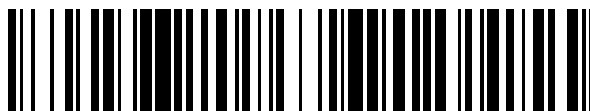


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 681**

51 Int. Cl.:

C08J 7/12 (2006.01)
B29C 49/24 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)
B29C 49/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2007 E 07711926 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 1999198**

54 Título: **Método para fabricar un cuerpo hueco hecho de plástico que tiene una capa de barrera en su superficie interior**

30 Prioridad:

17.03.2006 DE 102006012367

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

06.04.2016

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, QUAI D'ORSAY
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**VAN BONN, ROLF y
BARBE, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 681 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

Método para fabricar un cuerpo hueco hecho de plástico que tiene una capa de barrera en su superficie interior

La invención se refiere a un método para la producción de un cuerpo hueco hecho de plástico, cuya superficie interior tiene un recubrimiento con un efecto barrera localmente selectivo.

5 El uso de plásticos para la producción de recipientes para gases y líquidos industriales está limitado, entre otras cosas, por la permeación de los gases, vapores y disolventes a través de la pared del recipiente. Una posibilidad de reducir la permeación a través de la pared del recipiente hecho de plástico es el recubrimiento de la superficie interior del recipiente con una capa de barrera que inhibe la permeación.

10 Se utilizan varios métodos para la formación de capas de barrera hechas de plástico, que inhiben la permeación, tales como, por ejemplo, fluoración, recubrimiento, coextrusión y el tratamiento de la superficie con resinas de capa de barrera.

15 En la fluoración, la superficie del polímero es sometida al ataque por flúor elemental. Para los cuerpos huecos hechos de plástico, ha demostrado ser particularmente útil la fluoración en fase gaseosa en la que un gas de tratamiento que contiene flúor actúa brevemente sobre la superficie interior del cuerpo hueco. En el caso más sencillo, por ejemplo, en el caso de un cuerpo hueco hecho de polietileno, se produce una sustitución de radicales libres por etapas de los enlaces CH por los enlaces CF.

La fluoración de las superficies de los plásticos no sólo influye en el comportamiento de permeación en un alto grado, sino que también son influenciadas la resistencia a la abrasión, la estabilidad química, térmica y mecánica, el comportamiento de adhesión y la humectabilidad.

20 El documento DE 35 11 743 A1 describe un método para la fabricación de un cuerpo hueco que tiene una superficie interior fluorada, en el cual una preforma que comprende un termoplástico es extruida a través de un troquel extrusor anular y después soplada para dar un cuerpo hueco dentro de un molde soporte cerrado, utilizando un gas de tratamiento que contiene flúor de tal manera que el cuerpo hueco llena los contornos interiores del molde soporte. Se especifica aquí un cierto período de tiempo durante el cual el gas de tratamiento que contiene flúor permanece en el cuerpo hueco y actúa sobre la superficie interior del mismo. Una vez transcurrido el tiempo de acción especificado, el cuerpo hueco se lava con un gas inerte y se retira el molde soporte. Este método se denomina fluoración en línea puesto que la fluoración y la fabricación del cuerpo hueco tienen lugar simultáneamente.

30 Además, los documentos DE 24 01 948 A1 y DE 26 44 508 A1 presentan métodos para la llamada fluoración fuera de línea en los que se lleva a cabo una fluoración en fase gaseosa sobre cuerpos huecos o modelados acabados hechos de plástico.

35 Dependiendo de las condiciones de reacción de la fluoración, se producen capas fluoradas que tienen estructuras muy diferentes. Para conseguir ciertos efectos de superficie ventajosos y reproducibles de forma única, es de considerable importancia para el comportamiento del material, el cumplimiento exacto de ciertos parámetros de estructura de una superficie fluorada. Estos son principalmente el espesor de la capa, la uniformidad de ocupación del flúor, la distribución de los grupos CHF, CF₂ y CF₃ y el perfil de profundidad. Además, se debe tener en cuenta la diferente reactividad de superficie de muchos plásticos, que ocasionalmente varía incluso de lote a lote. Por lo tanto, se requieren el mantenimiento y la selección de ciertas condiciones de reacción para la formación de capas fluoradas definidas.

