** **E 04292760 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014** **EP 1537989**

54 Título: **Uso de una manguera a base de fluoropolímero injertado por irradiación para el transporte de gasolina en una estación de servicio**

30 Prioridad:

01.12.2003 FR 0314062

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.02.2015

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**BONNET, ANTHONY;
CHOPINEZ, FABRICE;
SEBIRE, PASCAL;
WERTH, MICHAEL;
O'BRIEN, GREGORY y
ZERAFATI, SAEID**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 529 672 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

Uso de una manguera a base de fluoropolímero injertado por irradiación para el transporte de gasolina en una estación de servicio.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una manguera a base de fluoropolímero sobre la que se injerta por irradiación un monómero insaturado usado para el transporte de gasolina en una estación de servicio. Más en concreto, esta manguera comprende al menos una capa de fluoropolímero sobre la que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado y al menos una capa de poliolefina. Estas mangueras son útiles para el transporte de gasolina en estaciones de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de la gasolina y del distribuidor de la gasolina hasta el coche de cliente.

Técnica anterior y problema técnico

15 Los fluoropolímeros, por ejemplo aquellos a base de fluoruro de vinilideno $CF_2=CH_2$ (VDF) tales como el PVDF (polifluoruro de vinilideno) son conocidos por ofrecer propiedades excelentes de estabilidad mecánica, una gran inercia química, así como una buena resistencia al envejecimiento. No obstante, esta inercia química de los fluoropolímeros hace que sea difícil combinarlos o asociarlos a otros materiales.

La patente EP 558373 describe una manguera para el transporte de gasolina que comprende respectivamente una capa exterior de poliamida, una capa de unión y una capa interior en contacto con la gasolina y constituida por fluoropolímero (de forma ventajosa PVDF, abreviatura de polifluoruro de vinilideno). La impermeabilidad a la gasolina es perfecta pero la resistencia al impacto no es suficiente.

20 Las patentes EP 696301, EP 740754 y EP 726926 describen mangueras para el transporte de gasolina que comprenden respectivamente una capa exterior de poliamida, una capa de unión, una capa de PVDF (polifluoruro de vinilideno), una capa de unión y una capa interior de poliamida en contacto con la gasolina. La impermeabilidad y la resistencia al impacto son muy buenas pero según la naturaleza de la poliamida y del dispositivo de coextrusión usado para fabricar esta manguera, puede ser necesario añadir un plastificante a la capa interior de poliamida. Esto hace que este plastificante pueda exudar y ser arrastrado por la gasolina lo que puede provocar la obstrucción de la manguera o del dispositivo de inyección de gasolina dentro del motor.

30 La patente EP 1243832 describe una manguera que comprende una capa exterior de poliamida, una capa constituida por una mezcla de fluoropolímero y un metacrilato de alquilo que posee funciones reactivas sobre su cadena y una capa interior constituida por una mezcla de matriz de poliamida y fase dispersada en poliolefina en contacto con la gasolina.

35 La patente US 4749607 describe un sistema multicapa que comprende una capa de un halopolímero termoplástico modificado y una capa de una poliolefina modificada. El halopolímero termoplástico puede ser un fluoropolímero en el que las funciones polares se incorporan por copolimerización directa o por injerto químico con la ayuda de un iniciador radicalario. El documento EP 1101994 describe una manguera que comprende al menos una capa interior formada de fluoropolímero y al menos una capa exterior formada de una resina termoplástica.

40 En estos documentos de la técnica anterior, no se describe ninguna capa de fluoropolímero sobre la que se injerte por irradiación un monómero insaturado. Además, las mangueras descritas habitualmente tienen un diámetro exterior de 8 mm y comprenden una capa de poliamida y son útiles sobre todo en automóviles para llevar la gasolina desde el depósito hasta el dispositivo de inyección dentro del motor. En las estaciones de servicio, son necesarias mangueras de diámetros más grandes y si se utilizasen las mangueras descritas en la técnica anterior, el coste de estas mangueras sería demasiado elevado.

45 Por otra parte, ahora se sabe cómo producir fluoropolímeros sobre los que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado y cómo preparar estructuras en las que estos fluoropolímeros modificados sean buenos aglutinantes entre las poliolefinas y un fluoropolímero. De aquí en adelante, el fluoropolímero sobre el que se ha injertado por irradiación un monómero insaturado para simplificar se denominará fluoropolímero injertado por irradiación.

50 Estos fluoropolímeros injertados por irradiación también pueden formar una capa adhesiva sobre una poliolefina, de manera que se obtiene una estructura que tiene una capa químicamente resistente y de barrera sin añadir otra capa de fluoropolímero. El uso de dichas estructuras para el transporte de gasolina en estaciones de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de la gasolina y del distribuidor de la gasolina hasta el coche del cliente no ha sido descrito en la técnica anterior.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso para el transporte de gasolina en estaciones de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de la gasolina y del distribuidor de la gasolina hasta el coche del cliente de una manguera que comprende:

- 5 una capa interior en contacto con el fluido a transportar constituida por fluoropolímero injertado por irradiación y, unida directamente a ella, una capa exterior de poliolefina.

De acuerdo con una variante, la capa de fluoropolímero injertado por irradiación se sustituye por una capa de una mezcla de fluoropolímero injertado por irradiación y de un homo- o copolímero de PVDF.

- 10 En la manguera anterior, entre la capa de fluoropolímero injertado por irradiación (o la capa que contiene el fluoropolímero injertado por irradiación) y la (o las) capa(s) de poliolefina se puede disponer una capa de poliolefina funcionalizada que tiene funciones capaces de reaccionar con las funciones injertadas por irradiación sobre el fluoropolímero. Por ejemplo, si sobre el fluoropolímero se ha injertado anhídrido maleico por irradiación, la capa de poliolefina funcionalizada estará constituida por un copolímero de etileno, de metacrilato de glicidilo y opcionalmente de un acrilato de alquilo opcionalmente mezclado con el polietileno.

- 15 En la estructura anterior, la capa interior en contacto con el fluido a transportar puede contener negro de carbono, nanotubos de carbono o cualquier otro aditivo capaz de hacerla conductora para evitar la acumulación de electricidad estática.

Esta manguera se puede fabricar mediante coextrusión, técnica conocida *per se*.

Descripción detallada de la invención

- 20 **En cuanto al fluoropolímero**, se denomina así a cualquier polímero que tenga en su cadena al menos un monómero seleccionado entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene, directamente unido a este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo fluoroalquilo o un grupo fluoroalcoxi.

- 25 A modo de ejemplo se pueden citar el fluoruro de vinilo; fluoruro de vinilideno (VDF); trifluoroetileno (VF₃); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro (alquil vinil) éteres tales como el 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 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X en la que X es SO₂F, CO₂H, CH₂OH, CH₂OCN o CH₂OPO₃H; el producto de fórmula CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F; el producto de fórmula F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂ en la que n es 1, 2, 3, 4 o 5; el producto de fórmula R₁CH₂OCF=CF₂ en la que R₁ es hidrógeno o F(CF₂)_z y z es 1, 2, 3 o 4; el producto de fórmula R₃OCF=CH₂ en la que R₃ es F(CF₂)_z y z es 1, 2, 3 o 4; perfluorobutil etileno (PFBE); 3,3,3-trifluoropropeno y el 2-trifluorometil-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

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

- 35 A modo de ejemplo, el fluoropolímero se puede seleccionar entre:

– Homo- y copolímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) que preferentemente contienen al menos el 50 % en peso de VDF, copolímero que se selecciona entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno (VF₃) y tetrafluoroetileno (TFE),

– homo- y copolímeros de trifluoroetileno (VF₃),

- 40 – copolímeros, y especialmente terpolímeros, que unen los restos de unidades de clorotrifluoroetileno (CTFE), tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) y/o etileno y opcionalmente unidades de VDF y/o VF₃.

De manera ventajosa, el fluoropolímero es un homopolímero o copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). Preferentemente, el PVDF contiene, en peso, al menos el 50 % de VDF, más preferentemente al menos el 75 % e incluso más preferentemente al menos el 85 %. El comonómero de manera ventajosa es HFP.

- 45 De manera ventajosa, el PVDF tiene una viscosidad que oscila entre 100 Pa·s y 2000 Pa·s, viscosidad medida a 230 °C, con un gradiente de cizallamiento de 100 s⁻¹ con ayuda de un reómetro capilar. De hecho, estos PVDF están bien adaptados para su extrusión e inyección. Preferentemente, el PVDF tiene una viscosidad que oscila entre 300

Pa-s y 1200 Pa-s, viscosidad medida a 230 °C, con un gradiente de cizallamiento de 100 s⁻¹ con ayuda de un reómetro capilar.