40 En la fluoración en fase gaseosa según la técnica anterior, se producen capas de barrera cuya ocupación media de flúor está determinada por los parámetros del proceso, pero la ocupación local de flúor puede variar de una manera incontrolada alrededor de la ocupación media de flúor. Por ejemplo, surgen tales variaciones si el gas de tratamiento que contiene flúor fluye dentro del cuerpo hueco y zonas con baja turbulencia del gas. Debido a la insuficiente turbulencia de gas, el reemplazo del gas de tratamiento gastado por gas de tratamiento fresco y por lo tanto la alimentación de flúor se ven obstaculizados de manera que la superficie de plástico es ocupada con flúor en menor grado en estas áreas. Mediante etapas del método adecuado, tales como el llenado alternativo del cuerpo hueco con gas de tratamiento que contiene flúor y con gas de lavado inerte, se pueden reducir dichas variaciones locales de la ocupación de flúor. Sin embargo, estas medidas dan lugar a mayor complejidad y mayores costes.

45 Además, es deseable para diversas aplicaciones industriales que aquellas regiones de un recipiente que estén sometidas a una carga alta tengan mejor efecto barrera. Un ejemplo típico de esto es la región de retroceso de un depósito de combustible, a través de la cual fluyen grandes cantidades de combustible en operación normal. Con el fin de asegurar el efecto barrera requerido en las regiones sometidas a carga alta, los parámetros del proceso, tales como el contenido en flúor, la duración de acción y la temperatura del gas de tratamiento que contiene flúor se regulan en la fluoración en fase gaseosa de manera que la ocupación media de flúor en todo el depósito de combustible alcance o supere el valor requerido en las regiones sometidas a carga alta. Aquellas regiones del

depósito de combustible que están sometidas a una carga inferior se proporcionan con una ocupación de flúor que en parte supera considerablemente el grado requerido.

5 Los cuerpos huecos hechos de plástico que tienen una superficie interior fluorada que son conocidos en la técnica anterior tienen la desventaja de que la ocupación media de flúor tiene un alto valor y que la ocupación de flúor local varía de una manera incontrolada. Los procedimientos de producción asociados tienen las desventajas de un mayor uso de flúor y/o de una mayor duración del procedimiento.

10 Se puede hacer referencia también a los siguientes documentos que ilustran la técnica anterior de este campo técnico: EP-568 135, US-3 647 613, US-3 862 284, US-4 861, 250, US-5 244 615, y JP-633 19 119, pero como se ha mencionado antes, ninguno de estos documentos enseña condiciones que permitan una fluoración selectiva para diferentes zonas del cuerpo hueco.

Por consiguiente, es el objetivo de la invención proporcionar un método que permita la producción de un cuerpo hueco hecho de plástico que tiene una superficie interior con un efecto barrera localmente selectivo.

Este objetivo se consigue por el método según la reivindicación 1, indicado más adelante en esta memoria.

El desarrollo adicional de la invención es evidente a partir de las características de las reivindicaciones 2 a 8.

15 La invención se describe en más detalle a continuación con referencia a las figuras y sobre la base de ejemplos de trabajo.

La Figura 1a muestra una vista esquemática de una región definida,

La Figura 1b muestra esquemáticamente la ocupación de flúor en el borde de la región definida, y

La Figura 2 muestra un gráfico con los valores medidos de los ejemplos de trabajo 1 a 4.

20 La Figura 1a muestra esquemáticamente una sección 1 de la pared de un cuerpo hueco que tiene una superficie 2 interior fluorada y una región definida 3, estando rodeada la región definida 3 por una zona de borde 4 de una anchura 5. La anchura 5 de la zona de borde 4 puede variar a lo largo de la circunferencia de la región definida 3.

La Figura 1b muestra esquemáticamente la curva de ocupación de flúor 6 en la zona del borde 4, designando el número 7 la disminución o el aumento de la ocupación de flúor 6 sobre la anchura 5 de la zona del borde 4.

25 El cuerpo hueco hecho de plástico, producido según la invención, tiene una superficie interior fluorada 2, desviándose la ocupación de flúor de la ocupación media de flúor en al menos $\pm 10\%$ en una o más regiones definidas 3 de la superficie interior 2. En una realización preferida de la invención, la ocupación de flúor en las regiones definidas se desvía del valor medio en al menos $\pm 30\%$, en particular en al menos $\pm 50\%$.