Así, los PVDF comercializados con la marca Kynar[®] 710 o 720 están perfectamente adaptados para esta formulación.

- 5 **En cuanto al fluoropolímero injertado por irradiación**, este se obtiene mediante un proceso de injerto por irradiación del monómero insaturado sobre un fluoropolímero.

10 El fluoropolímero se mezcla previamente con el monómero insaturado mediante cualquiera de las técnicas de mezcla en estado fundido conocidas de la técnica anterior. La etapa de mezcla se realiza en cualquier dispositivo de mezcla tales como los extrusores o mezcladores utilizados en la industria de los termoplásticos. Preferentemente, se utilizará un extrusor para conformar la mezcla en forma de gránulos.

A continuación, la mezcla del fluoropolímero y del monómero insaturado se irradia en estado sólido con la ayuda de una fuente electrónica o fotónica con una dosis de irradiación comprendida entre 10 y 200 kGray, preferentemente entre 10 y 150 kGray. En particular se prefiere la radiación con una bomba de cobalto 60.

15 Esto da lugar al injerto del monómero insaturado a un contenido del 0,1 al 5 % en peso (es decir, el monómero insaturado injertado corresponde de 0,1 a 5 partes por 99,9 a 95 partes de fluoropolímero), de manera ventajosa del 0,5 a 5 %, preferentemente del 1 al 5 %. El contenido en monómero insaturado injertado depende del contenido inicial de monómero insaturado en la mezcla de fluoropolímero/monómero insaturado a irradiar. Eso también depende de la eficacia del injerto, y por tanto de la duración y de la energía de irradiación.

20 El monómero insaturado que no se haya injertado así como los residuos liberados por el injerto, en particular el HF, a continuación se eliminan. Esta operación se puede realizar según técnicas conocidas por el experto en la materia. Se puede aplicar desgasificación al vacío, opcionalmente aplicando calentamiento al mismo tiempo. También es posible disolver el fluoropolímero modificado en un disolvente adecuado tal como, por ejemplo, N-metilpirrolidona, y a continuación precipitar el polímero en un no disolvente, por ejemplo, en agua o bien en un alcohol.

25 Una de las ventajas de este proceso de injerto por irradiación es la de poder obtener contenidos de monómero insaturado injertado más elevados que con los procesos de injerto clásicos que utilizan un iniciador radicalario. Así, normalmente, con el proceso de injerto por irradiación, es posible obtener contenidos superiores al 1 % (1 parte de monómero insaturado por 99 partes de fluoropolímero), o incluso superior al 1,5 %, mientras que con un proceso de injerto clásico en extrusor, el contenido es del orden del 0,1 al 0,4 %.

30 Por otra parte, el injerto por irradiación tiene lugar en "frío", normalmente a temperaturas inferiores a 100 °C, o 70 °C, de manera que la mezcla del fluoropolímero y del monómero insaturado no se encuentra en estado fundido como en el caso del proceso de injerto clásico en extrusor. Por tanto una diferencia esencial es que, en el caso de un fluoropolímero semicristalino (como sucede con el PVDF, por ejemplo), el injerto tiene lugar en la fase amorfa y no en la fase cristalina mientras que se produce un injerto homogéneo en el caso de un injerto en extrusor en estado fundido. El monómero insaturado por tanto no se reparte igual sobre las cadenas del fluoropolímero en el caso del injerto por irradiación y en el caso del injerto con extrusor. El producto fluorado modificado por tanto presenta un reparto diferente del monómero insaturado sobre las cadenas del fluoropolímero con respecto a un producto obtenido mediante un injerto con extrusor.

Durante esta etapa de injerto, es preferible evitar la presencia de oxígeno. Por tanto es posible el arrastre con nitrógeno o argón sobre la mezcla de fluoropolímero/monómero insaturado para eliminar el oxígeno.

40 El fluoropolímero injertado por irradiación obtenido de esta forma se puede utilizar tal cual o en mezcla con el mismo fluoropolímero pero no injertado por irradiación o con otro fluoropolímero tal como por ejemplo un polímero acrílico. A modo de ejemplo de polímero acrílico se puede mencionar el PMMA y los modificadores de impacto de tipo core-shell (núcleo y corteza).

45 El fluoropolímero injertado por irradiación presenta todas las características del fluoropolímero antes de la modificación, en particular su muy buena resistencia química y su muy buena existencia a la oxidación, así como su resistencia termomecánica. Además, los polímeros modificados de acuerdo con el proceso de la presente invención tienen propiedades de adhesión mucho mayores con respecto a los fluoropolímeros no modificados.

En lo que respecta al monómero insaturado, este posee al menos un doble enlace C=C y al menos una función polar que es una función anhídrido de ácido carboxílico.

50 También se contemplan mezclas de varios monómeros insaturados.

Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono son monómeros de injerto particularmente preferidos.

A modo de ejemplo de monómeros insaturados citamos el anhídrido maleico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido difluoromaleico, anhídrido itacónico y anhídrido crotónico.

- 5 Preferentemente, para obtener una buena adhesión, se seleccionará el anhídrido maleico. Estos monómeros insaturados además presentan la ventaja de ser sólidos, lo que facilita su introducción en un extrusor. El anhídrido maleico es muy preferido en particular puesto que permite obtener buenas propiedades de adherencia.

Debido a la presencia de un doble enlace C=C sobre el monómero insaturado, no se descarta que el monómero insaturado polimerizado pueda dar cadenas poliméricas injertadas sobre el fluoropolímero, o cadenas libres, es decir, no unidas al fluoropolímero. Por cadena polimérica se entiende una secuencia de más de 10 unidades del monómero insaturado. En el marco de la invención, con el fin de favorecer las propiedades de adhesión del fluoropolímero, es preferible limitar la presencia de cadenas poliméricas injertadas o libres, por lo que se busca obtener cadenas de menos de 10 unidades del monómero insaturado. Preferentemente, se limitará a cadenas de menos de 5 unidades de monómero insaturado, y de manera más preferente de menos de 2 unidades de monómero insaturado.

Asimismo, no se descarta que haya más de un doble enlace C=C sobre el monómero insaturado. No obstante, la presencia de más de un doble enlace en estos compuestos puede dar lugar a la reticulación de fluoropolímero, y por tanto a la modificación de las propiedades reológicas o incluso a la presencia de geles, lo que no es deseable. Por tanto puede ser difícil obtener un buen rendimiento del injerto limitando al mismo tiempo la reticulación. Además, se prefieren monómeros insaturados que sólo contengan un único doble enlace C=C. Los monómeros insaturados preferidos por tanto son aquellos que poseen un doble enlace C=C y al menos una función polar.

Desde este punto de vista, el anhídrido maleico constituye un buen compuesto injertable puesto que tiene poca tendencia a polimerizar e incluso a dar lugar a la reticulación. El anhídrido maleico es muy preferido en particular.

En cuanto a las proporciones del fluoropolímero y del monómero insaturado, la proporción de fluoropolímero es de manera ventajosa, en peso, del 90 al 99,9 % por el 0,1 al 10 % de monómero insaturado, respectivamente. Preferentemente, la proporción de fluoropolímero es del 95 al 99,9 % para el 0,1 al 5 % de monómero insaturado, respectivamente.

Al final de la etapa de mezcla, se comprueba que la mezcla del fluoropolímero y del monómero insaturado ha perdido del 10 al 50 % del monómero insaturado aproximadamente que se había introducido al comienzo de la etapa de mezcla. Esta proporción depende de la volatilidad y de la naturaleza del monómero insaturado. De hecho, el monómero se desgasifica en el extrusor o mezclador y se recupera en los canales de ventilación.

En cuanto a la etapa de injerto propiamente dicha, los productos recuperados al final de la etapa de mezcla se acondicionan de forma ventajosa en bolsas de polietileno y se elimina el aire y a continuación se cierran. En lo que respecta al método de irradiación, se podrá utilizar sin distinción la irradiación electrónica más conocida como irradiación beta y la irradiación fotónica más conocida como irradiación gamma. De manera ventajosa, la dosis está comprendida entre 2 y 6 Mrad y preferentemente entre 3 y 5 Mrad.

En cuanto a la etapa de eliminación del monómero insaturado no injertado y de los residuos liberados por el injerto, es posible usar cualquier técnica conocida por el experto en la materia. La proporción de monómero injertado por irradiación con respecto al monómero presente al comienzo de la etapa de mezcla está comprendida entre el 50 y el 100 %. Se puede lavar con disolventes que son inertes al fluoropolímero y a las funciones injertadas por irradiación. Por ejemplo, cuando se injerta anhídrido maleico se puede lavar con clorobenceno. También se puede desgasificar simplemente poniendo al vacío el producto recuperado al final de la etapa de injerto, opcionalmente calentando.