30 Además, las regiones definidas 3 están rodeadas por una zona de borde 4 en la cual la ocupación de flúor 6 muestra un aumento o disminución monotónico continuo. La anchura 5 de la zona de borde es de 1 a 15 mm y puede variar a lo largo de la circunferencia de la región definida 3. Aquí y en lo que sigue, el cociente de aumento/disminución de la ocupación de flúor 7 y la anchura 5 de la zona de borde 4 se designa como gradiente de borde de la ocupación de flúor. El gradiente de borde se expresa en la unidad de $\% \cdot \text{cm}^{-1}$ (tanto por ciento de aumento/disminución de la ocupación de flúor por cm), estando basado el porcentaje indicado en la ocupación media de flúor ($= 100\%$).

35 Según la invención, las regiones definidas 3 de la superficie interior se delimitan de su entorno por una zona de borde 4 que tiene una anchura de 1 a 15 mm, siendo el gradiente de borde de la ocupación de flúor, basado en la ocupación media de flúor de la superficie interior, mayor que o igual a $6\% \cdot \text{cm}^{-1}$, en particular mayor que o igual a $20\% \cdot \text{cm}^{-1}$ y particularmente preferiblemente mayor que o igual a $33\% \cdot \text{cm}^{-1}$.

40 La ocupación media de flúor y el espesor de la pared del cuerpo hueco según la invención son de 5 a $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y de 0,5 a 20 mm, respectivamente.

En una realización preferida de la invención, el espesor de la pared y la ocupación de flúor en las regiones mencionadas anteriormente varían de una manera correlacionada de modo que las regiones que tienen un espesor de pared grande tienen una alta ocupación de flúor y viceversa, como es evidente a partir de los valores numéricos de los ejemplos 1-4.

45 El cuerpo hueco preferiblemente consiste en un termoplástico. Los termoplásticos son moldeables a su temperatura específica de reblandecimiento; consisten en polímeros y copolímeros de poliestireno, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo y poliolefinas. Las mezclas termoplásticas preferiblemente utilizadas son polímeros de poliolefinas o copolímeros de los siguientes monómeros: etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno y 3,3-dimetil-1-buteno. Estas mezclas pueden contener también opcionalmente constituyentes tales como pigmentos, cargas, agentes mateantes, plastificantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos y otros materiales

conocidos para influir en las propiedades físicas y químicas del producto termoplástico acabado. Estas mezclas pueden contener también otros plásticos mezclados con una poliolefina.

En particular, el cuerpo hueco según la invención está en la forma de un depósito de combustible.

5 Los métodos según la invención para la producción de un cuerpo hueco hecho de plástico, cuya superficie interior tiene un recubrimiento que tiene un efecto barrera localmente selectivo, se basan en la fluoración en fase gaseosa en los modos en línea y fuera de línea. Aquí, el cuerpo hueco se llena con un gas de tratamiento que tiene un contenido de flúor de 0,1 a 25 % en volumen una vez o varias veces durante un cierto tiempo de acción - en el intervalo de unos segundos a una hora. La temperatura del gas de tratamiento se ajusta entre -120 °C y 35 °C, dependiendo del contenido de flúor, del tiempo de acción, de la temperatura de la pared del cuerpo hueco y de la ocupación media de flúor deseada sobre la superficie interior. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el cuerpo hueco se lava con un gas inerte con el fin de eliminar el gas de tratamiento que contiene flúor, y opcionalmente se repite el procedimiento. La reacción del flúor elemental presente en el gas de tratamiento con el plástico de la superficie interior del cuerpo hueco es altamente exotérmica y puede dar lugar a la combustión del plástico cuando se sobrepasan los parámetros críticos de proceso. Este efecto desventajoso se contrarresta por medio de refrigeración del cuerpo hueco y/o del gas de tratamiento.

Además de flúor, el gas de tratamiento contiene sustancialmente un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, helio y similares. Opcionalmente, se añaden al gas de tratamiento aditivos tales como oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono o mezclas de estos gases, para mejorar la colorabilidad y el efecto barrera con respecto al aceite, y se añaden cloro y bromo y mezclas de estos gases a dicho gas de tratamiento para reducir la inflamabilidad.