Ahora se describen las mangueras usadas en la invención. Estas mangueras pueden ser de cualquier tamaño, de manera ventajosa el diámetro exterior está entre 10 y 100 mm y el espesor entre 1 y 5 mm. El fluoropolímero que se puede mezclar con el fluoropolímero injertado por irradiación de manera ventajosa es homopolímero o copolímero de PVDF. Las proporciones en peso pueden ser del 1 al 90 % de PVDF y de manera preferente del 20 al 60 %. La capa de fluoropolímero que se puede añadir contra la capa de fluoropolímero injertado por irradiación de manera ventajosa es homopolímero o copolímero de PVDF. La capa de poliolefina puede ser de polietileno o de polipropileno. De manera ventajosa es de PEHD. A modo de ejemplo, se puede mencionar FINATHENE 3802 de Atofina, su densidad es 0,938 y tiene un IFV (Melt Volume Index o índice de fluidez volumétrico) de 0,2 cm³/10 min (190 °C-2,16 kg). Con respecto a la capa de poliolefina funcional que se puede insertar entre la capa de fluoropolímero injertado por irradiación y la capa de poliolefina es una poliolefina que contiene un epóxido puesto que el fluoropolímero injertado por irradiación está injertado con un anhídrido.

Esta poliolefina funcional es un copolímero de etileno y un epóxido insaturado o una poliolefina injertada con un epóxido insaturado.

5 En cuanto a la poliolefina injertada con un epóxido insaturado, se entiende por poliolefina los polímeros que comprenden unidades olefínicas tales como por ejemplo unidades de etileno, propileno, 1-buteno o cualquier otra α -olefina. A modo de ejemplo, se pueden mencionar

– polietilenos tales como LDPE, HDPE, LLDPE o VLDPE, polipropileno, copolímeros de etileno/propileno, EPR (caucho de etileno/propileno) o incluso PE de metalocenos (copolímeros obtenidos por catálisis de un solo sitio),

– copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados.

10 También podrían ser copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS), copolímeros en bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS), copolímeros en bloque de estireno/etileno-propileno/estireno, y copolímeros en bloque de etileno/propileno/dieno (EPDM).

15 De manera ventajosa, la poliolefina se selecciona entre LLDPE, VLDPE, polipropileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/(met)acrilato. La densidad puede estar comprendida de manera ventajosa entre 0,86 y 0,965, y el índice de fluidez (MFI) puede estar entre 0,3 y 40 (g/10 min a 190 °C bajo 2,16 kg).

20 En cuanto a los copolímeros de etileno y de un epóxido insaturado se pueden mencionar, por ejemplo, copolímeros de etileno y de un (met)acrilato de alquilo y un epóxido insaturado o los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado. La cantidad de epóxido puede ser de hasta el 15 % en peso del copolímero y la cantidad de etileno de al menos el 50 % en peso. De manera ventajosa, la proporción de epóxido está comprendida entre el 2 y 10 % en peso. De manera ventajosa, la proporción de (met)acrilato de alquilo está comprendida entre el 0 y el 40 % en peso y preferentemente entre el 5 y el 35 % en peso.

De manera ventajosa, es un copolímero de etileno de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado.

Preferentemente, el (met)acrilato de alquilo es tal que el alquilo tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

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

Ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo que se pueden utilizar son en particular el metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo. Ejemplos de epóxidos insaturados que se pueden utilizar son en particular:

30 – ésteres y éteres alifáticos de glicidilo tales como éter de alilglicidilo, éter de vinilglicidilo, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y

– ésteres y éteres alicíclicos de glicidilo, tales como éter de 2-ciclohexeno-1-glicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo y dicarboxilato de endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilo.

Ejemplos

35 Se utilizaron los siguientes polímeros fluorados:

Kynar[®] 720: homopolímero de PVDF de Atofina y con un IFV (índice de fluidez volumétrico) de 10 cm³/10 min (230 °C, 5 kg).

Kynar[®] ADX 120: homopolímero de PVDF injertado por irradiación con anhídrido maleico (0,6 % de anhídrido) y vendido por ATOFINA y con un IFV (índice de fluidez volumétrico) de 7 cm³/10 min (230 °C, 5 kg).

40 Preparación de la ADX 120

45 Se prepara una mezcla de PVDF Kynar[®] 720 de Arkema y el 1,2 % en peso de anhídrido maleico. Esta mezcla se prepara usando un extrusor de doble tornillo trabajando a 230 °C y 150 rpm a un caudal de 10 kg/h. El producto granulado se prepara de esta manera y se envasa en bolsas de aluminio selladas y a continuación se elimina el oxígeno por medio de arrastre con una corriente de argón. Estas bolsas se irradiaron mediante radiación gamma (bomba de Cobalto 60) a 3 Mrad (aceleración de 10 MeV) durante 17 horas. Se determina una relación de injerto del

50 %, este nivel se comprueba después de una etapa de solubilización en N-metilpirrolidona y se precipita en una mezcla de agua/THF (50/50 en peso). El producto obtenido después de la operación de injerto a continuación se pone al vacío durante una noche a 130 °C para eliminar el anhídrido maleico residual y el ácido fluorhídrico liberado durante la irradiación.

- 5 El contenido final de anhídrido maleico injertado es del 0,6 % (análisis de espectroscopía de infrarrojos en la banda C=O a 1870 cm⁻¹).

Se utilizó la siguiente poliolefina funcional:

Lotader® 8840: copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo de Atofina y con un IFV (índice de fluidez volumétrico) de 5 cm³/10 min (190 °C bajo 2,16 kg). Contiene el 92 % de etileno y el 8 % en peso de metacrilato de glicidilo.

- 10 Se utilizó el siguiente polietileno:

PEHD 2040ML55: designa un polietileno de alta densidad de Atofina con un IFV de 4 g/10 minutos bajo 2,16 kg a 190 °C. Su densidad es de 0,955.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención):

- 15 En una línea de coextrusión Mc Neil, se realiza una coextrusión de una estructura de tres capas constituida de fuera adentro por PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruida sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar ADX 120 (300 µm). La manguera obtenida que tiene un diámetro de 32 mm y un espesor de 3 mm presenta una interfase no desprendible entre el Lotader y el PEHD y una adhesión de 60 N/cm entre el Lotader y el Kynar ADX 120. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de coextrusión. Después de envejecimiento en gasolina M15 a 60 °C durante 1 mes no se observó ninguna pérdida de cohesión y se pudo medir una resistencia al desprendimiento de 25 N/cm.
- 20

Ejemplo 2 (comparativo):

- 25 En una línea de coextrusión Mc Neil, se realiza una coextrusión de una estructura de tres capas constituida de fuera adentro por PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruida sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar 720 (300 µm). La manguera obtenida que tiene un diámetro de 32 mm y un espesor de 3 mm presenta una interfase no desprendible entre el Lotader y el PEHD y una adhesión de 1 N/cm entre el Lotader y el Kynar 720. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de coextrusión. Después de 30 minutos de almacenamiento a temperatura ambiente se produce la deslaminación espontánea entre el PVDF y el Lotader.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

- 30 En una línea de coextrusión Mc Neil, se realiza una coextrusión de una estructura de 4 capas constituida de fuera adentro por PEHD 2040ML55 (2,6 mm) coextruida sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar ADX 120 (100 µm) y una capa de Kynar 720 (200 µm). La manguera obtenida que tiene un diámetro de 32 mm y un espesor de 3 mm presenta una interfase no desprendible entre el Lotader y el PEHD y una adhesión de 60 N/cm entre el Lotader y el Kynar ADX 120 y una interfase no desprendible entre el Kynar ADX 120 y el Kynar 720. Esta estructura de 4 capas no plantea ningún problema de coextrusión. Después de envejecimiento en gasolina M15 a 60 °C durante 1 mes no se observó ninguna pérdida de cohesión y se pudo medir una resistencia al desprendimiento de 25 N/cm en la interfase el Lotader/Kynar ADX 120.
- 35