El índice de sustitución de la reacción química que lleva a la incorporación de flúor en el plástico de la superficie interior del cuerpo hueco depende sustancialmente de la temperatura y de la concentración de flúor. La reacción tiene lugar más rápidamente y el índice de sustitución aumenta al aumentar la temperatura y la activación, respectivamente. Recíprocamente, resulta un índice de sustitución más alto con un aumento de la temperatura, debido al curso exotérmico de la reacción. Una condición previa para el mantenimiento de la reacción es el suministro de flúor elemental. Si la temperatura cae por debajo de un cierto valor, la reacción química tiene lugar muy lentamente y el índice de sustitución tiende a cero, incluso con un suministro suficiente de flúor.

El método según la invención para la producción de un cuerpo hueco hecho de plástico que tiene una superficie interior fluorada por medio de fluoración en fase gaseosa utiliza la dependencia de la temperatura de la reacción química entre el flúor y el plástico.

Según uno de los modos de implementación de la invención, el método según la invención se lleva a cabo mediante extrusión soplado con fluoración en línea. En primer lugar, es extruida una preforma a partir de un termoplástico, variando la anchura de la abertura del troquel de extrusión de manera que una o más zonas definidas de la preforma tengan diferentes espesores de pared predeterminados. A partir de entonces, la preforma se sopla en primer lugar con un fluido - preferiblemente nitrógeno - para dar un cuerpo hueco dentro de un molde soporte enfriado cerrado de manera que el cuerpo hueco llene los contornos interiores del molde soporte, aumentando o reduciendo el espesor de la pared en una o más regiones definidas del cuerpo hueco y efectuando la refrigeración de la superficie interior más lentamente o más rápidamente. Después del modelado y antes del final del proceso de refrigeración, el cuerpo hueco se llena completamente con el gas que contiene flúor, incorporándose el flúor en las regiones definidas de la superficie interior en mayor o menor medida debido a las temperaturas más altas o más bajas. El espesor de la pared de la preforma y por lo tanto del cuerpo hueco se ajusta de una manera controlada variando la anchura de la abertura del troquel de extrusión por medio de elementos finales de control dirigidos por ordenador durante la extrusión de la preforma. Para este fin se utiliza con frecuencia un cabezal de extrusión cuyo troquel exterior es fijo mientras que el mandril interior, que tiene una superficie lateral de forma especial, es ajustable verticalmente. Durante la extrusión, el mandril se mueve verticalmente, con el resultado de que la anchura de la abertura entre el troquel exterior y el mandril interior cambia. Se utilizan cabezales de extrusión que tienen ajuste combinado de la anchura de la abertura axial y radial para la producción de perfiles de espesor de pared complejos. El molde soporte consiste típicamente en dos bloques sólidos de aluminio, estando cortada en cada uno de los bloques una mitad del molde exterior del cuerpo hueco a producir. Además, los bloques tienen una multiplicidad de perforaciones a través de las cuales pasa el agua, que tiene una temperatura en el intervalo de 5 a 15 °C, para refrigeración.

Según uno de los modos de implementación de la invención de la extrusión por soplado con fluoración en línea, una preforma que comprende un termoplástico es extruida y sopla en primer lugar con un fluido - preferiblemente nitrógeno - para dar un cuerpo hueco dentro de un molde soporte enfriado cerrado de manera que el cuerpo hueco llene los contornos interiores del molde soporte, reduciendo la refrigeración en una o más zonas definidas del molde soporte y realizando más lentamente la refrigeración de aquellas regiones de la superficie interior del cuerpo hueco que son congruentes con estas zonas. Después del modelado y antes del final del proceso de refrigeración, el cuerpo hueco se llena completamente con un gas que contiene flúor, siendo incorporado el flúor en mayor medida a las regiones congruentes de la superficie interior debido a las temperaturas más altas de las regiones congruentes.