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

- 40 En una línea de coextrusión Mc Neil, se realiza una coextrusión de una estructura de 5 capas constituida de fuera adentro por Kynar ADX 120 (200 µm), Lotader 8840 (100 µm), PEHD 2040ML55 (2,4 mm) coextruida sobre una capa con Lotader 8840 (100 µm) y una capa de Kynar ADX 120 (200 µm). La manguera obtenida que tiene un diámetro de 32 mm y un espesor de 3 mm presenta una interfase no desprendible entre el Lotader y el PEHD y una adhesión de 40 N/cm entre el Lotader y el Kynar ADX 120 externo y una resistencia al desprendimiento de 55 N/cm entre el Lotader y el Kynar ADX 120 interno. Esta estructura de 5 capas no plantea ningún problema de coextrusión. Después de envejecimiento en gasolina M15 a 60 °C durante 1 mes no se observó ninguna pérdida de cohesión y se pudo medir una resistencia al desprendimiento de 15 N/cm en la interfase de Lotader/Kynar ADX 120 externa y se pudo medir una adhesión de 24 N/cm en la interfase de Lotader/Kynar ADX 120 interna.
- 45

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

En una línea de coextrusión Mc Neil, se realiza una coextrusión de una estructura de tres capas constituida de fuera

ES 2 529 672 T3

- 5 adentro por Kynar ADX 120 (150 μm) de una mezcla de PE Stamylex 1016 LF (LLDPE con un IFV de 1,1 g/10 min a 190 °C bajo 2,16 kg)/Lotader 8840 en proporciones de 50-50 en peso (espesor 2,7 mm) y una nueva capa de Kynar ADX 120 (150 μm). La manguera obtenida que tiene un diámetro de 32 mm y un espesor de 3 mm presenta una adhesión de 35 N/cm entre el Kynar ADX 120 externo y la mezcla PE/Lotader y una adhesión de 45 N/cm entre el Kynar ADX 120 interno y la mezcla PE/Lotader. Esta estructura de tres capas no plantea ningún problema de coextrusión. Después de envejecimiento en gasolina M15 a 60 °C no se observó ninguna pérdida de cohesión. Esta estructura tiene una aglomeración en la gasolina inferior al 1 % después de 1 mes.

REIVINDICACIONES

1. Uso para el transporte de gasolina en estaciones de servicio para llevar el fluido desde el tanque de almacenamiento al distribuidor de la gasolina y del distribuidor de la gasolina hasta el coche del cliente de la manguera que comprende:
- 5 • una capa interior en contacto con el fluido a transportar constituida por:
- o un fluoropolímero sobre el que se ha injertado por irradiación un monómero anhídrido insaturado,
- o una mezcla de un fluoropolímero sobre el que se ha injertado por irradiación un monómero anhídrido insaturado y un homo- o copolímero de PVDF,
- una capa externa de poliolefina, y
- 10 • una capa de poliolefina funcionalizada, que se encuentra entre la capa interna y la capa externa, dicha poliolefina polimerizada que es un copolímero de etileno y un epóxido insaturado o una poliolefina injertada con un epóxido insaturado.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el monómero anhídrido insaturado es un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y que tiene al menos un doble enlace C=C.
- 15 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el monómero anhídrido insaturado sólo tiene un único doble enlace C=C.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el monómero anhídrido insaturado es anhídrido maleico.
5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la capa interna en contacto con el fluido a transportar puede contener negro de carbono, nanotubos de carbono o cualquier otro aditivo capaz de hacerla conductora para evitar la acumulación de electricidad estática.
- 20 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha manguera tiene un diámetro exterior comprendido entre 10 y 100 mm y un espesor entre 1 y 5 mm.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha poliolefina injertada con un epóxido insaturado se selecciona entre polietilenos, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, EPR (caucho de etileno-polipropileno), polietilenos de metaloceno, copolímeros de etileno con al menos un producto seleccionado entre las sales o los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno, copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno, copolímeros en bloque de estireno/isopreno/estireno, copolímeros en bloque de estireno/etileno-propileno/estireno y copolímeros en bloque de etileno/propileno/dieno.
- 25 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que la poliolefina se selecciona entre LLDPE, VLDPE, polipropileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y los copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo.
9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho copolímero de etileno y de un epóxido insaturado se selecciona entre copolímeros de etileno de un (met)acrilato de alquilo y de un epóxido insaturado y los copolímeros de etileno, de un éster vinílico de ácido carboxílico saturado y de un epóxido insaturado.
- 35 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 en el que los acrilatos o metacrilatos de alquilo se seleccionan entre metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo y acrilato de 2-etilhexilo.
11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho epóxido insaturado se selecciona entre los ésteres y éteres alifáticos de glicidilo tales como éter de alilglicidilo, éter de vinilglicidilo, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y ésteres y éteres alicíclicos de glicidilo tales como éter de 2-ciclohexeno-1-glicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo y dicarboxilato de endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilo.
- 40