Con el fin de influir en la refrigeración del cuerpo hueco de una manera controlada, las zonas definidas de los contornos interiores del molde soporte se recubren con una pintura térmicamente aislante. Como resultado, en las zonas definidas, la transferencia de calor desde el cuerpo hueco al molde soporte se reduce y la refrigeración del cuerpo hueco se hace más lenta. Alternativamente, la refrigeración se reduce reduciendo la cantidad de agua de refrigeración que fluye a través del molde soporte en las zonas definidas. Para este fin, el suministro de agua de refrigeración se estrangula localmente o se reduce el número y/o la sección transversal de las perforaciones de refrigeración en el molde soporte.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos 1 a 4 explican la invención. En particular, se describe la relación entre el espesor de la pared y la ocupación de flúor. Para los ejemplos 1 a 4, se produjo en cada caso, un depósito de combustible de plástico (PFT) que tiene una superficie interior fluorada, mediante extrusión soplado y fluoración en línea. El termoplástico utilizado era HDPE negro (Lupolen 4261 A SW 63200 de Basell N.V.) que tiene una densidad de 1,000 g/cm³. En contraste con la extrusión soplado con fluoración en línea conocida en la técnica anterior, se varió la anchura de la abertura del troquel de extrusión durante la extrusión de la preforma de manera que los depósitos de combustible de plástico modelados tuvieran una pluralidad de regiones definidas con diferentes espesores de pared predeterminados en el intervalo de 4,4 a 7,3 mm. Las preformas extruidas se soplaron con nitrógeno en un molde soporte refrigerado por agua. Después de la conformación de los depósitos de combustible de plástico, se efectuó la fluoración en línea con una mezcla gaseosa de flúor-nitrógeno con contenidos de flúor entre 1 y 2,5 % en volumen a una presión de 980 kPa y en tiempos de tratamiento de 15 a 25 segundos.

Para determinar la ocupación de flúor, se sacaron por perforación de los depósitos de combustible de plástico producidos, piezas de ensayo con una superficie interior fluorada de aproximadamente 0,2 cm² y se analizaron químicamente utilizando un Analizador de fluoruro Modelo 9000 F de Antek Instruments, que opera según el siguiente método: combustión del volumen de muestra en una corriente de oxígeno a una temperatura de 1050 °C, siendo convertidos cuantitativamente los compuestos orgánicos de flúor en fluoruro de hidrógeno; precipitación del gas HF formado en la combustión en una solución tamponada, y medida del contenido de fluoruro de la solución obtenida por medio de un electrodo sensible a iones.

El espesor de la pared de las piezas de ensayo se determinó antes de la perforación de los depósitos de combustible de plástico por medio de ultrasonidos.

Se midieron los gradientes de la ocupación de flúor por medio de espectroscopia de fotoelectrones (PSE/ESCA) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de reflexión total (ATR-FTIR. Para la calibración de los valores relativos medidos por PES/ATR-FTIR, se midió una muestra de referencia con una ocupación de flúor homogénea por PES/ATR-FTIR, y se determinó después cuantitativamente la ocupación de flúor utilizando el Analizador de fluoruro.

Tabla 1

Ejemplo	Espesor de la pared [mm]	Ocupación de flúor [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Ocupación media de flúor [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Ocupación de flúor/espesor de la pared* [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{mm}$]
1	4,4	36	48	22
	4,9	38		
	5,3	44		
	6,4	51		
	6,7	71		
2	4,4	46	68	13
	5,5	59		
	6,0	74		
	6,4	93		
3	5,5	65	78	29
	6,4	91		
4	4,9	27	36	9
	5,7	33		
	7,3	48		

* Aumento de la ocupación de flúor por mm de espesor de la pared, según regresión lineal de los valores medidos.

Los resultados de las medidas para los ejemplos 1 a 4 se muestran en la Tabla 1. Para la ocupación de flúor, se determinaron los valores en el intervalo de 27 a 91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La relación entre la ocupación de flúor y el espesor de la pared se aproximó en cada caso mediante líneas rectas (regresión lineal). Las pendientes obtenidas a partir de la regresión lineal se muestran asimismo en la Tabla 1 y están en el intervalo de 9 a 29 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{mm}$.

La Figura 2 muestra los valores medidos de los ejemplos 1 a 4 en forma gráfica. Además de los valores medidos representados por los símbolos, el gráfico muestra las líneas de tendencia (presentadas como líneas sólidas o de puntos), que se determinaron sobre la base de regresión lineal.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un cuerpo hueco hecho de plástico que tiene una superficie interior fluorada, que presenta un efecto barrera localmente selectivo, por el hecho de que en una o más regiones definidas de la superficie interior, la ocupación de flúor se desvía de la ocupación media de flúor en al menos $\pm 10 \%$, preferiblemente en al menos $\pm 30 \%$, y más preferiblemente en al menos $\pm 50 \%$, que comprende las siguientes etapas del método:

- extrusión de una preforma a partir de un termoplástico,
- soplado de la preforma para dar un cuerpo hueco dentro de un molde soporte enfriado cerrado, con un fluido de manera que el cuerpo hueco llene los contornos interiores del molde soporte, y
- llenado del cuerpo hueco con un gas que contiene flúor durante el proceso de refrigeración,

en donde:

- (i) - la anchura de la abertura del troquel de extrusión se varía de manera que una o más zonas definidas de la preforma tengan diferentes espesores de la pared predeterminados;
 - por lo cual durante dicho soplado de la preforma los espesores de la pared se aumentan o reducen en una o más regiones definidas del cuerpo hueco y de este modo la refrigeración de la superficie interior en dichas regiones definidas se efectúa más lentamente o más rápidamente, y el flúor se incorpora en las regiones definidas de la superficie interior en mayor o menor medida, debido a las temperaturas más altas o más bajas de las regiones definidas.
- o
- (j) - la refrigeración se reduce en una o más zonas definidas del molde soporte y la refrigeración de aquellas regiones de la superficie interior del cuerpo hueco que son congruentes con estas zonas, tiene lugar más lentamente, el flúor se incorpora por lo tanto en mayor medida en las regiones congruentes de la superficie interior debido a las temperaturas más altas de las regiones congruentes.

2. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido utilizado para el soplado de la preforma es nitrógeno.

3. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la ocupación media de flúor es 5 a $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las regiones definidas de la superficie interior están delimitadas de su entorno por una zona de borde que tiene una anchura de 1 a 15 mm y porque la ocupación de flúor en la zona de borde muestra un aumento o disminución continuo monotónico, siendo el gradiente de borde de la ocupación de flúor, basado en la ocupación media de flúor de la superficie interior, mayor que o igual a 6 \% cm^{-1} , en particular mayor que o igual a 20 \% cm^{-1} y en particular preferiblemente mayor que o igual a 33 \% cm^{-1} .

5. El método según la reivindicación 4, caracterizado porque el espesor de la pared del cuerpo hueco es de 0,5 a 20 mm.

6. El método según la reivindicación 5, caracterizado porque el espesor de la pared varía y porque la ocupación de flúor está correlacionada con el espesor de la pared de tal modo que las regiones que tienen una alta densidad de ocupación de flúor por área unitaria tienen un espesor de pared grande y viceversa

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cuerpo hueco consiste en un termoplástico.

8. El método según la reivindicación 7, caracterizado porque el cuerpo hueco es un depósito de combustible.

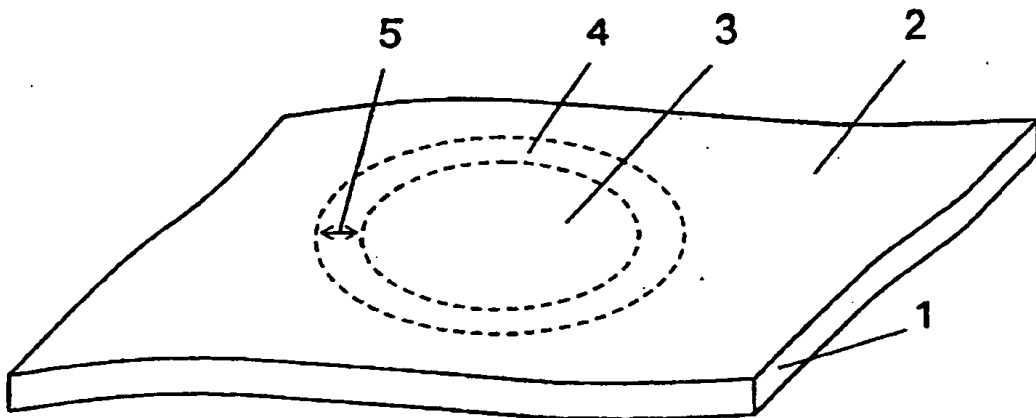


Fig. 1a

Fig. 1b

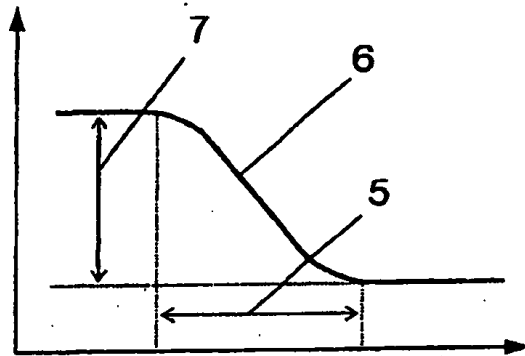


Fig. 2

